

FRANÇOIS VOLATRON ET PATRICK CHAQUIN

# La théorie des groupes en chimie

LICENCE ET MASTER DE CHIMIE  
ÉCOLES D'INGÉNIEURS

- Cours complet
- Exercices corrigés
- Nombreux exemples



# **La théorie des groupes en chimie**

## **Chimie**

- CACHAU-HERREILLAT D., *Des expériences de la famille Acide-Base*. 3e éd.
- CACHAU-HERREILLAT D., *Des expériences de la famille Red-Ox*. 2e éd.
- DEPOVERE P., *Chimie générale*. 3e éd.
- DEPOVERE P., *Chimie organique*. 2e éd.
- GIRARD F., GIRARD J., *Chimie inorganique et générale*.
- KIEL M., *L'oxydoréduction*
- MARTINAND-LURIN, É., GRÜBER, R., *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*
- McMURRY J., BEGLEY T., *Chimie organique des processus biologiques*.
- MOUSSARD C., *Biochimie structurale et métabolique*. 3e éd.
- MOUSSARD C., *Biologie moléculaire. Biochimie des communications cellulaires*
- MOUSSARD C., GIBBY R., BÉNÉDINI M., *QCM de biochimie et de biologie moléculaire*
- RABASSO N., *Chimie organique. Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques*. 2e éd.
- RABASSO N., *Chimie organique. Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique*. 2e éd.

## **Physique**

- ASLANGUL C., *Mécanique quantique 1. Fondements et premières applications*
- ASLANGUL C., *Mécanique quantique 2. Développements et applications à basse énergie*. 2e éd.
- ASLANGUL C., *Mécanique quantique 3. Corrigés détaillés et commentés des exercices et problèmes*. 2e éd.
- BECHERRAWY T., *Optique géométrique*
- BIÉMONT É., *Spectroscopie atomique. Instrumentation et structures atomiques*
- BIÉMONT É., *Spectroscopie moléculaire. Structures moléculaires et analyse spectrale*
- CHAMPEAU R.-J., CARPENTIER R., LORGERÉ I., *Ondes lumineuses. Propagation, optique de Fourier, cohérence*
- MAYET F., *Physique nucléaire appliquée*
- RIEUTORD M., *Une introduction à la dynamique des fluides*
- TAILLET R., *Optique physique. Propagation de la lumière*. 2e éd.
- WATSKY A., *Thermodynamique macroscopique*

François Volatron  
Patrick Chaquin

# La théorie des groupes en chimie

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web : **[www.deboecksuperieur.com](http://www.deboecksuperieur.com)**

© De Boeck Supérieur s.a., 2017

Rue du Bosquet, 7, B-1348 Louvain-la-Neuve

Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

Imprimé aux Pays-Bas

Dépôt légal :

1<sup>re</sup> édition

ISBN : 978-2-8073-0743-8

Bibliothèque nationale, Paris : Septembre 2017

Bibliothèque royale de Belgique, Bruxelles : 2017/13647/122

# Avant-propos

La théorie des groupes de symétrie constitue un outil extrêmement utile dans plusieurs domaines de la chimie tels que la détermination d'orbitales moléculaires, la spectroscopie, l'étude des vibrations etc. Son enseignement se confronte cependant à une difficulté majeure : il s'agit d'une théorie mathématique que l'on souhaite appliquer à des problèmes de chimie. Or, peu de chimistes sont des mathématiciens épanouis et les mathématiciens ont souvent des préoccupations éloignées de la chimie. Ces deux disciplines se rencontrent donc difficilement et ainsi, il n'est pas rare qu'un cours de théorie des groupes pour les chimistes soit un ensemble de recettes difficilement maîtrisables ou, à l'inverse, se borne à exposer la théorie mathématique sans en aborder ses applications.

Nous avons choisi une voie médiane : ne pas faire un cours de mathématique – ce qui serait au-delà de nos compétences – tout en donnant suffisamment d'outils de cette discipline pour que le lecteur puisse s'en approprier les principaux concepts. L'application à des problèmes de chimie demeure notre objectif constant dans tous les chapitres abordés.

