



## Symétries et matériaux

Didier Bégué, M. Rérat

Institut IPREM

Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour  
l'Environnement et les Matériaux

UMR CNRS 5254

**Julia Sabalot, Jacky Cresson**

Institut IPRA

Laboratoire de Mathématiques Appliquées, UMR CNRS 5142

I – Rappels de l'utilisation de la symétrie en chimie

II – Résolution de l'équation de Schrödinger – Méthode de Hückel

III – Orbitales moléculaires hélicoïdales

IV – Existe-t-il un lien entre ces OM hélicoïdales et les propriétés physico-chimiques des molécules ? (M. Rérat)

I – Rappels de l'utilisation de la symétrie en chimie

II – Résolution de l'équation de Schrödinger – Méthode de Hückel

III – Orbitales moléculaires hélicoïdales

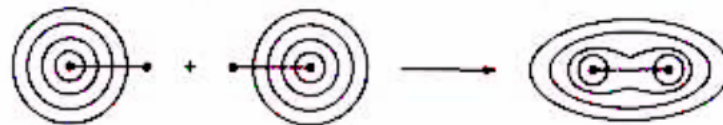
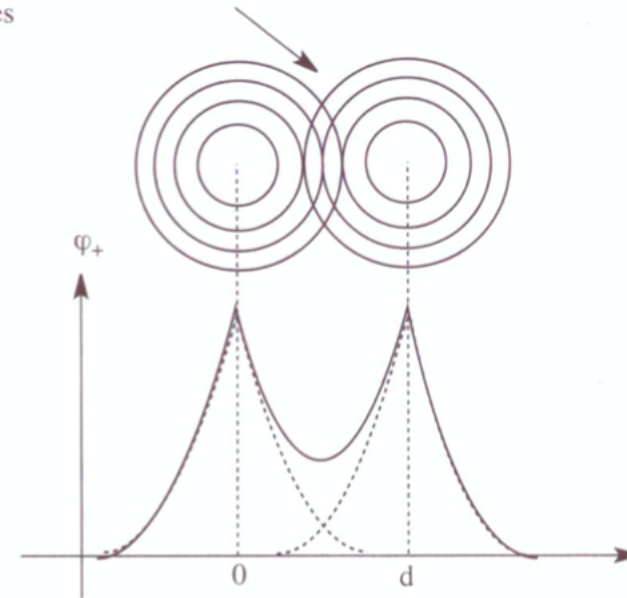
IV – Existe-t-il un lien entre ces OM hélicoïdales et les propriétés physico-chimiques des molécules ? (M. Rérat)

# Interaction de 2 OA identiques

Cas des OA de type s : forme de l'OM symétrique

- OM symétrique :
  - ↪ entre les 2 noyaux, les **amplitudes** des 2 OA **s'ajoutent**, les 2 OA **se recouvrent favorablement** (**interférences constructives**)
  - ↪ la densité électronique est assez importante entre les 2 noyaux

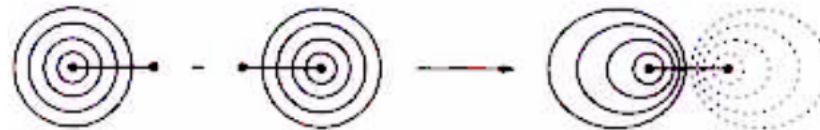
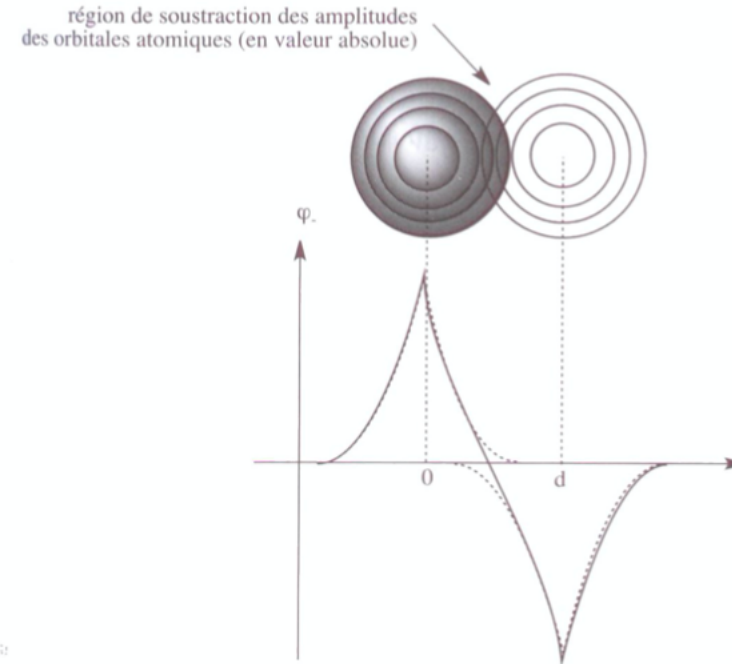
région d'addition des amplitudes des orbitales atomiques



# Interaction de 2 OA identiques

Cas des OA de type s : forme de l'OM antisymétrique

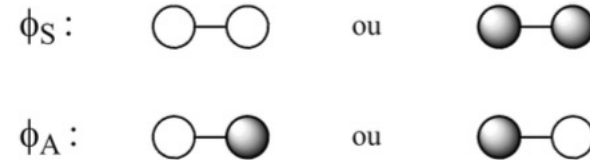
- OM antisymétrique :
  - ↪ entre les 2 noyaux, **les amplitudes** des 2 OA **se soustraient**, les 2 OA **se recouvrent défavorablement (interférences destructives)**
  - ↪ la densité électronique entre les 2 noyaux est très faible, voire **nulle** au milieu (**surface nodale, le plan de symétrie  $\sigma$** )



# Interaction de 2 OA identiques

## Nature liante / antiliante des OM

- Convention de représentation :

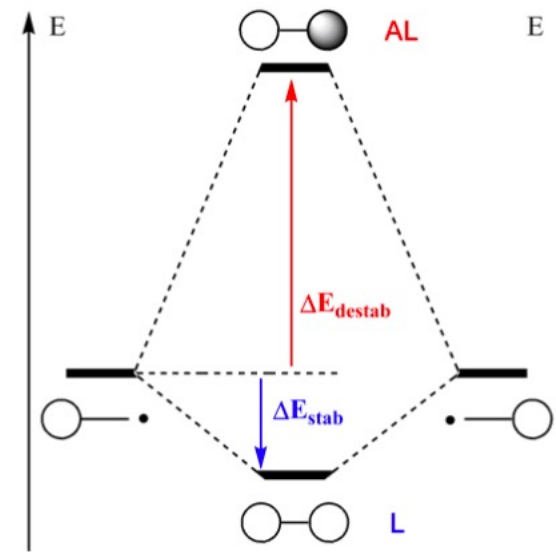


- Pour  $\Psi_S$ , la probabilité de trouver des e- entre les 2 noyaux est grande  
↪ cela oblige les 2 noyaux à se rapprocher  
↪  $\Psi_S$  est **liante**
- Inversement, pour  $\Psi_A$ , la probabilité de trouver des e- entre les 2 noyaux est faible, voire nulle  
↪  $\Psi_A$  est **anti-liante**
- Le caractère liant (ou anti-liant) est directement relié au **recouvrement  $S$**  entre les OA :  
↪  $S > 0 \Leftrightarrow$  interférences **constructives**, OM **liante**  
↪  $S < 0 \Leftrightarrow$  interférences **destructives**, OM **anti-liante**

# Interaction de 2 OA identiques

Énergie des OM, diagramme d'interaction

- Les 2 OA initiales sont à la même E
- L'interaction entre les OA conduit à des OM d'E  $\neq$ 
  - ↪ l'OM **liante (L)** : forte probabilité de trouver l'e- entre les 2 noyaux  $\Rightarrow$  **stabilisation en énergie**  $\Delta E_{stab}$
  - ↪ l'OM **anti-liante (AL)** : faible probabilité de trouver l'e- entre les 2 noyaux  $\Rightarrow$  **déstabilisation en énergie**  $\Delta E_{destab}$
- On peut montrer que  $|\Delta E_{stab}| < |\Delta E_{destab}|$  (toujours vrai !)

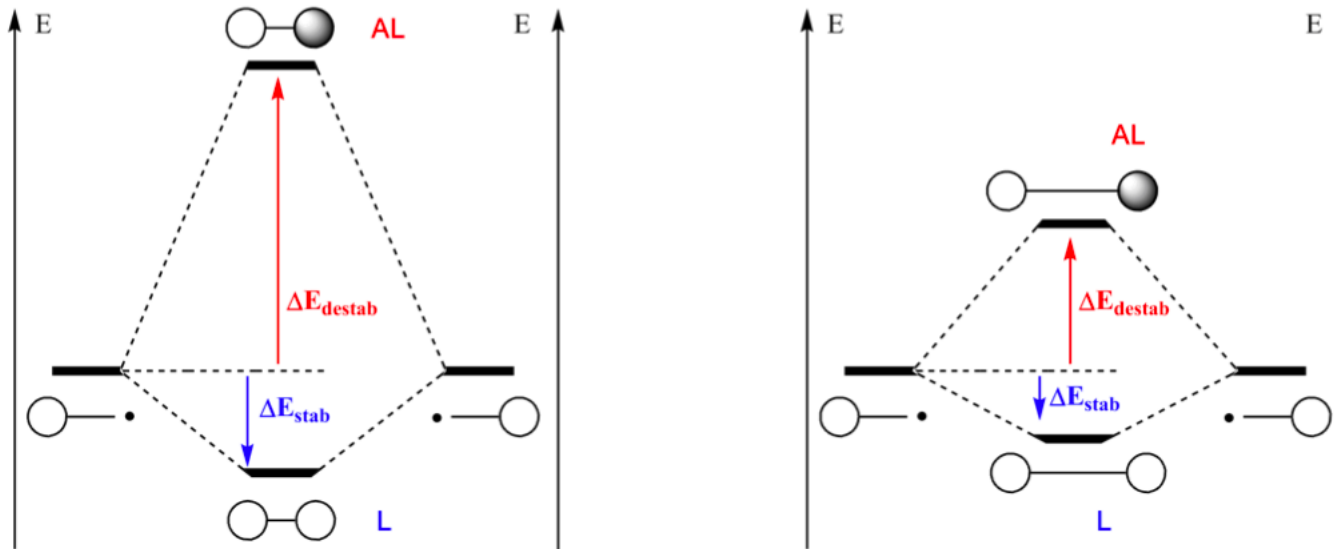


Théorie LCAO  $\Psi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k$

# Interaction de 2 OA identiques

## Énergie des OM, diagramme d'interaction

- On peut aussi montrer que plus le recouvrement est fort, plus l'interaction (constructive ou destructive) entre les OA est efficace, plus l'énergie de stabilisation (et de déstabilisation) est grande :

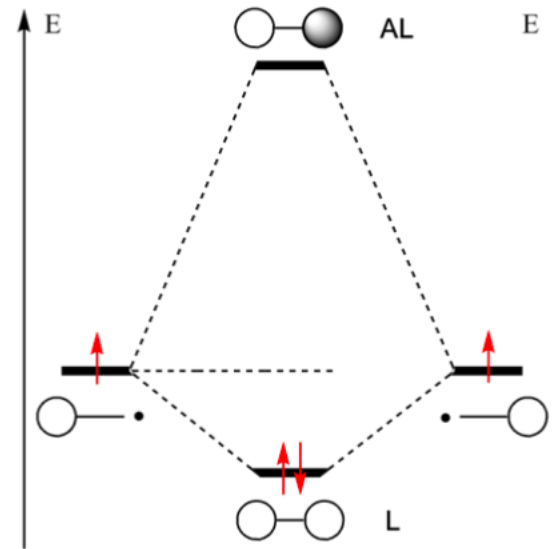




# Remplissage des OM, aspects énergétiques

## Interaction à 2 électrons

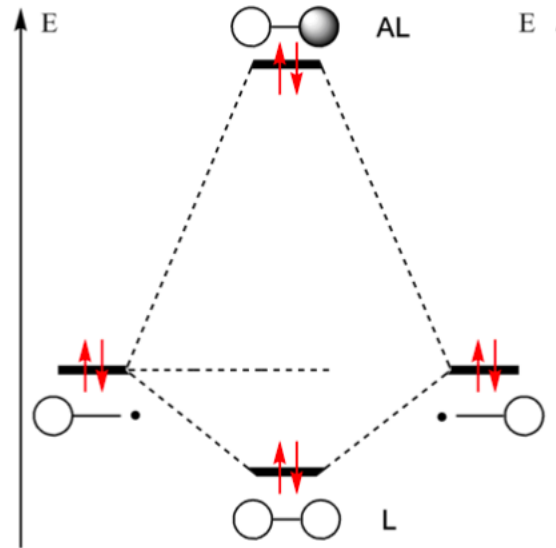
- Cas de  $H_2$  : 2 e- à placer
- Les 2 e- sont stabilisés de  $\Delta E_{stab}$   
↪ **une interaction à 2 e- est favorable !**  
↪ la molécule  $H_2$  existe !



# Remplissage des OM, aspects énergétiques

## Interaction à 4 électrons

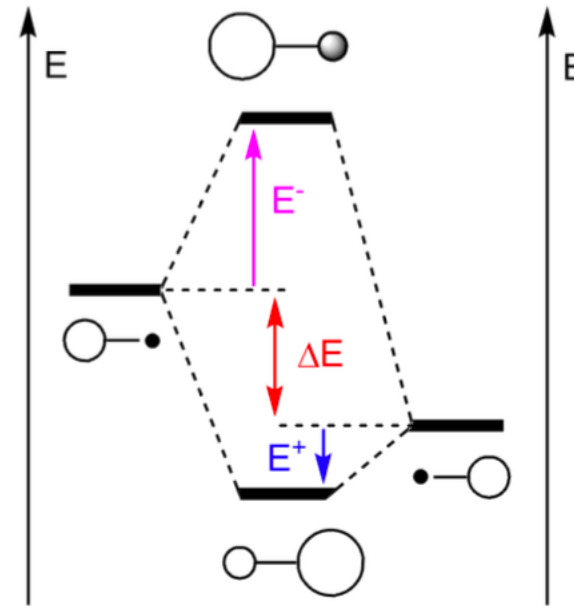
- La molécule  $He_2$  peut-elle être stable ?  
↪ 4 e<sup>-</sup> à placer
- 2 e<sup>-</sup> sont stabilisés de  $\Delta E_{stab}$
- 2 e<sup>-</sup> sont déstabilisés de  $\Delta E_{destab}$
- or  $|\Delta E_{stab}| < |\Delta E_{destab}|$   
↪ **une interaction à 4 e<sup>-</sup> est défavorable !**
- $He_2$  est moins stable que 2 atomes  $He$  isolés  
↪ la molécule  $He_2$  n'existe pas !



# Interaction de 2 OA différentes

## Cas de 2 OA s

- Considérons par exemple la molécule  $HHe^+$ , base d'OA :  $\{1s_H, 1s_{He}\}$ ,  
( $E_{1s}(H) = -13,6\text{eV}$ ,  $E_{1s}(He) = -24,6\text{eV}$ )
- Les 2 OA ne sont pas identiques, l'interaction entre ces 2 OA n'est pas symétrique
- L'OM liante est majoritairement développée sur l'OA la plus basse en énergie ( $1s_{He}$ )
- L'OM anti-liante est majoritairement développée sur l'OA la plus haute en énergie ( $1s_H$ )
- On a toujours  $|E^-| > |E^+|$
- Plus  $\Delta E$  est grand, moins il y a d'interaction entre les 2 OA ( $E^\pm \propto \frac{S^2}{\Delta E}$ )  
↪ en pratique, si  $\Delta E > 15\text{eV}$ , l'interaction entre 2 OA est négligeable



# Interaction de 2 OA différentes

## Recouvrement et symétrie

- Molécule  $H - F$   
 $\rightsquigarrow$  base d'OA :  $\{1s(H), 2s(F), 2p_x(F), 2p_y(F), 2p_z(F)\}$   
 $\rightsquigarrow$  on a donc 5 OA  $\Leftrightarrow$  5 OM ;

- Considérons 2 plans de symétrie de la molécule :  $\sigma_{xz}$  et  $\sigma_{yz}$

- Tableau de symétrie des OA :

OA	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$1s_H$	S	S
$2s_F$	S	S
$2p_x$	S	A
$2p_y$	A	S
$2p_z$	S	S

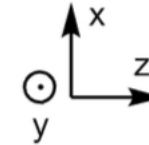
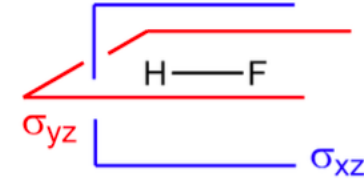


- Les OA sont réparties dans 3 groupes de symétrie différents :

- Groupe (S, S) :  $1s_H, 2s_F, 2p_z$

- Groupe (S, A) :  $2p_x$

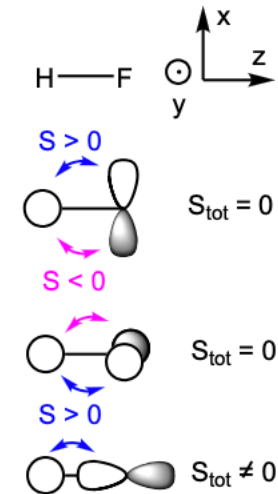
- Groupe (A, S) :  $2p_y$



# Interaction de 2 OA différentes

## Recouvrement et symétrie

- L'OA  $1s_H$  peut se recouvrir avec l'OA  $2s_F$ , mais :
- Parmi les OA  $2p$  du fluor, seule la  $2p_z$  a la même symétrie que l'OA  $1s$  de l'hydrogène
- Seule l'OA  $2p_z$  a un recouvrement non nul avec l'OA  $1s$  du fluor



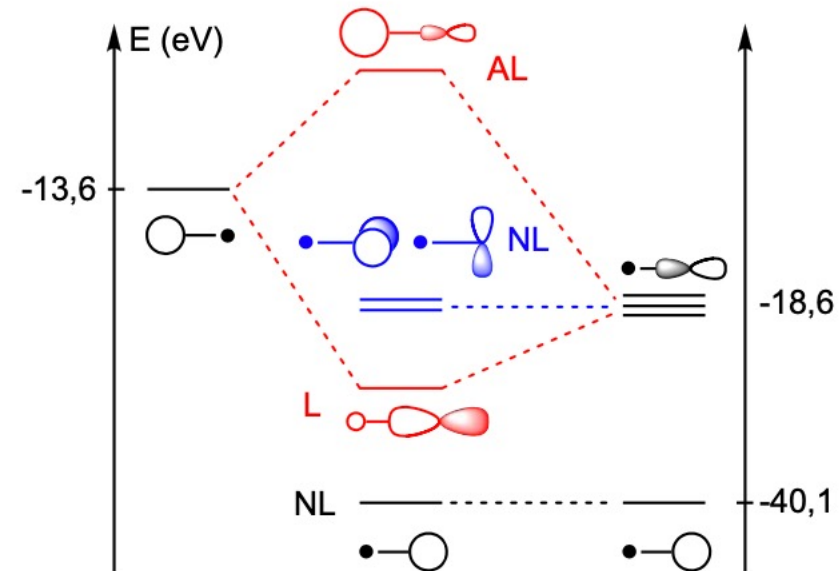
### Utilisation de la symétrie

Seules les OA ayant la même symétrie peuvent interagir entre-elles !  
Le recouvrement entre OA de symétries différentes est forcément nul.

