

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 intuiter 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 σ_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 σ_v
Γ_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 σ_v par exemple)

C_{3v}	1 E	2 C_3	3 σ_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 :

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

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

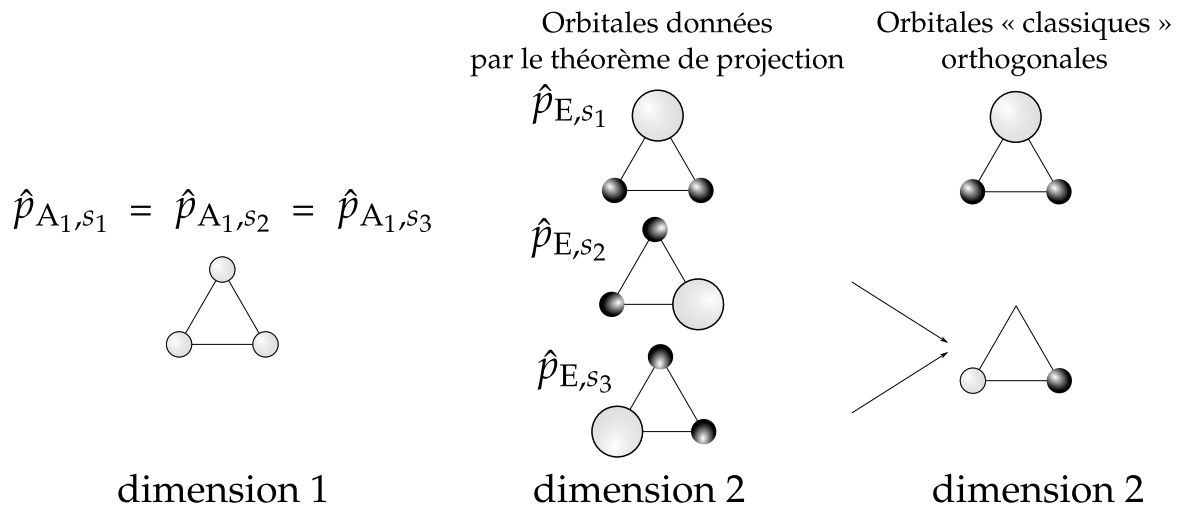
Remarque n° 1 : On peut ainsi se retrouver avec trois projections pour un objet de dimension 2. Est-ce grave? Non! Car en fait une des trois orbitales ainsi obtenue est en fait une combinaison linéaire des deux autres : on retrouve que n'importe qu'elle orbitale du sous-espace est combinaison linéaire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

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

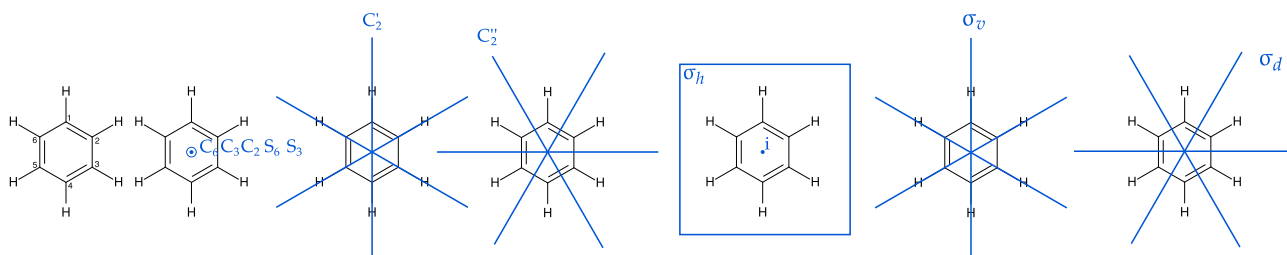
Remarque n° 2 : On ne retrouve pas les orbitales de fragment usuelles. En fait, il est possible de faire une combinaison linéaire de \hat{p}_{E, s_2} et \hat{p}_{E, s_3} pour former l'orbitale « classique » :

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

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	σ_h	3 σ_d	3 σ_v
Γ_{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 σ_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	σ_h	3 σ_d	3 σ_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

