

# TD5

## 1 Orbitales moléculaires de symétrie de système simple

Pour trouver les orbitales de symétrie, il y a trois méthodes :

- **Méthode n° 1** : Celle qui marche tout le temps mais peut parfois être fastidieuse. On applique la formule des projecteurs :
  - Il faut prendre une orbitale quelconque puis regarder en quelle autre orbitale elle se transforme *pour chacune des opérations de symétrie* (il n'est pas possible de se limiter à une seule opération de la classe!)
  - On applique la formule : pour chacune des opérations, on somme le produit du caractère de la RI sur laquelle on projette par l'orbitale obtenue après chaque opération (cf étape précédente)
- **Méthode n° 2** : on utilise les dernières colonnes pour intuitiver ce à quoi doivent ressembler les orbitales. Cela suppose d'avoir une indication dans les dernières colonnes de la table, si ce n'est pas le cas, il n'y a rien pour nous aider et il faut se rabattre sur la méthode n° 1.
- **Méthode n° 3** : la force de l'habitude ou des connaissances autres (résultat de Hückel, diagramme de Frost, connaissance d'un fragment particulier) nous permettent de construire directement les orbitales.

**Rappel** : Une orbitale de symétrie n'est pas forcément un vecteur propre de l'hamiltonien, c'est en général une combinaison linéaire d'orbitales de même symétrie qui l'est. C'est uniquement dans le cas particulier où il n'y a qu'une seule orbitale de symétrie pour une RI donnée que celle-ci est forcément aussi un vecteur propre de l'hamiltonien.

$C_{3v}$	1 E	2 $C_3$	3 $\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$z^2$
$A_2$	1	1	-1		
E	2	-1	0	$(x, y)$	$(xz, yz)(x^2 - y^2, xy)$

**Tableau 1** – Table du groupe  $C_{3v}$

1. La molécule est  $C_{3v}$ . Pour les orbitales s, il faut déterminer la représentation des trois atomes d'hydrogène, pour les orbitales p et d de l'atome d'azote, *comme elles sont rattachées à l'atome placé au centre du repère*, il suffit de lire les dernières colonnes

$C_{3v}$	E	2 $C_3$	3 $\sigma_v$
$\Gamma_H$	3	0	1

$$\Gamma_H = A_1 \oplus E \quad (1)$$

$$\Gamma_p = A_1 \oplus E \quad (2)$$

$$\Gamma_d = A_1 \oplus 2 E \quad (3)$$

**Méthode n° 1 :** Ici, il faut voir qu'il y a autant de résultats qu'il y a d'opérations dans chaque classe. (3 orbitales pour les  $\sigma_v$  par exemple)

$C_{3v}$	1 E	2 $C_3$	3 $\sigma_v$
$\hat{R}s_1$	$s_1$	$s_2, s_3$	$s_1, s_2, s_3$
$A_1$	1	1	1
E	2	-1	0

$$\hat{p}_{\Gamma_i, \chi_j} \propto \sum_{\hat{R} \in G} \chi_{\Gamma_i}^*(\hat{R}) \times \hat{R} \chi_j \quad (4)$$

$$\hat{p}_{A_1, s_1} \propto \underbrace{1 \times s_1}_E + \underbrace{1 \times (s_2 + s_3)}_{2 C_3} + \underbrace{1 \times (s_1 + s_2 + s_3)}_{3 \sigma_v} \quad (5)$$

$$\propto s_1 + s_2 + s_3 \quad (6)$$

$$\hat{p}_{E, s_1} \propto 2 \times s_1 - 1 \times (s_2 + s_3) \quad (7)$$

$$\propto 2s_1 - s_2 - s_3 \quad (8)$$

Pour la représentation de type E, elle est de dimension 2 mais nous n'avons qu'une seule orbitale projetée, pour en obtenir une deuxième, il faut reprojeter mais une autre orbitale :  $s_2$  par exemple ou  $s_3$ . Plutôt que de refaire les opérations sur  $s_2$ , on peut juste se dire que l'orbitale correspondante s'obtient par permutation des indices ou rotation de l'orbitale :

$$\hat{p}_{E, s_2} \propto 2s_2 - s_3 - s_1 \quad (9)$$

$$\hat{p}_{E, s_3} \propto 2s_3 - s_1 - s_2 \quad (10)$$

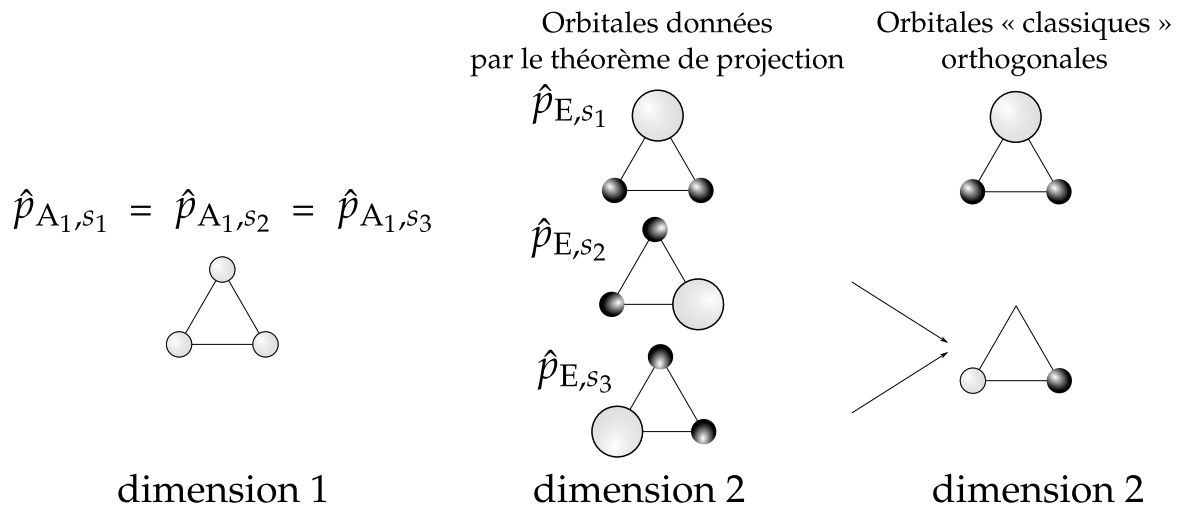
**Remarque n° 1 :** On peut ainsi se retrouver avec trois projections pour un objet de dimension 2. Est-ce grave? Non! Car en fait une des trois orbitales ainsi obtenue est en fait une combinaison linéaire des deux autres : on retrouve que n'importe quelle orbitale du sous-espace est combinaison linéaire de seulement deux vecteurs de base.