# Diagramme d'OM de $H - F$

Exemple de liaison ionique. . .

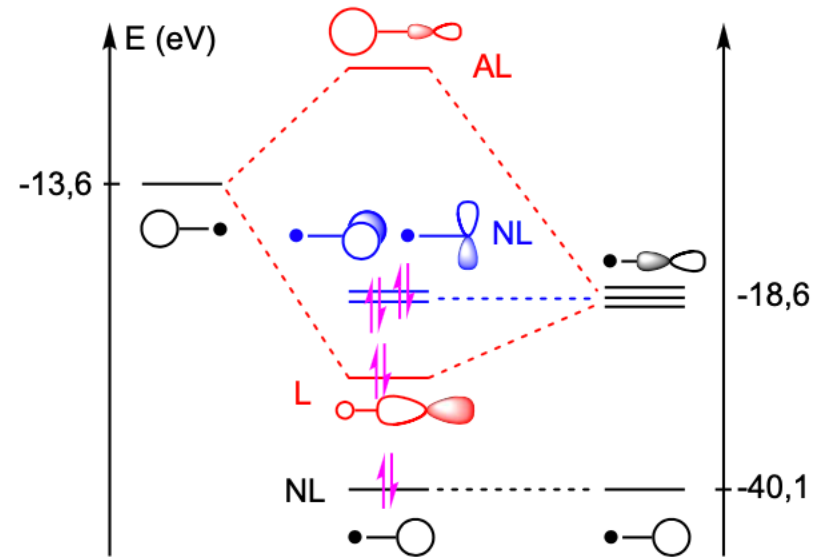
- Construisons le diagramme d'OM de  $H - F$
- $\Delta E(1s_H - 2s_F) > 15\text{eV}$   
~> l'OA  $2s_F$  reste inchangée  
⇒ OM non-liante
- les OA  $2p_x$  et  $2p_y$  ne sont pas de la même symétrie que  $1s_H$   
~> elles restent inchangées  
⇒ OM non-liantes
- les OA  $1s_H$  et  $2p_z$  ont la même symétrie et sont relativement proches en énergie  
~> 1 OM liante et une OM antiliante



# Diagramme d'OM de $H - F$

Exemple de liaison ionique...

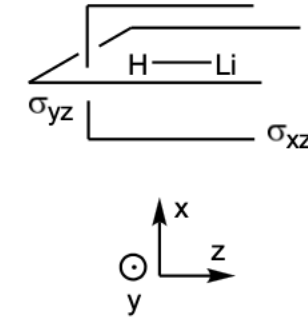
- Remplissons les OM avec les  $8 e^-$  :
- On retrouve 3 OM non liantes occupées ; ces OM sont développées sur F  
⇒ 3 doublets non-liants portés par F dans la structure de Lewis
- Une OM liante entre H et F est occupée, elle est majoritairement développée sur F  
⇒ cette OM traduit le caractère ionique de la liaison (cf. différence d'électronégativité)



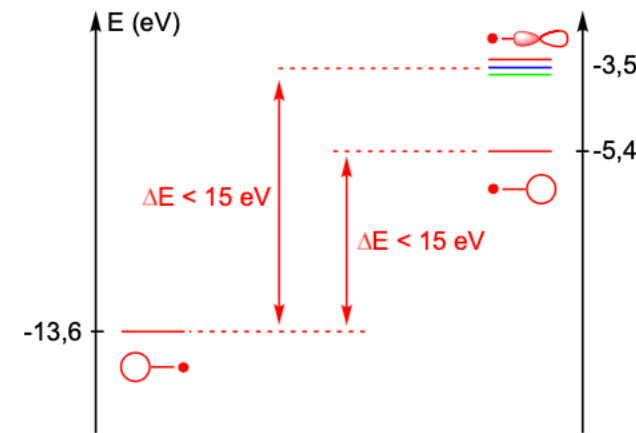
# Règles d'interaction de 3 orbitales

## Position du problème

- Molécule  $H - Li$  (hydrure de lithium)
  - ↪ base d'OA :  $\{1s(H), 2s(Li), 2p_x(Li), 2p_y(Li), 2p_z(Li)\}$
  - ↪ on a donc 5 OA  $\Leftrightarrow$  5 OM
- Comme pour HF, on utilise les 2 plans de symétrie  $\sigma_{xz}$  et  $\sigma_{yz}$



	OA	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
	$1s_H$	S	S
	$2s_{Li}$	S	S
	$2p_x$	S	A
	$2p_y$	A	S
	$2p_z$	S	S



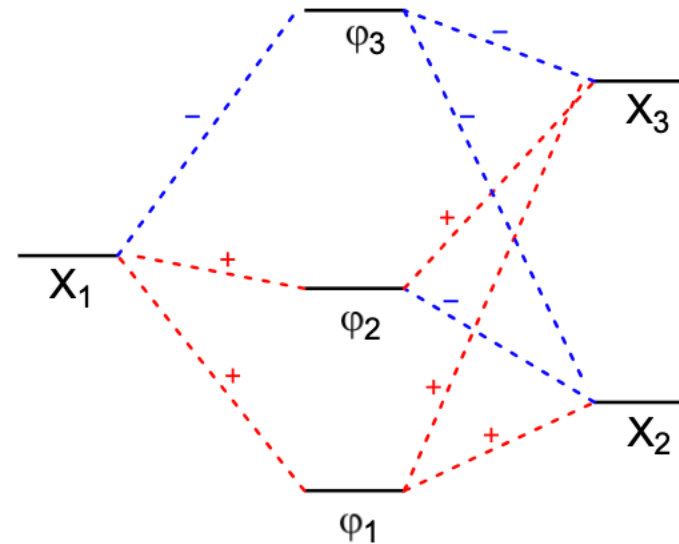
- Il faut donc considérer l'interaction entre les 3 orbitales  $1s_H, 2s_{Li}, 2p_z \dots$



# Règles d'interaction de 3 orbitales

## Règles pour la construction des OM

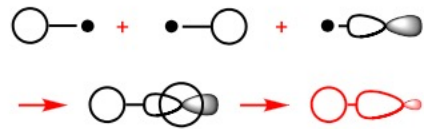
- L'interaction entre 3 orbitales  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$  conduit à 3 OM  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$
- Dans l'OM la plus basse  $\varphi_1$ , les interactions entre  $\chi_1$  et  $\chi_2$  et entre  $\chi_1$  et  $\chi_3$  sont **liantes (+)**  
L'énergie de  $\varphi_1$  est plus basse que celle de la plus basse des orbitales de départ
- Dans l'OM la plus haute  $\varphi_3$ , les interactions entre  $\chi_1$  et  $\chi_2$  et entre  $\chi_1$  et  $\chi_3$  sont **anti-liantes (-)**  
L'énergie de  $\varphi_3$  est supérieure à celle de l'orbitale de départ la plus haute
- Dans l'OM d'énergie intermédiaire, il y a une interaction **liante** entre  $\chi_1$  et  $\chi_3$  et une **antiliante** entre  $\chi_1$  et  $\chi_2$



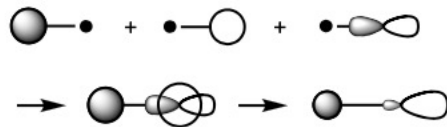
# Règles d'interaction de 3 orbitales

## Application à la molécule d'hydrure de lithium

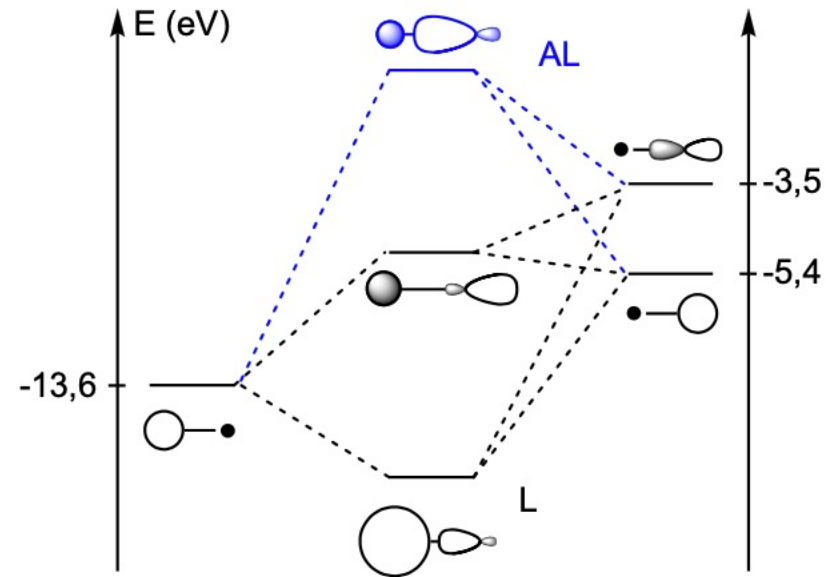
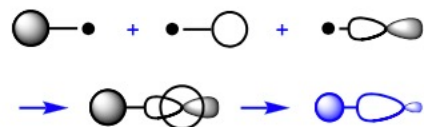
- Interaction  $1s_H + 2s_{Li} + 2p_z$  :



- Interaction  $1s_H - 2s_{Li} + 2p_z$  :



- Interaction  $1s_H - 2s_{Li} - 2p_z$  :

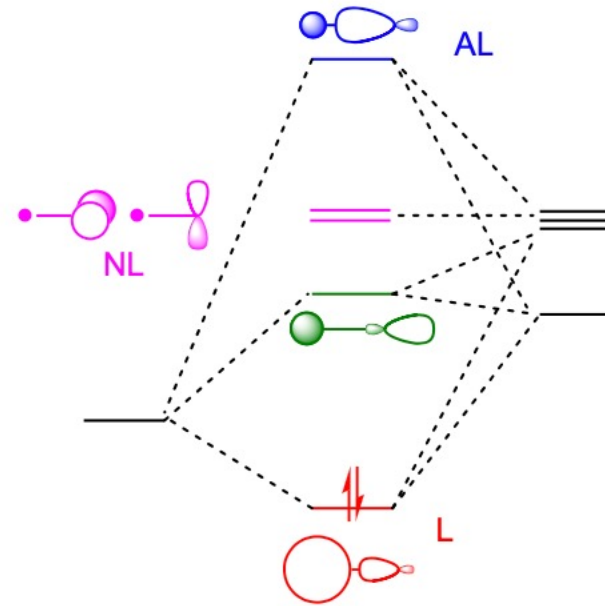


# Règles d'interaction de 3 orbitales

## Diagramme d'interaction global de $H - Li$

- Diagramme d'interaction global : au diagramme précédent il faut rajouter les 2 OA non liantes  $2p_x$  et  $2p_y$  du Li
- Structure électronique de  $H - Li$  : il faut placer  $2 e^-$  dans l'OM la plus basse en énergie
- Cette OM occupée est liante entre  $H$  et  $Li$ , la correspondance avec la structure de Lewis  $H - Li$  est immédiate
- La polarité de la liaison découle de la forme de l'OM occupée : elle est principalement développée sur l'OA  $1s_H$ , ce qui entraîne la polarisation de la molécule dans le sens  ${}^{-\delta}H - Li^{+\delta}$
- Cette description est en accord avec celle déduite des échelles d'électronégativité ( $H$  plus électronégatif que  $Li$ )

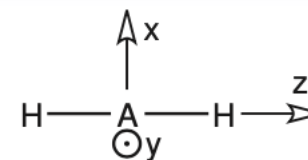
↪ la liaison est partiellement ionique



# Molécules $AH_2$ linéaires

## Choix des fragments

- La molécule possède plusieurs éléments de symétrie :  $\sigma_{xz}$ ,  $\sigma_{yz}$ ,  $\sigma_{xy}$ ,  $i$



- Est-il nécessaire de tous les considérer ? Non, ici on peut se limiter aux 3 plans (car  $i = \sigma_{xz} \circ \sigma_{yz} \circ \sigma_{xy}$ ), l'inversion n'apporterait pas plus d'information que l'on ait déjà avec les 3 plans
- **Les deux fragments doivent posséder les mêmes propriétés de symétrie** (notamment le plan  $\sigma_{xy}$ ), on les choisit donc selon :




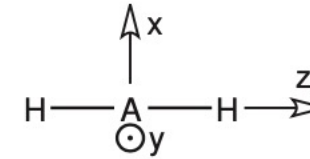
- Le fragment 1 apporte 4 OA :  $\{s, p_x, p_y, p_z\}$
- Le fragment 2 apporte 2 OA :  $\{\sigma_{H_2}, \sigma_{H_2}^*\}$
- On aura donc 6 OM en tout
- Quelles orbitales interagissent entre-elles entre les 2 fragments ?  
↪ uniquement les orbitales de même symétrie...

# Molécules $AH_2$ linéaires

## Propriétés de symétrie des orbitales de fragment

- Table de propriétés de symétrie par rapport à  $\sigma_{xz}$ ,  $\sigma_{yz}$ ,  $\sigma_{xy}$  :

Orb.	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{xy}$
 $2s$	S	S	S
 $2p_x$	S	A	S
 $2p_y$	A	S	S
 $2p_z$	S	S	A
 $\sigma_{H_2}$	S	S	S
 $\sigma_{H_2}^*$	S	S	A

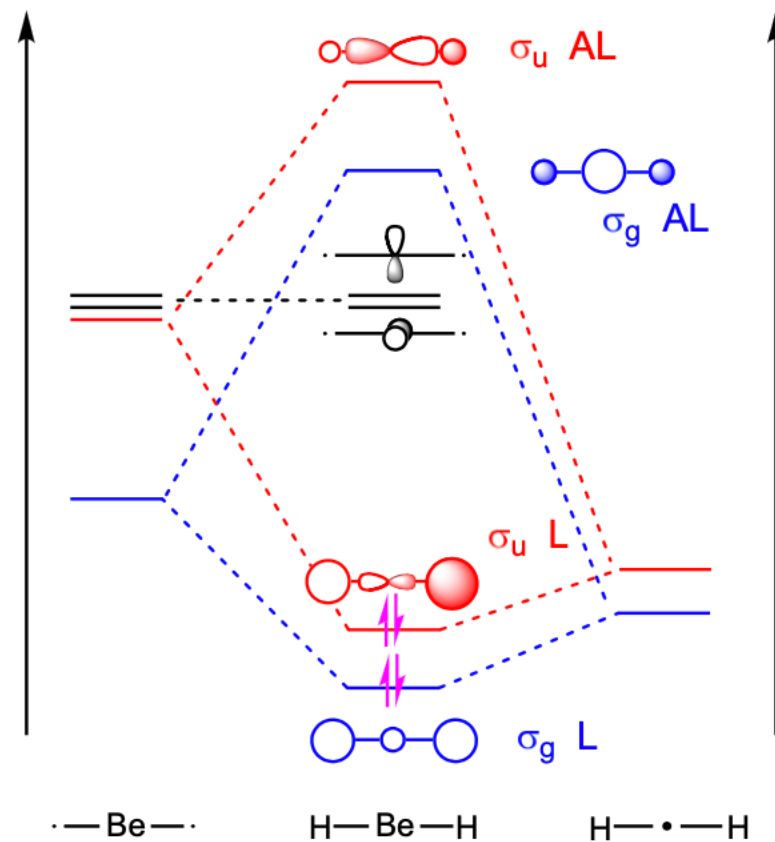


- On trouve 4 sous-groupes de symétrie :
- groupe  $(S, S, S)$  : 2 orbitales
- groupe  $(S, A, S)$  : 1 orbitale
- groupe  $(A, S, S)$  : 1 orbitale
- groupe  $(S, S, A)$  : 2 orbitales

# Molécules $AH_2$ linéaires

## Diagramme d'OM de $BeH_2$

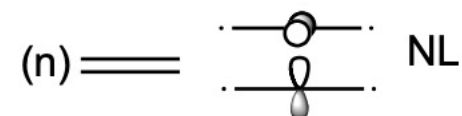
- Groupe (S, A, S) : 1 OM NL
- Groupe (A, S, S) : 1 OM NL
- Groupe (S, S, S) : 1 OM  $\sigma_g$  L et 1 OM  $\sigma_g$  AL
- Groupe (S, S, A) : 1 OM  $\sigma_u$  L et 1 OM  $\sigma_u$  AL
- Configuration électronique :  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$
- Indice de liaison :  $i_l = \frac{2 \times 2 - 0}{2} = 2$  liaisons ! en accord avec la structure de Lewis



# Molécules $AH_2$ linéaires

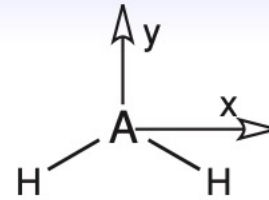
## Structure électronique de $BeH_2$

- Configuration électronique :  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$
- Indice de liaison :  $i_l = \frac{2 \times 2 - 0}{2} = 2$  liaisons ! en accord avec la structure de Lewis
- Ici les 2 OM occupées contribuent toutes les 2 aux 2 liaisons  $BeH$ , on dit que les OM sont **délocalisées**, c'est l'ensemble des 2 OM qui représente les 2 liaisons de la structure de Lewis
- À l'intérieur de chaque OM ( $1\sigma_g$ ) et ( $1\sigma_u$ ), le caractère liant  $H^{(1)} - Be$  et  $Be - H^{(2)}$  est le même, on peut donc conclure quant à l'équivalence des 2 liaisons, mais l'énergie des 2 OM occupées ( $1\sigma_g$ ) et ( $1\sigma_u$ ) n'est pas la même...
- Il faut bien distinguer 2 choses : les deux liaisons  $BeH$  sont équivalentes mais les deux OM qui les décrivent ne le sont pas, ni du point de vue de leur forme, ni du point de vue de leur énergie



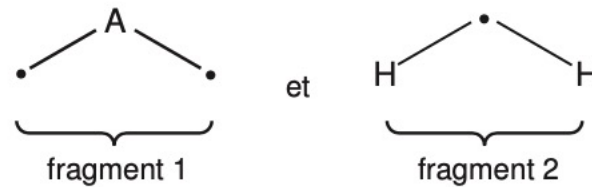
# Molécules $AH_2$ coudées

## Choix des fragments



- Considérons maintenant les molécules du type  $AH_2$  coudées ( $H_2O$  par exemple)

- La molécule possède 2 plans de symétrie :  $\sigma_{xy}$  et  $\sigma_{yz}$ , les fragments doivent posséder les mêmes propriétés de symétrie, on les choisit donc selon :

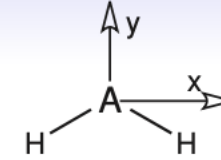


- Le fragment 1 apporte 4 OA :  $\{s, p_x, p_y, p_z\}$
- Le fragment 2 apporte 2 OA :  $\{\sigma_{H_2}, \sigma_{H_2}^*\}$
- On aura donc 6 OM en tout
- Quelles orbitales interagissent entre-elles entre les 2 fragments ?  
~> uniquement les orbitales de même symétrie...

