

# L'effet Jahn-Teller

## Retour sur cette notion « basique » faussement simple

Xavier Assfeld et François Volatron

**Résumé** Cet article fait le point sur la plupart des facettes de l'effet Jahn-Teller. Il est destiné principalement à un public d'enseignants, de chercheurs, de doctorants ou d'étudiants désireux de compléter leurs connaissances sur le sujet. Quelques rappels théoriques sont donnés avant d'aborder les effets Jahn-Teller du premier et du deuxième ordre. Après une présentation générale, les deux phénomènes sont illustrés par des applications sur des systèmes didactiques. Le cation du cyclobutadiène et les complexes octaédriques des métaux de transition servent d'exemples à l'effet du premier ordre. Les molécules d'ammoniac et de méthane, ainsi que le cation méthyle, sont utilisées pour détailler l'effet du second ordre. L'exemple délicat du cyclobutadiène – molécule qui viole la règle de Hund – est ensuite analysé et l'effet pseudo Jahn-Teller est défini. Enfin, les aspects statique et dynamique sont traités simplement. Trois encadrés traitant du produit direct, des vibrations moléculaires et de l'état fondamental du cyclobutadiène sont proposés afin de faciliter la lecture aux non-spécialistes.

**Mots-clés** Effet Jahn-Teller, théorie, orbitales moléculaires, géométrie moléculaire, vibration, théorie des groupes.

**Abstract** **The Jahn-Teller effect: a not so simple "classic" notion**  
This article is intended to clarify many concepts related to the Jahn-Teller effect. It is mainly devoted to teachers, researchers or students willing to firmly assess their knowledge. Some theoretical details are recalled to help defining the first order and second order Jahn-Teller effects. After a general presentation, both effects are exemplified with genuine didactic systems. The first order effect is illustrated with the cyclobutadiene cation and octahedral transition metal complexes cases. Ammonia, methane and the methyl cation are the selected examples for the second order Jahn-Teller effect. The cyclobutadiene molecule – which violates the Hund's rule – is in depth analyzed and helps defining the pseudo-Jahn-Teller effect. Finally, the dynamic and static behaviors are sketchy explained. Three appendixes, on the direct product, the molecular vibration symmetry, and the electronic ground state of cyclobutadiene, are provided to support the non-specialist readers.

**Keywords** Jahn-Teller effect, theory, molecular orbital, molecular geometry, vibration, group theory.

Parmi les concepts établis en chimie théorique, l'effet Jahn-Teller fait partie de ceux qui sont très largement utilisés dans la communauté des chimistes. Son principe est – *a priori* – simple et cet effet est généralement présenté de la façon suivante : une molécule à haute symétrie qui présente une occupation partielle d'orbitales dégénérées se déforme de façon à lever la dégénérescence entre les orbitales. Cette simplicité s'estompe un peu lorsque l'on s'intéresse aux déclinaisons variées de l'effet Jahn-Teller : il peut être du premier ou du deuxième ordre, voire être pseudo, sans compter son caractère statique ou dynamique. De plus, les déformations associées à ces divers effets Jahn-Teller sont souvent présentées sans justification ; il est alors demandé au lecteur de simplement constater qu'à l'issue de la déformation, une levée de dégénérescence a bien eu lieu.

C'est dans le but de clarifier ces différentes notions que cette contribution a été rédigée. Nous avons choisi de nous limiter aux cas les plus fréquemment rencontrés par les chimistes s'intéressant à la géométrie des molécules ; les applications plus directement liées à la spectroscopie ne seront pas abordées ici et nous ne traiterons que des dégénérescences d'origine spatiale (la dégénérescence de spin – les fameux doublets de Kramer – ne sera pas considérée). L'essentiel des raisonnements présentés par la

suite nécessite une connaissance des notions de base de la théorie des groupes (représentation irréductible, réduction d'une représentation).

### Un peu de théorie

L'hamiltonien d'une molécule peut s'écrire, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, sous la forme suivante :

$$H = T + V(Q)$$

Ici, T représente l'opérateur d'énergie cinétique et V l'opérateur associé au potentiel créé par les interactions électrostatiques entre les particules chargées. Parmi ces interactions, seules l'attraction électron/noyau et la répulsion nucléaire dépendent des coordonnées des noyaux. Nous appellerons globalement Q l'ensemble des coordonnées X, Y, Z de chaque noyau. Une déformation  $\delta Q$  autour d'une position initiale  $Q_0$  de la géométrie conduit à une variation du potentiel qui peut être exprimée sous la forme d'un développement de Taylor (avec  $\delta Q = Q - Q_0$ ) :

$$V(Q) = V(Q_0) + (\partial V / \partial Q)_{Q_0} \delta Q + 1/2 (\partial^2 V / \partial Q^2)_{Q_0} \delta Q^2 + \dots$$

On se limite ici aux termes du deuxième ordre, c'est-à-dire que l'on suppose la variation de géométrie  $\delta Q$  suffisamment

petite pour que les termes d'ordres supérieurs soient négligeables.

### Les points stationnaires

Une famille de géométries particulièrement importantes en chimie est l'ensemble des points pour lesquels la dérivée première  $(\partial V/\partial Q)_{Q_0}$  est nulle : on les appelle des points stationnaires. Dans ce cas, le potentiel est une fonction parabolique des coordonnées :

$$V(Q) = V(Q_0) + \frac{1}{2}(\partial^2 V/\partial Q^2)_{Q_0} \delta Q^2$$

On peut illustrer de façon très simple ce que sont les points stationnaires dans le cas où le potentiel dépend d'une seule coordonnée : deux possibilités sont observées selon le signe de la dérivée seconde (figure 1). Lorsque la parabole est tournée vers le haut, on a un véritable minimum sur la surface de potentiel (figure 1a). À l'inverse, lorsqu'elle est tournée vers le bas, on a un état de transition (figure 1b). La dérivée seconde  $(\partial^2 V/\partial Q^2)_{Q_0}$  est positive pour un minimum et négative pour un état de transition. Le principe d'identification de ces deux sortes de points stationnaires reste le même dans les cas plus réalistes où le potentiel dépend d'un grand nombre de coordonnées (Q). Il est toujours intéressant de connaître la nature d'un point stationnaire pour savoir, par exemple, si la géométrie est stable ou non, et éventuellement quelle déformation permet d'obtenir un minimum. Nous verrons par la suite que les règles régissant les déformations de Jahn-Teller permettent de répondre à cette question dans certains cas.

### Et en dehors des points stationnaires ?

Dans le cas plus général où la dérivée première  $(\partial V/\partial Q)_{Q_0}$  de l'énergie n'est pas nulle, il peut être particulièrement intéressant de prévoir quelle déformation  $\delta Q$  conduit à une stabilisation de la molécule. Cette prédiction est très difficile à faire pour une molécule quelconque. À l'inverse, lorsque le jeu de coordonnées  $Q_0$  correspond à une géométrie de haute symétrie, l'analyse de l'effet Jahn-Teller peut permettre de prévoir comment la molécule se déforme. Si l'on utilise le développement en série de Taylor (limité au deuxième ordre) du potentiel dans l'expression de l'hamiltonien, on obtient :

$$H = T + V(Q_0) + (\partial V/\partial Q)_{Q_0} \delta Q + \frac{1}{2}(\partial^2 V/\partial Q^2)_{Q_0} \delta Q^2$$

Si l'on appelle  $H_0$  l'hamiltonien correspondant à la géométrie  $Q_0$  et  $W$  le reste de l'expression, on a :

$$H = H_0 + W$$

avec

$$H_0 = T + V(Q_0)$$

et

$$W = (\partial V/\partial Q)_{Q_0} \delta Q + \frac{1}{2}(\partial^2 V/\partial Q^2)_{Q_0} \delta Q^2$$

Il est alors possible de traiter l'opérateur  $W$  comme une perturbation de l'hamiltonien de départ,  $H_0$ . Les formules permettant de calculer l'énergie perturbée sont tout à fait classiques dans le formalisme de Rayleigh-Schrödinger. Nous nous limiterons aux expressions de perturbation de l'énergie aux premier et deuxième ordres :

$$\Delta E^{(1)} = \langle \Psi_0 | W | \Psi_0 \rangle$$

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | W | \Psi_i \rangle^2 / (E_0 - E_i)$$

où les fonctions  $\Psi_i$  sont les fonctions propres de  $H_0$  d'énergie  $E_i$ ,  $\Psi_0$  correspondant à l'état fondamental.

