

## TD n°2 – Application de la théorie des groupes à la recherche d'orbitales moléculaires

### 1 Réduction d'une représentation

Réduire en somme de représentations irréductibles les représentations des groupes de symétrie des molécules suivantes (dans leurs géométries d'équilibre) dans les bases données :

1. 

Pour la molécule $\text{NH}_3$ : base des orbitales $1s$ des hydrogènes, base des orbitales $(p_x, p_y, p_z)$ de l'atome d'azote, base des 5 orbitales $d$ de l'atome d'azote.
--

Pour trouver une représentation, ce qu'on fait le plus couramment est de prendre chaque opération du groupe de symétrie (qu'il faut donc au préalable déterminer) et regarder comment est transformé chaque élément de la base ; on s'intéresse à la trace, donc on va sommer les éléments diagonaux de la matrice. On a donc juste besoin de savoir si chaque élément est transformé en lui-même, en un autre ou en une combinaison linéaire des éléments de la base. Dans la base des orbitales  $1s$  des hydrogènes par exemple, pour l'identité chaque élément reste lui-même on a donc un caractère de 3. Pour les rotations  $C_3$ , chaque élément de la base devient un autre ( $1s_1$  devient  $1s_2$  par exemple) on a donc 0. Pour les plans de symétrie, une orbitale est inchangée (celle contenue dans le plan). On a donc :  $\Gamma_3 = \{3 \ 0 \ 1\}$ . On réduit ensuite en utilisant les formules du cours. On va détailler ici ce calcul pour être bien clair :

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	+1	+1	+1
$A_2$	+1	+1	-1
$E$	+2	-1	0
$\Gamma_3$	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>1</b>

$$\begin{aligned}
 n_{A_1} &= \frac{1}{6} \left( 1 \times (+1) \times \mathbf{3} + 2 \times (+1) \times \mathbf{0} + 3 \times (+1) \times \mathbf{1} \right) &= \frac{1}{6} (3 + 0 + 3) = 1 \\
 n_{A_2} &= \frac{1}{6} \left( 1 \times (+1) \times \mathbf{3} + 2 \times (+1) \times \mathbf{0} + 3 \times (-1) \times \mathbf{1} \right) &= \frac{1}{6} (3 + 0 - 3) = 0 \\
 n_E &= \frac{1}{6} \left( 1 \times (+2) \times \mathbf{3} + 2 \times (-1) \times \mathbf{0} + 3 \times (0) \times \mathbf{1} \right) &= \frac{1}{6} (6 + 0 + 0) = 1
 \end{aligned}$$

On trouve donc  $\Gamma_3 = A_1 \oplus E$ . On vérifie très facilement qu'on ne s'est pas trompé en sommant les caractères de  $A_1$  et de  $E$  pour chaque opération : on retrouve  $\{3 \ 0 \ 1\}$ . On a ici fait une somme sur les classes de symétrie, en faisant apparaître le nombre d'opérations dans chaque classe (respectivement 1, 2 et 3). Si on ne trouve pas des entiers, c'est qu'il y a une erreur.

La base des orbitales  $(p_x, p_y, p_z)$  est de dimension 3, tout comme celle des orbitales  $1s$  des hydrogènes. Or la trace est indépendante de la base dans une dimension donnée. On a donc

le même résultat pour la bases des orbitales  $p$  que pour la base des orbitales  $1s$ .

Pour la base des orbitales  $d$ , c'est un peu fastidieux à écrire, mais comme au TD1 on a établi les matrices des opérations de symétrie, il nous suffit de calculer leurs traces pour trouver :  $\Gamma_5 = \{5 \ -1 \ 1\}$ . On peut soit faire comme précédemment et calculer combien de fois apparaissent chaque RI, soit essayer d'être astucieux. On montre facilement que  $A_1$  n'apparaît qu'une fois. On cherche donc maintenant à réduire  $\{5 \ -1 \ 1\} - \{1 \ 1 \ 1\} = \{4 \ -2 \ 0\}$ . Et on voit directement que  $\{4 \ -2 \ 0\}$  correspond à  $2E$ . D'où  $\Gamma_5 = A_1 \oplus 2E$ .  $E$  étant de dimension 2,  $A_1 \oplus 2E$  est bien de dimension 5.

Le fait qu'on cherche à réduire  $\{4 \ -2 \ 0\}$  n'est en fait même pas une astuce : quand on écrit  $\Gamma_5 = \{5 \ -1 \ 1\}$ , ça veut dire que la trace de la matrice de l'opération identité vaut 5, celle des matrices des opérations  $C_3$  vaut -1 et celle des opérations  $\sigma_v$  vaut 1. On commence par montrer que  $A_1$  intervient une fois dans la réduction de  $\Gamma_5$ . Ceci signifie que dans une certaine base (qu'on pourra déterminer plus tard), les matrices de toutes les opérations de symétrie seront diagonales par bloc (les blocs ayant la même taille entre les différentes opérations de symétrie) et que le premier de ces blocs sera de dimension 1 et contiendra des 1 pour toutes les matrices (car  $A_1$  est de dimension 1 et que tous les caractères de  $A_1$  valent 1). On aura donc des matrices de la forme :

$$M(\hat{R}) = \left( \begin{array}{c|cccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & (?) & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right)$$

Il reste donc un bloc  $4 \times 4$  dont on ne sait pas encore comment le réduire. La trace de chaque matrice sera égale à 1 plus la trace du bloc  $4 \times 4$ . Or on connaît la valeur de la trace complète de chaque matrice (5, -1, 1 respectivement pour les différentes classes). Donc par soustraction on connaît les traces des blocs  $4 \times 4$  (4, -2, 0 respectivement), qu'on cherche ensuite à réduire. On trouve  $\Gamma_5 = A_1 \oplus 2E$ , toutes les matrices des opérations de symétrie pourront donc s'écrire dans une bonne base sous la forme :

$$M(\hat{R}) = \left( \begin{array}{ccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot \end{array} \right)$$

2.

Pour le benzène : base constituée des 6 orbitales  $p_z$  de chaque atome de carbone (axe  $z$  perpendiculaire au plan de la molécule).

On établit tout d'abord la représentation réductible :

$D_{6h}$	E	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{p_z}$	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2

On a ici pris comme convention les axes  $C'_2$  et les plans  $\sigma_v$  comme passant par 2 atomes et les axes  $C''_2$  et les plans  $\sigma_d$  comme passant par le milieu de liaisons.

Il nous reste à réduire cette représentation. Dans le groupe  $D_{6h}$  il y a 12 RI : ce serait un peu long de chercher combien de fois apparaît chacune d'entre elles. La base qu'on considère

est constituée d'orbitales antisymétriques par rapport au plan  $\sigma_h$ ; les caractères des RI qui apparaîtront dans la réduction pour cette opération doivent donc être strictement négatifs. Il ne reste donc plus à considérer que  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $E_{1g}$ ,  $A_{1u}$ ,  $A_{2u}$  et  $E_{2u}$ . La décomposition s'écrit alors :  $\Gamma_{p_z} = B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_{2u}$  (vérifiez toujours que la somme des dimensions des RI est bien égale à la dimension de la base).