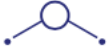
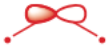






# Molécules $AH_2$ coudées

## Propriétés de symétrie des orbitales de fragment

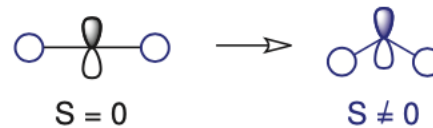


- Table de propriétés de symétrie par rapport à  $\sigma_{xy}$  et  $\sigma_{yz}$  :

Orb.	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{yz}$
 $2s$	S	S
 $2p_x$	S	A
 $2p_y$	S	S
 $2p_z$	A	S
 $\sigma_{H_2}$	S	S
 $\sigma_{H_2}^*$	S	A

- On trouve 4 sous-groupes de symétrie :
- groupe (S, S) : 3 orbitales ( $a_1$ )
- groupe (S, A) : 2 orbitales ( $b_2$ )
- groupe (A, S) : 1 orbitale ( $b_1$ )

- Le nom de la symétrie des orbitales ( $a_1, a_2, b_1, \dots$ ) vient de la théorie des groupes (cf. cours de L2)
- Le changement majeur par rapport aux molécules  $AH_2$  linéaires est que l'orbitale  $p_y$  possède à présent les mêmes propriétés de symétrie que les orbitales  $s$  et  $\sigma_{H_2}$  :

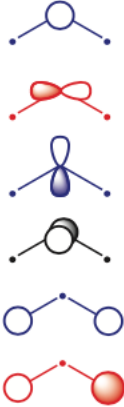
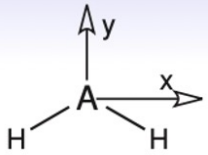


# Molécules $AH_2$ coudées

## Propriétés de symétrie des orbitales de fragment

Table de propriétés de symétrie par rapport à  $\sigma_{xy}$  et  $\sigma_{yz}$  :

Orb.	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{yz}$
$2s$	S	S
$2p_x$	S	A
$2p_y$	S	S
$2p_z$	A	S
$\sigma_{H_2}$	S	S
$\sigma_{H_2}^*$	S	A



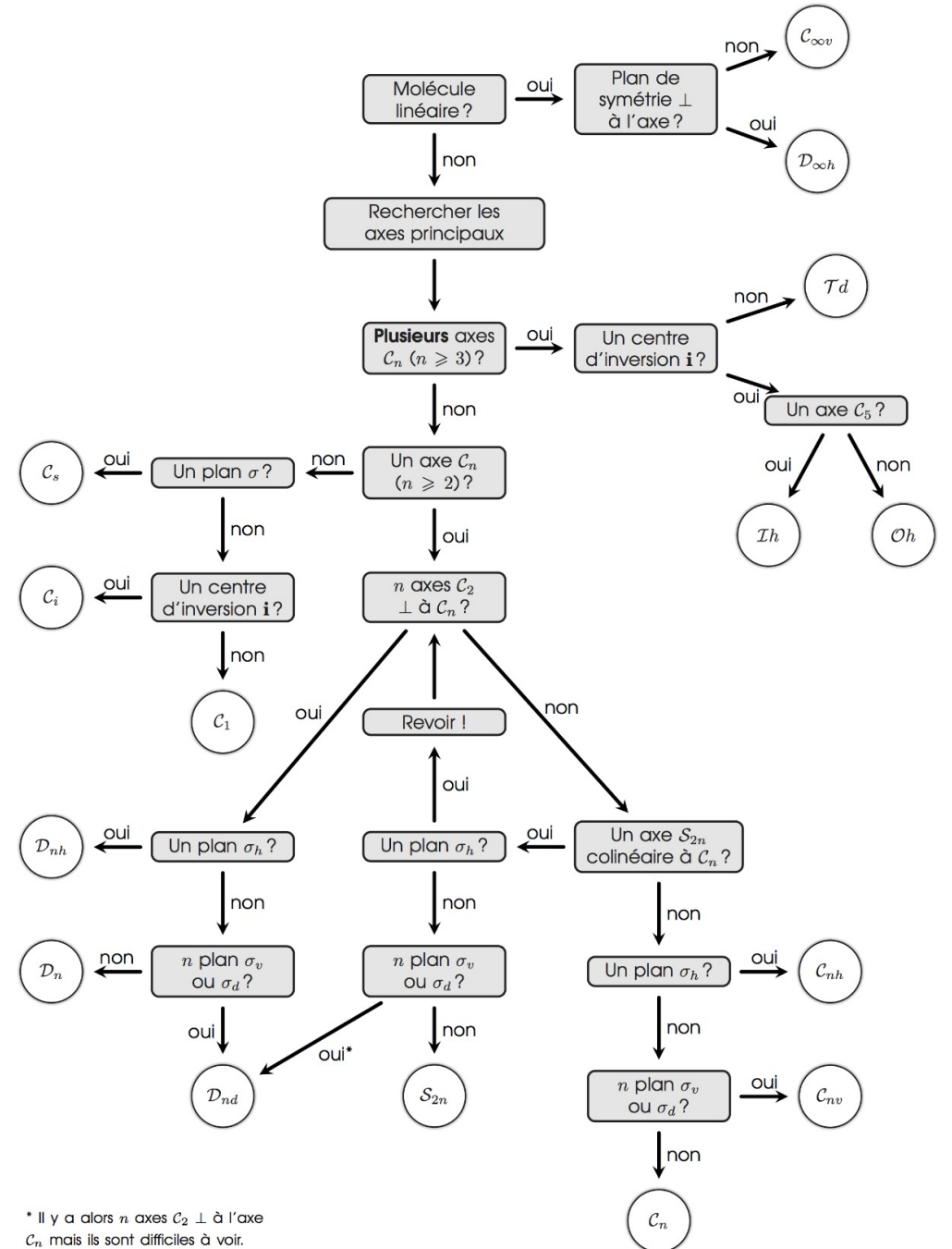
groupe (S, S) : 3 orbitales ( $a_1$ )

groupe (S, A) : 2 orbitales ( $b_2$ )

groupe (A, S) : 1 orbitale ( $b_1$ )

$C_{2v}$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

## Recherche du groupe ponctuel de symétrie d'un objet

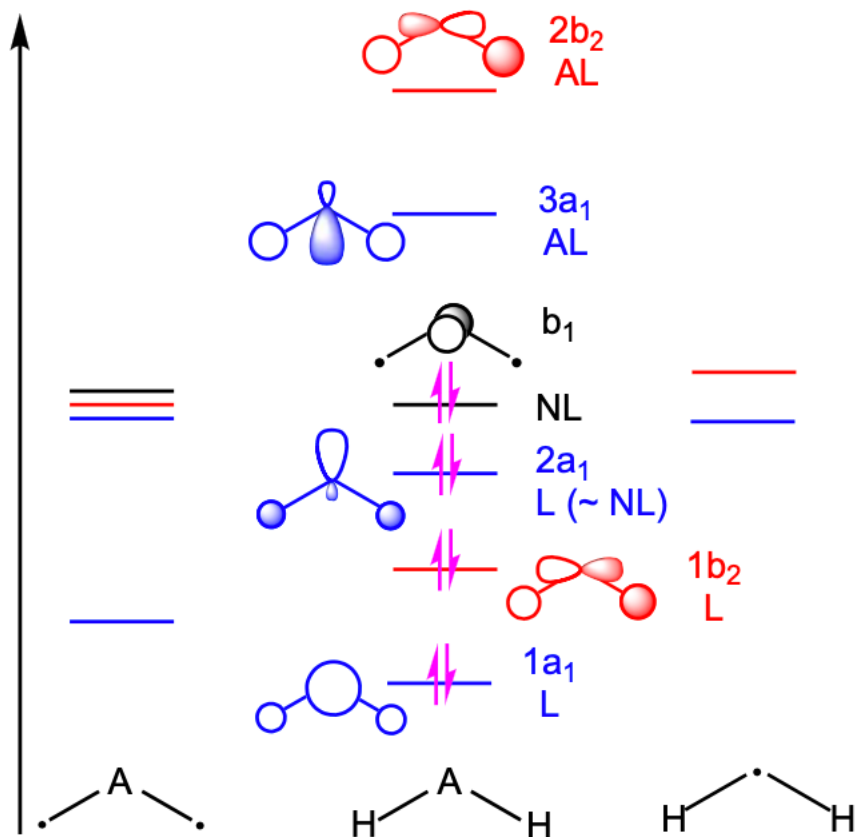


\* Il y a alors  $n$  axes  $C_2 \perp$  à l'axe  $C_n$  mais ils sont difficiles à voir.

# Molécules $AH_2$ coudées

Diagramme d'interaction et formes des OM, exemple de  $H_2O$

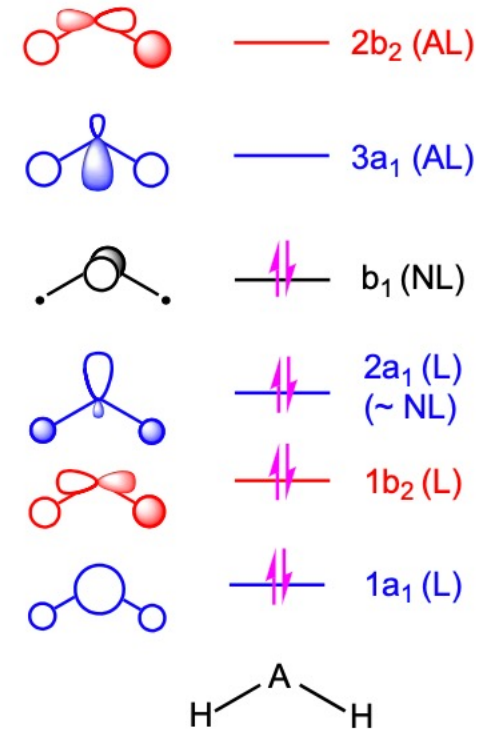
- Groupe (A, S) : 1 OM NL ( $b_1$ )
- Groupe (S, A) : 1 OM L et 1 OM AL ( $b_2$ )
- Groupe (A, S) : 1 OM L, 1 OM très peu L (quasi NL) et 1 OM AL ( $a_1$ )
- Configuration électronique :  $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2$
- Indice de liaison :  $i_l = \frac{2 \times 2 - 0}{2} = 2$  liaisons ! en accord avec la structure de Lewis



# Molécules $AH_2$ coudées

## Structure électronique de $H_2O$

- Configuration électronique :  $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2$
- Indice de liaison :  $i_l = \frac{2 \times 2 - 0}{2} = 2$  liaisons ! en accord avec la structure de Lewis
- Une OM occupée ( $b_1$ ) est NL, une autre occupée est quasi NL ( $2a_1$ ), ces 2 OM sont centrées sur l'oxygène, cela correspond aux 2 doublets NL de la structure de Lewis
- Ici les 2 OM occupées contribuent toutes les 2 aux 2 liaisons  $OH$ , on dit que les OM sont **délocalisées**, c'est l'ensemble des 2 OM qui représente les 2 liaisons de la structure de Lewis
- À l'intérieur de chaque OM ( $1a_1$ ) et ( $1b_2$ ), le caractère liant  $H^{(1)} - O$  et  $O - H^{(2)}$  est le même, on peut donc conclure quant à l'équivalence des 2 liaisons, mais l'énergie des 2 OM occupées ( $1a_1$ ) et ( $1b_2$ ) n'est pas la même...
- Comme pour  $BeH_2$  : ici **les deux liaisons  $OH$  sont équivalentes** **mais les deux OM qui les décrivent ne le sont pas**, ni du point de vue de leur forme, ni du point de vue de leur énergie



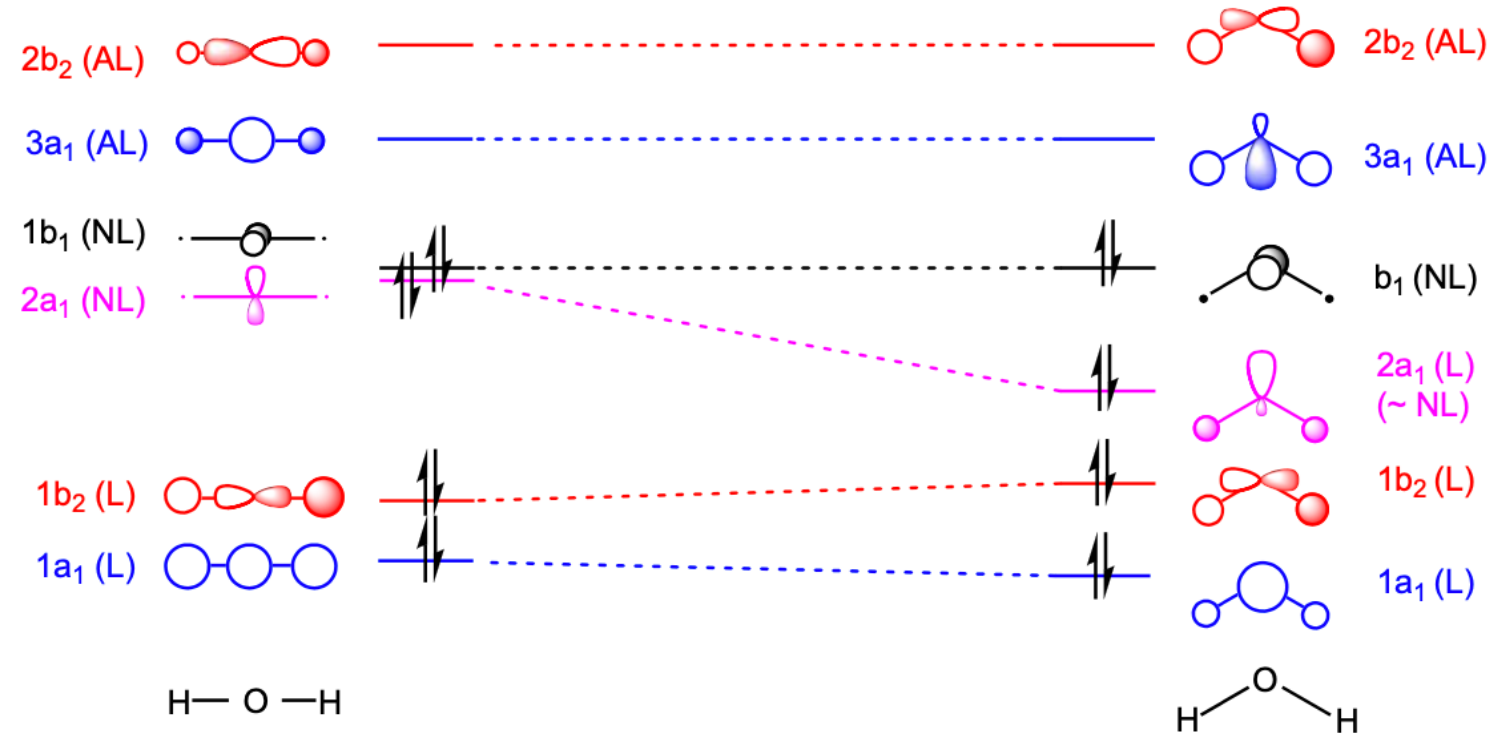
# Géométrie d'équilibre des molécules

## Diagramme de corrélation (diagramme de Walsh)

- Une molécule adopte une **géométrie qui minimise son énergie**
- Dans la méthode VSEPR, on admet que le terme énergétique principal est celui associé à la répulsion des paires électroniques
- La connaissance des OM permet aussi de comprendre/prédire la géométrie des molécules, elle permet de retrouver les résultats de l'approche VSEPR, et même d'aller plus loin
- C'est néanmoins plus difficile à mettre en œuvre, il faut connaître de façon détaillée la structure électronique des molécules (forme et énergie des OM)
- Nous allons illustrer comment on retrouve par exemple la géométrie d'équilibre d'une molécule :  $H_2O$ , en considérant 2 géométries possibles (linéaire et coudée)
- Pour chaque OM, on va s'intéresser à savoir comment son énergie évolue en fonction d'un paramètre géométrique (ici l'angle  $\theta$  entre les liaisons)
- La figure qui représente ces variations est appelée **diagramme de corrélation ou diagramme de Walsh**
- On pourra ainsi expliquer pourquoi, d'un point de vue orbitalaire, la molécule  $H_2O$  est coudée

# Diagramme de Walsh $AH_2$ linéaire $\rightarrow AH_2$ coudée

Géométrie d'équilibre de  $H_2O$



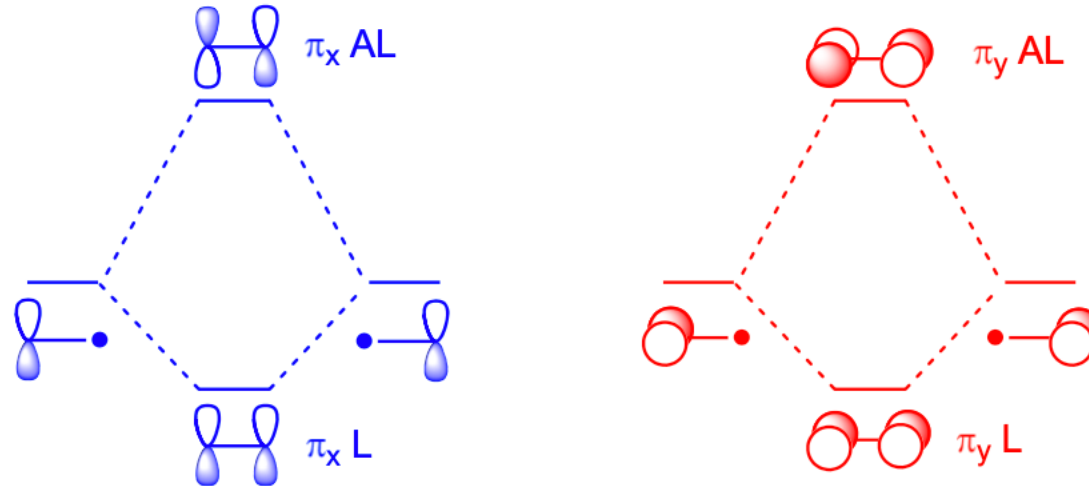
- Finalement,  $H_2O$  est une molécule coudée à cause de la stabilisation de l'OM  $2a_1$  qui passe du caractère purement NL (géométrie linéaire) à faiblement L (géométrie coudée)



