

# Chapitre V

## Symétrie moléculaire

### Éléments de théorie des groupes<sup>1</sup>

#### 1. Opération et éléments de symétrie moléculaires

##### 1.1. Définitions

Une *opération de symétrie* est un déplacement, selon des règles bien définies, d'un point ou d'un ensemble de points, par rapport à un *élément géométrique* qui peut être un *point (centre)*, une *droite (axe)* ou un *plan*. Bien que *l'opération* soit toujours liée logiquement à *l'élément*, il convient de ne pas confondre ces deux notions. Le symbole mathématique de l'opération est *l'opérateur*.

Le produit  $\hat{O}$  de deux (ou plusieurs) opérations symbolisées par  $\hat{O}_1$  et  $\hat{O}_2$  est l'opération résultant de leur exécution successive :

$$\hat{O} = \hat{O}_1 \cdot \hat{O}_2$$

signifie qu'on a transformé un objet selon  $\hat{O}_2$  puis que le résultat obtenu est à son tour transformé selon  $\hat{O}_1$ .

<sup>1</sup> Pour un exposé détaillé, voir : F. Volatron et P. Chaquin, *La théorie des groupes en chimie*, DeBoeck, 2017

Si une molécule coïncide avec elle-même après avoir subi une opération de symétrie  $\hat{O}$  par rapport à un élément, on dit qu'elle admet cet élément comme élément de symétrie. Dans la suite, pour ne pas alourdir l'écriture, on utilisera le même symbole pour désigner l'élément et l'opération.

L'opération identité, en général notée **E** correspond à la transformation de chaque point en lui-même.

## 1.2. Eléments de symétrie des molécules

Ils sont de quatre types.

(i) **Axe de symétrie** d'ordre  $n$  (symbole  $C_n$ ). Il définit une opération de rotation de  $2\pi/n$  autour de cet axe. La molécule  $H_2O$  présente un axe  $C_2$ ,  $NH_3$  un axe  $C_3$ ,  $C_6H_6$  un axe  $C_6$  (Fig. 1)

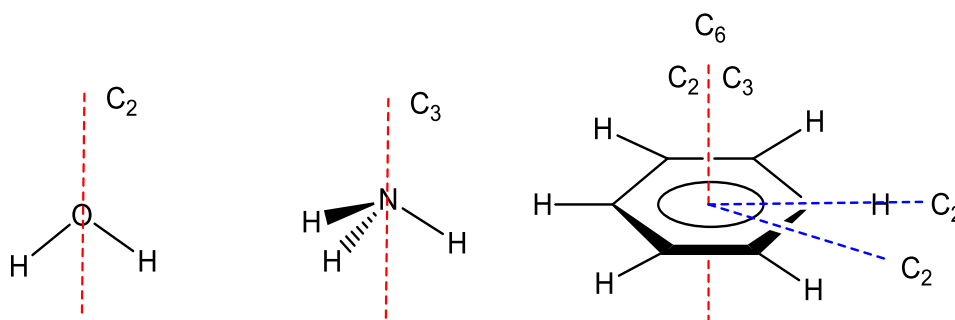


Fig. 1. Exemples de molécules possédant un ou plusieurs axes de symétrie  $C_n$ . L'axe principal est en rouge.

Les molécules linéaires possèdent un axe qui les fait coïncider avec elles-mêmes quel que soit l'angle de rotation. Cet axe est noté  $C_\infty$ .

L'axe d'ordre le plus élevé d'une molécule est l'axe principale. Pour le benzène qui possède des axes  $C_6$ ,  $C_3$  et  $C_2$ , c'est l'axe  $C_6$ . Par convention cet axe est représenté verticalement.

Remarquons qu'à un seul axe peuvent être associées plusieurs opérations distinctes. Ainsi, la présence d'un axe  $C_3$  implique-t-elle outre l'opération  $C_3$  (rotation de  $2\pi/3$ ) :

- l'opération,  $C_3.C_3$  notée  $C_3^2$  (rotation de  $4\pi/3$ ), qui est un déplacement différent de  $C_3$ .
- l'opération inverse de  $C_3$  notée  $C_3^{-1}$  (rotation de  $-2\pi/3$ ), identique à  $C_3^2$ .
- l'opération  $C_3^3$  identique à E.

Finalement, trois opérations distinctes sont associées à la présence de cet axe de symétrie.

(ii) **Plan de symétrie**. Il définit une opération de **symétrie plane** ou **réflexion**.

On note  $\sigma_h$  un plan de symétrie « horizontal », **perpendiculaire à l'axe principal**,  $\sigma_v$  ou  $\sigma_d$  un **plan de symétrie « vertical »**, **contenant l'axe principal**. Pour reprendre les exemples de la Fig. 1, on constate que  $H_2O$  (voir aussi Fig. 3) présente deux plans  $\sigma_v$ ,  $NH_3$  en présente trois. Le benzène possède un  $\sigma_h$  (plan moléculaire) et six plans verticaux, qui sont néanmoins de deux catégories différentes : trois d'entre eux passant par deux carbones et conservent l'appellation  $\sigma_v$ , et trois autres passant par le milieu de deux liaisons CC seront appelés  $\sigma_d$ .