$$\hat{p}_{E, s_3} = -\hat{p}_{E, s_1} - \hat{p}_{E, s_2} \quad (11)$$

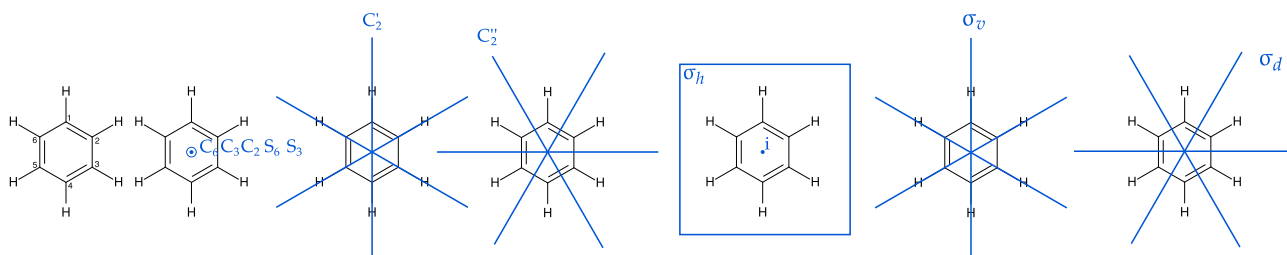
**Remarque n° 2 :** On ne retrouve pas les orbitales de fragment usuelles. En fait, il est possible de faire une combinaison linéaire de  $\hat{p}_{E, s_2}$  et  $\hat{p}_{E, s_3}$  pour former l'orbitale « classique » :

$$\hat{p}_{E, s_2} - \hat{p}_{E, s_3} \propto s_2 - s_3 \quad (12)$$

L'avantage est d'avoir deux orbitales qui sont orthogonales entre elles et dont le recouvrement sera plus simple à faire avec des orbitales p.



2. La molécule de benzène est  $D_{6h}$ .



On peut soit regarder directement pour avoir les caractères, soit regarder les atomes inchangés puis multiplier par la RI correspondant aux orbitales  $p_z$ .

	$D_{6h}$	E	2 $C_6$	2 $C_3$	$C_2$	3 $C'_2$	3 $C''_2$	i	2 $S_3$	2 $S_6$	$\sigma_h$	3 $\sigma_d$	3 $\sigma_v$
$\Gamma_{\text{atomes}}$		6	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	2
$\Gamma_{p_z} = A_{2u}$		1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_{\{p_z\}}$		6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2

On peut voir que les caractères pour E et  $\sigma_h$  valent respectivement 6 et -6, il faut donc chercher des représentations telles que  $\chi(\sigma_h) = -\chi(E)$ , ces représentations sont :  $B_{1g}, B_{2g}, E_{1g}, A_{1u}, A_{2u}, E_{2u}$ , L'application de la formule des projections sur ces représentations irréductible donne :

$$\Gamma_{\{p_z\}} = A_{2u} \oplus B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus E_{2u} \quad (13)$$

## Méthode n° 1

$D_{6h}$	E	2 $C_6$	2 $C_3$	$C_2$	3 $C'_2$	3 $C''_2$	i	2 $S_3$	2 $S_6$	$\sigma_h$	3 $\sigma_d$	3 $\sigma_v$
$\hat{R}p_1$	$p_1$	$p_2, p_6$	$p_3, p_5$	$p_4$	$-p_1, -p_5, -p_3$	$-p_6, -p_2, -p_4$	$-p_4$	$-p_3, -p_5$	$-p_2, -p_6$	$-p_1$	$p_6, p_2, p_4$	$p_1, p_5, p_3$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0

$$\hat{p}_{A_{2u}, p_1} \propto \underbrace{1 \times p_1}_E + \underbrace{1 \times (p_2 + p_6)}_{2 C_6} + \underbrace{1 \times (p_3 + p_5)}_{2 C_3} + \underbrace{1 \times p_4}_{C_2} + \underbrace{(-1) \times (-p_1 - p_5 - p_3)}_{3 C'_2} \quad (14)$$