# Interaction de 2 OA p “parallèles”

## Notion de recouvrement latéral

- Entre les 2 OA  $p_x$  (et de façon identique entre les 2 OA  $p_y$ ) on peut envisager un **recouvrement latéral**, de part et d'autre de l'axe internucléaire  
↪ ce type de recouvrement est dit **recouvrement de type  $\pi$**
- L'interaction des 2 OA  $p_x$  (idem pour les 2 OA  $p_y$ ) conduit à une OM  $\pi$  liante et une OM  $\pi$  anti-liante :



- Pour ces OM, l'axe internucléaire appartient à une surface nodale
- De façon générale, un recouvrement de type  $\pi$  est moins efficace qu'un recouvrement  $\sigma$
- Notation : les OM anti-liantes  $\sigma$  (ou  $\pi$ ) sont souvent notées  $\sigma^*$  (respectivement  $\pi^*$ )



# Molécules diatomiques homonucléaires $A_2$

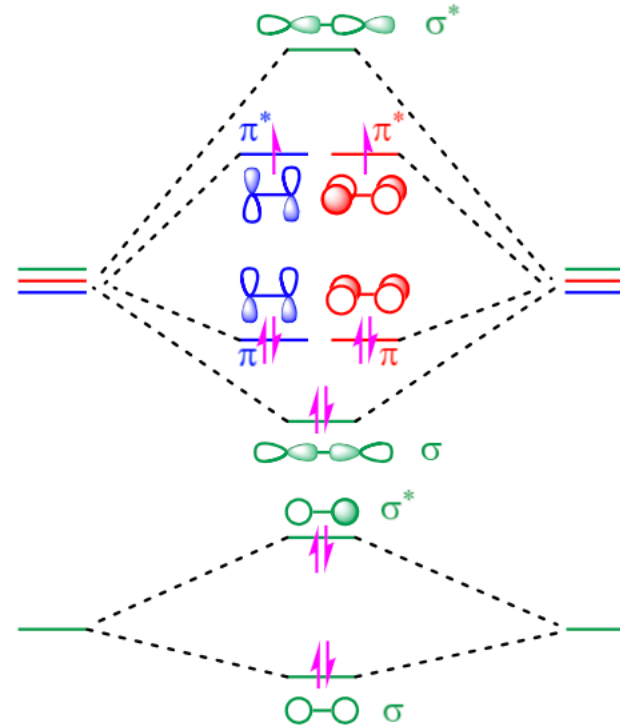
## Construction des OM $\sigma$

- Revenons maintenant aux OA du groupe  $(S, S)$ , çàd les OA qui vont participer aux OM  $\sigma$  (le type de recouvrement ne peut être qu'axial)
- 4 OA :  $\{2s^{(1)}, 2s^{(2)}, 2p_z^{(1)}, 2p_z^{(2)}\}$  donc 4 OM... doit-on considérer l'interaction entre ces 4 OA ?
- Tout dépend de la position relative des OA  $2s$  et  $2p_z$ ...
- Pour  $O$  :  $E_{2s} = -32,4\text{eV}$  et  $E_{2p} = -15,9\text{eV} \Rightarrow \Delta E > 15\text{eV}$
- A priori pour  $O_2$ , on ne va pas tenir compte des interactions croisées  $2s \leftrightarrow 2p_z$  mais uniquement des interactions  $2s \leftrightarrow 2s$  et  $2p_z \leftrightarrow 2p_z$
- Ceci est valable aussi pour  $F_2$ , en effet pour  $F$  :  $E_{2s} = -40,1\text{eV}$  et  $E_{2p} = -18,6\text{eV}$   
~> le diagramme d'OM de  $F_2$  se ra semblable à celui de  $O_2$
- Par contre pour les autres atomes de la 2<sup>e</sup> période  $(Li, \dots, N)$ ,  $\Delta E_{2s-2p} < 15\text{eV}$ , il faudra donc tenir compte des interactions croisées entre les 4 OA...

# Molécules diatomiques homonucléaires $A_2$

## Diagramme d'OM de $O_2$

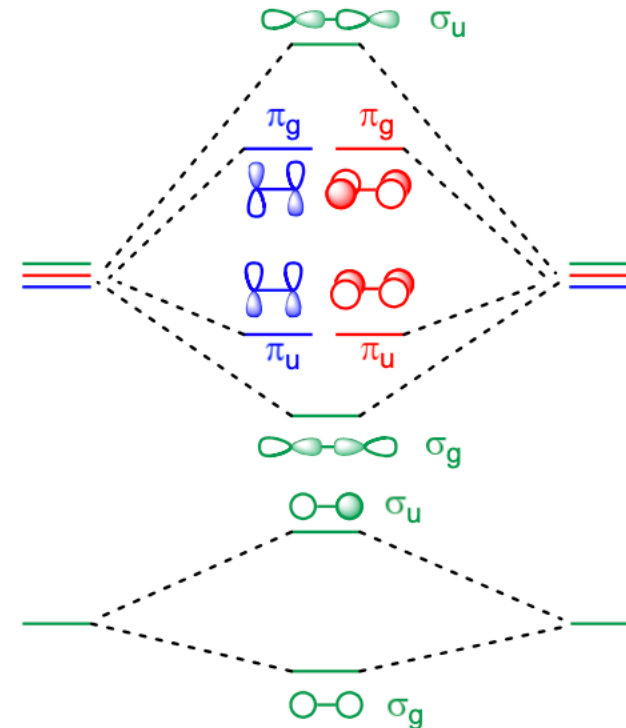
- Interaction  $2s \leftrightarrow 2s$   
↪ 1 OM  $\sigma$  et 1 OM  $\sigma^*$
- Interaction  $2p_z \leftrightarrow 2p_z$   
↪ 1 OM  $\sigma$  et 1 OM  $\sigma^*$
- Interaction  $2p_x \leftrightarrow 2p_x$   
↪ 1 OM  $\pi_x$  et 1 OM  $\pi_x^*$
- Interaction  $2p_y \leftrightarrow 2p_y$   
↪ 1 OM  $\pi_y$  et 1 OM  $\pi_y^*$
- On peut placer les  $12 e^-$  dans les OM  
↪ la configuration électronique de  $O_2$  est :  
 $(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$
- Il y a  $2 e^-$  célibataires  
↪  $O_2$  est paramagnétique ! (la méthode de Lewis ne permet pas de l'expliquer)



# Molécules diatomiques homonucléaires $A_2$

## Notation g/u

- Pour les molécules diatomiques homonucléaires  $A_2$ , il existe une autre opération de symétrie qui n'a pas (encore) été considérée : l'inversion  $i$ , çàd la symétrie centrale par rapport au point situé au milieu de la liaison  $A - A$
- Lorsqu'une molécule est centrosymétrique (çàd invariante p/r à  $i$ ), les OM sont soit S p/r à  $i$ , soit AS
- Pour les OM S p/r à  $i$ , on rajoute  $g$  en indice (*gerade*) :  $\sigma_g, \pi_g$
- Pour les OM AS p/r à  $i$ , on rajoute  $u$  en indice (*ungerade*) :  $\sigma_u, \pi_u$
- **Attention** : n'utilisez cette notation que pour les molécules qui possèdent la symétrie d'inversion
- **Attention (bis)** : la notation  $g/u$  n'est pas reliée au caractère liant/anti-liant des OM...



# Molécules diatomiques homonucléaires $A_2$

Cas où  $A = Li, \dots, N$

- Revenons aux cas où  $A = Li, \dots, N$ , çàd lorsque  $\Delta E_{2s-2p} < 15\text{eV}$
- Il faut considérer l'interaction entre les 4 OA  $\{2s^{(1)}, 2s^{(2)}, 2p_z^{(1)}, 2p_z^{(2)}\}$ ,  
→ cela revient en fait à faire interagir les 4 OM  $\{1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 2\sigma_u\}$  précédentes
- Par symétrie, seules les 2 OM  $\sigma_g$  peuvent interagir entre elles :



- De la même façon, seules les 2 OM  $\sigma_u$  peuvent interagir entre elles :

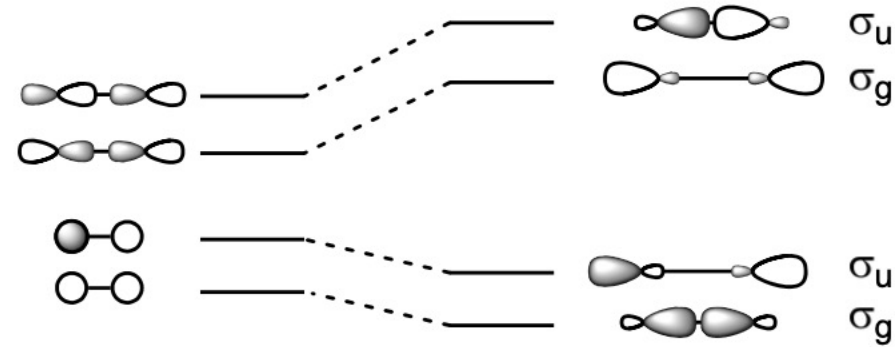


- On obtient finalement 1 OM liante, 2 OM quasi non-liantes (1 strictement anti-liante et 1 strictement liante) et 1 OM anti-liante

# Molécules diatomiques homonucléaires $A_2$

Cas où  $A = Li, \dots, N$

- On peut aussi prévoir si chaque OM est stabilisée ou bien déstabilisée en énergie :



- Les OM ( $1\sigma_g$ ) et ( $1\sigma_u$ ) sont stabilisées, et l'OM anti-liante ( $2\sigma_u$ ) est déstabilisée  
 $\rightsquigarrow$  cela n'aura que peu d'incidences sur le diagramme d'OM
- Mais l'OM liante ( $2\sigma_g$ ) se retrouve déstabilisée, en pratique elle se retrouve au dessus des OM  $\pi_u$

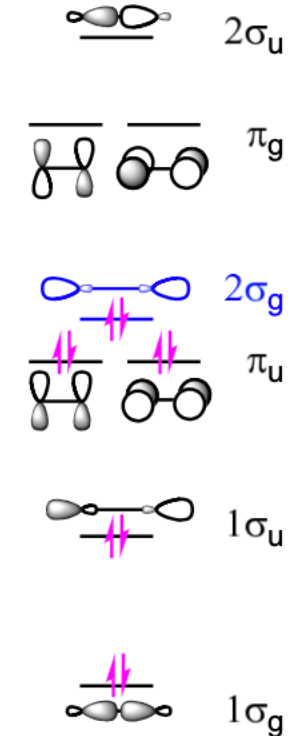
# Molécules diatomiques homonucléaires $A_2$

## Diagramme d'OM de $N_2$

- Le diagramme d'OM final fait donc apparaître l'OM ( $2\sigma_g$ ) entre les OM  $\pi$
- Ce diagramme d'OM qualitatif sera valable pour  $Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2$ , seule l'occupation électronique est différente
- Considérons par exemple le diazote  $N_2$ , il faut placer  $10 e^-$
- La configuration électronique du diazote  $N_2$  est :  
 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(\pi_u)^2(\pi_u)^2(2\sigma_g)^2$
- On peut calculer l'indice de liaison :

$$i_l = \frac{2 \times 4 - 2 \times 1}{2} = 3$$

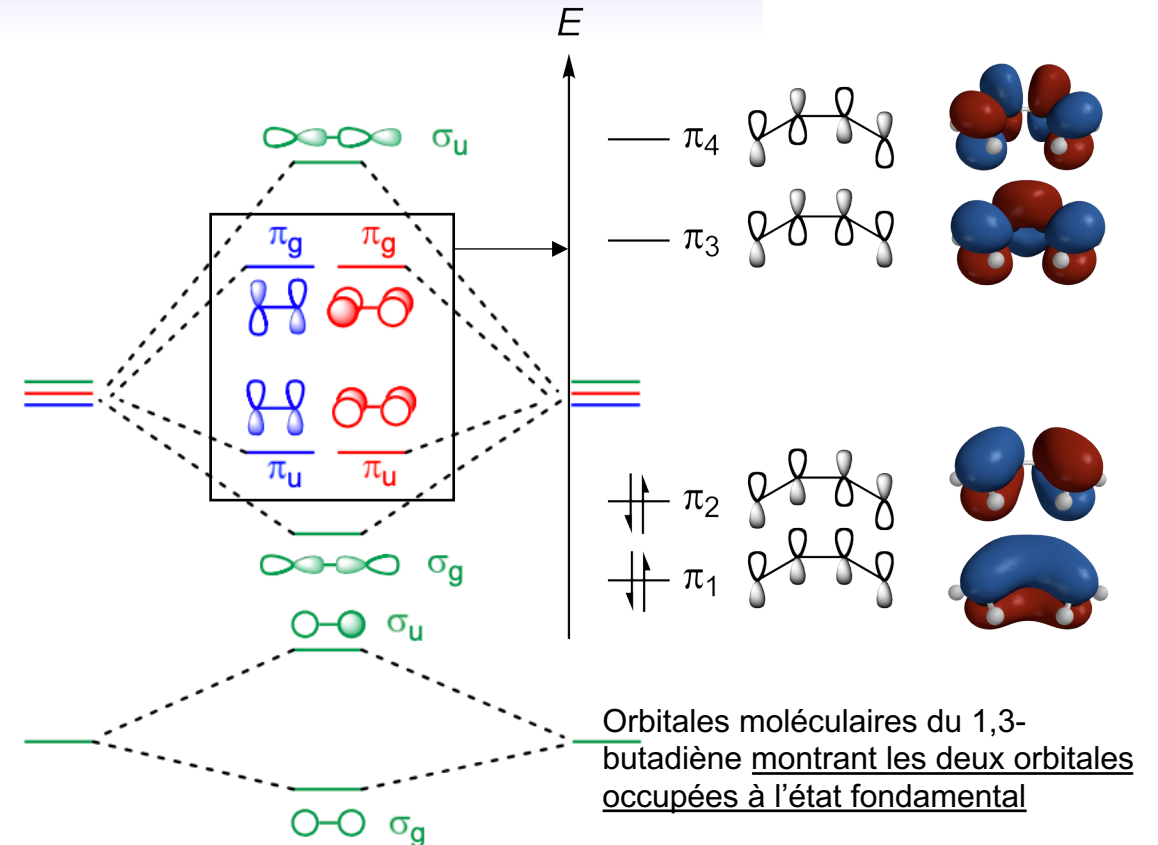
- On retrouve bien une liaison **triple**, comme le prévoit la structure de Lewis



# Molécules diatomiques homonucléaires $A_2$

## Notation g/u

- Pour les molécules diatomiques homonucléaires  $A_2$ , il existe une autre opération de symétrie qui n'a pas (encore) été considérée : **l'inversion  $i$** , çàd la symétrie centrale par rapport au point situé au milieu de la liaison  $A - A$
- Lorsqu'une molécule est **centrosymétrique** (çàd invariante p/r à  $i$ ), les OM sont soit S p/r à  $i$ , soit AS
- Pour les OM S p/r à  $i$ , on rajoute  $g$  en indice (*gerade*) :  $\sigma_g, \pi_g$
- Pour les OM AS p/r à  $i$ , on rajoute  $u$  en indice (*ungerade*) :  $\sigma_u, \pi_u$
- **Attention** : n'utilisez cette notation que pour les molécules qui possèdent la symétrie d'inversion
- **Attention (bis)** : la notation  $g/u$  n'est pas reliée au caractère liant/anti-liant des OM...



Méthode de Hückel

I – Rappels de l'utilisation de la symétrie en chimie

II – Résolution de l'équation de Schrödinger – Méthode de Hückel

III – Orbitales moléculaires hélicoïdales

IV – Existe-t-il un lien entre ces OM hélicoïdales et les propriétés physico-chimiques des molécules ? (M. Rérat)



## Méthode de Hückel

**Théorie LCAO**  $\varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k$

$$\mathbf{H} \sum_k c_{ik} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k$$

$$\varphi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$$

Schrödinger

$$\mathbf{H}[c_a \chi_a + c_b \chi_b] = \varepsilon(c_a \chi_a + c_b \chi_b)$$

$$c_a \mathbf{H}[\chi_a] + c_b \mathbf{H}[\chi_b] = \varepsilon(c_a \chi_a + c_b \chi_b)$$

$$c_a \int \chi_a \mathbf{H} \chi_a d\tau + c_b \int \chi_a \mathbf{H} \chi_b d\tau = \varepsilon(c_a \int \chi_a \chi_a d\tau + c_b \int \chi_a \chi_b d\tau)$$



$$\int \chi_a \mathbf{H} \chi_a d\tau = H_{aa}$$

Ce terme représente approximativement  
l'énergie de l'orbitale  $\chi_a$  dans l'atome isolé

## Méthode de Hückel

**Théorie LCAO**  $\varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k$

$$\mathbf{H} \sum_k c_{ik} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k$$

$$\varphi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$$

Schrödinger

$$\mathbf{H}[c_a \chi_a + c_b \chi_b] = \varepsilon(c_a \chi_a + c_b \chi_b)$$

$$c_a \mathbf{H}[\chi_a] + c_b \mathbf{H}[\chi_b] = \varepsilon(c_a \chi_a + c_b \chi_b)$$

$$c_a \int \chi_a \mathbf{H} \chi_a d\tau + c_b \int \chi_a \mathbf{H} \chi_b d\tau = \varepsilon(c_a \int \chi_a \chi_a d\tau + c_b \int \chi_a \chi_b d\tau)$$

$$\int \chi_a \mathbf{H} \chi_b d\tau = H_{ab}$$

Ce terme traduit l'interaction des deux orbitales  $\chi_a$  et  $\chi_b$  dans la liaison a-b