3. Pour un complexe octaédrique d'un métal de transition : base constituée des 5 orbitales  $d$  de l'atome métallique.

Ici on est obligé de procéder de manière un peu différente à ce qu'on fait usuellement. On va explicitement écrire ce que devient chaque élément de la base suite à chaque opération pour pouvoir trouver les caractères qu'on cherche. On travaille dans le groupe  $O_h$ , avec la base  $\{d_{2z^2-x^2-y^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}\}$ . Il faut bien se rappeler que quand on note  $d_{x^2-y^2}$ , la forme mathématique de l'orbitale est proportionnelle à  $x^2 - y^2$ . Ce qu'on va faire ici, va être de regarder les effets des opérations de symétrie sur les coordonnées cartésiennes, puis d'en déduire la décomposition sur la base de la nouvelle orbitale pour trouver la diagonale de la matrice (qu'on note sous forme de colonne). On ne regardera qu'un élément par classe (et on en prendra un pour lequel la transformation du trièdre est facile à voir). Pour les opérations de symétrie, on précise un ou deux points de l'espace contenu dans l'axe ou le plan considéré, le dernier point nécessaire étant bien entendu le métal i.e. le point  $(0,0,0)$ .

$$C_3(1, 1, 1) : \begin{pmatrix} x & \rightarrow & y \\ y & \rightarrow & z \\ z & \rightarrow & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2 - x^2 - y^2 & \rightarrow & 2x^2 - y^2 - z^2 \\ x^2 - y^2 & \rightarrow & y^2 - z^2 \\ xy & \rightarrow & yz \\ yz & \rightarrow & xz \\ xz & \rightarrow & xy \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{Car on a : } 2x^2 - y^2 - z^2 = \frac{3}{2}(x^2 - y^2) - \frac{1}{2}(2z^2 - x^2 - y^2)$$

$$\text{et : } y^2 - z^2 = -\frac{1}{2}(x^2 - y^2) - \frac{1}{2}(2z^2 - x^2 - y^2)$$

$$C_2(1, 1, 0) (\neq C_4^2) : \begin{pmatrix} x & \rightarrow & y \\ y & \rightarrow & x \\ z & \rightarrow & -z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2 - x^2 - y^2 & \rightarrow & 2z^2 - x^2 - y^2 \\ x^2 - y^2 & \rightarrow & y^2 - x^2 \\ xy & \rightarrow & xy \\ yz & \rightarrow & -xz \\ xz & \rightarrow & -yz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ +1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$C_4(0, 0, 1) : \begin{pmatrix} x & \rightarrow & y \\ y & \rightarrow & -x \\ z & \rightarrow & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2 - x^2 - y^2 & \rightarrow & 2z^2 - x^2 - y^2 \\ x^2 - y^2 & \rightarrow & y^2 - x^2 \\ xy & \rightarrow & -xy \\ yz & \rightarrow & -xz \\ xz & \rightarrow & yz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$C_4^2(0, 0, 1) : \begin{pmatrix} x & \rightarrow & -x \\ y & \rightarrow & -y \\ z & \rightarrow & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2 - x^2 - y^2 & \rightarrow & 2z^2 - x^2 - y^2 \\ x^2 - y^2 & \rightarrow & x^2 - y^2 \\ xy & \rightarrow & xy \\ yz & \rightarrow & -yz \\ xz & \rightarrow & -xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ +1 \\ +1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
i(0,0,0) &: \begin{pmatrix} x \rightarrow -x \\ y \rightarrow -y \\ z \rightarrow -z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2 - x^2 - y^2 \rightarrow 2z^2 - x^2 - y^2 \\ x^2 - y^2 \rightarrow x^2 - y^2 \\ xy \rightarrow xy \\ yz \rightarrow yz \\ xz \rightarrow xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ +1 \\ +1 \\ +1 \\ +1 \end{pmatrix} \\
S_4(0,0,1) &: \begin{pmatrix} x \rightarrow y \\ y \rightarrow -x \\ z \rightarrow -z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2 - x^2 - y^2 \rightarrow 2z^2 - x^2 - y^2 \\ x^2 - y^2 \rightarrow y^2 - x^2 \\ xy \rightarrow -xy \\ yz \rightarrow xz \\ xz \rightarrow -yz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\
S_6(1,1,1) &: \begin{pmatrix} x \rightarrow -z \\ y \rightarrow -x \\ z \rightarrow -y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2 - x^2 - y^2 \rightarrow 2y^2 - x^2 - z^2 \\ x^2 - y^2 \rightarrow z^2 - x^2 \\ xy \rightarrow xz \\ yz \rightarrow xy \\ xz \rightarrow yz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\
\sigma_h(1,0,0)(0,1,0) &: \begin{pmatrix} x \rightarrow x \\ y \rightarrow y \\ z \rightarrow -z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2 - x^2 - y^2 \rightarrow 2z^2 - x^2 - y^2 \\ x^2 - y^2 \rightarrow x^2 - y^2 \\ xy \rightarrow xy \\ yz \rightarrow -yz \\ xz \rightarrow -xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ +1 \\ +1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \\
\sigma_d(1,0,0)(1,1,0) &: \begin{pmatrix} x \rightarrow y \\ y \rightarrow x \\ z \rightarrow z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2z^2 - x^2 - y^2 \rightarrow 2z^2 - x^2 - y^2 \\ x^2 - y^2 \rightarrow y^2 - x^2 \\ xy \rightarrow xy \\ yz \rightarrow xz \\ xz \rightarrow yz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ +1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

On peut donc écrire la représentation réductible :

$$\begin{array}{c|cccccccccccc}
O_h & E & 8C_3 & 6C_2 & 6C_4 & 3C_4^2 & i & 6S_4 & 8S_6 & 3\sigma_h & 6\sigma_d \\
\Gamma_d & 5 & -1 & 1 & -1 & 1 & 5 & -1 & -1 & 1 & 1
\end{array}$$

que l'on peut décomposer en  $\Gamma_d = E_g \oplus T_{2g}$ . On retrouve les labels de symétrie des orbitales des métaux dans la théorie du champ cristallin ou dans la théorie du champ des ligands. On peut directement lire dans la table de caractères (dernier bloc) les bases de chaque RI (on pourra le vérifier avec les formules de projection) : ce sont les orbitales elles-mêmes,  $d_{2z^2-x^2-y^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  pour  $E_g$  et  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  pour  $T_{2g}$ .

En déduire ensuite les orbitales moléculaires de symétrie de  $\text{NH}_3$  par exemple dans la bases des orbitales 1s des hydrogènes.

Faites de même pour le benzène dans la base des orbitales  $2p_z$  ; on justifiera au préalable pourquoi ces orbitales  $2p_z$  ne pourront se combiner à aucunes autres ( $2s(\text{C})$ ,  $2p_x(\text{C})$ ,  $2p_y(\text{C})$ ,  $1s(\text{H})$ ) au sein d'une OM.