(iii) **Axe de symétrie impropre** ou axe de symétrie alterné

Noté  $S_n$ , il définit une **opération de rotation  $C_n$  suivie d'une réflexion par rapport à un plan  $\sigma_h$** . L'allène (Fig. 2) présente un axe  $S_4$ . L'hydrogène en rouge se transforme en l'hydrogène en violet par la suite des opérations (d'ailleurs commutatives, cf. 2.1) : i) rotation de  $2\pi/4$  autour de  $S_4$  (opération  $C_4$ ) ; ii) symétrie par rapport au plan  $\sigma_h$ . Ici encore la présence d'un axe  $S_n$  implique plusieurs opérations. On vérifie aisément que  $S_n^2$  correspond à une rotation  $C_n^2$ . D'autre part,  $S_n^n = E$  si  $n$  est pair : il y a eu une rotation de  $C_n^n = E$  et un nombre pair de symétries planes, donc retour dans le plan initial. Si  $n$  est impair, il y a eu rotation de  $C_n^n = E$  et un nombre impair de symétries planes, d'où  $S_n^n = \sigma_h$ .

Pour le benzène, l'axe  $C_6$  est aussi un axe  $S_3$  et  $S_6$ . L'opération  $S_2$  est identique à l'inversion  $i$ .

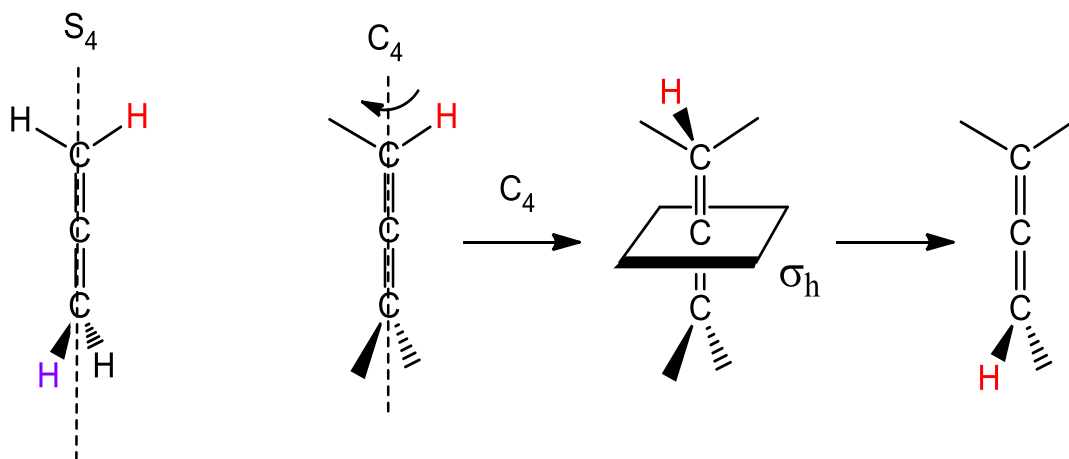


Fig. 2. Axe  $S_4$  de l'allène et décomposition de l'opération  $S_4$  appliquée à un H marqué en rouge.

(iv) **Centre de symétrie** ou **centre d'inversion**,

Il est noté  $i$ . Si un centre d'inversion est présent au point O, l'opération transforme M en M' tel que  $\overrightarrow{OM'} = -\overrightarrow{OM}$ . Les molécules  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ , le benzène possèdent un centre de symétrie.

### 1.3. Exemple : les éléments de symétrie de la molécule H<sub>2</sub>O et opérations de symétrie correspondantes

La figure 3 montre les éléments de symétrie de H<sub>2</sub>O : un axe d'ordre 2 et deux plans  $\sigma_v$ ,  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ . Les opérations correspondantes font coïncider la molécule avec elle-même, soit en laissant chaque atome inchangé ( $\sigma_1$  et E) soit en permutant les deux hydrogènes.

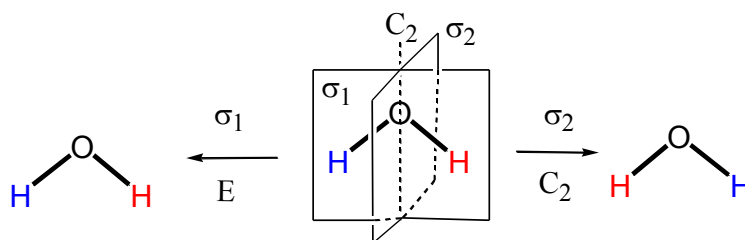


Fig. 3. Eléments et opérations de symétrie de H<sub>2</sub>O.