## Méthode de Hückel

**Théorie LCAO**  $\varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k$

$$\mathbf{H} \sum_k c_{ik} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k$$

$$\varphi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$$

Schrödinger

$$\mathbf{H}[c_a \chi_a + c_b \chi_b] = \varepsilon(c_a \chi_a + c_b \chi_b)$$

$$c_a \mathbf{H}[\chi_a] + c_b \mathbf{H}[\chi_b] = \varepsilon(c_a \chi_a + c_b \chi_b)$$

$$c_a \int \chi_a \mathbf{H} \chi_a d\tau + c_b \int \chi_a \mathbf{H} \chi_b d\tau = \varepsilon(c_a \int \chi_a \chi_a d\tau + c_b \int \chi_a \chi_b d\tau)$$

$$\int \chi_a \chi_a d\tau = \langle \chi_a | \chi_a \rangle = 1$$

## Méthode de Hückel

**Théorie LCAO**  $\varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k$

$$\mathbf{H} \sum_k c_{ik} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k$$

$$\varphi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$$

Schrödinger

$$\mathbf{H}[c_a \chi_a + c_b \chi_b] = \varepsilon(c_a \chi_a + c_b \chi_b)$$

$$c_a \mathbf{H}[\chi_a] + c_b \mathbf{H}[\chi_b] = \varepsilon(c_a \chi_a + c_b \chi_b)$$

$$c_a \int \chi_a \mathbf{H} \chi_a d\tau + c_b \int \chi_b \mathbf{H} \chi_b d\tau = \varepsilon(c_a \int \chi_a \chi_a d\tau + c_b \int \chi_b \chi_b d\tau)$$

$$\int \chi_a \chi_b d\tau = \langle \chi_a | \chi_b \rangle = S$$

## Méthode de Hückel

**Théorie LCAO**  $\varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k$

$$\mathbf{H} \sum_k c_{ik} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k$$

$$\varphi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$$

Schrödinger

$$\mathbf{H}[c_a \chi_a + c_b \chi_b] = \varepsilon(c_a \chi_a + c_b \chi_b)$$

$$c_a \mathbf{H}[\chi_a] + c_b \mathbf{H}[\chi_b] = \varepsilon(c_a \chi_a + c_b \chi_b)$$

$$c_a \int \chi_a \mathbf{H} \chi_a d\tau + c_b \int \chi_a \mathbf{H} \chi_b d\tau = \varepsilon(c_a \int \chi_a \chi_a d\tau + c_b \int \chi_a \chi_b d\tau)$$

$$\chi_a \longrightarrow c_a H_{aa} + c_b H_{ab} = \varepsilon(c_a + c_b S)$$

$$\chi_b \longrightarrow c_a H_{ba} + c_b H_{bb} = \varepsilon(c_a S + c_b)$$

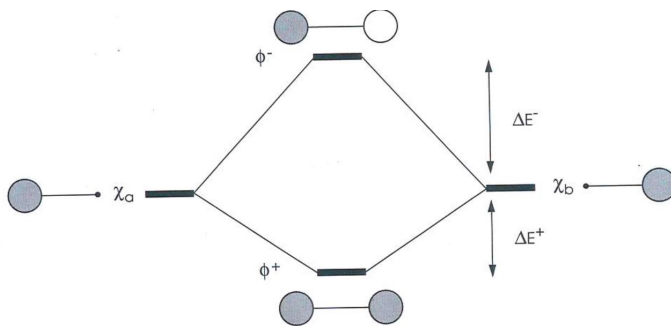
$$\begin{cases} c_a (H_{aa} - \varepsilon) + c_b (H_{ab} - \varepsilon S) = 0 \\ c_a (H_{ab} - \varepsilon S) + c_b (H_{bb} - \varepsilon) = 0 \end{cases}$$

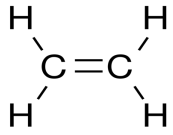
$$\begin{vmatrix} H_{aa} - \varepsilon & H_{ab} - \varepsilon S \\ H_{ab} - \varepsilon S & H_{bb} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{aa} - \varepsilon)(H_{bb} - \varepsilon) - (H_{ab} - \varepsilon S)^2 = 0$$

$$\varepsilon^2(1 - S^2) - \varepsilon(H_{aa} + H_{bb} - 2SH_{ab}) + H_{aa}H_{bb} - H_{ab}^2 = 0$$

La résolution de l'équation séculaire fournit 2 solutions qui sont les énergies de 2 OM formées à partir des 2 OA





molécule éthylène (système  $\pi$ )

Énergies des OM (valeurs propres) :

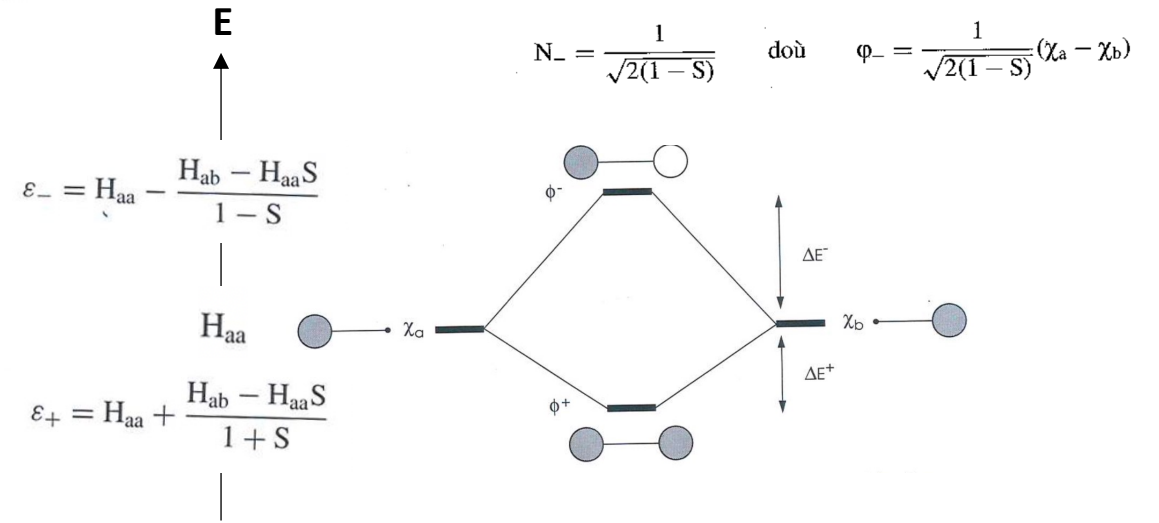
$$\begin{vmatrix} H_{aa} - \varepsilon & H_{ab} - \varepsilon S \\ H_{ab} - \varepsilon S & H_{bb} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Dans le cas d'une molécule homonucléaire (a=b) les OA  $\chi_a$  et  $\chi_b$  sont identiques :  $H_{aa} = H_{bb}$

$$(H_{aa} - \varepsilon)^2 - (H_{ab} - \varepsilon S)^2 = 0$$

$$H_{aa} - \varepsilon = \pm(H_{ab} - \varepsilon S)$$

On obtient 2 racines :



Expression des OM (vecteurs propres) :

$$\begin{cases} c_a(H_{aa} - \varepsilon) + c_b(H_{ab} - \varepsilon S) = 0 \\ c_a(H_{ab} - \varepsilon S) + c_b(H_{bb} - \varepsilon) = 0 \end{cases}$$

$\varepsilon_+$

$$\begin{cases} c_a \frac{H_{aa}S - H_{ab}}{1 + S} + c_b \frac{H_{ab} - H_{aa}S}{1 + S} = 0 \\ c_a \frac{H_{ab} - H_{aa}S}{1 + S} + c_b \frac{H_{aa}S - H_{ab}}{1 + S} = 0 \end{cases}$$

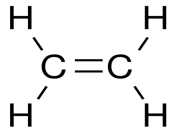
$$c_a = c_b$$

$$\phi_+ = N_+(\chi_a + \chi_b)$$

$$\langle \phi_+ | \phi_+ \rangle = N_+^2 (\langle \chi_a | \chi_a \rangle + \langle \chi_b | \chi_b \rangle + 2\langle \chi_a | \chi_b \rangle) = 1$$

$$N_+^2 (2 + 2S) = 1$$

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad \text{doù} \quad \phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_a + \chi_b)$$

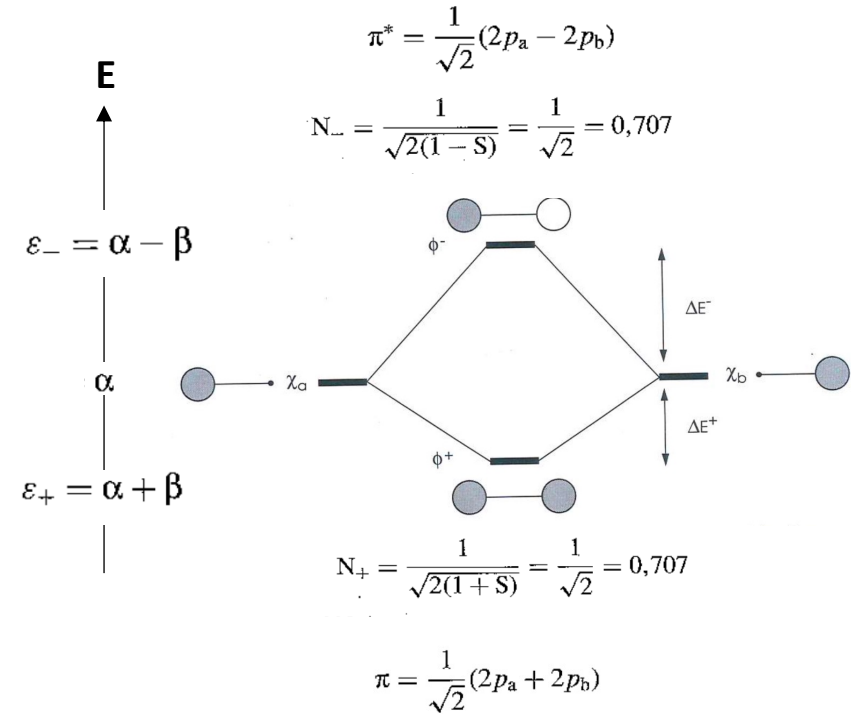
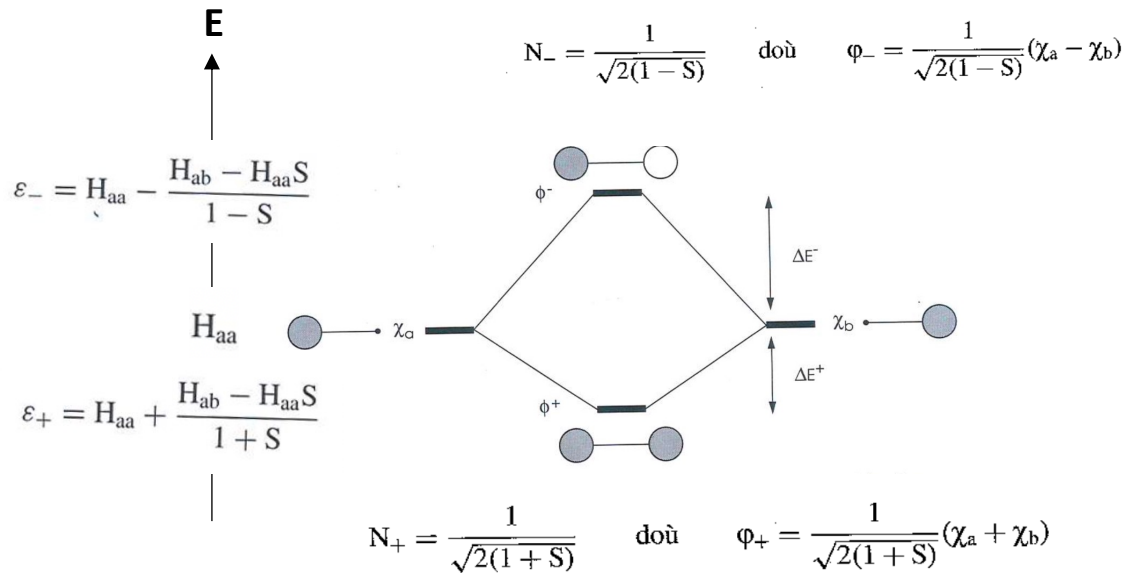


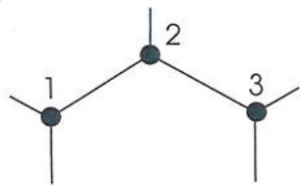
molécule éthylène (système  $\pi$ )

Dans la méthode de Hückel simple on a :  $H_{aa} = H_{bb} = \alpha$   $H_{ab} = \beta$  et  $S_{ab} = 0$ . L'équation séculaire devient :

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - \varepsilon & H_{ab} - \varepsilon S \\ H_{ab} - \varepsilon S & H_{bb} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$





molécule allyle (système  $\pi$ )

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha$$

$$H_{13} = 0 \quad H_{12} = H_{23} = \beta$$

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = 1 \quad \text{et} \quad S_{12} = S_{23} = S_{13} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad \xrightarrow{x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}} \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x^3 - 2x = 0 \quad \Leftrightarrow \quad x(x^2 - 2) = 0$$

$$x_1 = -\sqrt{2}$$

$$x_2 = 0$$

$$x_3 = +\sqrt{2}$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \quad \text{---} \quad \pi_3$$

$$\varepsilon_2 = \alpha \quad \text{---} \quad \pi_2$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \quad \text{---} \quad \pi_1$$

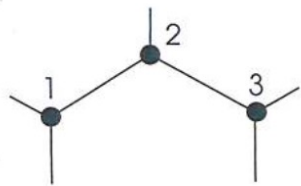
E



$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + xc_3 = 0 \end{cases}$$

●  $x_1 (x_1 = -\sqrt{2})$   $\begin{cases} -\sqrt{2}c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - \sqrt{2}c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 - \sqrt{2}c_3 = 0 \end{cases} \longrightarrow c_2 = \sqrt{2}c_1 \quad ; \quad c_2 = \sqrt{2}c_3 \longrightarrow c_1 = c_3$





molécule allyle (système  $\pi$ )

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + xc_3 = 0 \end{cases}$$

●  $x_1 (x_1 = -\sqrt{2})$

$$\begin{cases} -\sqrt{2}c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - \sqrt{2}c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 - \sqrt{2}c_3 = 0 \end{cases}$$

$$\longrightarrow c_2 = \sqrt{2}c_1 \quad ; \quad c_2 = \sqrt{2}c_3 \quad \longrightarrow c_1 = c_3$$

$$\begin{aligned} \pi_1 &= c_1(p_1) + c_2(p_2) + c_3(p_3) \\ &= c_1(p_1 + \sqrt{2}p_2 + p_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \pi_1 | \pi_1 \rangle = 1 &\Rightarrow c_1^2(1^2 + (\sqrt{2})^2 + 1^2) = 1 \\ &\Rightarrow c_1 = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

●  $\varepsilon_2 = \alpha ; x_2 = 0$

●  $\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta ; x_3 = \sqrt{2}$

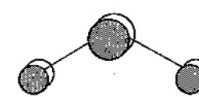
E

$\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$  —  $\pi_3$

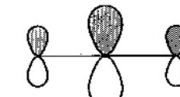
$\varepsilon_2 = \alpha$  —  $\pi_2$

$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$  —  $\pi_1$

$\pi_1 = \frac{1}{2}(p_1 + \sqrt{2}p_2 + p_3)$



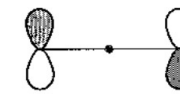
OU



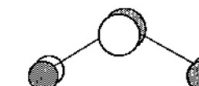
$\pi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_3)$



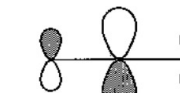
OU

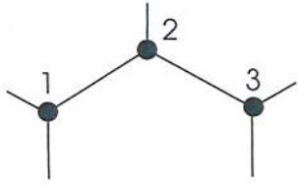


$\pi_3 = \frac{1}{2}(p_1 - \sqrt{2}p_2 + p_3)$



OU



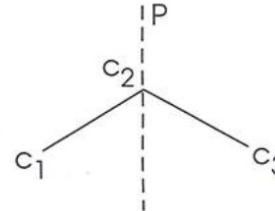


### molécule allyle (système $\pi$ )

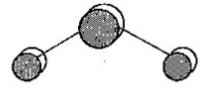
Le calcul des énergies et des coefficients des OM  $\pi$  de l'allyle a été effectué sans tenir compte des propriétés de symétries de la molécule.

On peut pourtant constater que les OM  $\pi_1$  et  $\pi_3$  sont symétriques par rapport au plan médiateur passant par l'atome central. Alors que l'OM  $\pi_2$  est antisymétrique par rapport à ce même plan.

$C_{2v}$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$



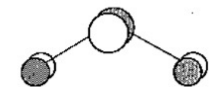
$$\pi_1 = \frac{1}{2} (p_1 + \sqrt{2} p_2 + p_3)$$



$$\pi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 - p_3)$$



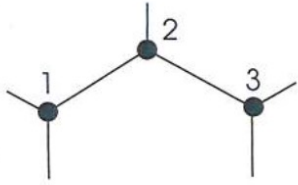
$$\pi_3 = \frac{1}{2} (p_1 - \sqrt{2} p_2 + p_3)$$



Dans des systèmes plus compliqués que l'allyle la résolution de l'équation séculaire est souvent plus difficile puisqu'elle est de degrés  $n$  pour un polyèdre contenant  $n$  atomes de carbone et qu'il n'y a pas souvent de racine évidente. Une méthode efficace pour simplifier les calculs consiste à introduire un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule, éléments par rapport auxquels les OM seront symétriques ou antisymétriques.

Soient  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$  les coefficients des OA  $p_1$ ,  $p_2$  et  $p_3$  dans une OM donnée :

$$\pi_1 = c_1(p_1) + c_2(p_2) + c_3(p_3)$$



molécule allyle (système  $\pi$ )

$$\pi_1 = c_1(p_1) + c_2(p_2) + c_3(p_3)$$

Si cette OM est symétrique par rapport à  $P$ , on a :

$$c_3 = c_1$$

Si cette OM est antisymétrique par rapport à  $P$ , on a :

$$\begin{aligned} c_3 &= -c_1 \\ c_2 &= -c_2 \quad \Rightarrow \quad c_2 = 0 \end{aligned}$$

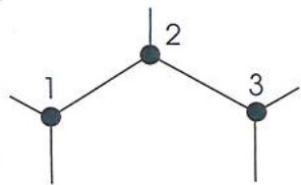
On peut donc traiter séparément ces deux familles d'OM.

- Pour les OM qui sont symétriques on a :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \longrightarrow \quad \begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + xc_3 = 0 \end{cases} \quad \longrightarrow \quad \begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_1 = 0 \\ c_2 + xc_1 = 0 \end{cases}$$

$$\longrightarrow \quad \begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ 2c_1 + xc_2 = 0 \end{cases}$$

$C_{2v}$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$



molécule allyle (système  $\pi$ )

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ 2c_1 + xc_2 = 0 \end{cases}$$

Le déterminant séculaire devient :  $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 2 & x \end{vmatrix} = 0$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \quad \varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$



$$\begin{cases} -\sqrt{2}c_1 + c_2 = 0 \\ 2c_1 - \sqrt{2}c_2 = 0 \end{cases} \longrightarrow c_2 = \sqrt{2}c_1$$

or :  $c_3 = c_1 \longrightarrow \pi_1 = c_1(p_1 + \sqrt{2}p_2 + p_3)$

$C_{2v}$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

● Pour l'OM antisymétrique on a :

$$\begin{aligned} c_3 = -c_1 \\ c_2 = -c_2 \Rightarrow c_2 = 0 \end{aligned} \longrightarrow \begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + xc_3 = 0 \end{cases} \longrightarrow \begin{aligned} xc_1 = 0 \\ x = 0 \end{aligned} \Rightarrow \varepsilon_2 = \alpha$$



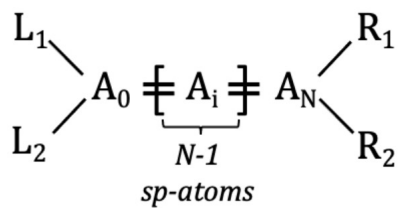
$$\pi_2 = c_1(p_1 - p_3)$$

I – Rappels de l'utilisation de la symétrie en chimie

II – Résolution de l'équation de Schrödinger – Méthode de Hückel

**III – Orbitales moléculaires hélicoïdales**

IV – Existe-t-il un lien entre ces OM hélicoïdales et les propriétés physico-chimiques des molécules ? (M. Rérat)

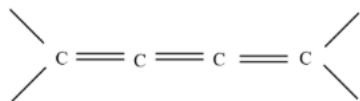


## Cumulènes (système $\pi$ )

### EXPLICIT COMPUTATIONS OF $C_2$ -ADAPTED LINEAR COMBINATION OF MOS FOR THE $\theta = 0$ TWISTED $[N]$ -CUMULENE, $N = 3, 4$ .