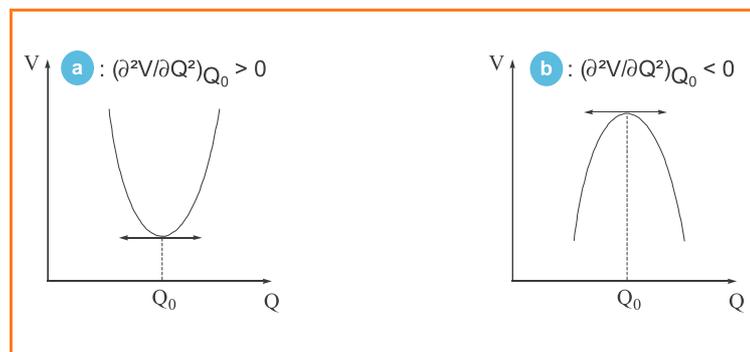


Figure 1 - Représentation d'un minimum (a) et d'un état de transition (b) dans le cas monodimensionnel.

En appliquant ces deux expressions au cas de la perturbation  $W$  définie précédemment, on obtient :

$$\Delta E^{(1)} = \langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle \delta Q + \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | (\partial^2 V/\partial Q^2)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle \delta Q^2$$

$$\Delta E^{(2)} = \delta Q^2 \sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_i \rangle^2 / (E_0 - E_i)$$

Comme précédemment, on a supposé la déformation  $\delta Q$  suffisamment petite pour pouvoir négliger les termes d'ordre supérieur à deux. Dans ces deux expressions, il apparaît un terme dépendant du carré de la déformation  $\delta Q^2$  ; en regroupant les termes du premier et du deuxième ordre, on a :

$$\Delta E = \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} = \delta Q \langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle + \delta Q^2 [\frac{1}{2} \langle \Psi_0 | (\partial^2 V/\partial Q^2)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_i \rangle^2 / (E_0 - E_i)]$$

On arrive ainsi à l'expression de la variation d'énergie en fonction de la déformation  $\delta Q$ . C'est cette expression que nous utiliserons dans la suite de cette mise au point.

### L'effet Jahn-Teller du premier ordre

Si l'on se limite au terme du premier ordre en  $\delta Q$ , la stabilisation de la molécule est simplement donnée par la relation :

$$\Delta E = \langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle \delta Q$$

Il y a donc stabilisation de la molécule par la déformation  $\delta Q$  si  $\Delta E$  est non nul, c'est-à-dire si  $\langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle$  est non nul. Ce terme  $\langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle$  est en général difficile à calculer. En revanche, il est assez simple de prévoir dans quels cas il est forcément nul à l'aide de la théorie des groupes. Rappelons qu'une fonction d'onde doit être une base d'une des représentations irréductibles (RI) du groupe de symétrie auquel appartient la molécule. De même, les vibrations moléculaires (sur la base desquelles n'importe quelle déformation peut être développée) doivent être des bases des RI du groupe de symétrie moléculaire. Enfin, il est également possible d'attribuer une (ou plusieurs) représentation(s) irréductible(s) à chaque opérateur. Par la suite, on appellera  $\Gamma(X)$  la RI associée à la grandeur (fonction d'onde, vibration ou opérateur)  $X$ . Une application particulièrement importante de la théorie des groupes à la chimie quantique concerne les intégrales du type  $\langle \Psi_i | Op | \Psi_j \rangle$ . Dans cette expression,  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$  représentent deux fonctions d'onde et  $Op$  un opérateur. L'intégrale sera nulle lorsque le produit direct des représentations irréductibles associées aux différentes grandeurs impliquées dans l'intégrale ne contient pas la RI entièrement symétrique (dont tous les caractères sont égaux

**Encadré 1****Le produit direct**

En théorie des groupes, une représentation est constituée d'un jeu de nombres entiers (les caractères), chacun étant associé à une opération de symétrie du groupe. Le produit direct de deux représentations est obtenu en faisant le produit des deux caractères pour chaque opération de symétrie. Dans le cas du groupe  $C_{2v}$  par exemple, le produit direct des deux RI  $A_2 \otimes B_1$  est la représentation  $(+1, -1, -1, +1)$ , qui n'est autre que la représentation irréductible  $B_2$ . La RI  $A_1$  est ici l'élément neutre du produit direct puisque tous ses caractères sont égaux à  $+1$ . D'une façon générale, la représentation  $\Gamma^0$  dont tous les caractères sont égaux à  $+1$  est l'élément neutre du produit direct.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1
$A_2 \otimes B_1$	$1 \times 1$	$1 \times -1$	$-1 \times 1$	$-1 \times -1$

à 1) que nous appellerons  $\Gamma^0$  par la suite (voir encadré 1). La condition précédente s'écrit :

$$\text{si } \Gamma^0 \notin \Gamma(\Psi_i) \otimes \Gamma(\text{Op}) \otimes \Gamma(\Psi_j),$$

alors  $\langle \Psi_i | \text{Op} | \Psi_j \rangle = 0$

On dira alors que l'intégrale est nulle par symétrie. Pour que l'intégrale  $\langle \Psi_0 | (\partial V / \partial Q) | \Psi_0 \rangle$  ne soit pas nulle par symétrie, il faut donc que :

$$\Gamma^0 \in \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\partial V / \partial Q) \otimes \Gamma(\Psi_0)$$

La RI du rapport  $\partial V / \partial Q$  est égale au produit des représentations associées à ces deux quantités :

$$\Gamma(\partial V / \partial Q) = \Gamma(V) \otimes \Gamma(Q)$$

Or, si une molécule possède un élément de symétrie, le potentiel  $V$  est nécessairement symétrique par rapport à cet élément. Cette propriété se traduit en théorie des groupes par le fait que la représentation  $\Gamma(V)$  associée au potentiel est  $\Gamma^0$ . En rassemblant ces résultats, on obtient :

$$\begin{aligned} & \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\partial V / \partial Q) \otimes \Gamma(\Psi_0) \\ &= \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(V) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\Psi_0) \\ &= \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma^0 \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\Psi_0) \\ &= \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\Psi_0) \end{aligned}$$

Pour que l'intégrale  $\langle \Psi_0 | (\partial V / \partial Q)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle$  ne soit pas nulle (et donc pour qu'une stabilisation de la molécule par une déformation  $\delta Q$  puisse avoir lieu), il faut donc que le produit  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  contienne la représentation  $\Gamma^0$ . Deux cas peuvent alors se présenter et seront successivement étudiés.

**La représentation irréductible associée à  $\Psi_0$  est de dimension 1**

Dans ce cas, les caractères associés aux différentes opérations de symétrie sont tous égaux à 1 ou  $-1$ <sup>(1)</sup>. Le produit de  $\Gamma(\Psi_0)$  par elle-même conduit ainsi à une représentation dont tous les caractères sont égaux à 1. Il s'agit bien

évidemment de la représentation irréductible entièrement symétrique  $\Gamma^0$ . La relation précédente devient alors :

$$\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\Psi_0) = \Gamma(Q)$$

La condition pour que l'intégrale ne soit pas nulle par symétrie est ainsi :

$$\Gamma(Q) = \Gamma^0$$

La seule façon de stabiliser la molécule dans ce cas est donc d'effectuer une déformation qui soit une base de la RI  $\Gamma^0$ . Cela signifie que la déformation qui est susceptible d'être stabilisante est symétrique par rapport à toutes les opérations de symétrie de la molécule ; en conséquence, le groupe de symétrie global de la molécule ne change pas au cours de cette déformation. Ce processus revient à *optimiser la géométrie* de la molécule dans un groupe de symétrie donné, calcul standard qui peut être effectué à l'aide de la plupart des logiciels contemporains de chimie quantique. Par exemple, dans le cas de la molécule d'eau dont le groupe de symétrie est  $C_{2v}$ , les déformations de symétrie  $A_1$  (qui est la RI  $\Gamma^0$  dans le groupe  $C_{2v}$ ) correspondent à l'élongation (ou au raccourcissement) en phase des deux liaisons OH et à la variation de l'angle H-O-H (figure 2 et encadré 2). Effectuer ces déformations permet ainsi de trouver le jeu de paramètres (OH, HOH) optimaux pour cette molécule.