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

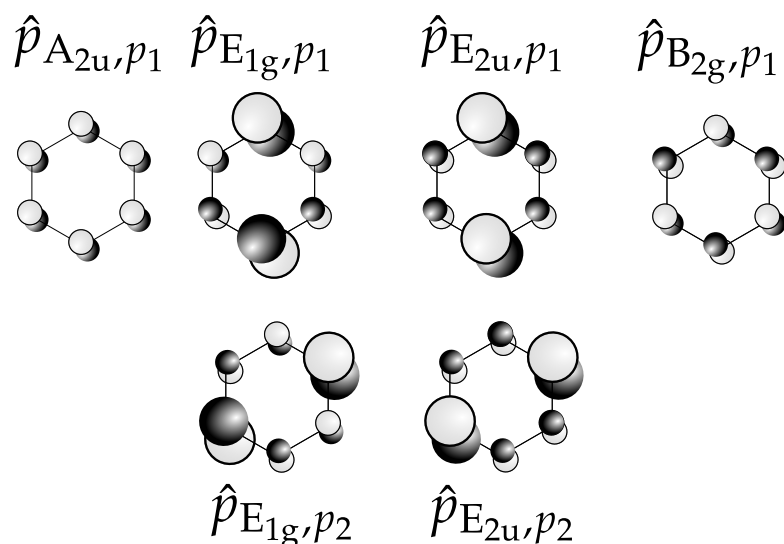
$$+ \underbrace{(-1) \times (-p_6 - p_2 - p_4)}_{3 C''_2} + \underbrace{(-1) \times (-p_4)}_i + \underbrace{(-1) \times (-p_3 - p_5)}_{2 S_3} + \underbrace{(-1) \times (-p_2 - p_6)}_{2 S_6} \quad (15)$$

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

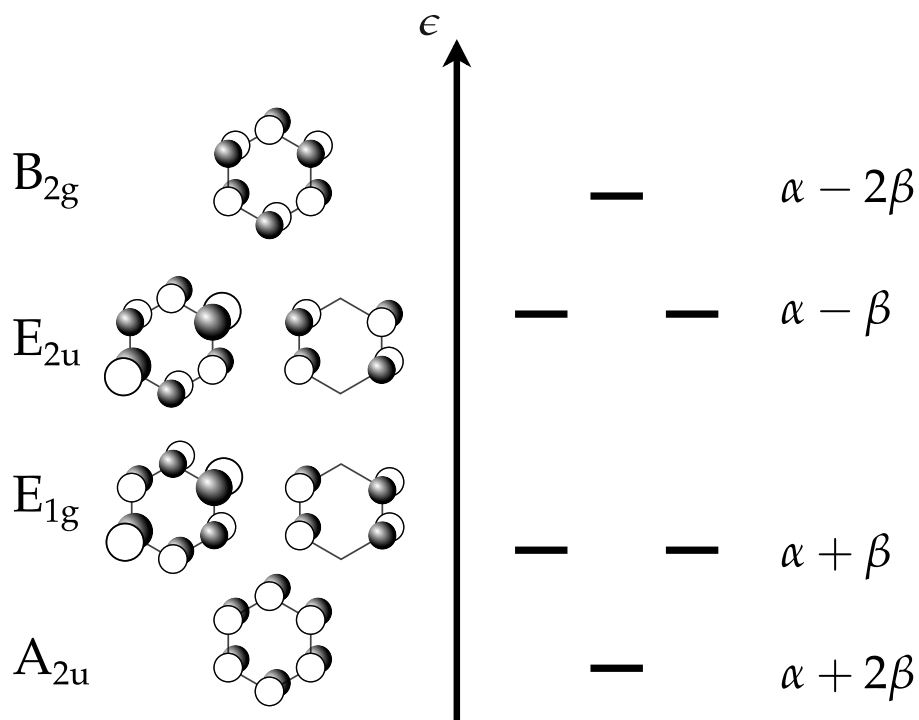
$$\hat{p}_{B_{2g}, p_1} \propto p_1 + p_3 + p_5 - p_2 - p_4 - p_6 \quad (17)$$

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

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



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 π du benzène par cœur/via les formules de Coulson pour les polyènes cycliques,^a et du coup, on a une idée préconçue sur leur forme.

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

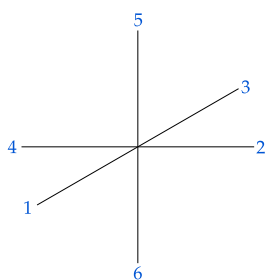
3. La molécule est O_h .