As already observed, the molecular orbitals are made of two perpendicular  $\pi$  systems contained in the  $(x, z)$  plane and  $(z, y)$  plane respectively corresponding to a  $N + 1$  linear chain in the  $(z, y)$  plane represented in blue and a  $N - 1$  linear chain in the  $(x, z)$  plane.

$\theta = 0 - N$  odd

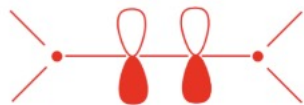


$N = 3$  (6  $\pi$  electrons)

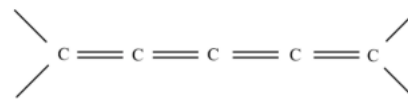
$y$  part :



$x$  part :



$\theta = 0 - N$  even

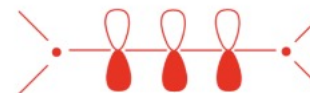


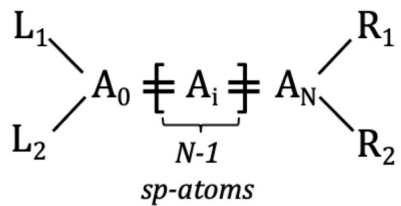
$N = 4$  (8  $\pi$  electrons)

$y$  part :



$x$  part :

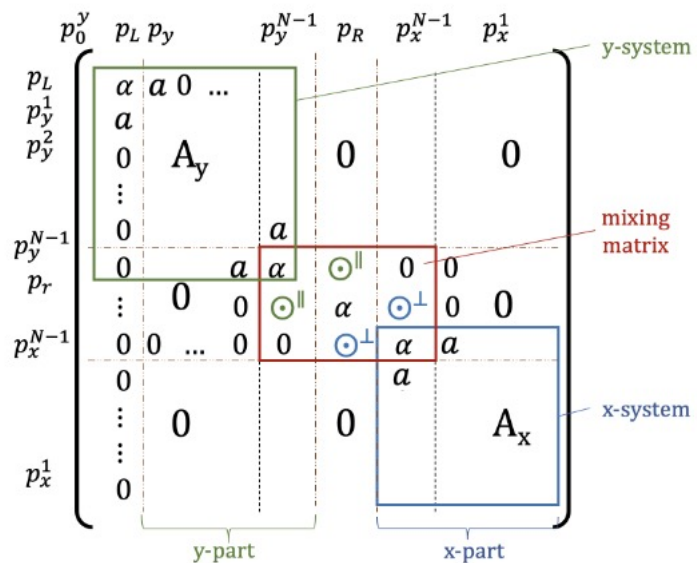




**EXPLICIT COMPUTATIONS OF  $C_2$ -ADAPTED  
LINEAR COMBINATION OF MOS FOR THE  $\theta = 0$   
TWISTED  $[N]$ -CUMULENE,  $N = 3, 4$ .**

As already observed, the molecular orbitals are made of two perpendicular  $\pi$  systems contained in the  $(x, z)$  plane and  $(z, y)$  plane respectively corresponding to a  $N + 1$  linear chain in the  $(z, y)$  plane represented in blue and a  $N - 1$  linear chain in the  $(x, z)$  plane.

**Méthode de Hückel**

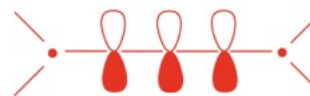


**The case  $\theta = 0$**

y part :



x part :



$$c_y(z) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} a_{N+1,n}(z+1) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} \sin\left(\frac{n\pi(1+z)}{N+2}\right),$$

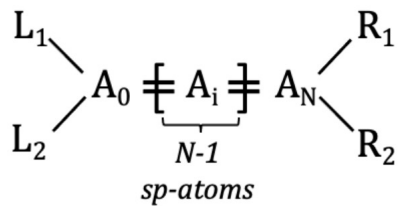
$$z = 0, \dots, N$$

$$c_x(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} a_{N-1,n-1}(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{(n-1)\pi z}{N}\right),$$

$$z = 1, \dots, N-1,$$

$$a_{N,n}(z) = \sin(k_n z), \quad z = 1, \dots, N,$$

$$k_n = \frac{n\pi}{N+1}, \quad \text{for } 1 \leq n \leq N$$



### Cumulènes (système $\pi$ )

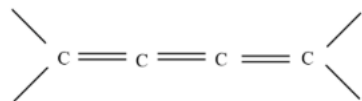
#### 2. The case $\theta = 0$

For  $\theta = 0$ , the  $\pi$ -system of cumulenes can be obtained by a  $N + 1$ -chain of atoms from  $z = 0$  to  $z = N$  governing the  $p_y$  part and a  $N - 1$  chain for  $p_x$  for  $z = 1$  to  $z = N - 1$ .

$$a_{N,n}(z) = \sin(k_n z), \quad z = 1, \dots, N,$$

$$k_n = \frac{n\pi}{N+1}, \quad \text{for } 1 \leq n \leq N$$

$\theta = 0 - N$  odd



$N = 3$  ( $6\pi$  electrons)

y part :



x part :



$$c_y(z) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} a_{N+1,n}(z+1) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} \sin\left(\frac{n\pi(1+z)}{N+2}\right),$$

$z = 0, \dots, N$

$$c_x(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} a_{N-1,n-1}(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{(n-1)\pi z}{N}\right),$$

$z = 1, \dots, N-1,$

$$c_{y,3,n}^{\theta=0}(z)$$

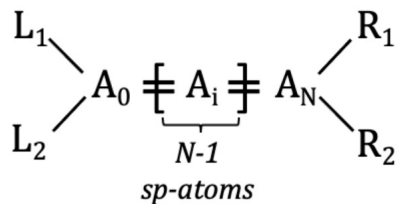
$z/n$	1	2	3	4
0	0.37	0.60	0.60	0.37
1	0.60	0.37	-0.37	-0.60
2	0.60	-0.37	-0.37	0.60
3	0.37	-0.60	0.60	-0.37
$\lambda_{n,y}$	1.618	0.618	-0.618	-1.618

$$c_{x,3,n}^{\theta=0}(z)$$

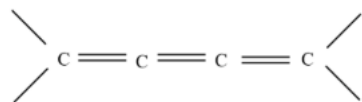
$z/n$	1	2	3	4
0	.	0	0	.
1	.	0.707	0.707	.
2	.	0.707	-0.707	.
3	.	0	0	.
$\lambda_{n,x}$	.	1.000	-1.000	.

$$2 \cos\left(\frac{\pi n}{N+2}\right)$$





$\theta = 0 - N$  odd



$N = 3$  ( $6\pi$  electrons)

y part :



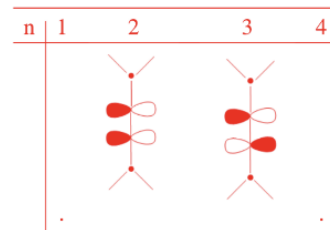
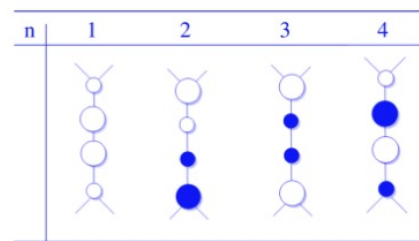
x part :



## 2. The case $\theta = 0$

For  $\theta = 0$ , the  $\pi$ -system of cumulenes can be obtained by a  $N + 1$ -chain of atoms from  $z = 0$  to  $z = N$  governing the  $p_y$  part and a  $N - 1$  chain for  $p_x$  for  $z = 1$  to  $z = N - 1$ .

As already observed, the molecular orbitals are made of two perpendicular  $\pi$  systems contained in the  $(x, z)$  plane and  $(z, y)$  plane respectively corresponding to a  $N + 1$  linear chain in the  $(z, y)$  plane represented in blue and a  $N - 1$  linear chain in the  $(x, z)$  plane.



$$c_y(z) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} a_{N+1,n}(z+1) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} \sin\left(\frac{n\pi(1+z)}{N+2}\right),$$

$$z = 0, \dots, N$$

$$c_x(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} a_{N-1,n-1}(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{(n-1)\pi z}{N}\right),$$

$$z = 1, \dots, N-1,$$

$$a_{N,n}(z) = \sin(k_n z), \quad z = 1, \dots, N,$$

$$k_n = \frac{n\pi}{N+1}, \quad \text{for } 1 \leq n \leq N$$

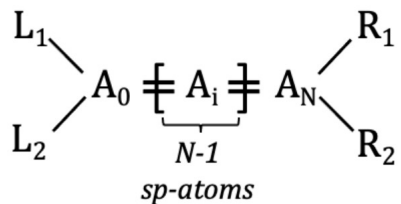
$$c_{y,3,n}^{\theta=0}(z)$$

$z/n$	1	2	3	4
0	0.37	0.60	0.60	0.37
1	0.60	0.37	-0.37	-0.60
2	0.60	-0.37	-0.37	0.60
3	0.37	-0.60	0.60	-0.37
$\lambda_{n,y}$	1.618	0.618	-0.618	-1.618

$$c_{x,3,n}^{\theta=0}(z)$$

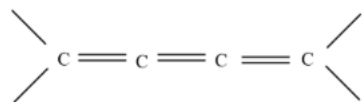
$z/n$	1	2	3	4
0	.	0	0	.
1	.	0.707	0.707	.
2	.	0.707	-0.707	.
3	.	0	0	.
$\lambda_{n,x}$	.	1.000	-1.000	.

$$2 \cos\left(\frac{\pi n}{N+2}\right)$$

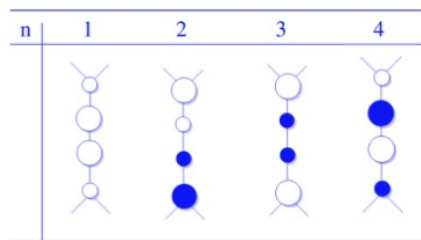


## Cumulènes (système $\pi$ )

$\theta = 0$  - N odd



$N = 3$  ( $6\pi$  electrons)

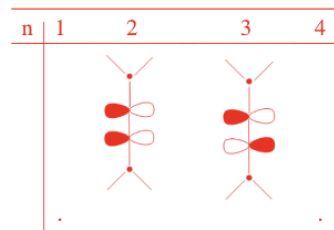


y part :



$c_{y,3,n}^{\theta=0}(z)$

z / n	1	2	3	4
0	0.37	0.60	0.60	0.37
1	0.60	0.37	-0.37	-0.60
2	0.60	-0.37	-0.37	0.60
3	0.37	-0.60	0.60	-0.37
$\lambda_{n,y}$	1.618	0.618	-0.618	-1.618



x part :



$c_{x,3,n}^{\theta=0}(z)$

z / n	1	2	3	4
0	.	0	0	.
1	.	0.707	0.707	.
2	.	0.707	-0.707	.
3	.	0	0	.
$\lambda_{n,x}$	.	1.000	-1.000	.

## 2. The case $\theta = 0$

For  $\theta = 0$ , the  $\pi$ -system of cumulenes can be obtained by a  $N + 1$ -chain of atoms from  $z = 0$  to  $z = N$  governing the  $p_y$  part and a  $N - 1$  chain for  $p_x$  for  $z = 1$  to  $z = N - 1$ .

As already observed, the molecular orbitals are made of two perpendicular  $\pi$  systems contained in the  $(x, z)$  plane and  $(z, y)$  plane respectively corresponding to a  $N + 1$  linear chain in the  $(z, y)$  plane represented in blue and a  $N - 1$  linear chain in the  $(x, z)$  plane.

$$c_y(z) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} a_{N+1,n}(z+1) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} \sin\left(\frac{n\pi(1+z)}{N+2}\right),$$

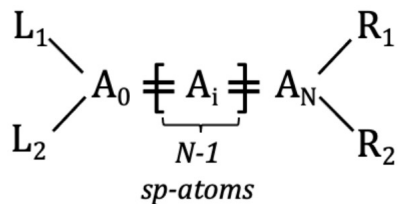
$$z = 0, \dots, N$$

$$c_x(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} a_{N-1,n-1}(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{(n-1)\pi z}{N}\right),$$

$$z = 1, \dots, N-1,$$

$$a_{N,n}(z) = \sin(k_n z), \quad z = 1, \dots, N,$$

$$k_n = \frac{n\pi}{N+1}, \quad \text{for } 1 \leq n \leq N$$



## Cumulènes (système $\pi$ )

### 2. The case $\theta = 0$

For  $\theta = 0$ , the  $\pi$ -system of cumulenes can be obtained by a  $N + 1$ -chain of atoms from  $z = 0$  to  $z = N$  governing the  $p_y$  part and a  $N - 1$  chain for  $p_x$  for  $z = 1$  to  $z = N - 1$ .

As already observed, the molecular orbitals are made of two perpendicular  $\pi$  systems contained in the  $(x, z)$  plane and  $(z, y)$  plane respectively corresponding to a  $N + 1$  linear chain in the  $(z, y)$  plane represented in blue and a  $N - 1$  linear chain in the  $(x, z)$  plane.

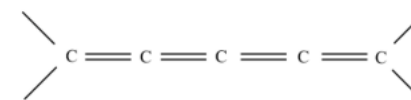
$$c_y(z) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} a_{N+1,n}(z+1) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} \sin\left(\frac{n\pi(1+z)}{N+2}\right),$$

$$z = 0, \dots, N$$

$$c_x(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} a_{N-1,n-1}(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{(n-1)\pi z}{N}\right),$$

$$z = 1, \dots, N-1,$$

$$a_{N,n}(z) = \sin(k_n z), \quad z = 1, \dots, N,$$



$$k_n = \frac{n\pi}{N+1}, \quad \text{for } 1 \leq n \leq N$$

$N = 4$  ( $8\pi$  electrons)

$$c_{y,4,n}^{\theta=0}(z)$$

$z/n$	1	2	3	4	5
0	0.289	0.50	0.577	0.50	0.289
1	0.50	0.50	0	-0.50	-0.5
2	0.577	0	-0.577	0	0.577
3	0.50	-0.50	0	0.50	-0.5
4	0.289	-0.50	0.577	-0.50	0.289
$\lambda_{n,y}$	1.732	1	0	-1	-1.732

y part :

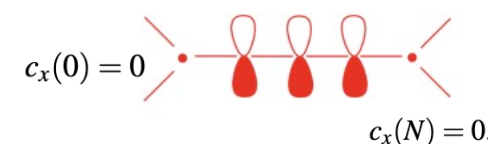


$n$	1	2	3	4	5
1					
2					
3					
4					
5					

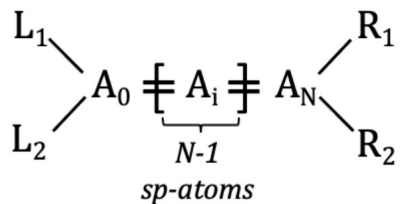
$$c_{x,4,n}^{\theta=0}(z)$$

$z/n$	1	2	3	4	5
0	.	0	0	0	.
1	.	0.50	0.707	0.50	.
2	.	0.707	0	-0.707	.
3	.	0.50	-0.707	0.50	.
4	.	0	0	0	.
$\lambda_{n,x}$	.	1.414	0	-1.414	.

x part :



$n$	1	2	3	4	5
1					
2					
3					
4					
5					



## 2. The case $\theta = 0$

For  $\theta = 0$ , the  $\pi$ -system of cumulenes can be obtained by a  $N + 1$ -chain of atoms from  $z = 0$  to  $z = N$  governing the  $p_y$  part and a  $N - 1$  chain for  $p_x$  for  $z = 1$  to  $z = N - 1$ .

As already observed, the molecular orbitals are made of two perpendicular  $\pi$  systems contained in the  $(x, z)$  plane and  $(z, y)$  plane respectively corresponding to a  $N + 1$  linear chain in the  $(z, y)$  plane represented in blue and a  $N - 1$  linear chain in the  $(x, z)$  plane.

$$c_y(z) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} a_{N+1,n}(z+1) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} \sin\left(\frac{n\pi(1+z)}{N+2}\right),$$

$$z = 0, \dots, N$$

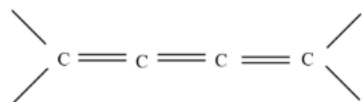
$$c_x(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} a_{N-1,n-1}(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{(n-1)\pi z}{N}\right),$$

$$z = 1, \dots, N-1,$$

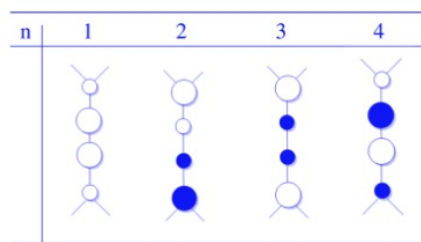
$$a_{N,n}(z) = \sin(k_n z), \quad z = 1, \dots, N,$$

$$k_n = \frac{n\pi}{N+1}, \quad \text{for } 1 \leq n \leq N$$

$\theta = 0 - N$  odd



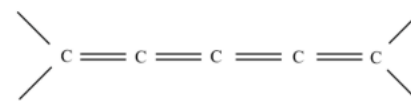
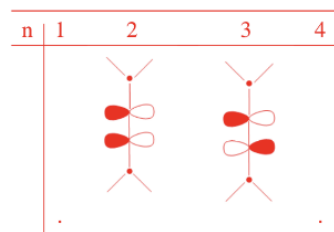
$N = 3$  ( $6\pi$  electrons)



y part :

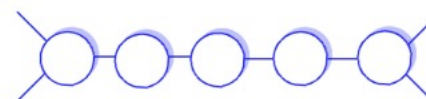


x part :

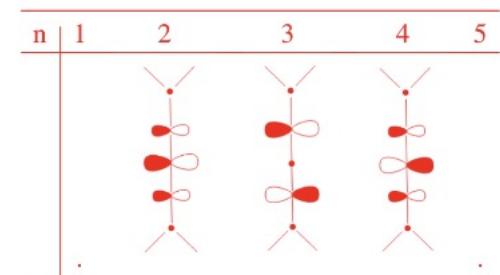
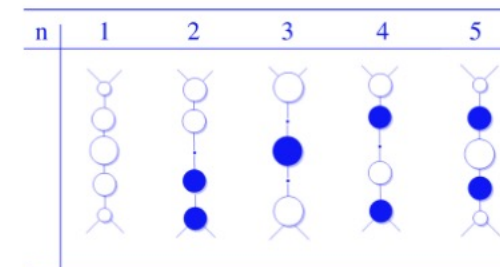
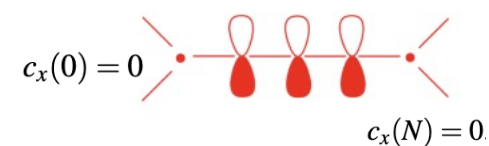


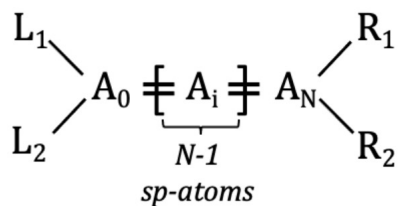
$N = 4$  ( $8\pi$  electrons)

y part :



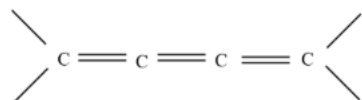
x part :



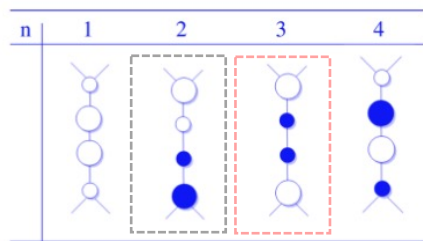


## Cumulènes (système $\pi$ )

$\theta = 0$  -  $N$  odd



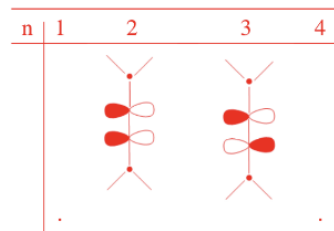
$N = 3$  ( $6\pi$  electrons)



y part :



x part :



## 2. The case $\theta = 0$

For  $\theta = 0$ , the  $\pi$ -system of cumulenes can be obtained by a  $N + 1$ -chain of atoms from  $z = 0$  to  $z = N$  governing the  $p_y$  part and a  $N - 1$  chain for  $p_x$  for  $z = 1$  to  $z = N - 1$ .