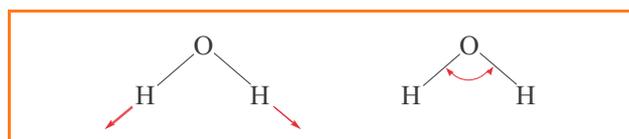


Figure 2 - Vibrations de symétrie  $A_1$  de la molécule d'eau.

Cette optimisation des paramètres ne change pas le groupe de symétrie de la molécule (bien sûr dans la limite où cette molécule ne devient pas linéaire) : les déformations associées ne font pas partie de ce qui est appelé l'effet Jahn-Teller.

**La représentation irréductible associée à  $\Psi_0$  est de dimension supérieure à 1**

Dans ce cas, l'état fondamental décrit par la fonction d'onde  $\Psi_0$  est dégénéré, ce qui signifie qu'il existe au moins une autre fonction d'onde que  $\Psi_0$  possédant la même énergie. Il est alors possible de démontrer que, quel que soit le groupe de symétrie envisagé (à l'exception des groupes associés aux molécules linéaires  $D_{\infty h}$  et  $C_{\infty v}$ ), il existe toujours une vibration  $Q_{JT}$  telle que :

$$\Gamma^0 \in \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(Q_{JT}) \otimes \Gamma(\Psi_0)$$

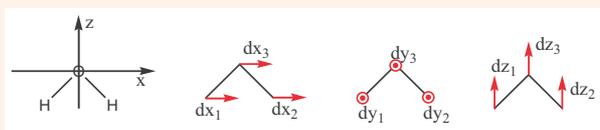
C'est précisément ce résultat qu'ont démontré Hermann Arthur Jahn et Edward Teller en 1937 [1] en analysant de façon exhaustive tous les groupes ponctuels de symétrie, leurs dégénérescences et les symétries des vibrations. La conséquence immédiate est que, *lorsqu'une molécule non linéaire présente un état fondamental dégénéré, il existe toujours une déformation qui abaissera l'énergie de la molécule*<sup>(2)</sup>. C'est l'**effet Jahn-Teller du premier ordre** (JT1).

Trois conséquences découlent de ce théorème : tout d'abord, la déformation due à cet effet JT1 doit lever la dégénérescence de l'état<sup>(3)</sup>. Si ce n'était pas le cas, la molécule serait à nouveau déformable par un autre effet JT1. Une autre conséquence est que les géométries des

## Encadré 2

## Représentations des vibrations moléculaires

Chaque noyau est repéré par trois coordonnées cartésiennes X, Y et Z, donnant ainsi un total de  $3N$  degrés de liberté, où  $N$  est le nombre total de noyaux. Parmi les  $3N$  mouvements de l'ensemble des noyaux, il existe six mouvements collectifs qui ne changent pas la géométrie et ne modifient donc pas le potentiel : trois translations d'ensemble et trois rotations (ou deux pour les molécules linéaires que l'on ne considère pas ici). Il reste ainsi  $(3N - 6)$  mouvements internes, appelés vibrations, qui déforment la géométrie et donc modifient le potentiel. Pour trouver la représentation de ces vibrations ( $\Gamma_{\text{vib}}$ ), il faut tout d'abord établir la représentation associée aux  $3N$  mouvements,  $\Gamma_{xyz}$ . Une seconde étape consiste à en retrancher les représentations des trois mouvements de translation ( $T_x$ ,  $T_y$  et  $T_z$ ) et celles des trois mouvements de rotation ( $R_x$ ,  $R_y$  et  $R_z$ ) qui sont indiquées dans les tables des caractères du groupe de symétrie considéré. L'exemple de la molécule d'eau est donné ci-dessous.



$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$\Gamma_{xyz}$	9	-1	3	1	
$A_1$	1	1	1	1	$T_z$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$R_y; T_x$
$B_2$	1	-1	-1	1	$R_x; T_y$

L'ensemble des mouvements des trois atomes ( $\Gamma_{xyz}$ ) se réduit selon :

$$\Gamma_{xyz} = 3 A_1 \oplus A_2 \oplus 3 B_1 \oplus 2 B_2$$

Trois RI ( $A_1$ ,  $B_1$  et  $B_2$ ) correspondent aux translations et trois autres ( $A_2$ ,  $B_1$  et  $B_2$ ) aux rotations comme indiqué dans la table de caractères. La représentation des mouvements de vibration est donc égale à :

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{xyz} \ominus \Gamma_{\text{translation}} \ominus \Gamma_{\text{rotation}} = 2 A_1 \oplus B_1$$

On obtient ainsi trois mouvements de vibration, deux de symétrie  $A_1$  et un de symétrie  $B_1$ .

molécules conduisant à un état électronique spatialement dégénéré ne peuvent vraisemblablement pas être des points critiques puisque la dérivée première du potentiel n'est pas nulle. La dernière conséquence (moins importante) concerne le signe de la déformation  $\delta Q$ . L'intégrale  $\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q_{JT} | \Psi_0 \rangle$  étant différente de zéro, elle est positive ou négative. Supposons-la positive : la déformation  $\delta Q$  devra alors être négative pour que la variation d'énergie corresponde à une stabilisation ; la déformation dans l'autre sens (correspondant à  $-\delta Q$ ) déstabilisera l'état  $\Psi_0$ .

## Un exemple simple : le cation du cyclobutadiène

Considérons le cation  $C_4H_4^+$  dans une géométrie carrée ; le groupe de symétrie associé à ce système est alors  $D_{4h}$ . Un simple calcul Hückel permet de déterminer les quatre orbitales moléculaires (OM) qui constituent le système  $\pi$  de ce cation : on trouve une OM liante de symétrie  $A_{2u}$ , un jeu de deux OM dégénérées de symétrie  $E_g$ , et enfin une OM antiliante de symétrie  $B_{1u}$  (figure 3).

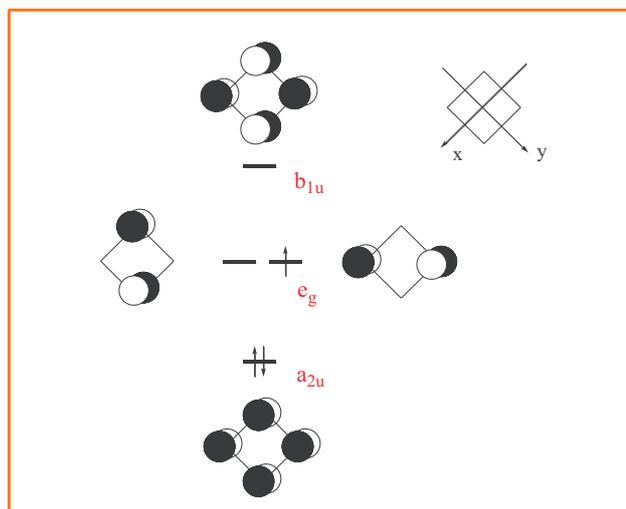


Figure 3 - Configuration électronique fondamentale de  $C_4H_4^+$  limitée au système  $\pi$  du cation.