Le fil conducteur de cet ouvrage est le calcul des orbitales moléculaires à l'aide de la théorie des groupes. C'est sur des exemples de ces calculs que sera illustrée la pratique de la théorie des groupes qui fera l'objet des chapitres 2 à 5. Afin que le lecteur puisse se référer commodément aux principes de construction des orbitales, les notions de base nécessaires sont rappelées dans le chapitre 1. Les applications aux spectroscopies sont décrites dans les chapitres 6 (spectroscopie UV-visible) et 7 (spectroscopie infra-rouge et Raman). L'ensemble des chapitres 1 à 7 constitue ce qui est traditionnellement enseigné en L2 ou L3 ou au cours des premières années des écoles d'ingénieurs.

Les trois derniers chapitres sont consacrés à des notions moins souvent abordées dans un cours classique : l'effet Jahn-Teller (très fréquemment rencontré en chimie de coordination) est exposé dans le chapitre 8. La description des groupes à priori plus compliqués (groupes produits, à caractères complexes ou infinis) fait l'objet du chapitre 9 : il y est montré que la même façon de raisonner s'applique à ces groupes. Enfin, le chapitre 10 traite des états électroniques dont les termes spectroscopiques sont délicats à établir

sans l'aide de cette théorie.

Ces deux derniers chapitres sont probablement mieux adaptés aux étudiants de M1 et M2.

Les représentations des orbitales moléculaires sous forme de surfaces d'isodensité proviennent de la base de données *OrbiMol* ; il en est de même pour la description des éléments de symétrie (chapitre 2) et des mouvements de vibration (chapitre 7). Les références de cette base, en accès libre, sont données en fin d'ouvrage.

Cet ouvrage a été rédigé dans le laboratoire de chimie théorique de Jussieu, dirigé par Olivier Parisel. Que celui-ci soit chaleureusement remercié des excellentes conditions de travail qu'il nous a fournies. Nous remercions également l'ensemble des collègues du laboratoire pour de fructueuses discussions et l'amicale atmosphère qui y règne.

Nous remercions les personnes qui ont relu avec attention tout ou partie de ce manuscrit : Jonathan Piard, Florence Volatron, Yoann et Lisa Prado. Enfin, nous souhaitons adresser des remerciements particulièrement chaleureux à Xavier Assfeld qui, outre la relecture de ce manuscrit, nous a guidé dans des zones peu sûres pour nous, notamment dans le chapitre 10. Il a également été co-auteur d'un article qui a été en grande partie repris pour le chapitre 8.

Les commentaires et remarques sur cet ouvrage peuvent être adressés aux auteurs :

volatron@lct.jussieu.fr

chaquin@lct.jussieu.fr



# Table des matières

## Chapitre 1 Rappels de chimie quantique

|          |                                                         |    |
|----------|---------------------------------------------------------|----|
| <b>1</b> | <b>Bases de la mécanique quantique</b>                  | 1  |
| 1.1      | Postulats de la mécanique quantique. Notion d'opérateur | 1  |
| 1.2      | Propriétés des fonctions d'onde                         | 3  |
| <b>2</b> | <b>Les Orbitales Atomiques</b>                          | 5  |
| 2.1      | L'OA $1s$                                               | 6  |
| 2.2      | Les OA $2p$                                             | 6  |
| 2.3      | Les OA $3d$                                             | 7  |
| <b>3</b> | <b>Les Orbitales Moléculaires</b>                       | 9  |
| 3.1      | La théorie LCAO                                         | 9  |
| 3.2      | L'interaction de deux OA sur deux centres               | 10 |
| 3.3      | Interaction de trois OA sur deux centres                | 13 |
| 3.4      | La méthode de fragmentation                             | 15 |