As already observed, the molecular orbitals are made of two perpendicular  $\pi$  systems contained in the  $(x, z)$  plane and  $(z, y)$  plane respectively corresponding to a  $N + 1$  linear chain in the  $(z, y)$  plane represented in blue and a  $N - 1$  linear chain in the  $(x, z)$  plane.

$$c_y(z) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} a_{N+1,n}(z+1) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} \sin\left(\frac{n\pi(1+z)}{N+2}\right),$$

$$z = 0, \dots, N$$

$$c_x(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} a_{N-1,n-1}(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{(n-1)\pi z}{N}\right),$$

$$z = 1, \dots, N-1,$$

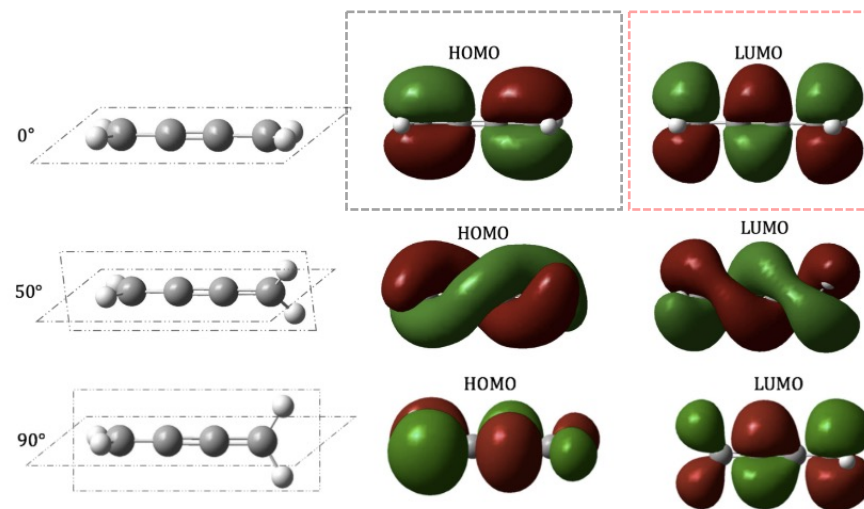
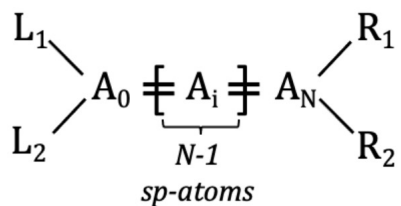


FIG. 18: Representation of the HOMO and LUMO MOs obtained at the B3LYP/6-311G(d,p) level of theory for the  $N = 3$  cumulene in its ground singlet state at a  $0^\circ$ ,  $50^\circ$  and  $90^\circ$  rotation (see Table S5 for details).



## Cumulènes (système $\pi$ )

### 2. The case $\theta = 0$

For  $\theta = 0$ , the  $\pi$ -system of cumulenes can be obtained by a  $N + 1$ -chain of atoms from  $z = 0$  to  $z = N$  governing the  $p_y$  part and a  $N - 1$  chain for  $p_x$  for  $z = 1$  to  $z = N - 1$ .

As already observed, the molecular orbitals are made of two perpendicular  $\pi$  systems contained in the  $(x, z)$  plane and  $(z, y)$  plane respectively corresponding to a  $N + 1$  linear chain in the  $(z, y)$  plane represented in blue and a  $N - 1$  linear chain in the  $(x, z)$  plane.

$$c_y(z) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} a_{N+1,n}(z+1) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} \sin\left(\frac{n\pi(1+z)}{N+2}\right),$$

$$z = 0, \dots, N$$

$$c_x(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} a_{N-1,n-1}(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{(n-1)\pi z}{N}\right),$$

$$z = 1, \dots, N-1,$$

$$a_{N,n}(z) = \sin(k_n z), \quad z = 1, \dots, N,$$

$$k_n = \frac{n\pi}{N+1}, \quad \text{for } 1 \leq n \leq N$$

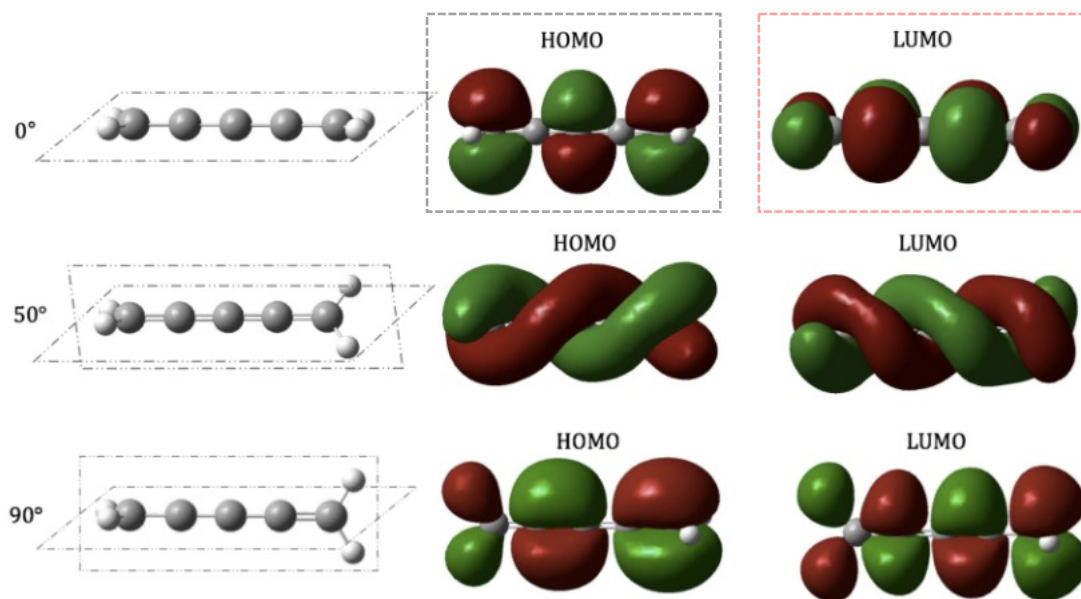
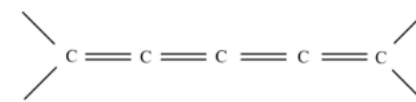


FIG. 19: Representation of the HOMO and LUMO MOs obtained at the B3LYP/6-311G(d,p) level of theory for the  $N = 4$  cumulene in its ground singlet state at a  $0^\circ$ ,  $50^\circ$  and  $90^\circ$  rotation (see Table S7 for details).



$N = 4$  ( $8\pi$  electrons)

y part :

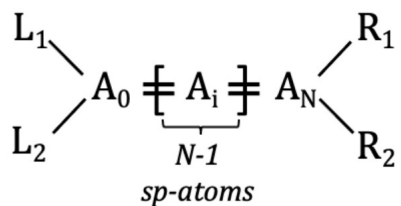


x part :



n	1	2	3	4	5

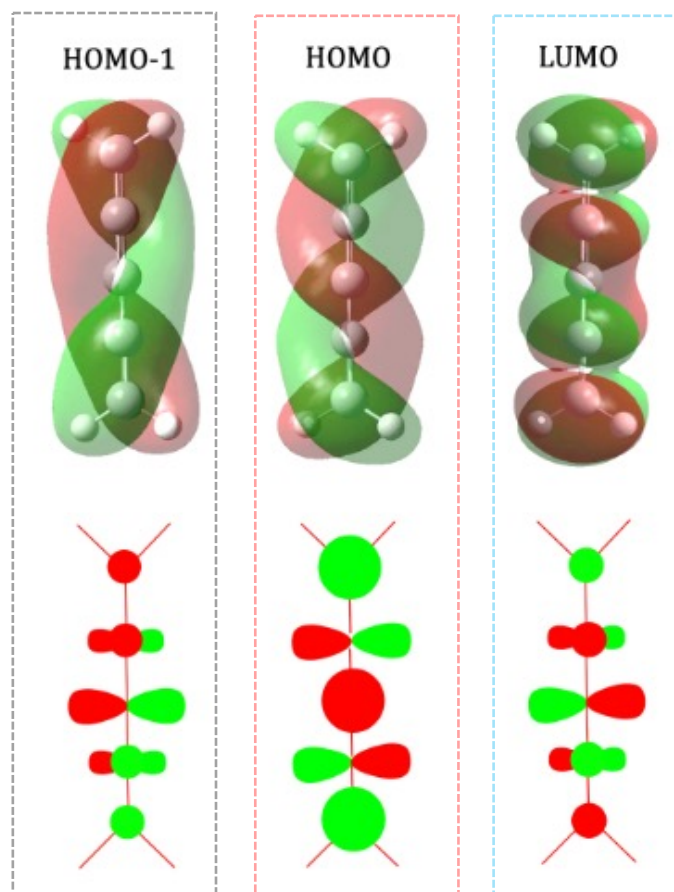
n	1	2	3	4	5



## 2. The case $\theta = 0$

For  $\theta = 0$ , the  $\pi$ -system of cumulenes can be obtained by a  $N + 1$ -chain of atoms from  $z = 0$  to  $z = N$  governing the  $p_y$  part and a  $N - 1$  chain for  $p_x$  for  $z = 1$  to  $z = N - 1$ .

As already observed, the molecular orbitals are made of two perpendicular  $\pi$  systems contained in the  $(x, z)$  plane and  $(z, y)$  plane respectively corresponding to a  $N + 1$  linear chain in the  $(z, y)$  plane represented in blue and a  $N - 1$  linear chain in the  $(x, z)$  plane.



$$2 \cos\left(\frac{\pi n}{N+2}\right)$$

$\lambda_{5,y}$	—	-1.732
$\lambda_{3,x}$	—	-1.414
$\lambda_{4,y}$	—	-1.000
$\lambda_{2,x}$	—	0.000
$\lambda_{3,y}$	—	0.000
$\lambda_{2,y}$	—	1.000
$\lambda_{1,x}$	—	1.414
$\lambda_{1,y}$	—	1.732

$N=4$

Symmetry-adapted linear combinations in  $C_2$  of atomic orbitals coming from the  $p_x$  and  $p_y$  systems are possible only for atomic orbitals which are not too far in energy. As a consequence, we must understand how the two spectrums are intricated. Denoting by  $\lambda_{n,y}$  the eigenvalues induced by the  $y$  part and  $\lambda_{n,x}$  the eigenvalues induced by the  $x$  part we obtain an intrication of the following form

$$\lambda_{N+1,y} < \lambda_{N-1,x} < \lambda_{N,y} < \dots < \lambda_{2,y} < \lambda_{1,x} < \lambda_{1,y}. \quad (84)$$

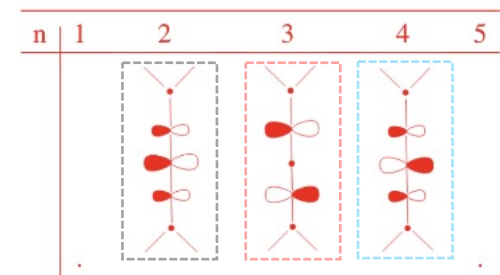
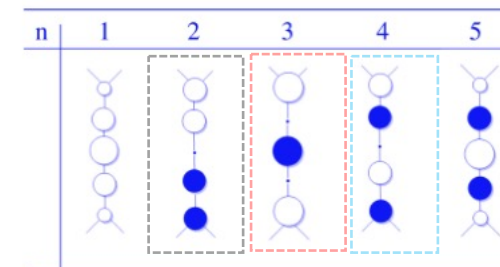
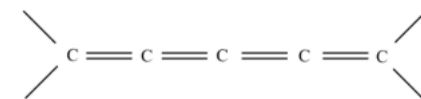
$$c_y(z) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} a_{N+1,n}(z+1) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} \sin\left(\frac{n\pi(1+z)}{N+2}\right),$$

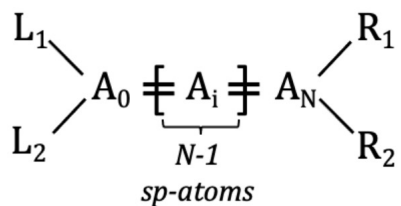
$$z = 0, \dots, N$$

$$c_x(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} a_{N-1,n-1}(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{(n-1)\pi z}{N}\right),$$

$$z = 1, \dots, N-1,$$

$\theta = 0$  -  $N$  even





## Cumulènes (système $\pi$ )

### 2. The case $\theta = 0$

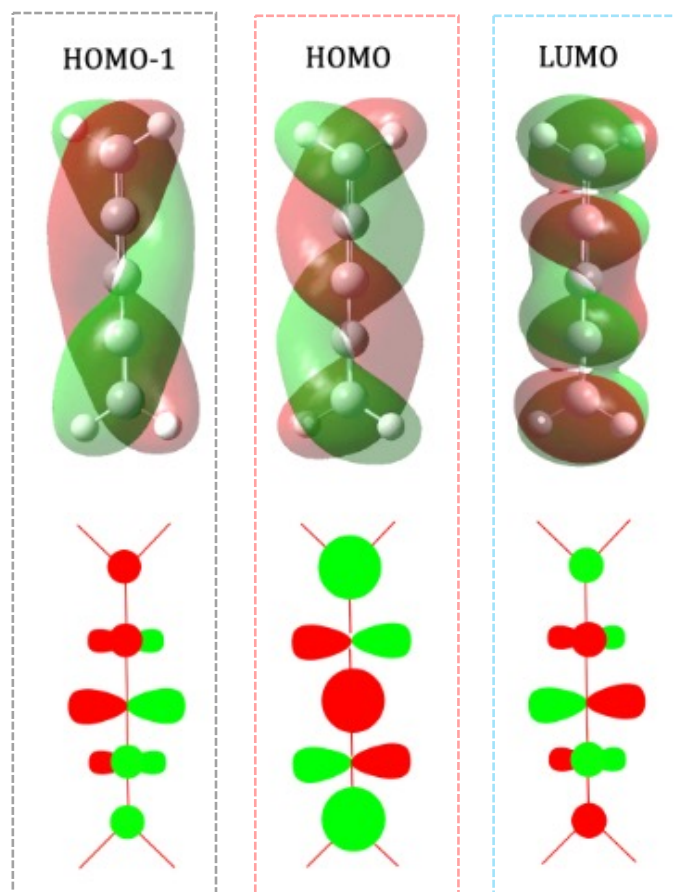
For  $\theta = 0$ , the  $\pi$ -system of cumulenes can be obtained by a  $N + 1$ -chain of atoms from  $z = 0$  to  $z = N$  governing the  $p_y$  part and a  $N - 1$  chain for  $p_x$  for  $z = 1$  to  $z = N - 1$ .

$$c_y(z) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} a_{N+1,n}(z+1) = \sqrt{\frac{2}{N+2}} \sin\left(\frac{n\pi(1+z)}{N+2}\right),$$

$$z = 0, \dots, N$$

$$c_x(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} a_{N-1,n-1}(z) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{(n-1)\pi z}{N}\right),$$

$$z = 1, \dots, N-1,$$



$$\psi_n(z) = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{(n-1)\pi z}{N}\right) \\ \sqrt{\frac{2}{N+2}} \sin\left(\frac{n\pi(z+1)}{N+2}\right) \end{pmatrix}$$

		$\psi_{4,n}(z)$				
$z/n$		1	2	3	4	5
1		$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.289 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.577 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.289 \end{pmatrix}$
2		$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.707 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ -0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -0.5 \end{pmatrix}$
3		$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.577 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.707 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -0.577 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.707 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.577 \end{pmatrix}$
4		$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ -0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.707 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -0.5 \end{pmatrix}$
5		$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.289 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.577 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.289 \end{pmatrix}$

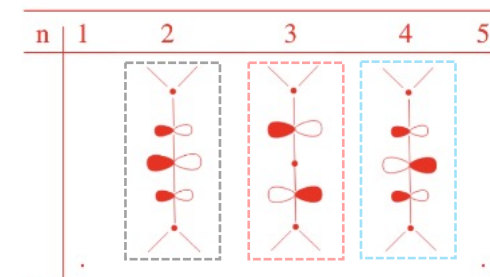
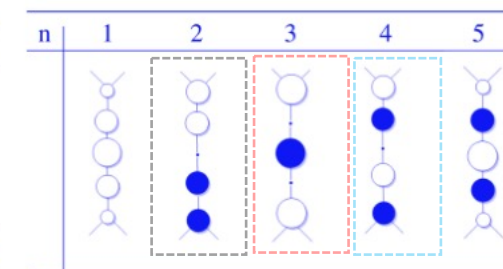
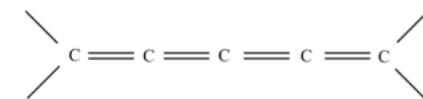
Looking for  $C_2$ -adapted MOs, we obtain:

$$\psi_{+,n} = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_y(z)p_y + c_x(z)p_x)$$

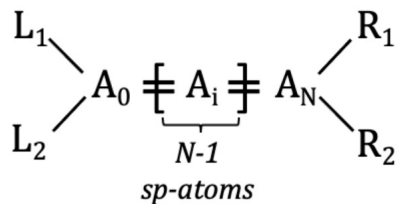
		$c_{y,4,n}^{\theta=0}(z)$				
$z/n$		1	2	3	4	5
0		0.289	0.50	0.577	0.50	0.289
1		0.50	0.50	0	-0.50	-0.5
2		0.577	0	-0.577	0	0.577
3		0.50	-0.50	0	0.50	-0.5
4		0.289	-0.50	0.577	-0.50	0.289
$\lambda_{n,y}$		1.732	1	0	-1	-1.732

		$c_{x,4,n}^{\theta=0}(z)$				
$z/n$		1	2	3	4	5
0		.	0	0	0	.
1		.	0.50	0.707	0.50	.
2		.	0.707	0	-0.707	.
3		.	0.50	-0.707	0.50	.
4		.	0	0	0	.
$\lambda_{n,x}$		.	1.414	0	-1.414	.