Dans l'état fondamental, deux électrons occupent l'orbitale liante de symétrie  $A_{2u}$  et un électron doit venir se placer dans l'une des deux orbitales  $E_g$ . La fonction d'onde décrivant la configuration fondamentale est de symétrie  $E_g$  et elle est dégénérée car l'électron peut venir occuper l'une ou l'autre des deux orbitales  $E_g$ , les deux situations conduisant à la même énergie. Le produit  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  s'établit simplement à l'aide de la table de caractère du groupe  $D_{4h}$  :

$$\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0) = E_g \otimes E_g = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g}$$

L'étude des symétries des vibrations de ce cation est une application classique de la théorie des groupes (voir encadré 2). Puisque le système  $\pi$  se développe exclusivement sur les atomes de carbone, on peut se limiter aux seules déformations du squelette  $C_4$  ; la représentation ( $\Gamma_{\text{vib}}(C_4)$ ) qui leur est associée se réduit selon :

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_4) = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{1u} \oplus E_u$$

Le produit direct  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma_{\text{vib}}(C_4) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  contient la représentation  $\Gamma^0$  lorsque la même représentation irréductible apparaît à la fois dans  $\Gamma_{\text{vib}}(C_4)$  et dans le produit  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0)$ . Si l'on excepte la vibration  $A_{1g}$  qui ne conduit pas à un changement de groupe ponctuel de symétrie (voir plus haut), cette condition est remplie pour deux modes de vibration : ceux de symétrie  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  qui sont donc actifs dans une déformation Jahn-Teller du premier ordre (figure 4).

La déformation  $B_{2g}$  déforme le carré vers un losange et celle de symétrie  $B_{1g}$  vers un rectangle. Si l'on s'intéresse plus précisément à la première déformation, l'évolution des OM  $\pi$  dégénérées est simple à analyser : dans l'OM (arbitrairement) occupée de la figure 3, la déformation envisagée éloigne deux orbitales atomiques en combinaison antiliante, ce qui diminue leur recouvrement et conduit ainsi à une stabilisation de l'OM (figure 5). L'électron occupant cette orbitale sera donc stabilisé lors de ce changement de géométrie. Dans la figure 5, est également représentée la déstabilisation de l'orbitale lors la déformation opposée ( $-\delta Q_{JT}$ ) qui est due à l'accroissement de l'interaction antiliante.

Si l'on envisage à présent l'autre orbitale du groupe  $E_g$  (arbitrairement choisie vacante dans la géométrie carrée, voir la figure 3), on retrouve des résultats inversés par rapport à la première orbitale : celle-ci est déstabilisée lors de la déformation  $\delta Q_{JT}$  (figure 6). On retrouve bien ici que la

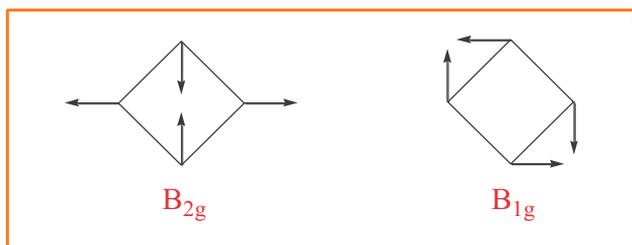


Figure 4 - Représentation des modes de vibration  $B_{2g}$  et  $B_{1g}$  relatifs aux déformations des liaisons carbone-carbone dans le cation  $C_4H_4^+$ .

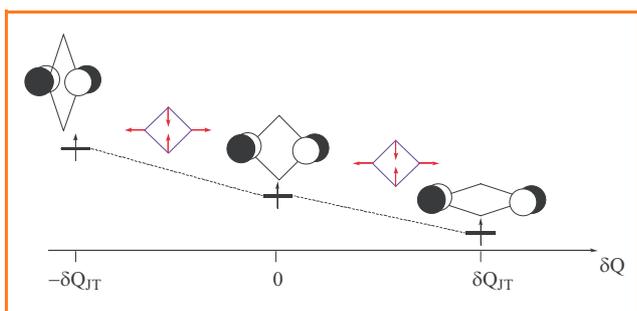


Figure 5 - Évolution de l'orbitale moléculaire occupée au cours de la déformation de symétrie  $B_{2g}$ .

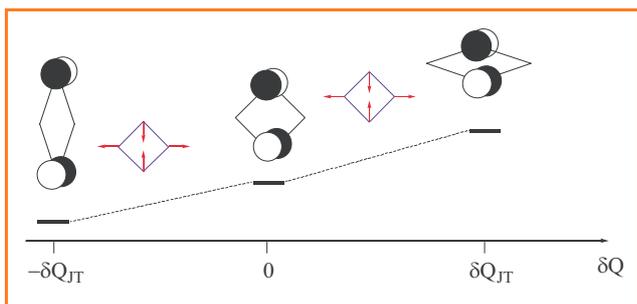


Figure 6 - Évolution de l'orbitale moléculaire vacante au cours de la déformation de symétrie  $B_{2g}$ .

déformation JT ( $B_{2g}$ ) lève la dégénérescence des deux orbitales et donc de l'état fondamental du cation. Un point intéressant est de remarquer que la déformation associée à  $-\delta Q_{JT}$  stabilise cette deuxième OM. On a ainsi un comportement symétrique des deux OM par rapport à la déformation  $B_{2g}$ .

L'effet JT1 est généralement dénommé en indiquant la dégénérescence de l'état fondamental suivi de la symétrie de la vibration qui lève cette dégénérescence. Dans le cas que nous venons d'analyser, il s'agit ainsi d'un effet JT1  $E_g \otimes B_{2g}$ .

Une analyse parfaitement similaire montrerait la stabilisation apportée dans le cas de l'effet JT1  $E_g \otimes B_{1g}$  qui déforme le carré en rectangle.

### Un exemple très classique : les complexes octaédriques

Les complexes octaédriques des métaux de transition sont des exemples très fréquemment utilisés pour présenter l'effet Jahn-Teller du premier ordre. Dans ces complexes, le métal central (que nous supposons appartenir à la première série de transition) utilise ses orbitales 3d, 4s et 4p pour former

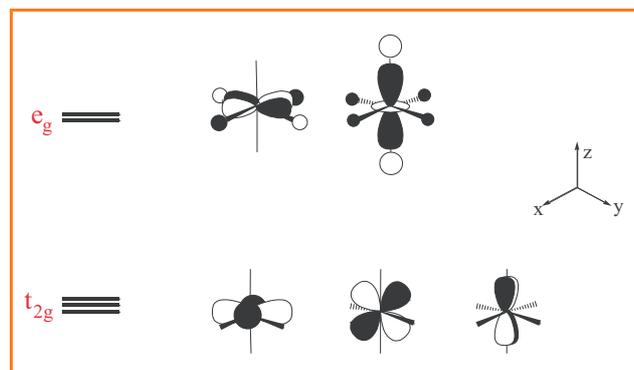


Figure 7 - Bloc d'un complexe octaédrique.

des liaisons avec les six ligands. Lors de l'établissement des OM [2], il apparaît cinq orbitales qui sont des orbitales 3d pures sur le métal ou des orbitales moléculaires dont le coefficient affecté aux orbitales 3d est largement supérieur aux autres. On parle alors du « bloc d du complexe » (figure 7). Dans le cas de l'octaèdre, le bloc d est constitué de trois orbitales non liantes ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) de symétrie  $T_{2g}$  et de deux antiliantes ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) de symétrie  $E_g$ .

Considérons les complexes où un ou trois électrons occupent les orbitales  $E_g$  ; ceci se produit dans le cas des complexes  $d^4$  (par exemple dans  $Cr(H_2O)_6^{2+}$  à haut spin),  $d^7$  (comme dans  $NiF_6^{3-}$  à bas spin) et  $d^9$  (complexes du  $Cu(II)$ ). Dans les deux premiers cas, la configuration fondamentale est de symétrie  $E_g$ . Dans le cas des complexes  $d^9$ , l'équivalence trou-particule montre que l'état fondamental est également de symétrie  $E_g$ . Dans ces trois cas, il y a dégénérescence de l'état fondamental et il doit donc se produire une distorsion Jahn-Teller du premier ordre. Si l'on calcule le produit de la représentation  $\Gamma(\Psi_0)$  avec elle-même, on trouve :

$$\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0) = E_g \otimes E_g = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$$

L'analyse des vibrations de cette molécule montre que la représentation de celles-ci,  $\Gamma_{vib}$ , se réduit selon :

$$\Gamma_{vib} = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2 T_{1u} \oplus T_{2g} \oplus T_{2u}$$

Il existe une symétrie commune ( $E_g$ ) à ces deux développements en plus de  $A_{1g}$ . C'est donc selon la vibration de cette symétrie (qui met en jeu les élongations des liaisons M-L) que s'effectuera la distorsion JT1. Les deux composantes de cette déformation sont représentées dans la figure 8. La première est principalement un allongement des deux liaisons le long de l'axe Oz (MLz), accompagné d'un raccourcissement (de moindre ampleur) des quatre liaisons dans le plan xy. Dans la seconde, les liaisons MLz selon z ne sont pas affectées ; les liaisons selon x (MLx) se raccourcissent et celles selon y (MLy) s'allongent de la même quantité.