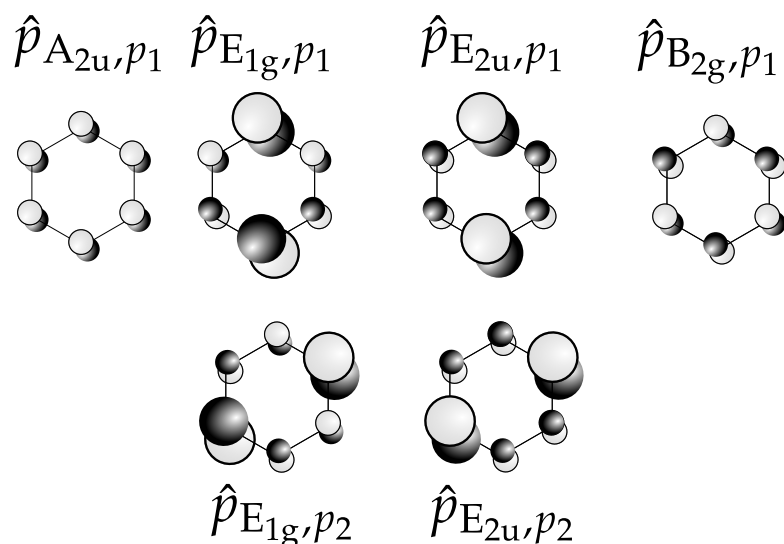
$$+ \underbrace{(-1) \times (-p_6 - p_2 - p_4)}_{3 C''_2} + \underbrace{(-1) \times (-p_4)}_i + \underbrace{(-1) \times (-p_3 - p_5)}_{2 S_3} + \underbrace{(-1) \times (-p_2 - p_6)}_{2 S_6} \quad (15)$$

$$+ \underbrace{(-1) \times -p_1}_{\sigma_h} + \underbrace{1 \times (p_6 + p_2 + p_4)}_{3 \sigma_d} + \underbrace{1 \times (p_1 + p_5 + p_3)}_{3 \sigma_v} \quad (16)$$

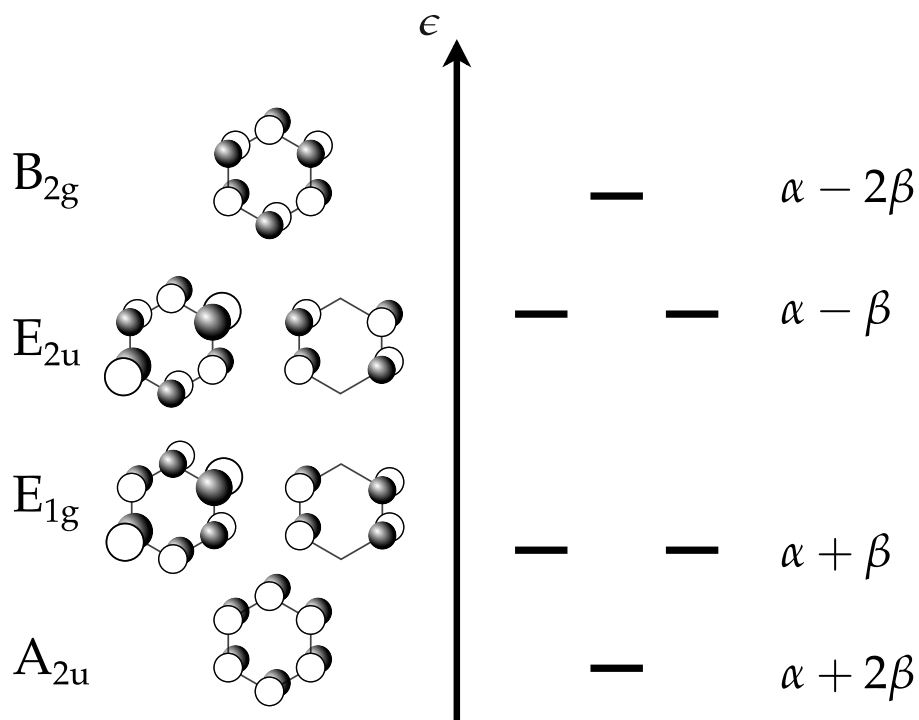
$$\hat{p}_{B_{2g}, p_1} \propto p_1 + p_3 + p_5 - p_2 - p_4 - p_6 \quad (17)$$

$$\hat{p}_{E_{1g}, p_1} \propto 2p_1 + p_2 + p_6 - p_3 - p_5 - 2p_4 \quad (18)$$

$$\hat{p}_{E_{2u}, p_1} \propto 2p_1 - p_2 - p_6 - p_3 - p_5 + 2p_4 \quad (19)$$



À lier au diagramme classique pour les orbitales du benzène. On voit que pour les représentations E, on a de nouveau fait une combinaison linéaire pour avoir une base orthogonale d'OM pour les orbitales.



**Méthode n° 2** Il est ici possible d'appliquer la méthode 2 :

- $p_z$  au centre du repère est de symétrie  $A_{2u}$ , donc on peut essayer de construire une orbitale qui ait une symétrie similaire
- pour  $E_{1g}$ , ce sont les orbitales  $xz$  et  $yz$  qui ont cette symétrie et dont on peut s'inspirer;
- Par contre, pour  $E_{2u}$  et  $B_{2g}$ , on ne peut s'aider de rien.

**Méthode n° 3** On peut aussi connaître les orbitales du système  $\pi$  du benzène par cœur/via les formules de Coulson pour les polyènes cycliques,<sup>a</sup> et du coup, on a une idée préconçue sur leur forme.

a. Par exemple après avoir suivi un cours de chimie orbitale.

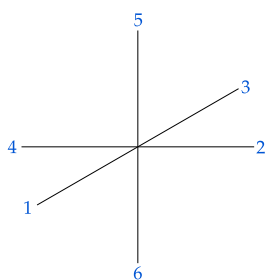
3. La molécule est  $O_h$ .