O_h	E	3 C_2	8 C_3	6 C_4	6 C'_2	i	3 σ	8 S_6	6 S_4	6 σ_d
Γ_{ligands}	6	2	0	2	0	0	4	0	0	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

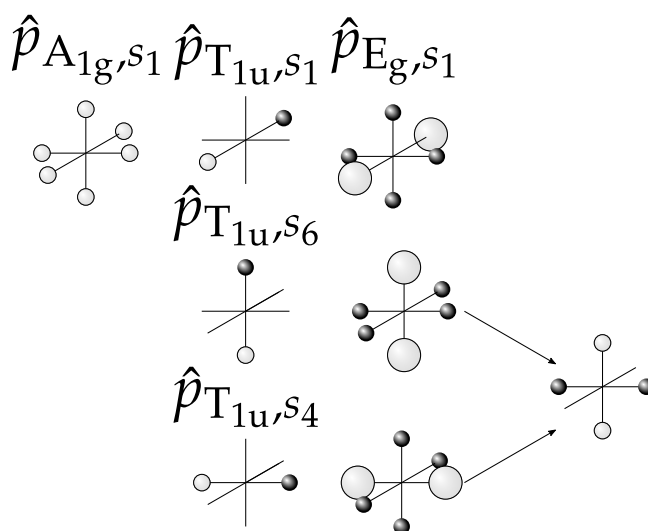


O_h	E	3 C_2	8 C_3	6 C_4	6 C'_2	i	3 σ	8 S_6	6 S_4	6 σ_d
$\hat{R}s_1$	s_1	s_1, s_3, s_3	$s_2, s_5, s_4, s_5, s_2, s_6, s_4, s_6$	$s_2, s_4, s_5, s_6, s_1, s_1$	$s_2, s_4, s_5, s_6, s_3, s_3$	s_3	s_1, s_1, s_3	$s_4, s_6, s_2, s_6, s_4, s_5, s_2, s_5$	$s_2, s_4, s_3, s_3, s_5, s_6$	$s_2, s_4, s_5, s_6, s_1, s_1$
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} .

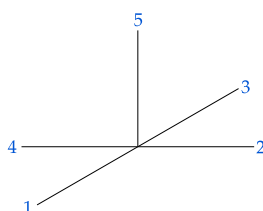
	C_{4v}	E	2 C_4	C_2	2 σ_v	2 σ_d
Γ_{apical}		1	1	1	1	1
Γ_{basaux}		4	0	0	2	0
Γ_{ligands}		5	1	1	3	1

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

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

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

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



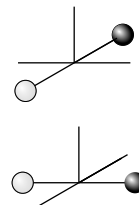
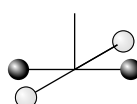
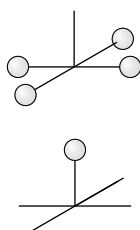
C_{4v}	E	$2 C_4$	C_2	$2 \sigma_v$	$2 \sigma_d$
$\hat{R}s_5$	s_5	s_5, s_5	s_5	s_5, s_5	s_5, s_5
$\hat{R}s_1$	s_1	s_2, s_4	s_3	s_1, s_3	s_2, s_4

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	σ_h	2 S_3	3 σ_v
$\Gamma_{\text{ligands, plan}}$		3	0	1	3	0	1
$\Gamma_{\text{ligands, pôles}}$		2	2	0	0	0	2
Γ_{ligands}		5	2	1	3	0	3

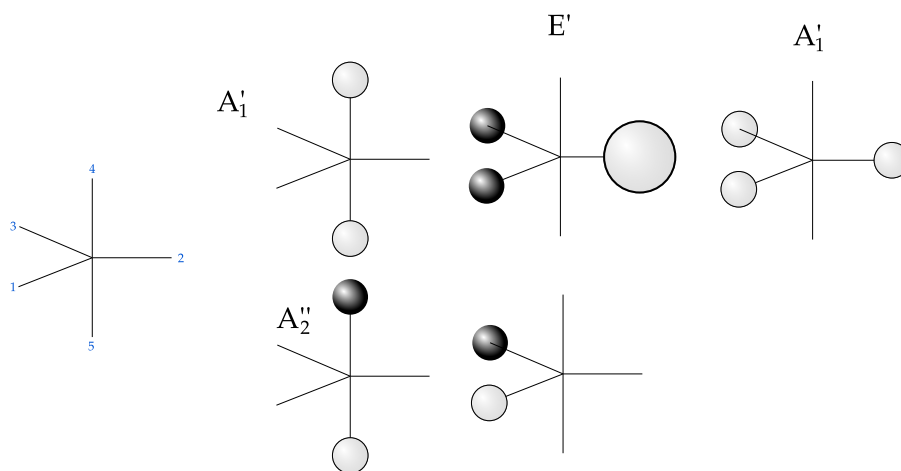
$$\Gamma_{\text{ligands,pôles}} = A'_1 \oplus A''_2 \quad (29)$$