## Chapitre 2 Groupes des opérations de symétrie

|          |                                   |    |
|----------|-----------------------------------|----|
| <b>1</b> | <b>Les opérations de symétrie</b> | 23 |
| 1.1      | Les rotations                     | 24 |
| 1.2      | Les symétries planes              | 27 |
| 1.3      | L'inversion                       | 28 |
| 1.4      | Les rotations impropres           | 29 |

|          |                                            |    |
|----------|--------------------------------------------|----|
| <b>2</b> | <b>Groupe des opérations de symétrie</b>   | 34 |
| 2.1      | La loi de composition interne              | 34 |
| 2.2      | Les opérations de symétrie inverses        | 36 |
| 2.3      | Les classes d'équivalence                  | 37 |
| 2.4      | La nomenclature des groupes de symétrie    | 38 |
| 2.5      | Comment déterminer un groupe de symétrie ? | 43 |

## Chapitre 3 Mise en œuvre de la théorie des groupes

|          |                                                                   |    |
|----------|-------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1</b> | <b>Représentation matricielle d'un groupe de symétrie</b>         | 49 |
| 1.1      | La représentation d'un groupe                                     | 49 |
| 1.2      | Espace de représentation                                          | 51 |
| 1.3      | Comment déterminer des représentations matricielles ?             | 53 |
| 1.4      | Matrices semblables et représentations équivalentes               | 55 |
| 1.5      | La réduction d'une représentation dans le cas général             | 56 |
| 1.6      | Les représentations irréductibles                                 | 59 |
| <b>2</b> | <b>Éléments de la théorie des caractères</b>                      | 61 |
| 2.1      | Principe                                                          | 61 |
| 2.2      | Les caractères des matrices semblables                            | 62 |
| 2.3      | L'utilisation des atomes invariants pour le calcul des caractères | 64 |
| <b>3</b> | <b>Les tables de caractères</b>                                   | 65 |
| 3.1      | Présentation                                                      | 65 |
| 3.2      | Signification (RI de dimension un)                                | 66 |
| 3.3      | Propriétés et nomenclature                                        | 67 |
| <b>4</b> | <b>Comment réduire une représentation ?</b>                       | 68 |
| 4.1      | Produit scalaire de deux représentations irréductibles            | 69 |
| 4.2      | Le calcul des coefficients $a_j$ : formule de réduction           | 70 |
| 4.3      | Propriétés de la réduction                                        | 72 |
| <b>5</b> | <b>L'opérateur de projection</b>                                  | 73 |
| 5.1      | Formule de projection                                             | 73 |
| 5.2      | Projection sur des représentations irréductibles de dimension un  | 74 |
| 5.3      | Projection sur des RI de dimension supérieure à un                | 76 |
| 5.4      | L'exemple de $H_3$ triangulaire                                   | 79 |

## Chapitre 4 Calcul d'orbitales moléculaires

|          |                                                          |    |
|----------|----------------------------------------------------------|----|
| <b>1</b> | <b>Fonctions d'onde et Représentations Irréductibles</b> | 85 |
| 1.1      | Cas non dégénéré                                         | 85 |
| 1.2      | Cas dégénéré                                             | 86 |
| 1.3      | Les Orbitales Moléculaires                               | 87 |