On utilise cette fois les formules de projections. Attention, il y a ici une erreur très classique : dans la formule de projection, la somme se fait sur les opérations de symétrie, et pas sur les classes de symétrie : on projette une orbitale sur une RI, et chaque opération de symétrie d'une même

classe donne un résultat différent. On détaille le calcul pour  $\text{NH}_3$  dans la base des orbitales  $1s$  des hydrogènes (on rappelle la table de caractères et que  $\Gamma_3 = A_1 \oplus E$ ) :

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	$+1$	$+1$	$+1$
$A_2$	$+1$	$+1$	$-1$
$E$	$+2$	$-1$	$0$

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(A_1)}(1s_1) &\propto (+1)\hat{E}(1s_1) + (+1)\hat{C}_3^1(1s_1) + (+1)\hat{C}_3^2(1s_1) + (+1)\hat{\sigma}_{v,NH_1}(1s_1) + (+1)\hat{\sigma}_{v,NH_2}(1s_1) \\ &\quad + (+1)\hat{\sigma}_{v,NH_3}(1s_1) \\ &\propto 1s_1 + 1s_2 + 1s_3 + 1s_1 + 1s_2 + 1s_3 \\ &\propto 1s_1 + 1s_2 + 1s_3\end{aligned}$$

Les projections de  $1s_2$  et de  $1s_3$  donnent exactement le même résultat. Le résultat trouvé se vérifie très facilement : l'orbitale  $1s_1 + 1s_2 + 1s_3$  reste elle-même pour toutes les opérations de symétrie du groupe : ce elle-même est l'écriture du caractère  $+1$  des 3 classes. On pourra vérifier que la projection sur  $A_2$  donne 0. Intéressons-nous maintenant à la projection sur  $E$  :

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(E)}(1s_1) &\propto 2 \cdot 1s_1 - 1s_2 - 1s_3 \\ \hat{P}^{(E)}(1s_2) &\propto 2 \cdot 1s_2 - 1s_3 - 1s_1 \\ \hat{P}^{(E)}(1s_3) &\propto 2 \cdot 1s_3 - 1s_1 - 1s_2\end{aligned}$$

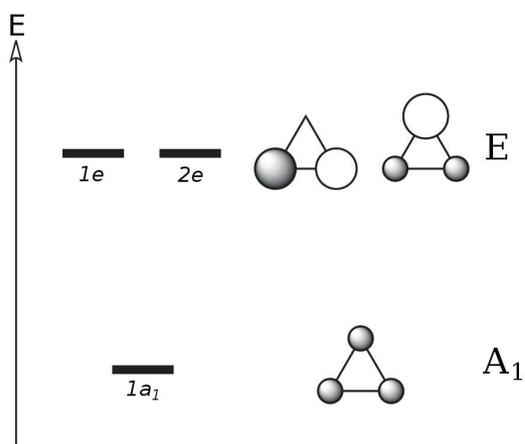
Seul le calcul de la projection de  $1s_1$  est nécessaire, on obtient les autres par permutations circulaires. On constate que la somme des 3 est nulle : c'est normal, la RI  $E$  est de dimension 2, il nous faut donc 2 éléments pour former une base. On fait ici une projection au sens mathématique du terme, à savoir qu'on cherche la composante d'un élément ( $1s_1$  par exemple) sur deux espaces ( $A_1$  et  $E$ ). On peut ainsi écrire :

$$1s_1 = \frac{1}{3} \underbrace{(1s_1 + 1s_2 + 1s_3)}_{\hat{P}^{(A_1)}(1s_1)} + \frac{1}{3} \underbrace{(2 \cdot 1s_1 - 1s_2 - 1s_3)}_{\hat{P}^{(E)}(1s_1)}$$

Et on pourra vérifier que la projection de  $1s_1 + 1s_2 + 1s_3$  sur  $A_1$  redonne  $1s_1 + 1s_2 + 1s_3$  alors que sa projection sur  $E$  donne 0. Il faut donc vraiment voir ça comme si on raisonnait dans l'espace et qu'on projette un point sur une droite ou sur un plan en cherchant ses coordonnées.

Si on cherche à établir une base orthogonale pour  $E$ , on peut faire la somme et la différence des 2 premières projections (faire la somme et la différence de deux orbitales pour en trouver deux nouvelles qui sont orthogonales n'est valable que si les orbitales sont normées ou ont même normes). On trouve alors comme base  $\{1s_1 + 1s_2 - 2 \cdot 1s_3 ; 1s_1 - 1s_2\}$ .

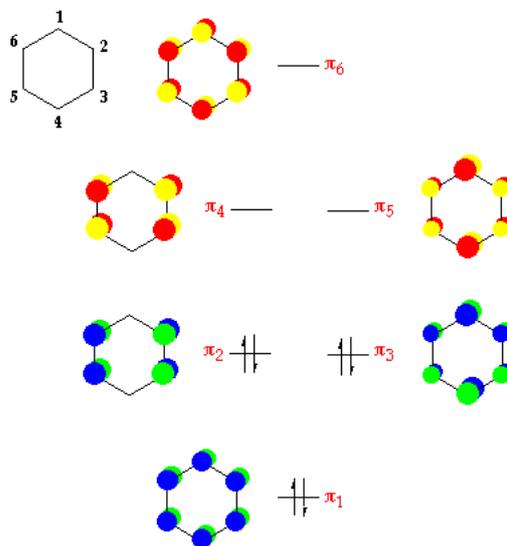
Lors de la construction d'un diagramme d'OM, on note les OM par la RI à laquelle elles appartiennent en minuscule : on parle d'étiquette de symétrie. Dans le diagramme d'OM du fragment  $\text{H}_3$ , on a donc une orbitale  $1a_1$  et deux orbitales  $1e$  et  $2e$ . Pour des orbitales dégénérées, on les labelle aussi parfois en ajoutant un élément de symétrie ( $1e_x$  et  $1e_y$  par exemple).



Pour le benzène, on a vu que :  $\Gamma_{p_z} = B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_{2u}$ . En utilisant les formules de projection, on trouve les combinaisons linéaires suivantes, qui sont bases des RI :

$$\begin{aligned}
 A_{2u} &: \frac{1}{\sqrt{6}} (p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6) \\
 B_{2g} &: \frac{1}{\sqrt{6}} (p_1 - p_2 + p_3 - p_4 + p_5 - p_6) \\
 E_{1g} &: \left\{ \frac{1}{2\sqrt{3}} (2p_1 + p_2 - p_3 - 2p_4 - p_5 + p_6) ; \frac{1}{2} (p_2 + p_3 - p_5 - p_6) \right\} \\
 E_{2u} &: \left\{ \frac{1}{2\sqrt{3}} (2p_1 - p_2 - p_3 + 2p_4 - p_5 - p_6) ; \frac{1}{2} (p_2 - p_3 + p_5 - p_6) \right\}
 \end{aligned}$$

On peut représenter ces OM sur un diagramme énergétique :



## 2 Lien entre la symétrie et les orbitales moléculaires

On considère la molécule  $NH_3$  appartenant au groupe de symétrie  $C_{3v}$ . On se place dans l'approximation orbitale et l'hamiltonien monoélectronique moléculaire est noté  $h$ .

1. Soit  $R$  une opération de symétrie du groupe  $C_{3v}$ . Que peut-on dire du commutateur  $[h, R]$ ?  
On a  $[h, R] = 0$  pour toutes les opérations de symétrie  $R$ .

On donne les sept orbitales moléculaires de  $NH_3$  les plus hautes en énergie (cf diagramme suivant, issu du livre *The organic chemist's book of orbitals* de W.L. Jorgensen et L. Salem).

2. Étant donnée une orbitale moléculaire  $|\phi_i\rangle$  non dégénérée (par exemple  $4A_1$ ), montrer que  $|\phi_i\rangle$  est base d'une représentation irréductible du groupe  $C_{3v}$ . Que peut-on dire si l'on considère un ensemble d'orbitales dégénérées (par exemple  $1E$  ou  $2E$ )?