	O <sub>h</sub>	E	3 C <sub>2</sub>	8 C <sub>3</sub>	6 C <sub>4</sub>	6 C' <sub>2</sub>	i	3σ	8 S <sub>6</sub>	6 S <sub>4</sub>	6 σ <sub>d</sub>
Γ <sub>ligands</sub>	6	2	0	2	0	0	0	4	0	2	2

$$\Gamma_{\text{ligands}} = A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g \quad (20)$$

$$\Gamma_d = T_{2g} \oplus E_g \quad (21)$$

### Méthode n° 1

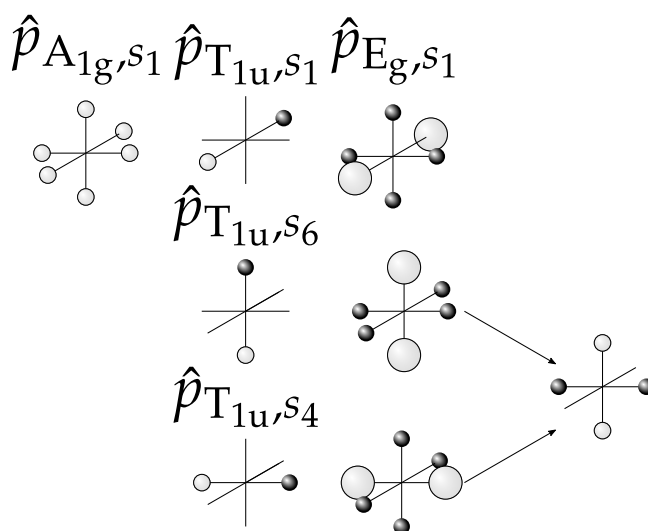


$O_h$	E	3 $C_2$	8 $C_3$	6 $C_4$	6 $C'_2$	i	3 $\sigma$	8 $S_6$	6 $S_4$	6 $\sigma_d$
$\hat{R}s_1$	$s_1$	$s_1, s_3, s_3$	$s_2, s_5, s_4, s_5, s_2, s_6, s_4, s_6$	$s_2, s_4, s_5, s_6, s_1, s_1$	$s_2, s_4, s_5, s_6, s_3, s_3$	$s_3$	$s_1, s_1, s_3$	$s_4, s_6, s_2, s_6, s_4, s_5, s_2, s_5$	$s_2, s_4, s_3, s_3, s_5, s_6$	$s_2, s_4, s_5, s_6, s_1, s_1$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$E_g$	2	2	-1	0	0	2	2	-1	0	0
$T_{1u}$	3	-1	0	1	-1	-3	1	0	-1	1

$$\hat{p}_{A_{1g},s_1} \propto 8s_1 + 8s_2 + 8s_3 + 8s_4 + 8s_5 + 8s_6 \quad (22)$$

$$\hat{p}_{T_{1u},s_1} \propto 8s_1 - 8s_3 \quad (23)$$

$$\hat{p}_{E_g,s_1} \propto 8s_1 - 4s_2 + 8s_3 - 4s_4 - 4s_5 - 4s_6 \quad (24)$$



## Méthode n° 2

- L'orbitale  $A_{1g}$  est toute symétrique et peut donc se déduire facilement;
- Les orbitales  $T_{1u}$  ont la symétrie des orbitales p, elle peuvent donc se déduire facilement aussi.
- Les orbitales  $E_g$  ont la symétrie des orbitales  $x^2 - y^2$  et  $2z^2 - x^2 - y^2$  avec une convention d'axe classique (axe z vers le haut), on aurait des orbitales avec une autre orientation :  $\hat{p}_{E_g, s_5}$  et  $\hat{p}_{E_g, s_1} - \hat{p}_{E_g, s_2}$ .

4. La molécule est  $C_{4v}$ .

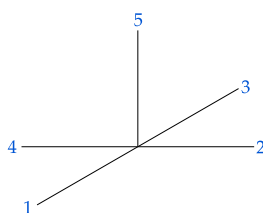
	$C_{4v}$	E	$2 C_4$	$C_2$	$2 \sigma_v$	$2 \sigma_d$
$\Gamma_{\text{apical}}$		1	1	1	1	1
$\Gamma_{\text{basaux}}$		4	0	0	2	0
$\Gamma_{\text{ligands}}$		5	1	1	3	1

$$\Gamma_{\text{apical}} = A_1 \quad (25)$$

$$\Gamma_{\text{basaux}} = A_1 \oplus B_1 \oplus E \quad (26)$$

$$\Gamma_{\text{ligands}} = 2 A_1 \oplus B_1 \oplus E \quad (27)$$

$$\Gamma_d = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E \quad (28)$$



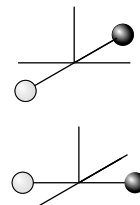
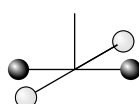
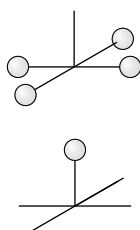
$C_{4v}$	E	$2 C_4$	$C_2$	$2 \sigma_v$	$2 \sigma_d$
$\hat{R}s_5$	$s_5$	$s_5, s_5$	$s_5$	$s_5, s_5$	$s_5, s_5$
$\hat{R}s_1$	$s_1$	$s_2, s_4$	$s_3$	$s_1, s_3$	$s_2, s_4$

L'orbitale  $s_5$  est stable et forme une base d'une représentation  $A_1$ .

$\hat{p}_{A_{1g}, s_1}$

$B_1$

E



5. La molécule est  $D_{3h}$ . On a intérêt à séparer les 3 atomes dans le plan des deux atomes aux pôles qui forment deux bases stables.