$\theta = 0$  - N even





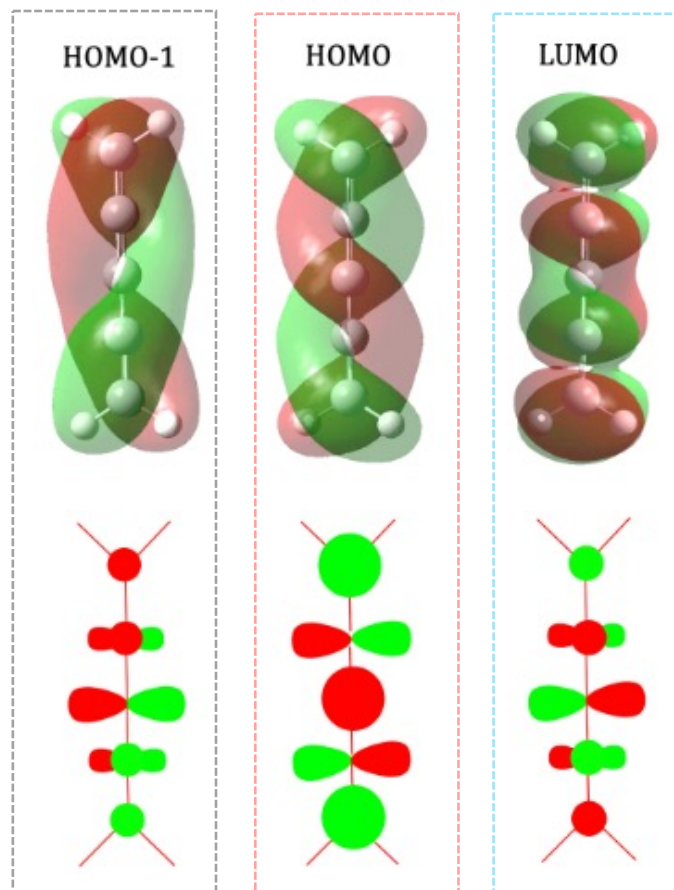


## 2. The case $\theta = 0$

For  $\theta = 0$ , the  $\pi$ -system of cumulenes can be obtained by a  $N + 1$ -chain of atoms from  $z = 0$  to  $z = N$  governing the  $p_y$  part and a  $N - 1$  chain for  $p_x$  for  $z = 1$  to  $z = N - 1$ .

We directly deduce the relationship on the distribution of the angles an explicit expression can be obtained for the angle  $\mathcal{A}_{N,n+,0,z}$  between  $\psi_{+,n}(0)$  and  $\psi_{+,n}(z)$  and is given by:

$$\mathcal{A}_{N,n+,0,z} = \cos^{-1} \left( \varepsilon(a_{N,n}(1))\varepsilon(a_{N,n}(z+1)) \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{a_{N,n}(z)}{a_{N,n}(z+1)}^2}} \right)$$



$$\psi_n(z) = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{(n-1)\pi z}{N}\right) \\ \sqrt{\frac{2}{N+2}} \sin\left(\frac{n\pi(z+1)}{N+2}\right) \end{pmatrix}$$

		$\psi_{4,n}(z)$				
$z/n$		1	2	3	4	5
1	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.289 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.577 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.289 \end{pmatrix}$	
2	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.707 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ -0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -0.5 \end{pmatrix}$	
3	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.577 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.707 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -0.577 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.707 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.577 \end{pmatrix}$	
4	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ -0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.707 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -0.5 \end{pmatrix}$	
5	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.289 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.577 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.289 \end{pmatrix}$	

Looking for  $C_2$ -adapted MOs, we obtain:

$$\psi_{+,n} = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_y(z)p_y + c_x(z)p_x)$$

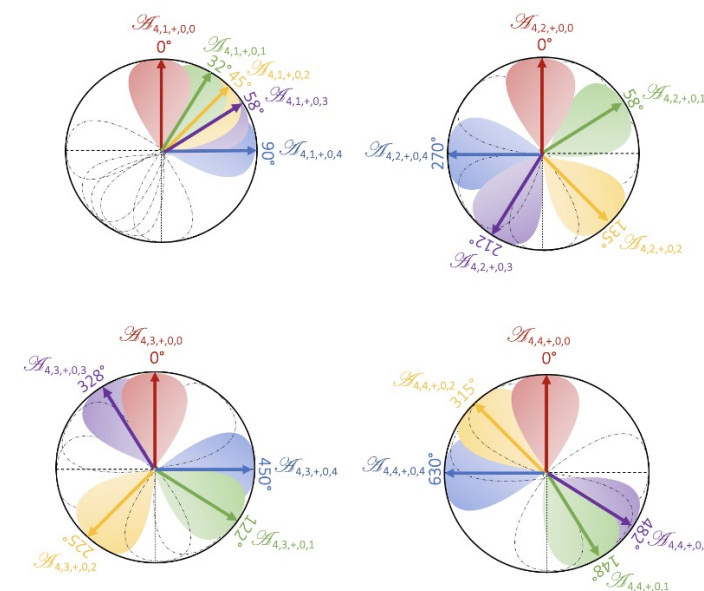
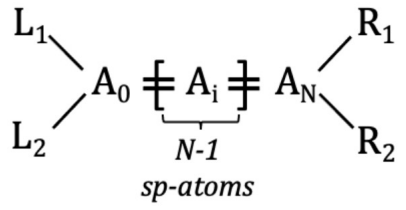
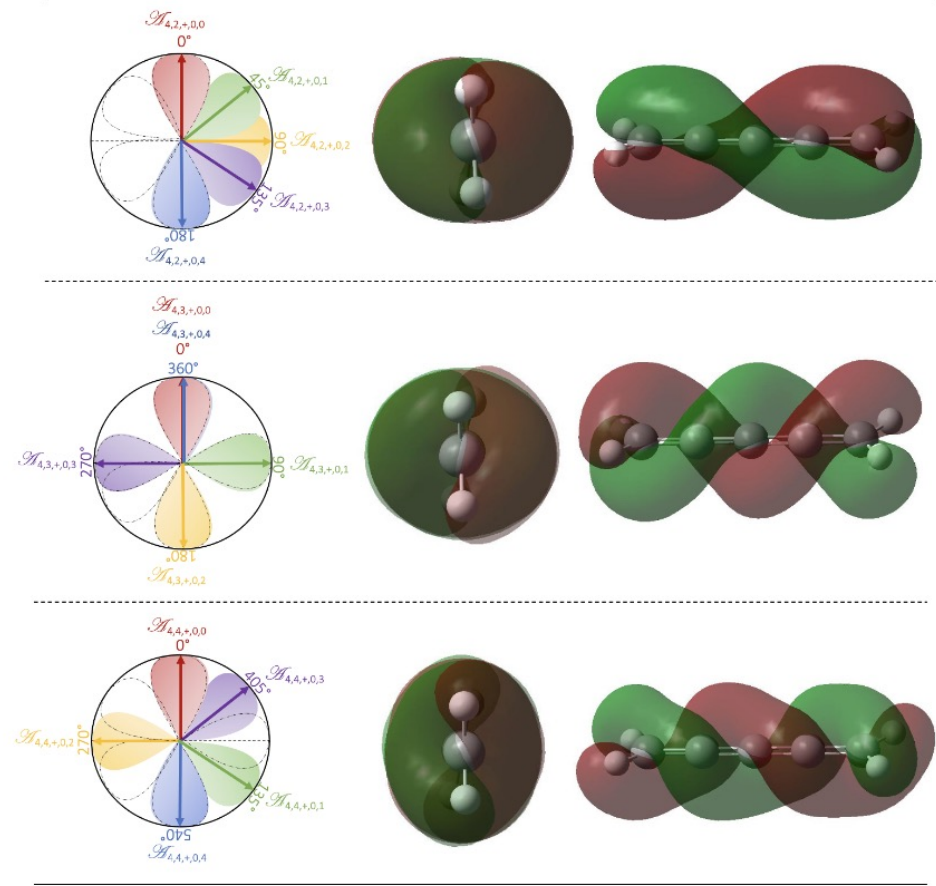


FIG. 11: Distribution for  $\theta = \frac{\pi}{2}$ ,  $N = 4$ ,  $n = 1$ ,  $n = 2$ ,  $n = 3$  and  $n = 4$



## Cumulènes (système $\pi$ )

### 2. The case $\theta = 0$





## Symmetry properties

The existence of helical states implies that we have a mixing between MOs  $p_x$  and  $p_y$  in a very special way. In particular, we assume that there exists what is called an **helicogenic  $C_2$  symmetry axis** (see<sup>1</sup>), i.e. a  $C_2$  axis such that  $C_2(p_x) = p_y$ .

As an example, for the ethylene we have:

- the planar configuration of the ethylene possesses three  $C_2$  axes: one directed along the chain and two passing through the centre directed along  $x$  and  $y$ . None of these  $C_2$  axes are helicogenic.
- the orthogonal configuration also possesses three  $C_2$  axes: one along the chain and two which are dihedral. These last two axes are helicogenic.

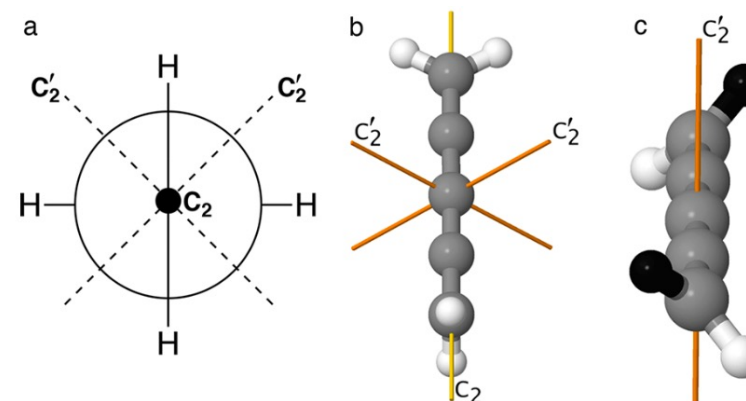
However, as already discussed in the previous section, none of these two examples possess explicit helical MOs. In the first case, no mixing is induced by the symmetries so that one cannot wait for helical MOs. For the orthogonal case however, this is due to the fact that despite the mixing generated by the symmetry axes, the characteristic polynomial factorizes and the behaviour of the  $p_x$  and  $p_y$  family is disconnected. This last property can be related to the existence of another symmetry of the molecule, namely that the orthogonal configuration of the ethylene possesses a **mirror-plane symmetry**. As a consequence, we have to assume that no mirror-plane symmetry must be present in order to generate helical MOs.

## Coarctate and Möbius: The Helical Orbitals of Allene and Other Cumulenes

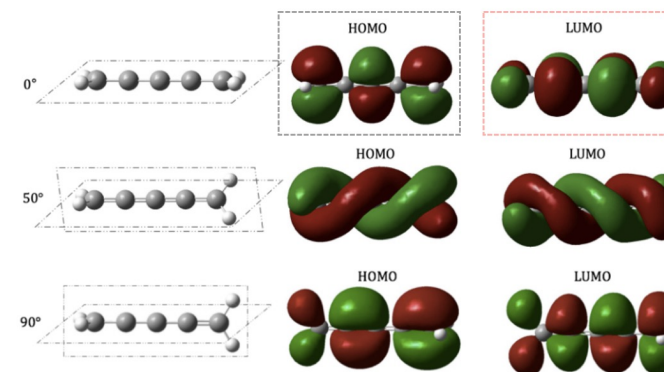
Marc H. Garner,<sup>\*,†,‡,§</sup> Roald Hoffmann,<sup>\*,§</sup> Sten Rettrup,<sup>†</sup> and Gemma C. Solomon<sup>†,‡</sup>

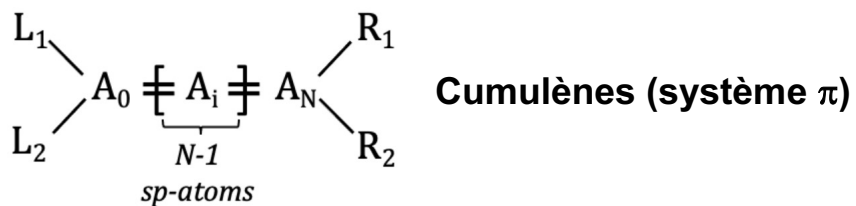
<sup>†</sup>Department of Chemistry and <sup>‡</sup>Nano-Science Center, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, DK-2100, Copenhagen Ø, Denmark

<sup>§</sup>Department of Chemistry and Chemical Biology, Cornell University, Ithaca, New York 4850, United States



**Figure 5.**  $C_2$  axes of [4]cumulene. Unsubstituted [4]cumulene has three  $C_2$  axes, specified in a Newman projection along the carbon-axis (a), and in another view (b). Two of the  $C_2$  axes are helicogenic (orange), and one is not (yellow). In 1,5-disubstituted-[4]cumulenes (c) only the one helicogenic  $C_2$  axis (perpendicular to carbon axis) remains.





**The helical orbitals criterion:** *Linear chain  $L_{\Delta}$  satisfying the structural assumption, without mirror-plane symmetry, admitting a  $C_2$  helicogenic axis, has explicit helical MOs.*

The proof of such a theorem can be deduced from the properties of the Hückel matrix associated to such kind of molecules.

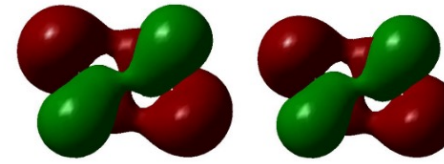
The absence of a mirror-plane symmetry implies that the molecule is **chiral**, i.e. that the image of the molecule by a mirror plane is not invariant. This remark can be used

to give an alternative statement of the helical orbitals theorem:

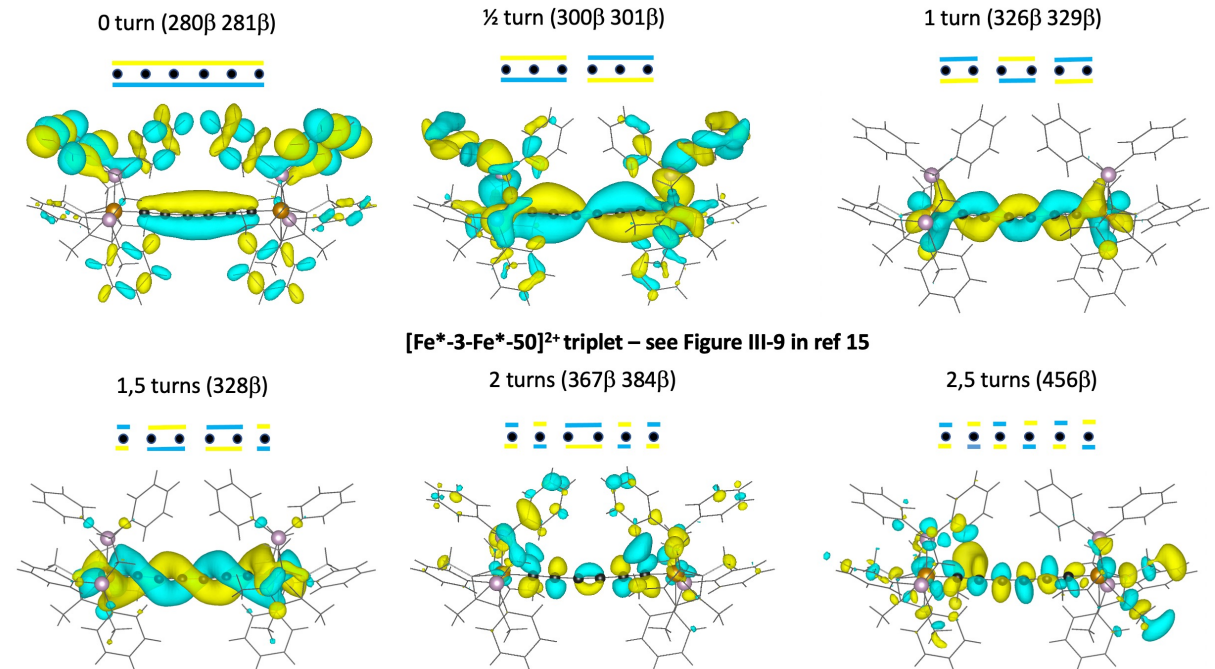
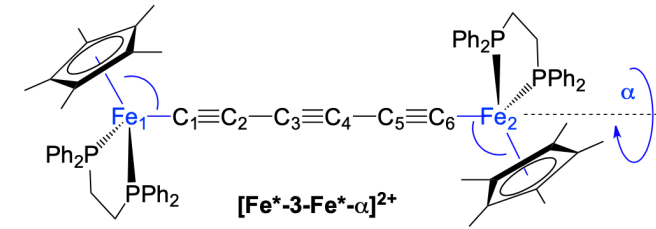
**Helical orbitals criterion:** *linear chain  $L_{\Delta}$  satisfying the structural assumption and chiral admitting a  $C_2$  helicogenic axis, has explicit helical MOs.*

This statement can be related to the **Curie's principle** in which he states informally in his paper "On Symmetry in Physical Phenomena"<sup>7</sup> in 1894 an intuitively plausible relationship between the symmetry of an effect and its cause, namely that "when certain causes produce certain effects, the elements of symmetry of the causes must be found in the effects produced" (p. 401). Indeed, we are waiting for helical molecular orbitals. These objects are naturally chiral so that following Curie's principle, one must find chirality in the initial geometry of the molecule which induces the orbitals structure. As a consequence, chirality is unavoidable.

	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
Phosphaallenes				
Diphosphaallenes				
Phosphaazaallenes				
Arsaallenes				
Arsaphosphaallenes				
Diarsaallenes				
Silaallenes				
Phosphasilaallenes				
Silaketenes				
Germaallenes				
Germaphosphaallenes				



Representation of the HOMO-5 and the HOMO of the  $[Re_2H_8]^{2-}$



I – Rappels de l'utilisation de la symétrie en chimie

II – Résolution de l'équation de Schrödinger – Méthode de Hückel

III – Orbitales moléculaires hélicoïdales

IV – Existe-t-il un lien entre ces OM hélicoïdales et les propriétés physico-chimiques des molécules ? (M. Rérat)