On peut montrer que le sous-espace propre associé à l'orbitale non dégénérée est stable par toutes les opérations du groupe : l'orbitale  $|\phi_i\rangle$  considérée vérifie  $h|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle$ . On a donc  $Rh|\phi_i\rangle = h(R|\phi_i\rangle)$  d'une part et  $Rh|\phi_i\rangle = R\epsilon_i|\phi_i\rangle = \epsilon_i(R|\phi_i\rangle)$ . L'orbitale  $R|\phi_i\rangle$  est donc solution de la même équation de Schrödinger que  $|\phi_i\rangle$ . Comme on est en dimension 1, on a  $R|\phi_i\rangle = |\phi_i\rangle$  et donc  $|\phi_i\rangle$  est base d'une représentation qui est forcément irréductible (car de dimension 1). Quand on prend 2 orbitales dégénérées, on ne peut à priori rien dire sur la réductibilité de la base associée. Mais les dégénérescences accidentelles sont très rares. Pour chaque niveau énergétique, les fonctions propres de l'hamiltonien monoélectronique forment donc une base d'une RI du groupe de symétrie du système.

3. On considère maintenant que l'on cherche les orbitales moléculaires sous la forme de combinaisons linéaires des orbitales atomiques de la base  $\Gamma_7 = \{2s_N, 2p_{xN}, 2p_{yN}, 2p_{zN}, 1s_{H1}, 1s_{H2}, 1s_{H3}\}$ . Montrer que cette base se décompose en bases de représentations irréductibles sous la forme :  $\Gamma_7 = 3A_1 \oplus 2E$ .

Les fonctions de bases des représentations irréductibles sont-elles des fonctions propres de l'hamiltonien? Quelle est l'allure de la matrice représentative de  $h$  sur la base  $\Gamma_7$ ?

On a  $\Gamma_7 = \{7 \ 1 \ 3\}$ . On trouve donc comme demandé  $\Gamma_7 = 3A_1 \oplus 2E$  (la réduction d'une RR en somme de RI est unique, donc puisqu'on nous donne la réponse, il suffit de vérifier que  $A_1$  apparaît 3 fois et  $E$  2 fois).  $2s_N, 2p_{zN}$  et  $1s_{H1} + 1s_{H2} + 1s_{H3}$  sont bases de  $A_1$ . Pour les bases de  $E$ , l'un des  $E$  est lié à l'azote et a pour base  $\{2p_{xN}; 2p_{yN}\}$  et l'autre est lié aux hydrogènes et a pour base ce qu'on a vu au premier exercice à savoir  $\{1s_1 + 1s_2 - 2 \cdot 1s_3; 1s_1 - 1s_2\}$ . 2 fonctions de bases de 2 RI différentes sont orthogonales. Je vous cite ici le cours de télé-enseignement de l'Université de Provence qui est très clair plutôt que le paraphraser :

“Considérons par exemple l'intégrale du produit de deux fonctions  $f_1$  et  $f_2$  :  $I = \int f_1 f_2 d\tau$ . Cette intégrale sera nulle sauf dans le cas où l'intégrand (= le produit  $f_1 f_2$ ) est invariant sous l'action de toutes les opérations de symétrie du groupe auquel la molécule appartient. En effet, toute opération de symétrie est équivalente à un changement de référentiel. Le résultat d'une intégration devant être indépendant du référentiel choisi, seul un intégrand invariant conduit à un résultat non nul. Ce résultat est la généralisation d'un cas bien connu où l'intégrand est simplement une fonction à une variable,  $f_1(x)$ . Une intégrale du type :  $\int_{-\infty}^{\infty} f_1(x) dx$  sera nulle si la fonction  $f_1$  est impaire. Dans ce cas, on dit qu'elle n'est pas invariante sous l'action de l'opération d'inversion. Dire que l'intégrand  $f_1 f_2$  est invariant sous l'action de toutes les opérations de symétrie revient à dire que cette fonction sert de base pour la représentation totalement symétrique du groupe.”

Pour que l'intégrale  $I$  soit non nulle, il faut donc que  $\Gamma_{f_1 f_2}$  contienne  $A_1$  (un point qu'on oublie de préciser cette citation est qu'il faut considérer  $\Gamma_{f_1 f_2 d\tau}$  mais comme  $\Gamma_{d\tau} = A_1$ , on ne le considère pas) : on décompose donc  $\Gamma_{f_1} * \Gamma_{f_2}$  et on regarde si la réduction contient  $A_1$ ; ce ne sera le cas que si  $\Gamma_{f_1} = \Gamma_{f_2}$  i.e.  $f_1$  et  $f_2$  font partis du même groupe ponctuel de symétrie. Tout

ceci est une condition nécessaire, mais pas suffisante :  $I$  peut être nulle pour d'autres raisons que la symétrie. Le couplage via le hamiltonien de deux orbitales de symétries différentes est donc forcément nul (en fait dans le couplage via le hamiltonien, on calcule une intégrale du type  $\int \psi_i \hat{H} \psi_j d\tau$  mais  $\hat{H}$  est de symétrie  $A_1$  donc il faut bien regarder  $\Gamma_{\psi_i} * \Gamma_{\psi_j}$ ). C'est à ça que sert la théorie des groupes : annuler des termes du hamiltonien pour simplifier les calculs. On en déduit donc que dans la base des orbitales de symétrie, on aura un hamiltonien diagonal par blocs, avec un bloc de dimension 3 (les orbitales  $a_1$  qui peuvent se mélanger en faisant des combinaisons linéaires) et un de dimension 4 (idem avec les orbitales  $e$ ) :

$$h = \left( \begin{array}{ccc|cccc} \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & (A_1) & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & (E) & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right)$$

Dans la base des orbitales moléculaires, le hamiltonien sera diagonal.

### 3 Géométrie plan-carré : cyclobutadiène

1. Trouver le groupe de symétrie de la molécule hypothétique cyclobutadiène  $C_4H_4$  plan carré. Dans quel sous-groupe de ce dernier peut-on se placer pour simplifier les calculs? On considérera la base des orbitales  $p_z$  de chacun des carbones.

Cette molécule appartient au groupe de symétrie  $D_{4h}$ . Comme ce qu'on a vu précédemment avec le benzène, on pourra se placer dans le sous-groupe  $\{E_g, A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}\}$  car le caractère de l'opération  $\sigma_h$  devra être négatif.  $D_{4h}$  a plusieurs sous-groupes :  $D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, \dots$  L'idée de se placer dans un sous-groupe est de pouvoir simplifier les calculs de réduction de représentation ou de projection. Mais il faut pouvoir vite retrouver l'information perdue. En effet, comme on l'a vu dans l'exercice précédent, si les orbitales sont de symétries différentes elles ne seront pas couplées par le hamiltonien : donc plus on a de symétrie, mieux c'est. On peut se placer dans le groupe  $D_4$  ou dans le groupe  $C_{4v}$  sans perdre d'informations. En effet  $D_{4h} = C_{4v} \otimes C_s$  et  $D_{4h} = D_4 \otimes i$ . Par contre, oublier les symétries passant par les milieux de 2 liaisons ou bien par 2 atomes et considérer uniquement le groupe  $C_{2h}$  ou  $C_{2v}$  n'est pas correct car on y perdrait trop d'informations. On prendra ici par exemple  $D_4$ . En prenant  $D_4$ , on enlève le plan  $\sigma_h$ , et comme toutes les fonctions de la base sont antisymétriques par rapport à ce plan, on ne perd pas d'informations.

2. Quels sont les caractères de la représentation de ce groupe de symétrie dans la base des quatres orbitales  $p_z$ ? La décomposer en somme de représentations irréductibles. Déterminer les SALC construites à partir des orbitales  $p_z$ .