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

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

D _{3h}	E	2 C ₃	3 C' ₂	σ _h	2 S ₃	3 σ _v
$\hat{R}s_4$	s ₄	s ₄ , s ₄	s ₅ , s ₅ , s ₅	s ₅	s ₅ , s ₅	s ₄ , s ₄ , s ₄
$\hat{R}s_1$	s ₁	s ₂ , s ₃	s ₁ , s ₂ , s ₃	s ₁	s ₂ , s ₃	s ₁ , s ₂ , s ₃

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 π

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 _{2h}	1E	1C ₂ (z)	1C ₂ (x)	1C ₂ (y)	1i	1σ _{xy} = σ _z	1σ _{yz} = σ _x	1σ _{xz} = σ _y
$\hat{R}p_1$	p ₁	p ₂	-p ₁	-p ₂	-p ₂	-p ₁	p ₂	p ₁
$\hat{R}p_3$	p ₃	p ₇	-p ₁₀	-p ₆	-p ₇	-p ₃	p ₆	p ₁₀

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

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

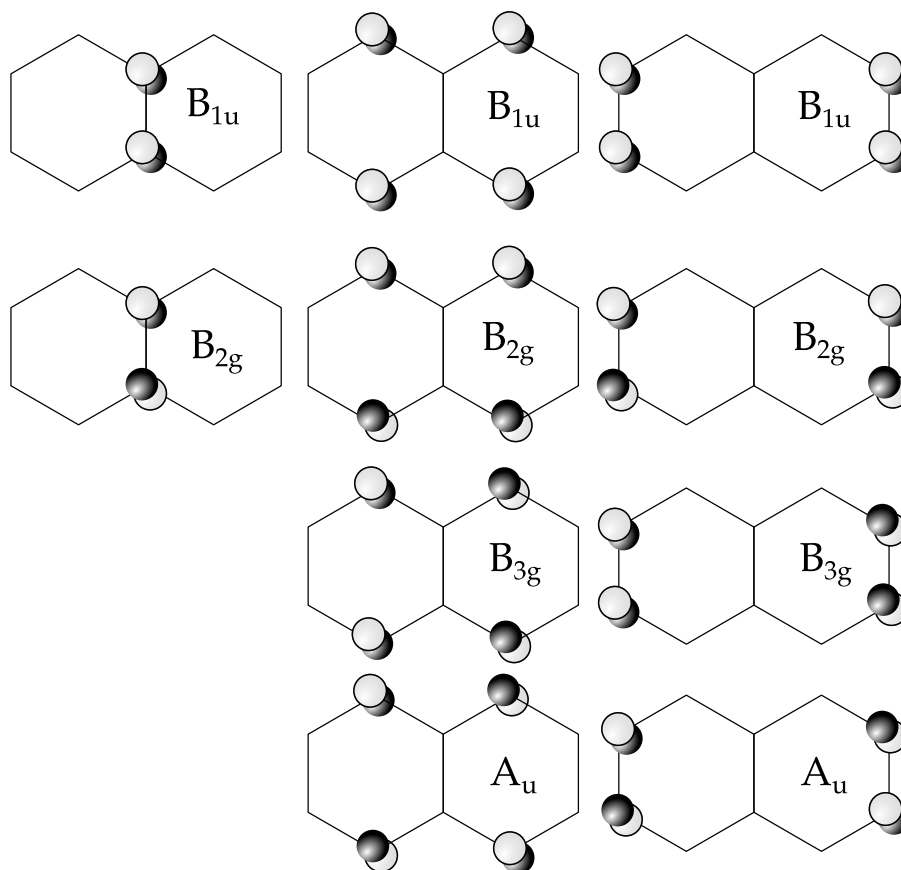
$$\hat{p}_{B_{1u}, p_3} = p_3 + p_6 + p_7 + p_{10} \quad (37)$$

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

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

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

$$(41)$$

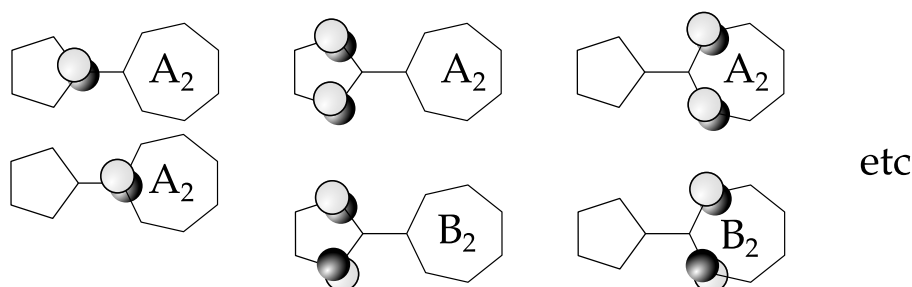


2. **Sesquifulvalène** : La molécule appartient au groupe C_{2v} . Les bases $p_1, p_8, \{p_9, p_{12}\}, \{p_{10}, p_{11}\}, \{p_2, p_7\}, \{p_3, p_6\}, \{p_4, p_5\}$ sont toutes stables, il va donc être possible de travailler sur chacun de ces sous-espaces indépendants.