|                                                                                                               |                                                                                                        |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>2</b>                                                                                                      | <b>Orbitales Moléculaires des systèmes <math>\pi</math></b>                                            | 88  |
| 2.1                                                                                                           | Définition                                                                                             | 88  |
| 2.2                                                                                                           | L'exemple du cyclobutadiène                                                                            | 88  |
| 2.3                                                                                                           | L'exemple du cation cyclopropénylium                                                                   | 92  |
| <b>3</b>                                                                                                      | <b>Utilisation de la méthode de fragmentation</b>                                                      | 95  |
| 3.1                                                                                                           | Exemple de $\text{BH}_3$                                                                               | 95  |
| 3.2                                                                                                           | Exemple de $\text{CH}_4$                                                                               | 99  |
| 3.3                                                                                                           | Exemple de $\text{MH}_6$                                                                               | 104 |
| 3.4                                                                                                           | Le système $\pi$ du benzène                                                                            | 110 |
| <br><b>Chapitre 5 Produit tensoriel et applications</b>                                                       |                                                                                                        |     |
| <b>1</b>                                                                                                      | <b>Définition et premières propriétés</b>                                                              | 125 |
| 1.1                                                                                                           | Notion de produit tensoriel ;<br>produit tensoriel de deux représentations                             | 125 |
| 1.2                                                                                                           | Propriétés du produit tensoriel de deux RI                                                             | 126 |
| <b>2</b>                                                                                                      | <b>Détermination de représentations à l'aide du produit tensoriel</b>                                  | 128 |
| 2.1                                                                                                           | Détermination de $\Gamma_{\text{centre}}(f_i)$                                                         | 128 |
| 2.2                                                                                                           | Calcul de $\Gamma_{\text{position}}$                                                                   | 129 |
| 2.3                                                                                                           | Exemples                                                                                               | 130 |
| 2.4                                                                                                           | Série spectrochimique dans l'octaèdre : effets $\pi$                                                   | 131 |
| 2.5                                                                                                           | Le (bis)benzène-chrome                                                                                 | 136 |
| <b>3</b>                                                                                                      | <b>Symétrie d'une configuration électronique</b>                                                       | 143 |
| 3.1                                                                                                           | Détermination                                                                                          | 143 |
| 3.2                                                                                                           | Cas de plusieurs électrons dans des OM dégénérées                                                      | 144 |
| 3.3                                                                                                           | Le terme spectroscopique                                                                               | 146 |
| <br><b>Chapitre 6 Intégrale du produit de deux fonctions<br/>Applications à la spectroscopie électronique</b> |                                                                                                        |     |
| <b>1</b>                                                                                                      | <b>Cas de nullité de l'intégrale du produit de deux fonctions</b>                                      | 155 |
| 1.1                                                                                                           | Principe                                                                                               | 155 |
| 1.2                                                                                                           | L'exemple du recouvrement de deux orbitales                                                            | 157 |
| 1.3                                                                                                           | Éléments de la matrice hamiltonienne $H_{ij}$ ( $H_{ij} = \langle \Psi_i   \hat{H}   \Psi_j \rangle$ ) | 158 |
| <b>2</b>                                                                                                      | <b>Les transitions électroniques</b>                                                                   | 159 |
| 2.1                                                                                                           | Règles de sélection                                                                                    | 159 |
| 2.2                                                                                                           | Applications aux molécules organiques                                                                  | 163 |
| 2.3                                                                                                           | Applications aux complexes des métaux de transition                                                    | 168 |

## Chapitre 7 Spectroscopies infra-rouge et Raman

|          |                                                    |     |
|----------|----------------------------------------------------|-----|
| <b>1</b> | <b>Mouvements Moléculaires et symétrie</b>         | 179 |
| 1.1      | Les divers types de mouvements moléculaires        | 179 |
| 1.2      | L'exemple de $H_2O$                                | 180 |
| 1.3      | Cas général : symétrie des mouvements des noyaux   | 185 |
| 1.4      | Choix de coordonnées locales, l'exemple de $XeF_4$ | 187 |
| <b>2</b> | <b>Application à la spectroscopie</b>              | 193 |
| 2.1      | Les coordonnées normales de vibration              | 193 |
| 2.2      | Les fonctions d'onde de vibration                  | 193 |
| 2.3      | Application à la spectroscopie Infra-Rouge (IR)    | 194 |
| 2.4      | Application à la diffusion Raman                   | 197 |

## Chapitre 8 Effet Jahn-Teller

|          |                                                            |     |
|----------|------------------------------------------------------------|-----|
| <b>1</b> | <b>Formalisme de l'effet Jahn-Teller</b>                   | 209 |
| 1.1      | Notion d'énergie potentielle                               | 209 |
| 1.2      | Les points stationnaires                                   | 210 |
| 1.3      | En dehors des points stationnaires                         | 211 |
| <b>2</b> | <b>L'effet Jahn-Teller du premier ordre</b>                | 213 |
| 2.1      | Condition de déformation                                   | 213 |
| 2.2      | L'exemple du cation du cyclobutadiène                      | 215 |
| 2.3      | Un grand classique : les complexes octaédriques            | 219 |
| <b>3</b> | <b>L'effet Jahn-Teller du deuxième ordre</b>               | 222 |
| 3.1      | La molécule d'ammoniac peut-elle être plane ?              | 223 |
| 3.2      | Et avec deux électrons de moins ?                          | 225 |
| 3.3      | Et si le méthane était plan ?                              | 225 |
| <b>4</b> | <b>Une simplicité trompeuse : le cyclobutadiène neutre</b> | 227 |
| <b>5</b> | <b>La réduction de symétrie</b>                            | 229 |
| 5.1      | Groupes et sous-groupes de symétrie                        | 229 |
| 5.2      | Règles de corrélation                                      | 229 |