On prend comme convention que les axes  $C'_2$  passent par deux carbones, comme les axes du trièdre et les axes  $C''_2$  passent par les milieux des liaisons.

$$\begin{array}{c|ccccc} D_4 & E & 2C_4 & C_4^2 & 2C'_2 & 2C''_2 \\ \hline \Gamma_{4p_z} & 4 & 0 & 0 & -2 & 0 \end{array} \quad \Gamma_{4p_z} = A_2 \oplus B_2 \oplus E$$

La RI  $A_2$  dans  $D_4$  correspond à 2 RI dans  $D_{4h}$  :  $A_{2u}$  et  $A_{2g}$ . Lors de la remontée en symétrie, on prendra celle qui est antisymétrique par rapport au plan  $\sigma_h$ . On en déduit donc que dans

$$D_{4h} : \Gamma_{4p_z} = A_{2u} \oplus B_{2u} \oplus E_g.$$

On cherche les orbitales de symétrie par exemple avec la méthode des projecteurs dans  $D_4$ , et on trouve :

$$a_2 = \frac{1}{2} (p_1 + p_2 + p_3 + p_4)$$

$$b_2 = \frac{1}{2} (p_1 - p_2 + p_3 - p_4)$$

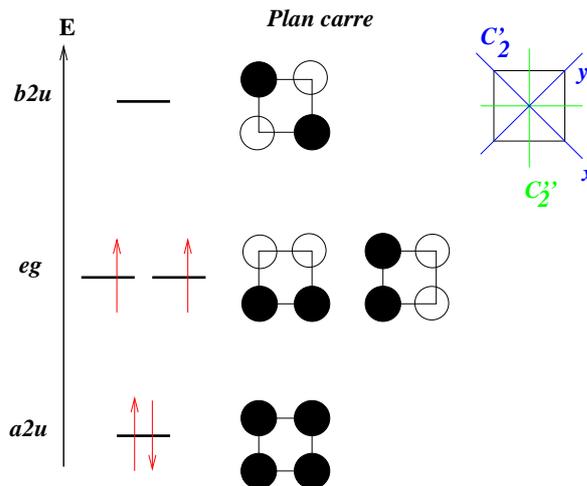
$$e_g^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 - p_3)$$

$$e_g^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_2 - p_4)$$

Si on veut utiliser une base de  $E_g$  qui montre mieux la localisation des liaisons, on peut utiliser comme orbitales de symétrie :  $\{e_g^1 = \frac{1}{2} (p_1 + p_2 - p_3 - p_4) ; e_g^2 = \frac{1}{2} (p_1 - p_2 - p_3 + p_4)\}$ .

3. Donner un diagramme d'OM du système  $\pi$  du cyclobutadiène.

Ici, chaque RI n'apparaît qu'une seule fois. Les orbitales de symétrie sont donc directement des orbitales moléculaires : le hamiltonien est directement diagonal dans la base des orbitales de symétrie. Pour classer les orbitales selon leurs niveaux énergétiques, on regarde le nombre de noeuds en se rappelant que l'énergie cinétique des électrons croît avec le nombre de noeuds ou de plans nodaux dans la densité électronique. On a donc le diagramme suivant :



4. On étudie maintenant l'influence des distortions du carré. Que se passe-t-il lorsque le carré se déforme en rectangle ou en losange ? Établir la corrélation entre les différents diagrammes d'orbitales moléculaires. Le cyclobutadiène est-il carré ou déformé ?

*Cas de la déformation en rectangle* : la descente en symétrie fait passer du groupe de symétrie  $D_{4h}$  au groupe  $D_{2h}$ . Les rotations passant par 2 des atomes ( $C_2'$ ) n'appartiennent plus au groupe. Ici encore, on simplifie en regardant la descente en symétrie du groupe  $D_4$  vers le groupe  $D_2$ .

$D_4$	E	$2C_4$	$C_4^2$	$2C_2'$	$2C_2''$
$\Gamma_{4p_z}$	4	0	0	0	-2
$D_2$	E	-	$C_2z$	-	$C_2x$ $C_2y$
$\Gamma_{4p_z}$	4	-	0	-	-2 0

Avec les notations précédentes, dans  $D_2$  la correspondance est :

$$D_4 \rightarrow D_2 \quad : \quad E \rightarrow B_2 \oplus B_3 \quad ; \quad A_2 \rightarrow B_1 \quad ; \quad B_2 \rightarrow B_1$$

On trouve ces correspondances en regardant les parties 3 et 4 des tables de caractères : dans  $D_4$ ,  $x$  et  $y$  sont de symétrie  $E$  et dans  $D_2$ ,  $x$  est  $B_3$  et  $y$  est  $B_2$ . Dans  $D_2$  on a donc :  $\Gamma_{4p_z} = 2B_1 \oplus B_2 \oplus B_3$ . Il y a levée de dégénérescence car la RI  $E$  est corrélée aux RI  $B_2$  et  $B_3$ . La base des SALC de  $E$  doit donc être décomposée en deux bases de RI dans  $D_{2h}$ . On retrouve les orbitales de symétrie :  $b_2 = \frac{1}{2}(p_1 + p_2 - p_3 - p_4)$  ;  $b_3 = \frac{1}{2}(p_1 - p_2 - p_3 + p_4)$ . Pour savoir laquelle est  $b_2$  et laquelle est  $b_3$ , on regarde les axes  $x$  et  $y$  (il a été plus simple de modifier les axes  $x$  et  $y$  considérés). Pour les SALC de  $B_1$ , on peut simplement reprendre les SALC trouvées précédemment. Finalement, on retrouve la correspondance en symétrie entre  $D_2$  et  $D_{2h}$  en regardant à nouveau les RI antisymétriques par rapport au plan  $\sigma_h$  :

$$D_2 \rightarrow D_{2h} \quad : \quad B_1 \rightarrow B_{1u} \quad ; \quad B_2 \rightarrow B_{2g} \quad ; \quad B_3 \rightarrow B_{3g}$$

*Cas de la déformation en losange* : la descente en symétrie fait aussi passer du groupe de symétrie  $D_{4h}$  au groupe  $D_{2h}$ . Mais cette fois les axes qui disparaissent sont ceux qui passent par les milieux des liaisons ( $C_2''$ ). On a la même descente en symétrie :

$$D_4 \rightarrow D_2 \quad : \quad E \rightarrow B_2 \oplus B_3 \quad ; \quad A_2 \rightarrow B_1 \quad ; \quad B_2 \rightarrow B_1$$

$$\Gamma_{4p_z} = 2B_1 \oplus B_2 \oplus B_3$$

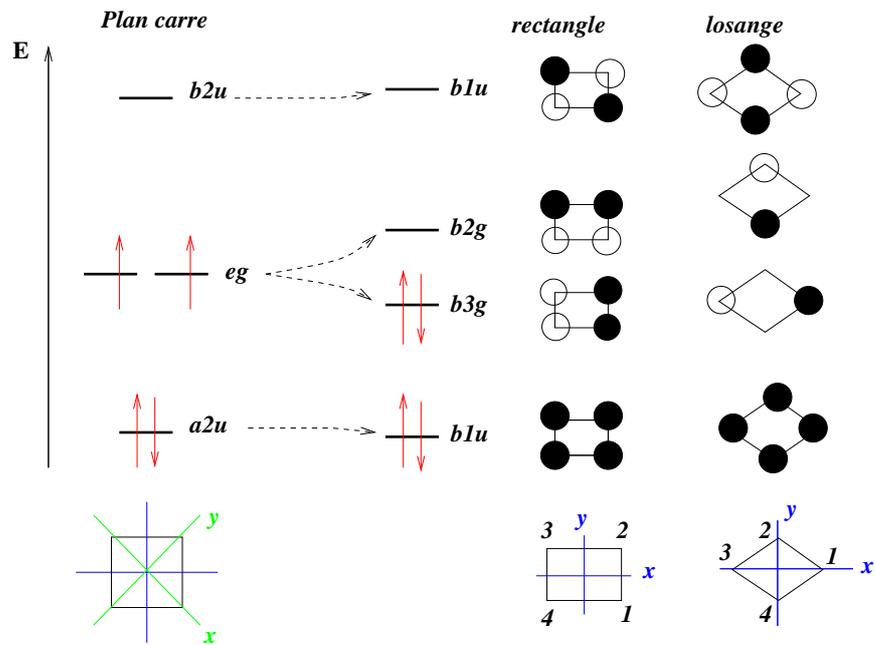
Les SALC sont différentes :  $b_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_3)$  ;  $b_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_4 - p_2)$