	$D_{3h}$	E	$2 C_3$	$3 C'_2$	$\sigma_h$	$2 S_3$	$3 \sigma_v$
$\Gamma_{\text{ligands, plan}}$		3	0	1	3	0	1
$\Gamma_{\text{ligands, pôles}}$		2	2	0	0	0	2
$\Gamma_{\text{ligands}}$		5	2	1	3	0	3

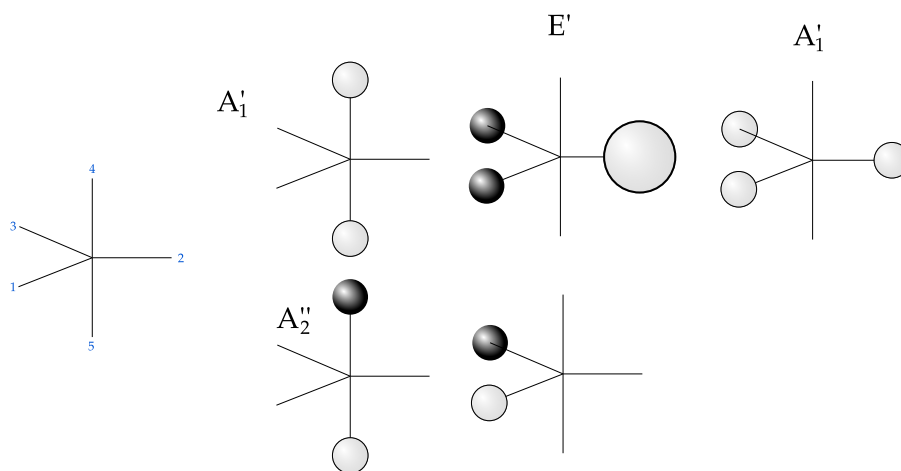
$$\Gamma_{\text{ligands,pôles}} = A'_1 \oplus A''_2 \quad (29)$$

$$\Gamma_{\text{ligands,plan}} = A'_1 \oplus E' \quad (30)$$

$$\Gamma_{\text{ligands}} = 2A'_1 \oplus A''_2 \oplus E \quad (31)$$

D <sub>3h</sub>	E	2 C <sub>3</sub>	3 C' <sub>2</sub>	σ <sub>h</sub>	2 S <sub>3</sub>	3 σ <sub>v</sub>
$\hat{R}s_4$	s <sub>4</sub>	s <sub>4</sub> , s <sub>4</sub>	s <sub>5</sub> , s <sub>5</sub> , s <sub>5</sub>	s <sub>5</sub>	s <sub>5</sub> , s <sub>5</sub>	s <sub>4</sub> , s <sub>4</sub> , s <sub>4</sub>
$\hat{R}s_1$	s <sub>1</sub>	s <sub>2</sub> , s <sub>3</sub>	s <sub>1</sub> , s <sub>2</sub> , s <sub>3</sub>	s <sub>1</sub>	s <sub>2</sub> , s <sub>3</sub>	s <sub>1</sub> , s <sub>2</sub> , s <sub>3</sub>

*Remarque* : si on n'a pas vu qu'il y avait en fait deux sous espaces stables,  $\hat{p}_{A''_2, s_1}$  donne un vecteur nul! Il faudrait alors faire la projection sur d'autres vecteurs de base jusqu'à trouver un vecteur non nul. C'est le cas pour  $\hat{p}_{A''_2, s_4}$



## 2 Système $\pi$

1. **Naphtalène** La molécule est  $D_{2h}$ . On va réutiliser les résultats du TD 3 :

$$\Gamma_{\{p_z, 1, 2\}} = B_{2g} \oplus B_{1u} \quad (32)$$

$$\Gamma_{\{p_z, 3, 6, 7, 10\}} = \Gamma_{\{p_z, 4, 5, 8, 9\}} = B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus B_{1u} \quad (33)$$

$$(34)$$

D <sub>2h</sub>	1E	1C <sub>2</sub> (z)	1C <sub>2</sub> (x)	1C <sub>2</sub> (y)	1i	1σ <sub>xy</sub> = σ <sub>z</sub>	1σ <sub>yz</sub> = σ <sub>x</sub>	1σ <sub>xz</sub> = σ <sub>y</sub>
$\hat{R}p_1$	p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>	-p <sub>1</sub>	-p <sub>2</sub>	-p <sub>2</sub>	-p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>	p <sub>1</sub>
$\hat{R}p_3$	p <sub>3</sub>	p <sub>7</sub>	-p <sub>10</sub>	-p <sub>6</sub>	-p <sub>7</sub>	-p <sub>3</sub>	p <sub>6</sub>	p <sub>10</sub>