## Chapitre 9 Groupes particuliers

|          |                                           |     |
|----------|-------------------------------------------|-----|
| <b>1</b> | <b>Les groupes produits</b>               | 235 |
| 1.1      | Définition                                | 235 |
| 1.2      | En pratique : les groupes produits usuels | 236 |
| 1.3      | Table de caractères                       | 236 |
| 1.4      | Quelques exemples                         | 237 |

|          |                                                                                   |     |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>2</b> | <b>Les groupes à caractères complexes</b>                                         | 238 |
| 2.1      | Un premier exemple                                                                | 238 |
| 2.2      | Utilisation pratique                                                              | 239 |
| 2.3      | Application à la théorie des bandes                                               | 241 |
| <b>3</b> | <b>Les groupes infinis <math>C_{\infty v}</math> et <math>D_{\infty h}</math></b> | 243 |
| 3.1      | Le groupe $C_{\infty v}$                                                          | 243 |
| 3.2      | Le groupe $D_{\infty h}$                                                          | 246 |
| 3.3      | En pratique                                                                       | 254 |

## Chapitre 10 Les états électroniques

|                                |                                                 |     |
|--------------------------------|-------------------------------------------------|-----|
| <b>1</b>                       | <b>Fonctions polyélectroniques</b>              | 261 |
| 1.1                            | Déterminant de Slater                           | 261 |
| 1.2                            | Fonction multidéterminantale                    | 262 |
| <b>2</b>                       | <b>Symétrie des fonctions polyélectroniques</b> | 263 |
| 2.1                            | Symétrie d'un déterminant                       | 263 |
| 2.2                            | États électroniques du cyclobutadiène           | 263 |
| 2.3                            | Généralisation : états triplet et singulet      | 267 |
| 2.4                            | Les états quadruplet et doublet                 | 269 |
| 2.5                            | Cas général                                     | 270 |
| <b>Solutions des exercices</b> |                                                 | 277 |
| <b>Appendices</b>              |                                                 | 309 |
| <b>Bibliographie succincte</b> |                                                 | 334 |



# Rappels de chimie quantique

La théorie des groupes a de très nombreuses applications dans les domaines de la physique et de la chimie. Plusieurs exemples d'applications en chimie seront exposés dans les chapitres suivants. Nous avons choisi d'illustrer cette théorie par des exemples choisis dans le cadre de la chimie orbitale qui sera utilisée comme fil conducteur dans les Chapitres 2 à 5. Afin d'en faciliter la lecture, nous consacrons ce premier chapitre à présenter les résultats principaux de cette discipline ; seules les démonstrations simples seront présentées ici. Les autres pourront être trouvées dans des ouvrages plus spécifiques dont les références sont données en fin d'ouvrage.

## 1. Bases de la mécanique quantique

### 1.1 Postulats de la mécanique quantique. Notion d'opérateur

---

En mécanique classique, toutes les grandeurs physiques associées à une particule (moment cinétique, énergie...) peuvent être calculées à partir de deux vecteurs, le vecteur position ( $\vec{r}$ ) et le vecteur impulsion (ou quantité de mouvement),  $\vec{p}$ . Ce dernier est le produit de la masse de la particule par sa vitesse :  $\vec{p} = m\vec{v}$ .