On fait alors la remontée en symétrie en tenant compte de l'antisymétrie par rapport au plan de la molécule (c'est le même cas que pour la déformation rectangle) :

$$D_2 \rightarrow D_{2h} \quad : \quad B_1 \rightarrow B_{1u} \quad ; \quad B_2 \rightarrow B_{2g} \quad ; \quad B_3 \rightarrow B_{3g}$$

La descente en symétrie permet d'abaisser l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO). On n'a pas tenu compte ici des orbitales de type  $\sigma$ , mais la règle de Walsh nous indique que la tendance générale est justement donnée par la HOMO. On en déduit que la déformation est plutôt favorable et le cyclobutadiène n'est pas carré. Le calcul fait avec un champs autocohérent donne les énergies suivantes (Salem et Jorgensen) : -0.52 ua, -0.32 ua, 0.07 ua et 0.29 ua pour des distances de liaisons d'environ 1.55 Å et 1.37 Å qui correspondent quasiment à des longueurs de liaison respectivement simple et double.

On peut aussi remarquer que le cyclobutadiène est un antiaromatique (il est plan, totalement conjugué, et possède  $4n$  électrons  $\pi$  où  $n$  est entier), on pouvait donc s'attendre à ce que la conjugaison soit mauvaise et les liaisons  $\pi$  soient localisées. Par contre, sans faire de calcul quantitatif il n'est pas évident de voir que la forme carrée est préférable à la forme losange.



## 4 Géométrie linéaire : butadiène s-cis et s-trans

1. Trouver le groupe de symétrie de la molécule hypothétique de butadiène  $C_4H_6$  s-trans. Dans quel sous-groupe peut-on se placer pour simplifier les calculs? Quels sont les caractères de la représentation de ce groupe dans la base des quatre orbitales  $p_z$  de la molécule? Décomposer la représentation en somme de représentations irréductibles, et déterminer les SALC construites à partir de la base des orbitales  $p_z$ .
2. Donner un diagramme qualitatif du système  $\pi$  du butadiène s-trans.
3. Le butadiène existe aussi sous forme s-cis. Qu'est ce que cela change par rapport à la géométrie s-trans? Peut-on prédire simplement la géométrie la plus probable?
4. Comparer les niveaux énergétiques et les allures des orbitales moléculaires aux énergies et fonctions d'onde obtenues lors de l'étude d'un électron dans un puits de potentiel infini à une dimension. Proposer une allure pour les diagrammes d'OM des systèmes  $\pi$  des polyènes linéaires.

Nous n'avons pas traité cet exercice donc je ne vous donne pas de corrigé. Le début est assez standard, vous pouvez vous en servir pour vous entraîner à trouver des SALC sans faire de projection en considérant le nombre de noeuds.

## 5 Géométrie tétraédrique : le méthane

On cherche l'allure du diagramme d'OM du méthane sous la forme de combinaisons linéaires des orbitales de valence des atomes constitutifs. Quelle est la base à considérer?

On regardera la base  $\{2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 1s_1, 1s_2, 1s_3, 1s_4\}$ .

Tout d'abord on va étudier le fragment  $H_4$  tétraédrique, puis le fragment  $C$ , et finalement on considère les interactions entre les deux.

## 5.1 Etude des SALC : fragments C et H<sub>4</sub>

- Justifier que l'on peut d'emblée, pour trouver les orbitales de symétrie, séparer les orbitales du carbone et les orbitales des hydrogènes.

Par toutes les opérations de symétrie du groupe T<sub>d</sub>, les hydrogènes sont échangés entre eux, et C est conservé : on peut donc séparer l'étude du fragment des hydrogènes avec l'étude du C. On peut généraliser ça en disant que les bases d'orbitales qui sont restreintes à des atomes symétriquement équivalents sont stables par toutes les opérations du groupe, et une base qui contient des OA symétriquement non équivalents peut être réduite en somme directe de plusieurs bases.

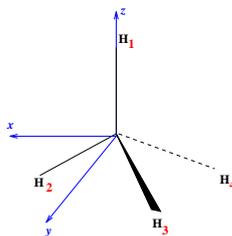
- Fragment H<sub>4</sub> : Trouver le groupe de symétrie de H<sub>4</sub> tétraédrique. Quels sont les caractères de la représentation de ce groupe dans la base des orbitales 1s<sub>H</sub> ? Décomposer la représentation en somme de représentations irréductibles ; donner les orbitales de symétrie construites à partir des orbitales 1s<sub>H</sub>. Pour la RI T<sub>2</sub>, on cherchera des bases ayant les mêmes propriétés de symétrie que x, y et z (c'est-à-dire ayant les mêmes caractères).

H<sub>4</sub> tétraédrique appartient au groupe ponctuel de symétrie T<sub>d</sub>. On a  $\Gamma_4 = \{4 \ 1 \ 0 \ 0 \ 2\}$ . En utilisant les formules de réduction, on montre que A<sub>1</sub> n'apparaît qu'une fois dans la réduction ; ensuite on constate que  $\{4 \ 1 \ 0 \ 0 \ 2\} - \{1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1\} = \{3 \ 0 \ -1 \ -1 \ 1\} = T_2$ . On peut donc écrire  $\Gamma_4 = A_1 \oplus T_2$ .

On trouve  $\hat{P}^{(A_1)}(1s_1) = \frac{1}{2}(1s_1 + 1s_2 + 1s_3 + 1s_4)$  (et pareil si on projete 1s<sub>2</sub>, 1s<sub>3</sub> ou 1s<sub>4</sub>). On cherche ensuite 3 fonctions de base de T<sub>2</sub> :

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(T_2)}(1s_1) &= \frac{1}{\sqrt{12}}(3 \cdot 1s_1 - 1s_2 - 1s_3 - 1s_4) \\ \hat{P}^{(T_2)}(1s_2) &= \frac{1}{\sqrt{12}}(3 \cdot 1s_2 - 1s_3 - 1s_4 - 1s_1) \\ \hat{P}^{(T_2)}(1s_3) &= \frac{1}{\sqrt{12}}(3 \cdot 1s_3 - 1s_4 - 1s_1 - 1s_2)\end{aligned}$$

On peut écrire une infinité de combinaisons linéaires de ces fonctions qui formeront une base de T<sub>2</sub>. Comme on va coupler les orbitales avec le fragment C, on essaye de construire des combinaisons linéaires qui ont la même forme que les orbitales de C i.e. qui ont les mêmes propriétés de symétrie que x, y et z. On prend les notations suivantes :