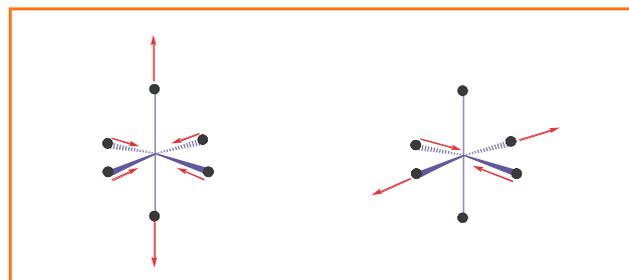


Figure 8 - Déformations de symétrie  $E_g$  dans l'octaèdre.

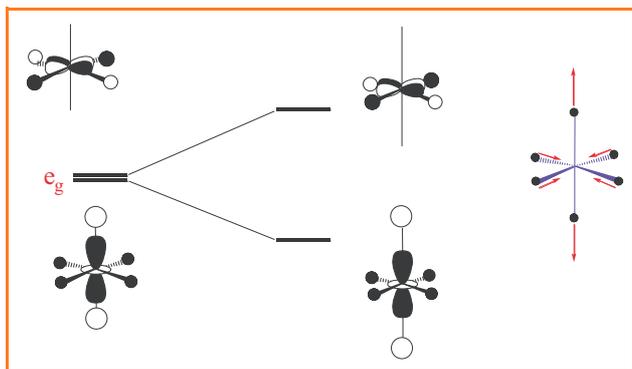


Figure 9 - Levée de dégénérescence des orbitales  $E_g$  du bloc d de l'octaèdre.

L'évolution de l'énergie des orbitales  $E_g$  lors de la première déformation est présentée *figure 9*. L'élongation des liaisons selon  $z$  diminue l'interaction antiliante entre l'orbitale  $d_{z^2}$  et les ligands placés sur cet axe ; il y a une stabilisation de cette orbitale, en partie réduite par le raccourcissement des liaisons  $ML_x$  et  $ML_y$  qui augmente l'interaction antiliante avec les ligands placés dans le plan  $xy$ . L'autre OM du groupe  $E_g$  est en interaction antiliante avec les orbitales des ligands du plan  $xy$  ; le raccourcissement des liaisons  $ML_x$  et  $ML_y$  augmente l'interaction antiliante, ce qui déstabilise cette orbitale. On trouve donc bien que cette déformation lève la dégénérescence entre les deux orbitales du groupe  $E_g$ .

Dans ce cas, l'autre vibration active lève également la dégénérescence des orbitales  $E_g$ . Cependant, les deux orbitales ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) deviennent toutes deux de symétrie  $A_g$  dans la géométrie déformée ( $D_{2h}$ ) et, par conséquent, interagissent l'une avec l'autre ; l'analyse de l'évolution de ces deux orbitales devient nettement moins simple que dans le cas exposé ici.

D'une façon générale, on remarquera que lorsque le système initial possède un centre d'inversion (comme ici), ce sera également le cas dans le système déformé. En effet, que  $\Psi_0$  soit symétrique («  $g$  ») ou antisymétrique («  $u$  ») par rapport au centre d'inversion, le produit direct  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  sera «  $g$  » et donc la vibration JT devra être «  $g$  » aussi. Le centre d'inversion sera ainsi préservé lors de la déformation JT.

## L'effet Jahn-Teller du deuxième ordre

Si l'on considère une molécule dans une géométrie telle que l'état fondamental n'est pas dégénéré et que ses paramètres structuraux sont optimisés, le terme du premier ordre  $\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_0 \rangle$  est nul. La variation d'énergie dépend alors du carré de la déformation  $\delta Q$  :

$$\Delta E = \delta Q^2 \left[ \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | \partial^2 V / \partial Q^2 | \Psi_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_i \rangle^2 / (E_0 - E_i) \right]$$

Le premier terme est, comme nous l'avons vu plus haut, positif ou négatif ; si l'on ne connaît pas la nature de la géométrie considérée (minimum ou non), il est difficile, voire impossible de prédire qualitativement le signe de cette expression. Les règles de symétrie montrent d'ailleurs que cette intégrale ne peut pas être nulle par symétrie : quelle que soit  $\Psi_0$ ,  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  contient forcément  $\Gamma^0$  ainsi que  $\Gamma(\partial^2 V / \partial Q^2)$  qui est égale au produit  $\Gamma(Q) \otimes \Gamma(Q)$ . En revanche, si  $E_0$  correspond à l'état fondamental, le deuxième terme est toujours négatif et conduit à une stabilisation. C'est donc à ce second terme que nous nous intéresserons par la suite. Si la variation d'énergie  $\Delta E$ , somme de ces deux contributions

est négative, la molécule se déformera : c'est l'effet **Jahn-Teller du deuxième ordre** (JT2).

À nouveau, il est possible de prévoir à l'aide de la théorie des groupes dans quels cas le numérateur du terme stabilisant (l'intégrale  $\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_i \rangle^2$ ) est nul. La condition est analogue à celle utilisée précédemment :

$$\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_i \rangle \neq 0 \text{ si } \Gamma^0 \in \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\partial V / \partial Q) \otimes \Gamma(\Psi_i)$$

Et, comme  $\Gamma(V) = \Gamma^0$  :

$$\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_i \rangle \neq 0 \text{ si } \Gamma^0 \in \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\Psi_i)$$

Le problème est ici nettement plus compliqué que dans le cas précédent : il existe en effet une infinité d'états excités  $\Psi_i$  de toutes les symétries et il sera toujours possible d'en trouver un qui conduira à une stabilisation selon une déformation  $\delta Q$  adaptée. Cependant, le terme stabilisant est inversement proportionnel à la différence d'énergie ( $E_0 - E_i$ ) entre l'état excité considéré et l'état fondamental. Il est donc nécessaire, pour que la stabilisation soit suffisamment grande, que la différence ( $E_0 - E_i$ ) soit la plus petite possible. C'est donc, en général, le premier état excité qui sera à l'origine d'une déformation JT2. Prenons l'exemple d'une molécule où tous les niveaux sont entièrement remplis ou totalement vides (système dit à couches fermées) ; pour de tels systèmes, la symétrie de l'état fondamental est toujours  $\Gamma^0$ . L'état excité le plus bas en énergie est obtenu en promouvant un électron de l'orbitale la plus haute occupée (HO) vers la plus basse vacante (BV) [3]. La symétrie de cet état est alors celle du produit des RI associées aux orbitales HO et BV :

$$\Gamma(\Psi_i) = \Gamma(\text{HO}) \otimes \Gamma(\text{BV}).$$

La condition pour que l'intégrale précédente soit différente de zéro est donc :

$$\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_i \rangle \neq 0 \text{ si } \Gamma^0 \in \Gamma(\text{HO}) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\text{BV})$$

Il n'y a pas dans ce cas une analyse aussi systématique que celle qu'avaient proposée Jahn et Teller dans l'étude de la stabilisation au premier ordre. C'est donc au cas par cas qu'il faudra envisager la **possibilité** d'une stabilisation au deuxième ordre. Ce type d'analyse va être illustré sur quelques exemples simples.