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

C_{2v}	E	C_2	σ_x	σ_y
p_y, B_2	1	-1	1	-1
Γ_{atomes}	2	0	0	2
Γ_{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

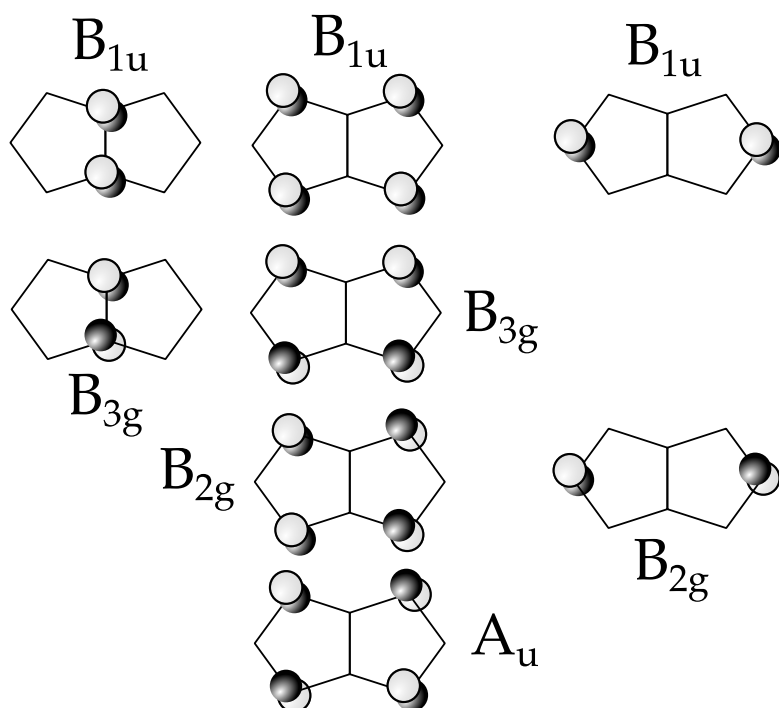
$$\Gamma_{\{p_7, p_8\}} = B_{1u} \oplus B_{3g} \quad (43)$$

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

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

$$(46)$$

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.

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

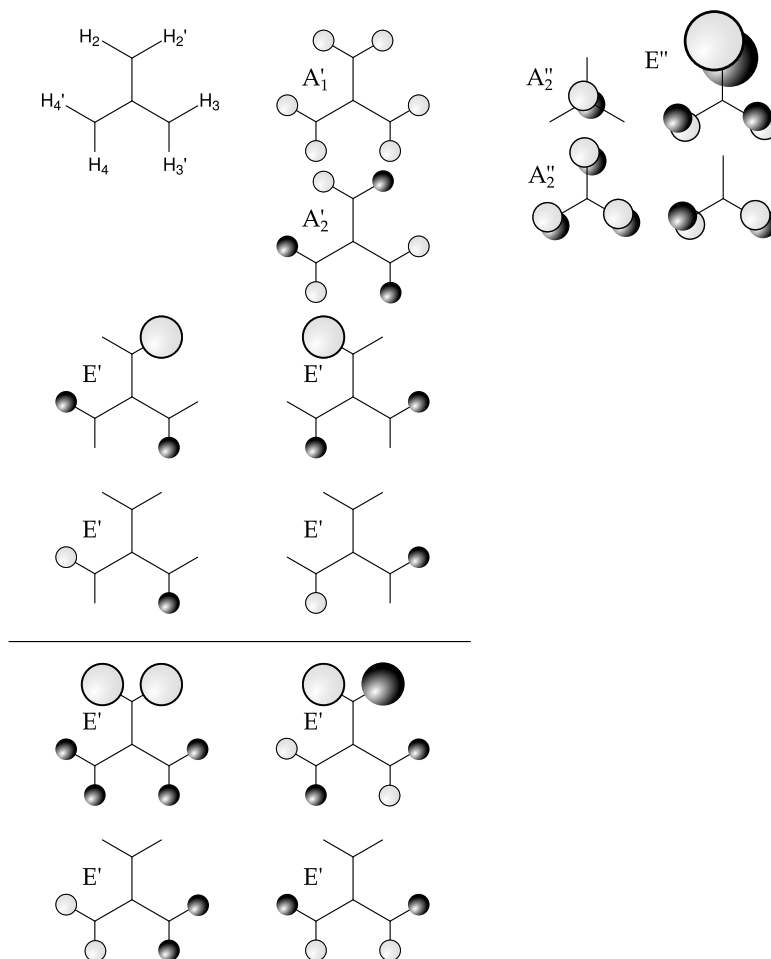
$$\Gamma_{p_z, 2, 3, 4} = A''_2 \oplus E'' \quad (48)$$