On voit directement que  $\hat{P}^{(T_2)}(1s_1)$  est orienté selon z. Pour la suite, il est courant de dessiner l'orbitale que l'on cherche et d'essayer après de trouver la combinaison linéaire associée. Pour une orientation selon y par exemple, on peut se dire qu'on cherche une orbitale avec une composante sur 1s<sub>3</sub> et une sur 1s<sub>4</sub> de signe opposé et rien sur 1s<sub>1</sub> et 1s<sub>2</sub>. On va donc soustraire  $\hat{P}^{(T_2)}(1s_3)$  et  $\hat{P}^{(T_2)}(1s_4)$ . On a ainsi :  $\hat{P}^{(T_2)}(1s_4) - \hat{P}^{(T_2)}(1s_3) \propto (1s_4 - 1s_3)$  qui est orienté selon y. Pour l'orientation selon x, on peut commencer par regarder  $\hat{P}^{(T_2)}(1s_3) + \hat{P}^{(T_2)}(1s_4)$  (on a fait la différence avant, on fait la somme) qui vaut  $\frac{1}{\sqrt{12}}(2 \cdot 1s_3 + 2 \cdot 1s_4 - 2 \cdot 1s_1 - 2 \cdot 1s_2)$ .

On va ensuite chercher à annuler la partie sur  $H_1$  et donc y ajouter  $\frac{2}{3}\hat{P}^{(T_2)}(1s_1)$ . On trouve donc :  $\frac{2}{3}\hat{P}^{(T_2)}(1s_1) + \hat{P}^{(T_2)}(1s_3) + \hat{P}^{(T_2)}(1s_4) \propto (1s_3 + 1s_4 - 2 \cdot 1s_2)$ .

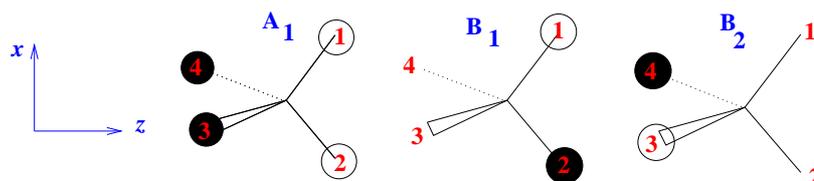
On pourra vérifier que ces 3 orbitales sont 2 à 2 orthogonales entre elles.

3. Fragment  $C$  : Décomposer en représentations irréductibles les orbitales  $2s$  et  $2p$  du carbone dans le groupe de  $CH_4$ , puis donner les bases pour ces représentations irréductibles.

On voit directement dans la table de caractères que  $2s$  est base de  $A_1$  et  $p_x, p_y$  et  $p_z$  sont bases de  $T_2$ .

4. On substitue deux hydrogènes par des atomes de deutérium. Déterminer le nouveau groupe de symétrie, les nouvelles représentations irréductibles et les nouvelles SALC obtenues à partir des orbitales  $1s_H$  et  $1s_D$ . Établir, dans ce cas, la corrélation entre les deux groupes de symétrie de  $H_4$  et de  $H_2D_2$  tétraédriques.

$H_2D_2$  tétraédrique appartient au groupe de symétrie  $C_{2v}$ , qui est un sous-groupe de  $T_d$ . Il peut y avoir levée de dégénérescence, et des bases qui étaient irréductibles peuvent devenir réductibles. Dans la table de caractères de  $T_d$ ,  $x, y$  et  $z$  sont bases de  $T_2$ . Quand on passe dans  $C_{2v}$ ,  $x$  est  $B_1$ ,  $y$  est  $B_2$ ,  $z$  est  $A_1$  : il y a donc ici levée de dégénérescence. Il faut faire attention aux conventions d'axes lors des changements de groupe de symétrie, en particulier pour les fonctions de base. On appelle 1 et 2 les hydrogènes et 3 et 4 les deutériums. On trouve dans  $C_{2v}$  :  $(1s_1 + 1s_2 - 1s_3 - 1s_4)$  comme base de  $A_1$ ,  $(1s_1 - 1s_2)$  comme base de  $B_1$  et  $(1s_3 - 1s_4)$  comme base de  $B_2$ .

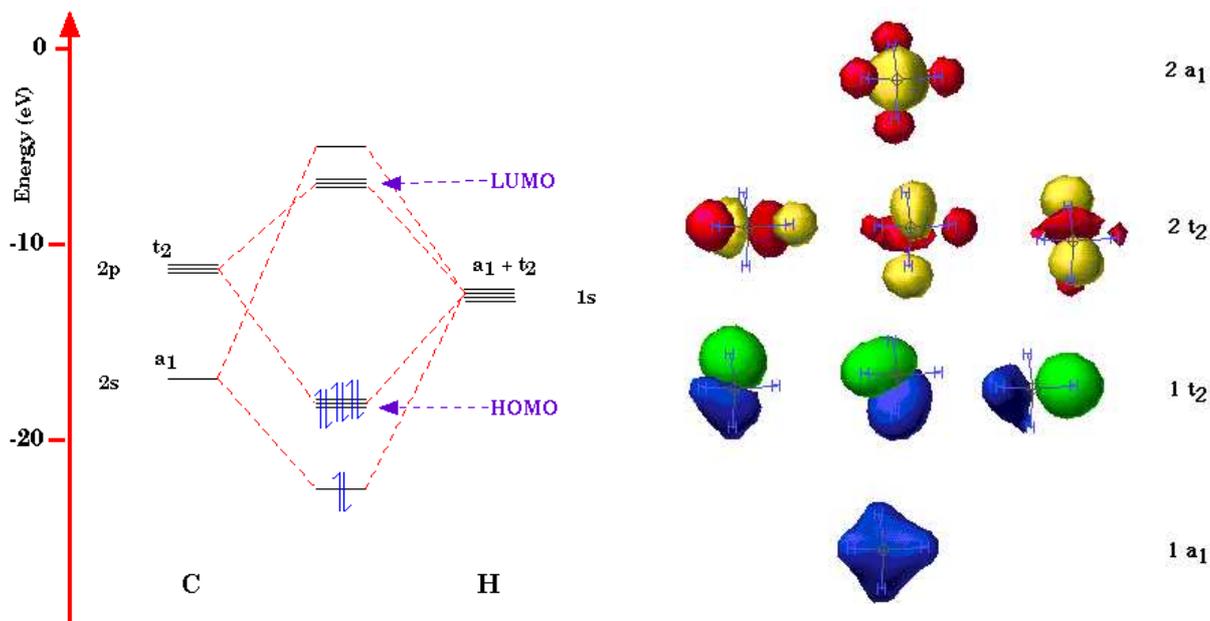


## 5.2 Diagramme d'OM du méthane

On envisage de construire les OM par combinaisons linéaires d'orbitales de C et de  $H_4$  qui ont des recouvrements non nuls. On donne en unités atomiques les énergies des orbitales atomiques :  $2s_C = -0,706$  ;  $2p_C = -0,433$  ;  $1s_H = -0,5$ .

1. Déterminer les orbitales couplées via l'hamiltonien moléculaire. En se limitant à des interactions à deux niveaux, tracer qualitativement le diagramme d'orbitales moléculaires du méthane. Comparer au diagramme d'OM donné ci-après, issu du livre de W.L. Jorgensen et L. Salem.