$$\hat{p}_{B_{1u}, p_1} = p_1 + p_2 \quad (35)$$

$$\hat{p}_{B_{2g}, p_1} = p_1 - p_2 \quad (36)$$

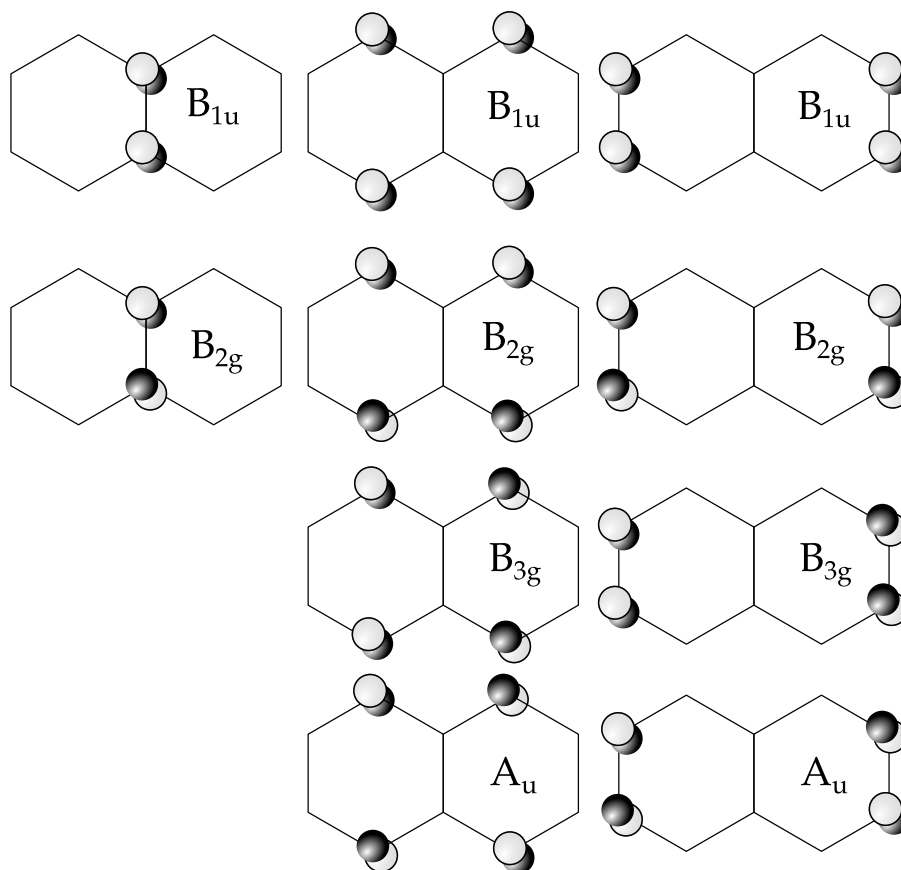
$$\hat{p}_{B_{1u}, p_3} = p_3 + p_6 + p_7 + p_{10} \quad (37)$$

$$\hat{p}_{B_{2g}, p_3} = p_3 + p_{10} - p_6 - p_7 \quad (38)$$

$$\hat{p}_{B_{3g}, p_3} = p_3 + p_{10} - p_6 - p_7 \quad (39)$$

$$\hat{p}_{A_u, p_3} = p_3 + p_7 - p_{10} - p_6 \quad (40)$$

$$(41)$$

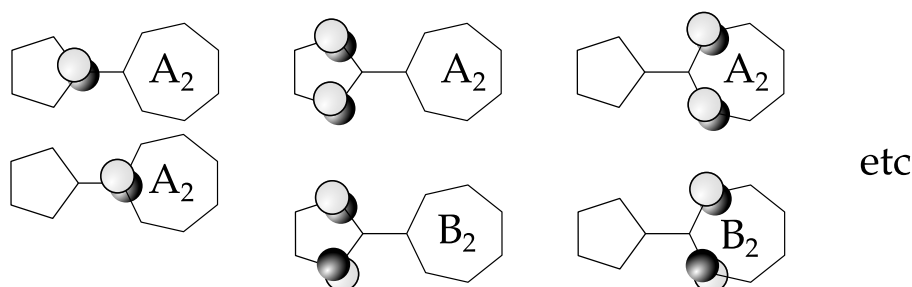


2. **Sesquifulvalène** : La molécule appartient au groupe  $C_{2v}$ . Les bases  $p_1, p_8, \{p_9, p_{12}\}, \{p_{10}, p_{11}\}, \{p_2, p_7\}, \{p_3, p_6\}, \{p_4, p_5\}$  sont toutes stables, il va donc être possible de travailler sur chacun de ces sous-espaces indépendants.

Pour  $p_1$  et  $p_8$ , même pas besoin de projeter, on a directement des RI de symétrie  $B_2$  (attention, ici, le système  $\pi$  est porté par des orbitales  $p_y$ !) Toutes les autres bases sont analogues.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_x$	$\sigma_y$
$p_y, B_2$	1	-1	1	-1
$\Gamma_{\text{atomes}}$	2	0	0	2
$\Gamma_{\text{tot}}$	2	0	0	-2

$$\Gamma_{\text{tot}} = A_2 \oplus B_2 \quad (42)$$



3. **Pentalène** : La molécule est  $D_{2h}$ .  $\{p_7, p_8\}, \{p_2, p_5\}$  et  $\{p_1, p_3, p_4, p_6\}$  forment des bases stables par les différentes opérations de symétrie, on peut donc travailler dans chacun des sous-espaces correspondants.