### La molécule d'ammoniac peut-elle être plane ?

Si l'on impose à la molécule d'ammoniac d'être plane, le groupe de symétrie qui lui est associé est le groupe  $D_{3h}$  ; la structure électronique de cette molécule est donnée dans la *figure 10*. Trois orbitales doublement occupées de symétrie  $A'_1$  et  $E'$  décrivent les trois liaisons N-H et la dernière orbitale occupée ( $A''_2$ ) représente la paire libre portée par l'atome d'azote. Dans la géométrie plane, il s'agit de l'orbitale  $p_z$  pure de l'azote. La première orbitale vacante provient de l'interaction antiliante entre l'orbitale  $2s$  de l'azote et les orbitales  $1s$  sur chaque hydrogène ; elle est de symétrie  $A'_1$ .

Dans cet exemple, on a :

$$\Gamma(\text{HO}) \otimes \Gamma(\text{BV}) = A'_1 \otimes A''_2 = A''_2$$

L'analyse de l'ensemble des vibrations moléculaires de ce système conduit à :

$$\Gamma_{\text{vib}} = A'_1 \oplus 2 E' \oplus A''_2$$

Il existe donc une vibration moléculaire de même symétrie ( $A''_2$ ) que le produit des RI associées aux HO et BV. La molécule  $\text{NH}_3$  plane est donc susceptible de se déformer selon la vibration de symétrie  $A''_2$  qui est représentée dans la

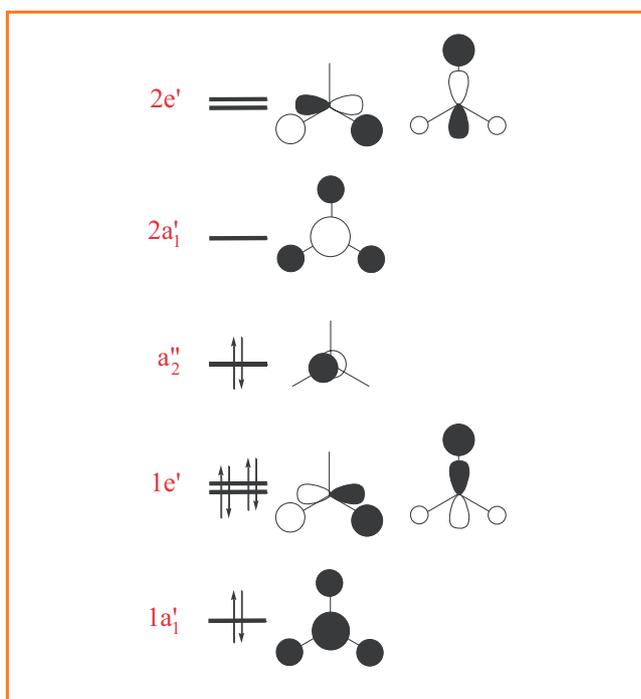


Figure 10 - Structure électronique de la molécule d'ammoniac dans la géométrie plane.

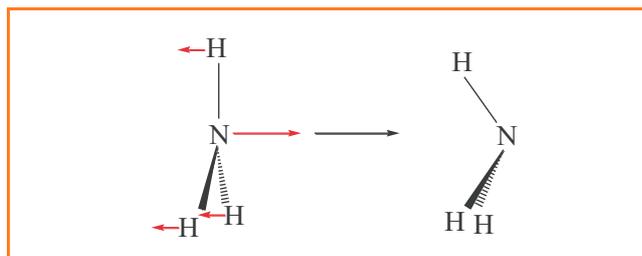


Figure 11 - Déformation de symétrie  $A''_2$  permettant de passer des géométries  $D_{3h}$  à  $C_{3v}$ .

figure 11 : elle permet de passer de la géométrie  $D_{3h}$  (état de transition) à la géométrie  $C_{3v}$  qui correspond bien à la géométrie optimale de cette molécule. Notons qu'ici la déformation conserve l'axe d'ordre trois responsable de la dégénérescence des orbitales<sup>(3)</sup>. Cependant, comme les états multiélectroniques ne sont pas dégénérés, cela ne porte pas à conséquence. Ceci illustre la différence fondamentale entre les effets JT1 et JT2.

### Et avec deux électrons de moins ?

Si l'on s'intéresse à présent aux systèmes à six électrons de valence, la HO est alors de symétrie  $E'$ , la BV de symétrie  $A''_2$  et le produit  $\Gamma(\text{HO}) \otimes \Gamma(\text{BV})$  est égal à  $E''$ . Or les symétries des vibrations ne dépendent pas du décompte électronique et celles-ci sont donc identiques à celles trouvées dans le cas de l'ammoniac dans une géométrie  $D_{3h}$  :

$$\Gamma_{\text{vib}} = A'_1 \oplus 2 E' \oplus A''_2$$

Il n'existe pas de vibration de symétrie  $E''$  de même symétrie que le produit  $\Gamma(\text{HO}) \otimes \Gamma(\text{BV})$  ; il est donc peu probable que cette molécule se déforme selon un effet JT2. Les molécules à six électrons de valence telles que  $\text{CH}_3^+$  sont effectivement planes et de symétrie  $D_{3h}$ .

### Et si le méthane était plan ?

Il est toujours possible de calculer la structure électronique d'une molécule, même dans une géométrie aberrante : c'est par exemple le cas de  $\text{CH}_4$  dans une géométrie plane (de symétrie  $D_{4h}$ ) et non tétraédrique. Les orbitales moléculaires associées à ce système s'établissent sans grande difficulté [4] dans cette géométrie et sont représentées dans la figure 12. La HO est à nouveau une orbitale  $p_z$  pure, portée par l'atome de carbone et de symétrie  $A_{2u}$  ; la BV est une combinaison antiliante des quatre orbitales  $1s$  portées par les atomes d'hydrogène et de symétrie  $B_{2g}$ . Le produit des RI associées aux orbitales frontières est :

$$\Gamma(\text{HO}) \otimes \Gamma(\text{BV}) = A_{2u} \otimes B_{2g} = B_{1u}$$

L'analyse des vibrations conduit à :

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1u} \oplus 2 E_u$$

La vibration  $B_{1u}$  possède la même symétrie que le premier état excité. On s'attend donc à une déformation stabilisante selon cette vibration. Celle-ci est représentée sur la figure 13 et permet – comme il était prévisible – le passage de la géométrie plane ( $D_{4h}$ ) au tétraèdre ( $T_d$ ). Cette déformation n'est pas directe et la molécule passe par une géométrie disphénoïdale ( $D_{2d}$ ). La vibration  $B_{1u}$  du groupe  $D_{4h}$  corrèle avec une vibration  $A_1$  du groupe  $D_{2d}$  et correspond ainsi à une optimisation de géométrie dans ce groupe (voir plus haut). Cette optimisation se poursuit jusqu'à l'équivalence des angles, c'est-à-dire au tétraèdre.

### Une simplicité trompeuse : le cyclobutadiène neutre

À partir de l'étude précédente sur le cation du cyclobutadiène (CB) (voir paragraphe « Un exemple simple :

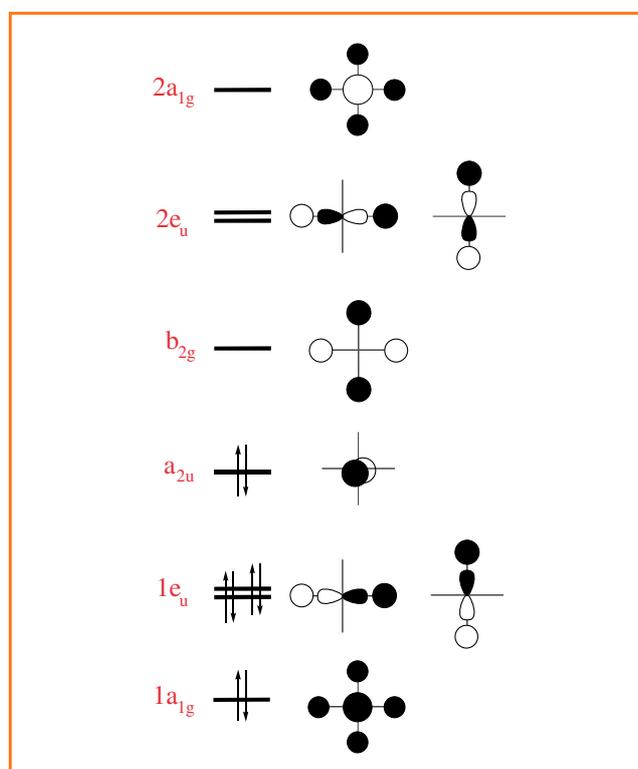


Figure 12 - Structure électronique de la molécule de méthane dans la géométrie plane.