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

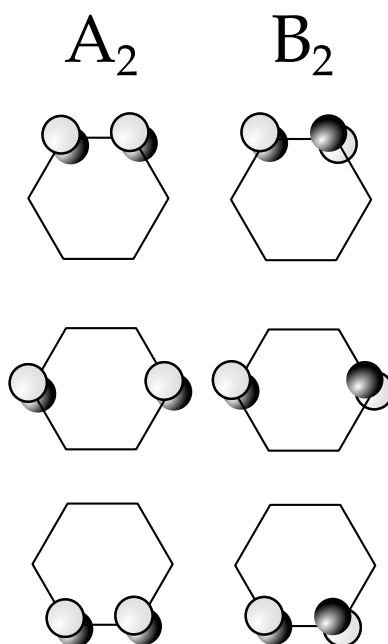
Pour les orbitales du système π , la méthode n° 2 marche bien. Pour les orbitales s, l'orbitale toute symétrique est facile à intuiter, par contre, pour les 5 autres orbitales, la méthode n° 1 est à priori la meilleure option.

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 π 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 $\{a_{2u}, e_{1g}, e_{2u}, b_{2g}\}$:

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

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

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

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

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

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

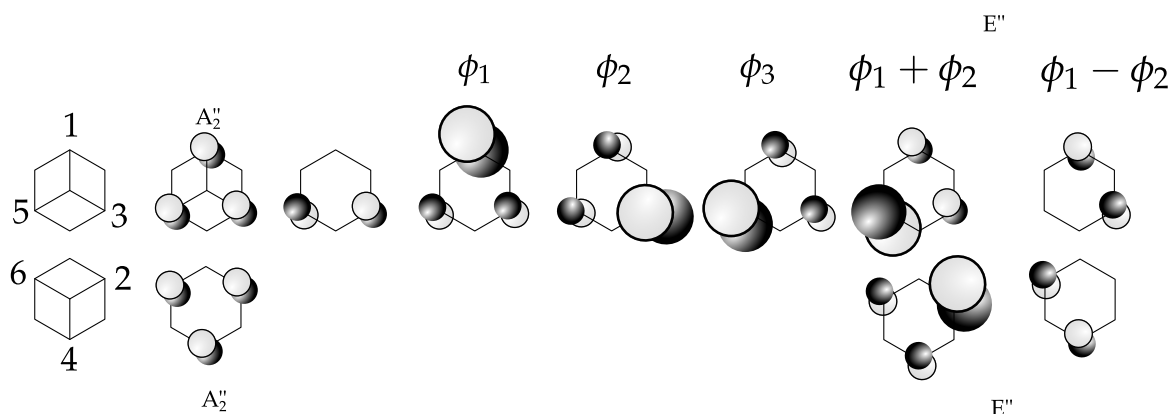
On en déduit que dans la base $\{a_{2u}, e_{1g}, e_{2u}, b_{2g}\}$, \hat{H} a la forme :

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

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

4 Une autre étude du système π 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 $\langle \phi_1 + \phi_2 | \phi_1 - \phi_2 \rangle$:

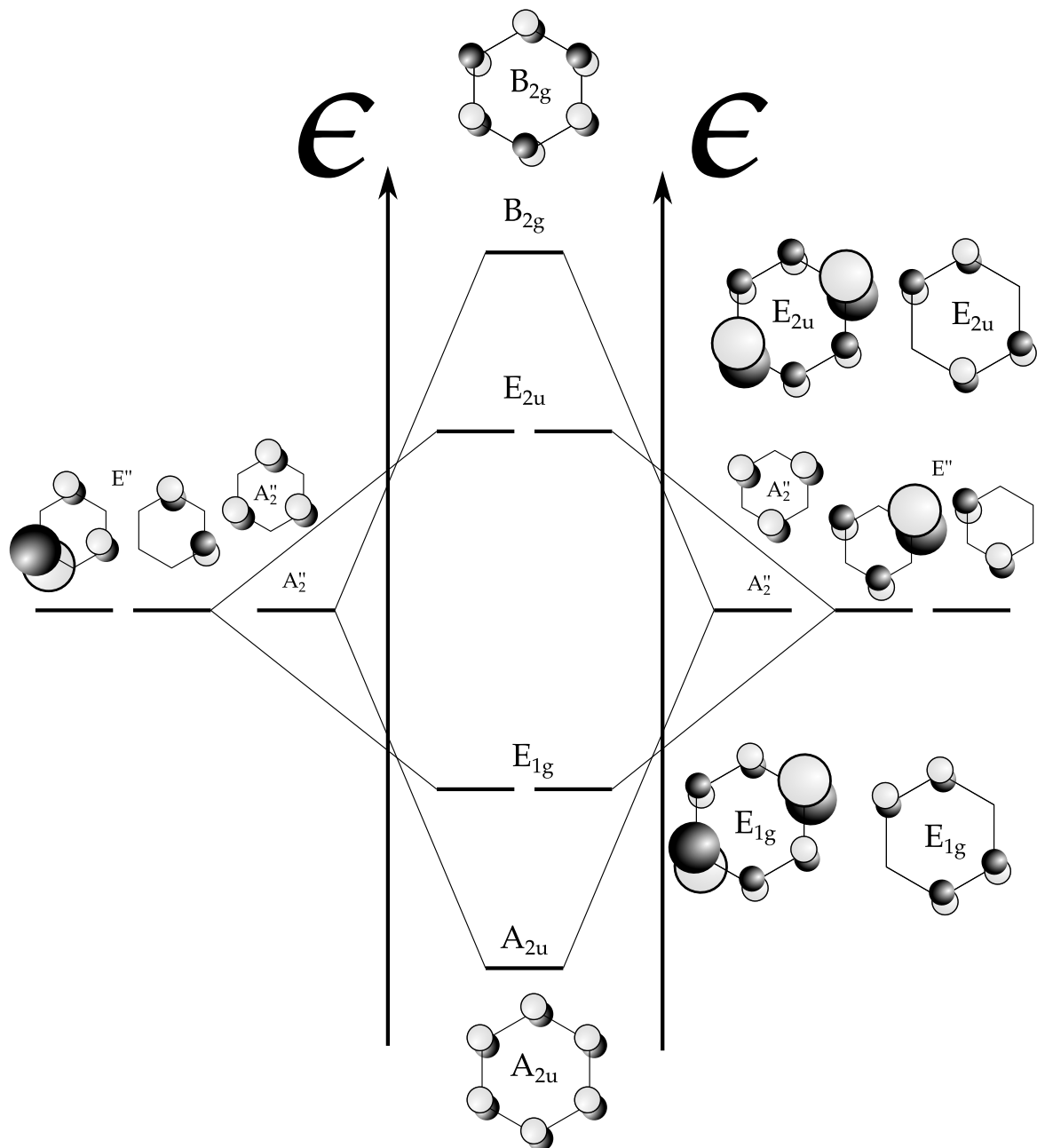
$$\langle \phi_1 + \phi_2 | \phi_1 - \phi_2 \rangle = \underbrace{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle - \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle}_{=0} + \underbrace{\langle \phi_2 | \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle}_{=0} \quad (57)$$

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.

Remarque : Il faut noter que l'orbitale la plus liante n'est pas A_{1g} . C'est souvent le cas pour des orbitales s, mais n'a pas lieu d'être si on regarde d'autres orbitales (p, d, f).



Retour sur le TD

Comme on l'a vu, les bases trouvées pour les différentes RI ne diagonalisent pas forcément l'hamiltonien, mais c'est une combinaison linéaire de ces vecteurs de base qui le fait.