Les orbitales  $A_1$  de chaque bloc vont interagir entre elles sans se mêler aux  $T_2$ , et réciproquement. On a donc en tout 4 niveaux énergétiques  $1a_1, 1t_2, 2t_2$  et  $2a_1$  (les  $t_2$  étant 3 fois dégénérés). Au sein des groupes  $T_2$ , on peut encore simplifier puisque les 3 orbitales y sont orthogonales : on a donc en fait 3 interactions à 2 orbitales ( $p_x/x, p_y/y, p_z/z$ ) qui sont stabilisées et déstabilisées de la même façon : on garde donc 2 blocs de 3 orbitales.



2. Donner la configuration électronique du méthane dans son état fondamental. Interpréter le spectre de photoélectrons du méthane suivant.

À l'état fondamental, la configuration électronique du méthane est  $(1a_1)^2(1t_2)^6$ . Sur le spectre de photoélectrons, on voit clairement 2 niveaux énergétiques, un à  $-23\text{eV}$  et un à  $-16\text{eV}$  : celui à  $-16\text{eV}$  est beaucoup plus large que celui à  $-23\text{eV}$ , il a donc une dégénérescence bien plus grande. L'énergie d'ionisation à  $-23\text{eV}$  correspond donc aux orbitales  $a_1$  et celle à  $-16\text{eV}$  correspond aux orbitales  $t_2$ . Sur le diagramme de l'énoncé, on peut lire que l'énergie de  $a_1$  est de  $-0,9320$  u.a. ie  $-25,35$  eV et celle du bloc  $t_2$  est de  $-0,5418$  u.a. ie  $-14,74$  eV : on retrouve bien le même résultat. Et on retrouve ici le fait qu'une dégénérescence en symétrie se retrouve dans les propriétés physiques des molécules.

### 5.3 Diagramme d'OM de molécules linéaires

A l'aide des tables de caractères, déterminer le diagramme d'orbitales moléculaires de l'acétylène puis du monoxyde de carbone.

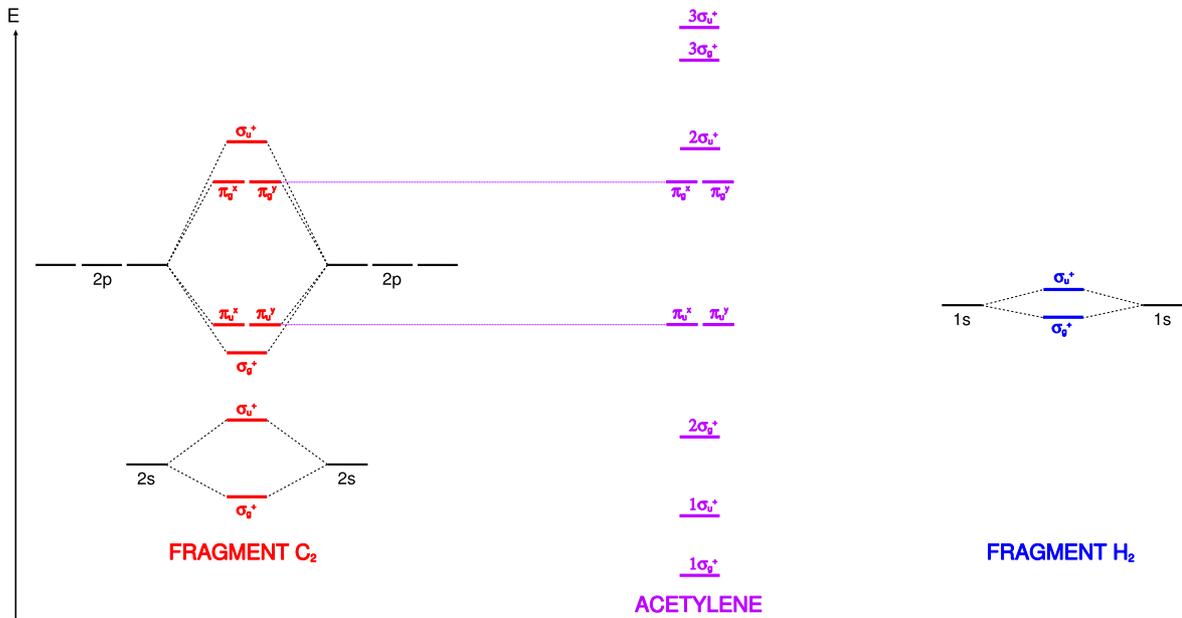
Dans le cas de molécules linéaires, on appelle  $z$  l'axe de la molécule et  $xz$  le plan de la feuille. L'acétylène fait partie du groupe ponctuel de symétrie  $D_{\infty h}$ . On part des orbitales atomiques  $1s$  des hydrogènes et  $2s$  et  $2p$  des carbones. On commence par étudier le fragment  $H_2$  et le fragment  $C_2$ . Le fragment  $H_2$  donne lieu à deux orbitales de symétrie :  $1s_1 + 1s_2$  et  $1s_1 - 1s_2$ , respectivement de symétrie  $\Sigma_g^+$  et  $\Sigma_u^+$  (les 2 hydrogènes étant éloignés, ces 2 orbitales de symétrie seront que peu stabilisée et déstabilisée). Dans les groupes infinis, les notations des RI sont différentes que pour les autres groupes de symétrie. On les note par  $\Sigma$  pour une RI de dimension 1 et par  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$  pour une RI de dimension 2 ; on ajoute l'exposant  $+$  ou  $-$  selon le comportement par rapport aux opérations  $\sigma_v$  aux RI  $\Sigma$ . Et on ajoute l'indice  $u$  ou  $g$  dans  $D_{\infty h}$  selon le comportement par rapport à l'inversion.

On regarde maintenant le fragment  $C_2$  dans lequel on décompose la base d'orbitales atomiques :  $\{2s_1, 2s_2, 2p_{x1}, 2p_{x2}, 2p_{y1}, 2p_{y2}, 2p_{z1}, 2p_{z2}\} = \{2s_1, 2s_2\} \oplus \{2p_{x1}, 2p_{x2}\} \oplus \{2p_{y1}, 2p_{y2}\} \oplus \{2p_{z1}, 2p_{z2}\}$ . On peut créer les orbitales de symétrie suivantes :

-  $\Sigma_g^+$  :  $2s_1 + 2s_2$  et  $2p_{z1} - 2p_{z2}$  (attention, on fait bien la différence des  $2p_z$  dans cette symétrie)

- $\Sigma_u^+$  :  $2s_1 - 2s_2$  et  $2p_{z1} + 2p_{z2}$  (et ici on fait bien la somme des  $2p_z$ )
- $\Pi_u$  :  $2p_{x1} + 2p_{x2}$  et  $2p_{y1} + 2p_{y2}$
- $\Pi_g$  :  $2p_{x1} - 2p_{x2}$  et  $2p_{y1} - 2p_{y2}$

On fait ensuite interagir les orbitales de même symétrie. Les  $\Pi_u$  et  $\Pi_g$  resteront donc au même niveau énergétique car elles sont orthogonales au sein d'une même RI (les 2  $\Pi_u$  sont orientées selon  $x$  et  $y$ ) ; on formera 2 orbitales moléculaires  $\pi_u$  et 2  $\pi_g$ . On va ensuite former 3 orbitales  $\sigma_g^+$  et 3  $\sigma_u^+$  par des interactions à 3 orbitales pour obtenir le diagramme ci-dessous.



Pour le monoxyde de carbone, on est cette fois dans le groupe ponctuel  $C_{\infty v}$ . On fait interagir les orbitales ensemble de manière classique.