$D_{2h}$	$1E$	$1C_2(z)$	$1C_2(x)$	$1C_2(y)$	$1i$	$1\sigma_{xy} = \sigma_z$	$1\sigma_{yz} = \sigma_x$	$1\sigma_{xz} = \sigma_y$
$\Gamma_{\{p_7, p_8\}}$	2	0	0	-2	0	-2	2	0
$\Gamma_{\{p_2, p_5\}}$	2	0	-2	0	0	-2	0	2

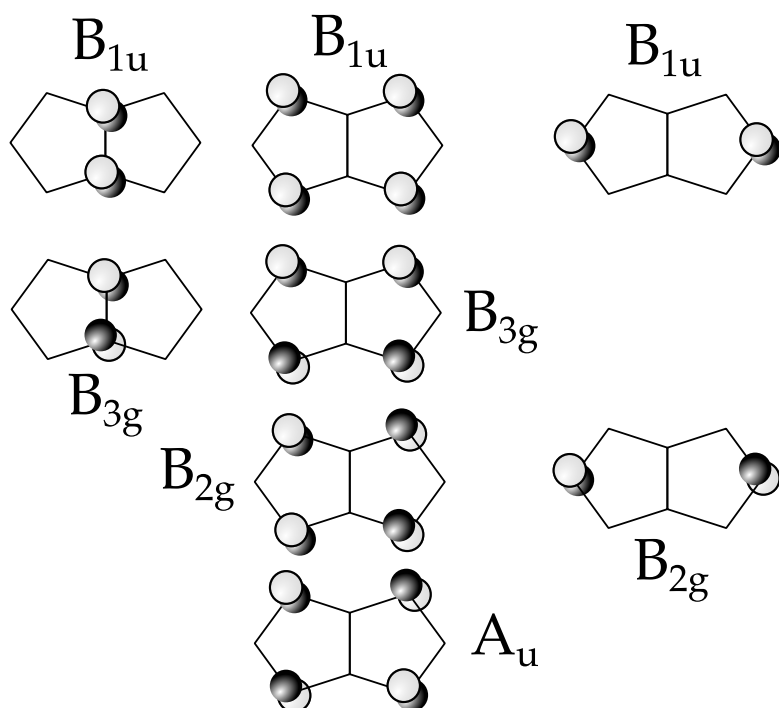
$$\Gamma_{\{p_7, p_8\}} = B_{1u} \oplus B_{3g} \quad (43)$$

$$\Gamma_{\{p_2, p_5\}} = B_{1u} \oplus B_{2g} \quad (44)$$

$$\Gamma_{\{p_1, p_3, p_4, p_6\}} = B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus B_{1u} \quad (45)$$

$$(46)$$

Ici, c'est typiquement le cas où on peut utiliser la méthode n° 3 en utilisant les résultats du naphthalène, après avoir remarqué qu'il y a quand même une rotation des axes, qui ne fait que changer les étiquettes de symétrie sans changer les bases...



4. **Triméthylène méthyle** : on peut utiliser les résultats du TD 3.

$$\Gamma_H = A'_1 \oplus A'_2 \oplus 2 E' \quad (47)$$

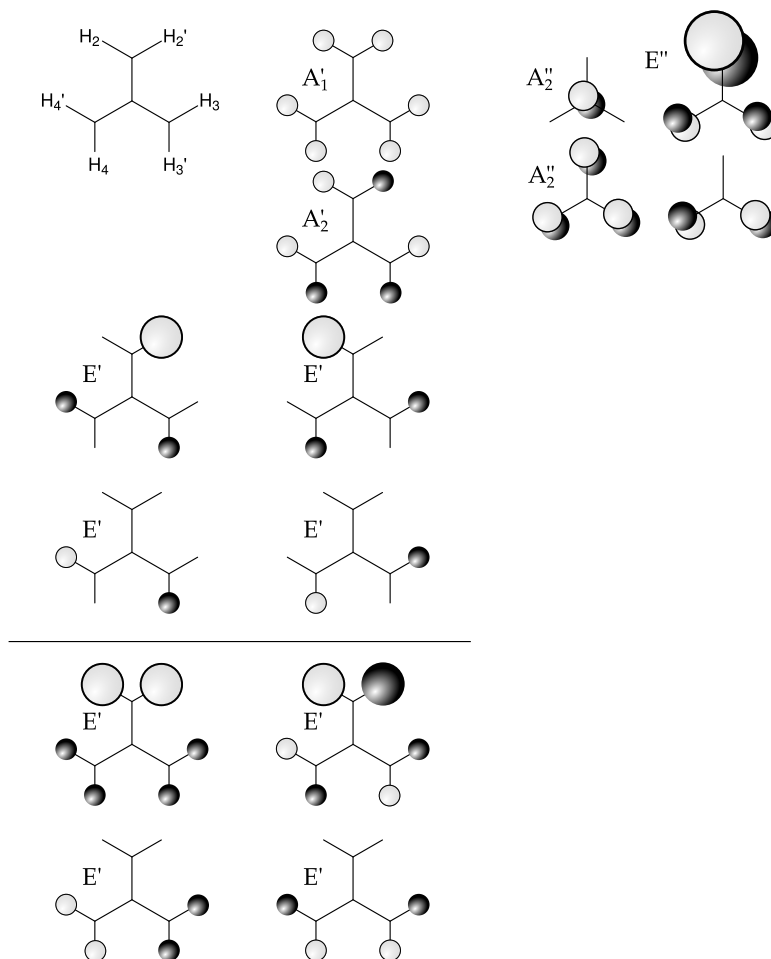
$$\Gamma_{p_z, 2, 3, 4} = A''_2 \oplus E'' \quad (48)$$

$$\Gamma_{\{p_z\}} = 2 A''_2 \oplus E'' \quad (49)$$

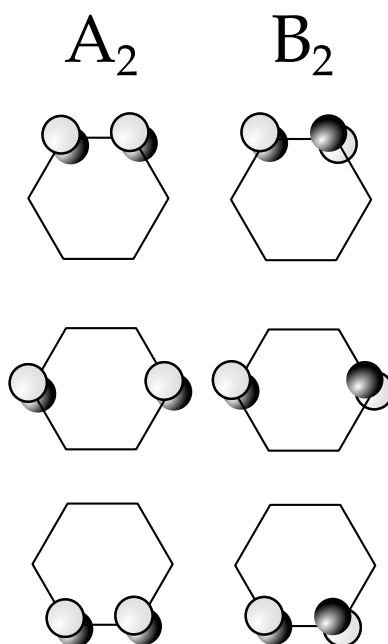
Pour les orbitales du système  $\pi$ , la méthode n° 2 marche bien. Pour les orbitales s, l'orbitale toute symétrique est facile à intuiter, par contre, pour les 5 autres orbitales, la méthode n° 1 est à priori la meilleure option.