Si on écrit le déterminant de Hückel pour le sequifulvalène dans la base $\{p_1, \dots, p_{12}\}$:

$$H_{p_{z,i}} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha & \beta & 0 & 0 & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

L'hamiltonien n'est pas diagonal. Il est maintenant possible de le ré-écrire dans la base des orbitales adaptées de symétrie normalisées (le facteur $\sqrt{2}$ est omis) :

$$\underbrace{p_1, p_8, p_2 + p_7, p_3 + p_6, p_4 + p_5, p_9 + p_{12}, p_{10} + p_{11}}_{A_2}, \underbrace{p_2 - p_7, p_3 - p_6, p_4 - p_5, p_9 - p_{12}, p_{10} - p_{11}}_{B_2}$$

La matrice de passage est la suivante :

$$P = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (58)$$

L'hamiltonien exprimé dans la nouvelle base a la forme suivante :

$$H'_{A_2, B_2} = P^{-1} H_{p_{z,i}} P = \left(\begin{array}{cccccc|ccccc} \alpha & \beta & \sqrt{2}\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha + \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\beta & 0 & 0 & 0 & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha + \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \beta \end{array} \right) \quad (59)$$

On peut voir qu'exprimer l'hamiltonien dans les bases adaptées de symétrie permet de diagonaliser *par bloc* pour chacune des représentations irréductibles, mais que l'hamiltonien n'est pas forcément totalement diagonal. Il reste encore à diagonaliser chacun des blocs associé à une RI pour avoir les vecteurs propres de l'hamiltonien. Cependant, il y a eu un gain énorme car au lieu de diagonaliser une matrice 12×12, on a maintenant à diagonaliser une matrice 7×7 et une matrice 5×5.

On peut diagonaliser l'hamiltonien dans cette nouvelle base (figure 1), cela permet de bien voir que *les vecteurs propres de l'hamiltonien sont des combinaisons linéaires d'orbitales adaptées de symétrie*. Et surtout que les orbitales adaptées de symétrie ne sont pas forcément directement des vecteurs propres de l'hamiltonien (c'est le cas uniquement s'il la décomposition sur la RI donne comme valeur 1).

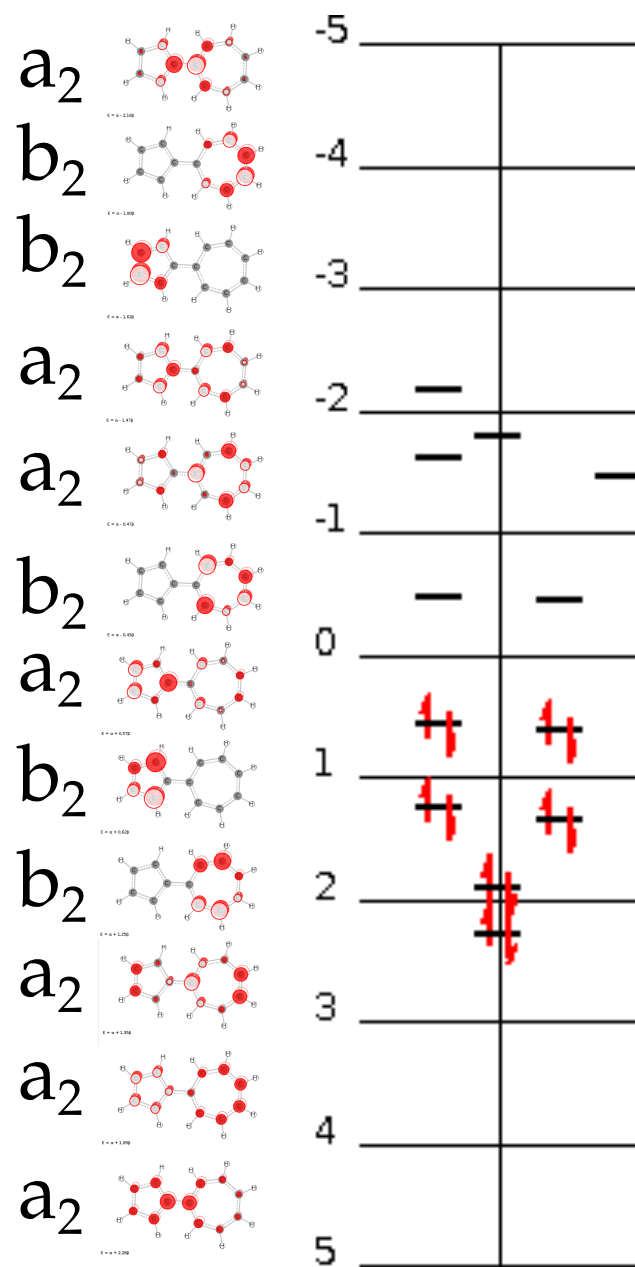


Figure 1 – Vecteurs propres de l’hamiltonien où on peut remarque que chaque vecteur propre est une combinaison linéaire des bases adaptées de symétrie.