En mécanique quantique, une particule est décrite par une fonction d'onde,  $\Psi(x, y, z)$  qui permet de calculer toutes les grandeurs associées à la particule. Cette fonction, qui dépend des coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  de la particule (et éventuellement du temps) joue le même rôle que celui des vecteurs position et impulsion en mécanique classique.

### 1.1.1 La probabilité de présence

Comme il est impossible de localiser exactement la particule, on doit raisonner en termes de probabilité de présence. La probabilité de présence  $dP$  de trouver la particule dans un volume élémentaire  $dv$  placé en  $x_0, y_0, z_0$  est donné par la relation suivante :

$$dP = \Psi^2(x_0, y_0, z_0)dv$$

### 1.1.2 Notion d'opérateur. Mesure d'une grandeur

À chaque grandeur physique  $A$  associée à une particule, correspond un opérateur  $\hat{A}$ . La construction de cet opérateur s'effectue de la façon suivante : partant de l'expression classique de  $A$  en fonction de  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$ , on remplace les deux vecteurs par les opérateurs quantiques qui leur sont associés et que l'on note  $\hat{r}$  et  $\hat{p}$ . Un opérateur est, au sens mathématique du terme, une application qui transforme la fonction  $\Psi$  en une autre fonction  $\Psi'$  ; on trouve par exemple des opérations de dérivation première ou seconde dans les opérateurs. Une propriété commune à tous les opérateurs utilisés en mécanique quantique est qu'ils sont linéaires : si  $\lambda$  et  $\mu$  sont deux scalaires, on a :

$$\hat{A}(\lambda\Psi_1 + \mu\Psi_2) = \lambda\hat{A}\Psi_1 + \mu\hat{A}\Psi_2$$

Certaines fonctions présentent une propriété particulière : la transformée de la fonction  $\Psi$  par l'opérateur  $\hat{A}$  est la fonction  $\Psi$  elle-même, à un facteur scalaire  $a$  près.

$$\hat{A}\Psi = a\Psi$$

Ces fonctions sont appelées les **fonctions propres** de  $\hat{A}$ , le scalaire  $a$  étant la **valeur propre** de l'opérateur associé à la fonction propre  $\Psi$ .

En mécanique quantique, la mesure de la grandeur  $A$  est nécessairement une des valeurs propres de  $\hat{A}$ . Dans tous les problèmes, il faut donc déterminer les fonctions propres (exactes ou approchées) et les valeurs propres des opérateurs associés aux grandeurs étudiées.

### 1.1.3 Commutation d'opérateurs

Ce principe de mesure en mécanique quantique soulève de nombreuses difficultés, par exemple lorsque l'on cherche à mesurer plusieurs grandeurs simultanément. Prenons l'exemple de deux grandeurs,  $A$  et  $B$  auxquelles sont respectivement associées les deux opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$ . Afin de mesurer ces deux grandeurs, on doit avoir simultanément :

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \quad \text{et} \quad \hat{B}\Psi = b\Psi$$

Ainsi, il est nécessaire que les fonctions propres de  $\hat{A}$  soient les mêmes que celles de  $\hat{B}$ . Cette condition est remplie lorsque l'on a :

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$$



On dit alors que les deux opérateurs commutent ; cette propriété est souvent exprimée à partir du commutateur  $[\hat{A}, \hat{B}]$  des deux opérateurs :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$$

### 1.1.4 L'opérateur hamiltonien

Un opérateur particulièrement important en mécanique quantique est celui associé à l'énergie. On l'appelle « hamiltonien » et on le note traditionnellement  $\hat{H}$ . La fonction d'onde décrivant la particule dans un état stationnaire<sup>1</sup> doit être une fonction propre de cet opérateur :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Schrödinger. En général, un opérateur possède plusieurs valeurs propres auxquelles sont associées des fonctions propres. La plus basse valeur de l'énergie correspond à la fonction notée  $\Psi_0$  qui est appelée état fondamental ; les autres fonctions propres décrivent des états excités.

## 1.2 Propriétés des fonctions d'onde

### 1.2.1 Normalisation de $\Psi$

Si l'on calcule la probabilité de trouver une particule décrite par la fonction  $\Psi$  dans tout l'espace, on doit forcément trouver 1. Mathématiquement, cela se traduit par la relation :

$$\int_{\text{espace}} \Psi^2 dv = 1$$

On dit que la fonction  $\Psi$  est normalisée.