$D_{3h}$	$1E$	$2C_3$	$3C'_2$	$1\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$s_2$	$s_2$	$s_3, s_4$	$s'_2, s'_4, s'_3$	$s_2$	$s_3, s_4$	$s'_2, s'_3, s'_4$
$A'_2$	1	1	-1	1	1	-1
$E'$	2	-1	0	2	-1	0

Pour les orbitales  $E'$ , deux bases différentes sont proposées, bien évidemment, les 8 orbitales ne sont pas linéairement indépendante et forment une base de dimension 4.



5. **Pyridazine** : Les résultats sont totalement analogues à ceux vu pour le sesquifulvalène en géométrie  $C_{2v}$  avec les bases  $\{p_1, p_2\}$ ,  $\{p_3, p_6\}$  et  $\{p_4, p_5\}$ .



### 3 Système $\pi$ du benzène : diagramme d'OM

1. Cf un bon cours de chimie orbitale avec la méthode de Hückel.
2. Il faut ré-écrire le déterminant dans la nouvelle base. Il faut de la base  $\{p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6\}$  à la base  $\{a_{2u}, e_{1g}, e_{2u}, b_{2g}\}$  :

$$\hat{H} \times a_{2u} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta \\ \alpha + 2\beta \\ \alpha + 2\beta \\ \alpha + 2\beta \\ \alpha + 2\beta \\ \alpha + 2\beta \end{pmatrix} = (\alpha + 2\beta) a_{2u} \quad (50)$$

$$\hat{H} \times b_{2g} = (\alpha - 2\beta) b_{2g} \quad (51)$$

$$\hat{H} \times e_{1g,1} = (\alpha + \beta) e_{1g,1} \quad (52)$$

$$\hat{H} \times e_{1g,2} = (\alpha + \beta) e_{1g,2} \quad (53)$$

$$\hat{H} \times e_{2u,1} = (\alpha - \beta) e_{2u,1} \quad (54)$$

$$\hat{H} \times e_{2u,2} = (\alpha - \beta) e_{2u,2} \quad (55)$$

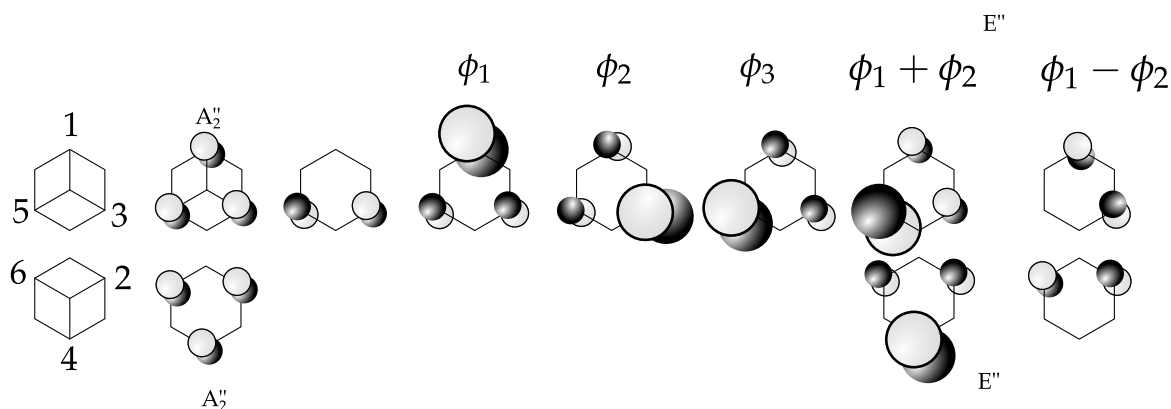
On en déduit que dans la base  $\{a_{2u}, e_{1g}, e_{2u}, b_{2g}\}$ ,  $\hat{H}$  a la forme :

$$\begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha + \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha - \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha - 2\beta \end{pmatrix} \quad (56)$$

On a donc diagonalisé une matrice  $6 \times 6$  sans faire de calcul autre que des additions ou des soustractions.

### 4 Une autre étude du système $\pi$ du benzène

1. Les deux fragments sont de symétrie  $D_{3h}$  (sous groupe de  $D_{6h}$ ).
2. On peut réutiliser le résultat vu pour les orbitales  $p_2, p_3, p_4$  du triméthylène méthyle. On a ainsi bien le fait que la représentation réductible se décompose en  $A_2'' \oplus E''$ .
3. Idem, on a un problème analogue à celui vu pour le triméthylène méthyle. (méthode n° 3)



4. Cf ci-dessus.

5. Il faut calculer  $\langle \phi_1 + \phi_2 | \phi_1 - \phi_2 \rangle$  :

$$\langle \phi_1 + \phi_2 | \phi_1 - \phi_2 \rangle = \underbrace{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle - \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle}_{=0} + \underbrace{\langle \phi_2 | \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle}_{=0} \quad (57)$$

6. Idem, il suffit d'adapter à ce qui a été vu précédemment.

7. Le benzène est  $D_{6h}$ .

8. On applique la méthode des fragments en faisant interagir les orbitales de même symétrie.