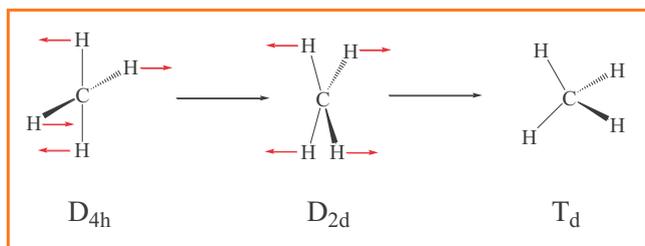


Figure 13 - Déformation de symétrie  $B_{1u}$  permettant de passer de la géométrie plan carré au disphénoïde puis au tétraèdre.

le cation du cyclobutadiène », il est tentant de généraliser le résultat au cas où deux électrons seraient placés dans une même orbitale  $E_g$ . Comme la déformation selon le mode  $B_{1g}$  ou  $B_{2g}$  stabilise une orbitale non liante du système  $\pi$ , on pourrait s'attendre à une stabilisation encore plus importante lorsque deux électrons occupent cette orbitale. On en déduirait alors que le cyclobutadiène se déforme, comme son cation, vers un losange ou un rectangle selon un effet Jahn-Teller du premier ordre.

Le résultat est en partie juste mais le raisonnement ne l'est pas.

La raison est la suivante : appelons  $\pi_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi_3$  et  $\pi_4$  les quatre OM du système  $\pi$  du CB par ordre croissant d'énergie. Deux électrons viennent occuper l'orbitale  $\pi_1$  et deux électrons les orbitales dégénérées  $\pi_2$  et  $\pi_3$ . On obtient ainsi quatre états (un triplet et trois singulets) dont l'ordre énergétique est donné dans la figure 14 (voir encadré 3). Il apparaît ainsi que **l'état fondamental du cyclobutadiène carré n'est pas dégénéré** et ne peut donc pas se déformer selon un effet JT1.

En revanche, cette molécule est susceptible de se déformer au travers d'un effet JT2. Comme dans les exemples précédents, il suffit de déterminer les RI associées aux vibrations ainsi qu'aux états fondamental et excités.

Les vibrations dans le système neutre sont évidemment les mêmes que dans le cation et on obtient, en se limitant à nouveau aux seules déformations du cycle  $C_4$  :

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_4) = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{1u} \oplus E_u$$

L'état fondamental est de symétrie  $B_{1g}$  et les deux états excités singulets les plus proches, de symétrie  $A_{1g}$  et  $B_{2g}$  (figure 14)<sup>(4)</sup>. Le produit direct de la RI de l'état fondamental avec celle de l'un ou l'autre des états excités singulet est donc :

$$B_{1g} \otimes A_{1g} = B_{1g}$$

$$B_{1g} \otimes B_{2g} = A_{2g}$$

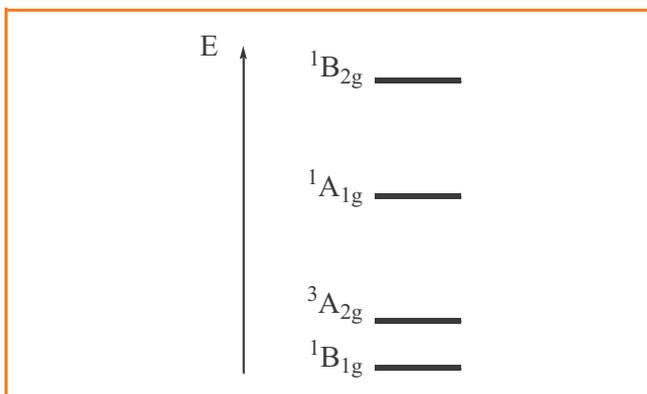


Figure 14 - Ordre énergétique des premiers états du cyclobutadiène neutre.

On trouve ainsi que seule la vibration  $B_{1g}$  est effectivement active en JT mais au travers d'un effet du second ordre et non du premier ordre, puisque l'état fondamental n'est pas dégénéré. Il faut cependant noter que cette vibration lève la dégénérescence des orbitales  $\pi_2$  et  $\pi_3$ . Il s'agit donc d'un effet JT du deuxième ordre particulier où une dégénérescence orbitalaire est levée que l'on nomme **effet pseudo Jahn-Teller**.

Il apparaît ainsi une différence importante entre le cation du CB qui se déforme selon un effet JT du premier ordre, et le CB neutre dont la déformation est due à un effet JT du deuxième ordre. Une autre différence entre le CB neutre et son cation est qu'une seule déformation ( $B_{1g}$ ) est active pour la molécule neutre alors que deux l'étaient pour le cation ( $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ ). La raison est que, pour le CB neutre, la seconde déformation (de symétrie  $B_{2g}$ ) pourrait être active en faisant intervenir un état  ${}^1A_{2g}$  ( $B_{1g} \otimes A_{2g} = B_{2g}$ ). On ne trouve pas d'état de cette symétrie dans les premiers états excités du CB et cette molécule est donc stable par rapport à cette déformation.

Enfin, il est également possible d'analyser les possibilités de déformation dans le premier état excité singulet : celui-ci est de symétrie  $A_{1g}$  et l'état immédiatement au-dessus de symétrie  $B_{2g}$ . Le produit direct de ces deux RI est  $B_{2g}$  ( $B_{2g} \otimes A_{1g} = B_{2g}$ ) et donc la vibration  $B_{2g}$  est active pour un effet JT du deuxième ordre *mais pour le premier état excité*.

L'ensemble de ces résultats a été validé par une étude détaillée de Nakamura et coll. mettant en jeu des calculs quantiques précis : dans sa géométrie carrée, l'état fondamental du CB se déforme exclusivement vers un rectangle (déformation  $B_{1g}$ ) alors que le premier état excité se déforme seulement selon un losange (déformation  $B_{2g}$ ) [5].

## Statique ou dynamique ?

Dans les différents cas envisagés jusqu'à présent, l'effet Jahn-Teller (du premier ou du deuxième ordre) impose à une molécule de se déformer afin de passer d'une haute symétrie à une symétrie plus basse. Le profil énergétique associé à cette déformation présente une structure avec un double puits énergétique comme schématiquement représenté sur la figure 15. Peut-on observer expérimentalement les deux minima dans tous les cas ?

Pour répondre à cette question, il est nécessaire de tenir compte des vibrations moléculaires qui, rappelons-le, sont

### Encadré 3

#### L'état fondamental du cyclobutadiène

Déterminer l'état fondamental du cyclobutadiène (CB) est loin d'être un exercice simple : si l'on se limite aux deux orbitales  $\pi_2$ ,  $\pi_3$  de symétrie  $E_g$ , celles-ci doivent accueillir deux électrons. On génère ainsi six micro-états :  $(\pi_2)^{1\alpha}(\pi_3)^{1\alpha}$ ,  $(\pi_2)^{1\beta}(\pi_3)^{1\beta}$ ,  $(\pi_2)^{1\alpha}(\pi_3)^{1\beta}$ ,  $(\pi_2)^{1\beta}(\pi_3)^{1\alpha}$ ,  $(\pi_2)^2$  et  $(\pi_3)^2$  dont l'interaction conduit à quatre états multielectroniques  ${}^1A_{1g}$ ,  ${}^1B_{1g}$ ,  ${}^1B_{2g}$  et  ${}^3A_{2g}$ , dont le dernier est dégénéré trois fois par le spin. D'après la règle de Hund, l'état triplet  ${}^3A_{2g}$  devrait être le plus stable. Cependant, la prise en compte précise de l'interaction biélectronique (corrélation électronique) montre que l'état  ${}^1B_{1g}$  possède une énergie inférieure à celle du triplet.