*La fonction d'onde décrivant une particule doit être normalisée.*

---

1. C'est-à-dire indépendant du temps.

### 1.2.2 Le signe d'une fonction d'onde

Supposons que  $\Psi$  décrive une particule. Elle est fonction propre de l'hamiltonien et elle est normalisée :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{et} \quad \int_{\text{espace}} \Psi^2 dv = 1$$

Si l'on s'intéresse à l'opposé de la fonction  $\Psi$ ,  $-\Psi$ , on a, d'après la linéarité de  $\hat{H}$  (en prenant  $\lambda = -1$  et  $\mu = 0$  dans la relation de linéarité) :

$$\hat{H}(-\Psi) = -\hat{H}(\Psi) = -E\Psi = E(-\Psi)$$

La fonction  $-\Psi$  est donc elle-même une fonction propre de l'hamiltonien avec la même valeur propre,  $E$ .

La probabilité de présence  $dP = \Psi^2(x_0, y_0, z_0)dv$  est évidemment la même pour les fonctions  $\Psi$  et  $-\Psi$  puisque c'est le carré de la fonction qui intervient.

La fonction  $-\Psi$  est elle aussi normalisée :

$$\int_{\text{espace}} (-\Psi)^2 dv = \int_{\text{espace}} (\Psi)^2 dv = 1$$

En conséquence, les deux fonctions  $\Psi$  et  $-\Psi$  décrivent le même état physique : même énergie et même répartition de la particule dans l'espace. Il est donc impossible de discerner ces deux fonctions ; en conséquence :

*Le signe global d'une fonction d'onde ne présente pas de sens physique.*

### 1.2.3 Le recouvrement

On définit un produit scalaire entre deux fonctions quelconques  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  que l'on note  $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$  (notation de Dirac) :

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \int_{\text{espace}} \Psi_1 \Psi_2 dv.$$

Cette intégrale du produit de deux fonctions s'appelle le **recouvrement** des deux fonctions  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$ <sup>2</sup> et joue un rôle capital en chimie quantique comme nous le verrons par la suite. La norme de  $\Psi$  précédemment utilisée est le produit scalaire de  $\Psi$  avec elle-même.

---

2. Dans certains cas, les fonctions  $\Psi$  peuvent être complexes. Le recouvrement se définit alors comme :  $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \int_{\text{espace}} \Psi_1^* \Psi_2 dv$ , où  $\Psi_1^*$  est la fonction complexe conjuguée de  $\Psi_1$ .





# La théorie des groupes en chimie

La théorie des groupes est un **outil indispensable** en chimie permettant de prendre en compte la **symétrie moléculaire**, ce qui simplifie considérablement le calcul de nombreuses propriétés. Si cette théorie mathématique est très élaborée, son utilisation en chimie ne nécessite cependant pas que l'on en connaisse tous les arcanes. Les auteurs se limitent ici à une présentation succincte des notions mathématiques indispensables et se focalisent sur les applications de cette théorie. L'accent est mis particulièrement sur **l'établissement des orbitales moléculaires** et **la prédiction de certaines propriétés spectroscopiques des molécules**. Chaque chapitre est complété par une série d'exercices corrigés.

## LES PLUS

- Simplicité du traitement mathématique, avec rappel des notions utiles
- Détermination « ludique » d'orbitales moléculaires
- Nombreuses applications dans le domaine de la chimie
- Exercices corrigés avec leur solution

**François Volatron**, ancien élève de l'ENS de Saint-Cloud, agrégé de Sciences Physiques, est Directeur de Recherches au CNRS. Il enseigne à l'ESCOM, l'ESPCI et à la préparation de l'agrégation à l'ENS Paris-Saclay (ex-Cachan).

**Patrick Chaquin**, ancien élève de l'ENS de Saint-Cloud, agrégé de Sciences Physiques, est professeur émérite à l'UPMC.