Il s'agit ici d'une des rares exceptions à la règle de Hund. Cette situation est différente de celle rencontrée dans le cation où les deux configurations obtenues en plaçant l'électron célibataire dans l'une ou l'autre des deux orbitales  $E_g$ , sont orthogonales et n'interagissent donc pas.

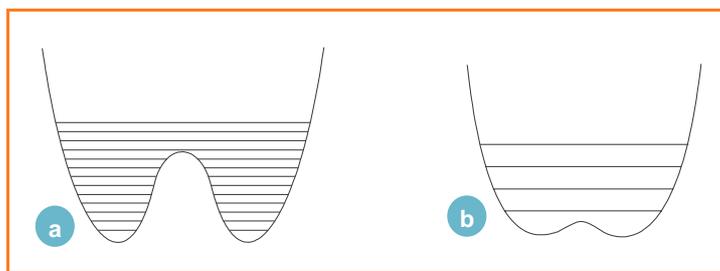


Figure 15 - Niveaux vibrationnels dans un double puits de potentiel. (a) La profondeur des puits est suffisante pour accueillir des vibrations moléculaires. (b) Les niveaux sont délocalisés et passent au-dessus de la barrière.

toujours actives, même au zéro absolu. Ces vibrations sont quantifiées et, dans l'approximation harmonique, les niveaux accessibles sont équidistants les uns des autres.

Dans le cas de molécules présentant une déformation induite par un effet Jahn-Teller, deux cas extrêmes peuvent être distingués. Dans le premier, le double puits est suffisamment profond pour accueillir plusieurs niveaux vibrationnels (figure 15a). Il est alors possible d'observer la molécule dans les deux géométries distordues, la structure à haute symétrie étant l'état de transition permettant de passer de l'une à l'autre. Un exemple est la molécule d'ammoniac où les deux géométries stables sont pyramidales et l'état de transition est de symétrie  $D_{3h}$ . On parle alors d'**effet Jahn-Teller statique**. L'autre cas est celui où le double puits de potentiel est trop peu profond pour accueillir un niveau de vibration (figure 15b). Dans ce cas, l'état vibrationnel le plus bas « couvre » les deux puits et la vibration associée n'est pas centrée autour de l'un ou l'autre puits. On observe ainsi une géométrie moyenne entre les deux géométries distordues comme, par exemple, dans le cas du cation du benzène  $C_6H_6^+$  [6]. Il s'agit alors d'un **effet Jahn-Teller dynamique**. La mise en évidence expérimentale de ce phénomène est nettement plus délicate que dans le cas d'un effet statique et fait appel à des techniques de spectroscopie relativement élaborées [7].

## Conclusion

Les notions de théorie des groupes permettent de rationaliser assez simplement les principes qui gouvernent l'effet JT. Deux cas peuvent être clairement distingués. Il y a d'une part celui où l'état fondamental d'une molécule est dégénéré : une déformation est alors inévitable de façon à lever cette dégénérescence. C'est l'effet Jahn-Teller du premier ordre. On notera toutefois que cette déformation peut être de faible amplitude et difficile à mettre en évidence expérimentalement. D'autre part, lorsque la molécule possède un état fondamental non dégénéré, une déformation peut se produire via un effet Jahn-Teller du deuxième ordre. Dans de nombreux cas, la symétrie de la déformation peut être prédite en analysant simplement les symétries des orbitales frontières HO et BV. Parmi ces effets Jahn-Teller du deuxième ordre, un cas particulier se produit lorsque l'occupation d'OM dégénérées conduit à des états non dégénérés ; une déformation qui stabilise l'état considéré et lève la dégénérescence des OM constitue l'effet pseudo Jahn-Teller [8, et les réf. 9 et 10 citées].

Un point délicat apparaît ici : la dénomination « premier ordre » et « deuxième ordre » sous-entend une hiérarchie énergétique qui n'existe pas obligatoirement, les effets JT2 pouvant être d'amplitude largement plus

importante que ceux dus aux effets JT1. Pour éviter cette difficulté, certains auteurs ont proposé de qualifier d'effet pseudo Jahn-Teller tous les effets Jahn-Teller autres que ceux du premier ordre. Cette nouvelle nomenclature, qui introduit une certaine confusion, est malheureusement souvent utilisée dans la littérature scientifique actuelle.

**Pour aller plus loin**, voir : Bersuker I.B., Modern aspects of the Jahn-Teller effect theory and applications to molecular problems, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 1067.

Nous souhaitons remercier P. Chaquin, G. Charron, P. Fleurat-Lessard, I. Fourré, S. Humbel, C. Leforestier et J.-L. Rivail pour leur relecture avisée et critique du manuscrit.

## Notes et références

- (1) Dans quelques cas (groupes  $C_n$ ,  $C_{nh}$  ou  $S_n$ ), il peut apparaître des nombres complexes de module 1 dans une représentation irréductible de dimension 1. Le produit  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  doit alors être remplacé par  $\Gamma(\Psi_0)^* \otimes \Gamma(\Psi_0)$ , où  $\Gamma(\Psi_0)^*$  est la représentation conjuguée complexe de  $\Gamma(\Psi_0)$ .
  - (2) Il existe toutefois des exceptions à cette règle : rappelons ici que la condition  $\Gamma^0 \in \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(Q_{JT}) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  est nécessaire pour que l'intégrale ne soit pas nulle par symétrie. Dans quelques rares cas, la condition précédente est remplie mais l'intégrale est cependant nulle ; la déformation  $\delta Q_{JT}$  ne conduira alors pas à une stabilisation de la molécule.
  - (3) Rappelons ici que l'existence d'une dégénérescence est liée à la présence d'un axe de symétrie d'ordre supérieur ou égal à trois. Celui-ci devra disparaître à l'issue de la déformation JT1.
  - (4) Le premier état excité  ${}^3A_{2g}$  ne peut pas engendrer un effet JT2 car l'intégrale  $\langle {}^3A_{2g} | \partial V / \partial Q | {}^1B_{1g} \rangle$  est toujours nulle du fait de l'orthogonalité des fonctions de spin des états triplet et singulet.
- [1] Jahn H.A., Teller E., *Proc. Roy. Soc. A*, **1937**, *161*, p. 220.  
 [2] Albright T.A., Burdett J.K., Whangbo M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, **1985**, p. 278-281.  
 [3] Pearson R.G., *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, p. 4947.  
 [4] Hoffmann R., Alder R.W., Wilcox C.F. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, p. 4992.  
 [5] Nakamura K., Osamura Y., Iwata S., *Chem. Phys.*, **1989**, *136*, p. 67.  
 [6] Salem L., *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, 1966, W.A. Benjamin, p. 466-467.  
 [7] Tomita S., Andersen J.U., Bonderup E., Hvelplund P., Liu B., Nielsen S.B., Pedersen U.V., Rangama J., Hansen K., Echt O., *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *94*, p. 053002.  
 [8] Pearson R.G., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **1975**, *72*, p. 2104.



X. Assfeld

### Xavier Assfeld

est professeur dans l'équipe de Chimie et Biochimie Théoriques (UMR 7565 CNRS/UHP) à l'Institut Jean Barriol\*.



F. Volatron

### François Volatron

est directeur de recherche au Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616 CNRS) de l'Université Pierre et Marie Curie\*\*.

\* Équipe de Chimie et Biochimie Théoriques, UMR 7565 CNRS/UHP, Institut Jean Barriol (FR CNRS 2843), Faculté des Sciences et Techniques, Nancy-Université, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.

Courriel : Xavier.Assfeld@cbt.uhp-nancy.fr

\*\* Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, CC 137, 4 place Jussieu, F-75005 Paris. Courriel : volatron@lct.jussieu.fr