## 2. Groupe de symétrie d'une molécule

### 2.1. Structure de groupe

L'ensemble des **g opérations correspondant aux éléments de symétrie d'une molécule constitue un groupe de symétrie d'ordre g**. De manière générale, un groupe est un ensemble dont les éléments satisfont aux *axiomes de structure* suivants.

(i) Il existe une loi de composition interne (ici le produit des opérations) qui associe à deux éléments A et B un troisième élément  $C = A.B$  appartenant au groupe. Cette loi est associative :

$$A.B.C = A.(B.C) = (A.B).C$$

(ii) Il existe un *élément neutre* E appartenant au groupe tel que, quel que soit A :

$$E.A = A.E = A$$

(ii) Tout élément A possède un *symétrique* ou *inverse*  $A^{-1}$  appartenant au groupe tel que :

$$A.A^{-1} = A^{-1}.A = E$$

(iii) Un groupe peut être (ou non) *commutatif* (on dit aussi *abélien*) si :

$$A.B = B.A.$$

## 2.2. Nomenclature et procédure d'identification des groupes de symétrie

Nous nous limitons ici aux principaux groupes rencontrés en chimie. La procédure d'identification du groupe de symétrie d'une molécule est résumée dans la Fig. 4. On regarde tout d'abord s'il existe un axe de symétrie :

- si « non », mais qu'il existe un plan, on a le groupe  $C_s$ . S'il n'y a pas de plan, mais un centre, on a le groupe  $C_i$ . S'il n'y a ni plan ni centre, il n'y a aucun élément de symétrie à proprement parler, à part l'axe  $C_1$  qui équivaut à l'identité  $E$  : c'est le groupe  $C_1$ .

- si « oui », on repère l'axe principal d'ordre  $n$ , puis on recherche si  $n$  axes  $C_2$  perpendiculaires à  $C_n$  sont présents. Si « non », on a les groupes  $C_{nh}$ ,  $C_{nv}$  ou  $C_n$ , selon qu'il existe respectivement un plan  $\sigma_h$ ,  $n$  plans  $\sigma_v$ , ni l'un ni l'autre. En présence de  $n$  axes  $C_2$  on a les groupes  $D_{nh}$ ,  $D_{nv}$  ou  $D_n$  selon les conditions précédentes.

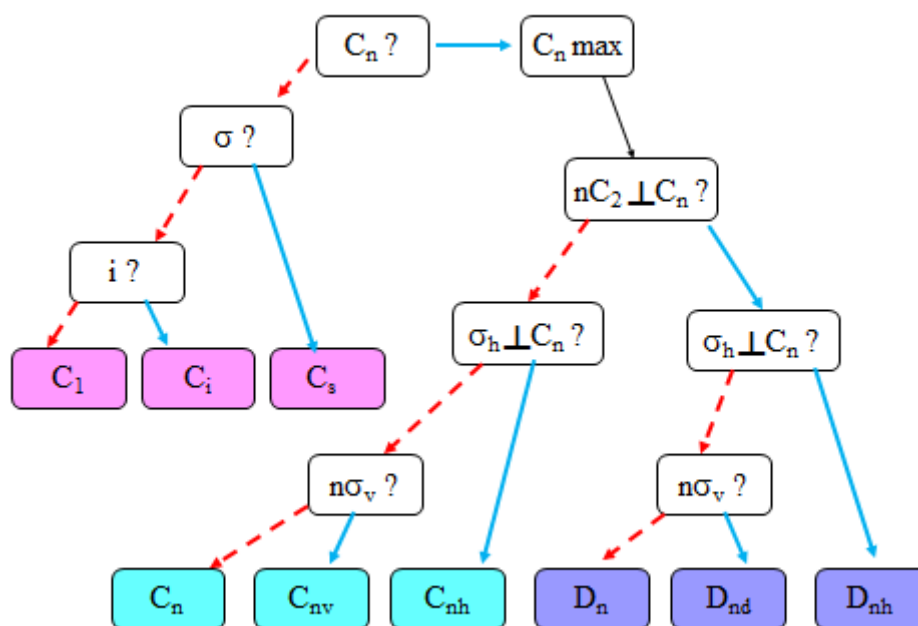


Fig. 4. Procédure dichotomique d'identification du groupe de symétrie d'une molécule. A chaque question (?) la réponse « oui » correspond à une flèche bleue, la réponse « non » à une flèche rouge pointillée.

Il existe en outre des **groupes de haute symétrie** qui sont aisément reconnaissables.

- Le groupe du **tétraèdre**  $T_d$ . C'est celui de toutes les molécules  $CX_4$  :  $CH_4$ ,  $CCl_4$  etc.
- Le groupe de l'**octaèdre**  $O_h$ . C'est celui de complexes « octaédriques » comme  $Fe(CN)_6^{4-}$ , de  $SF_6$ , etc.

- Les molécules linéaires ont un axe  $C_{\infty}$ . Si elles possèdent un plan  $\sigma_h$  (et donc un centre  $i$ , comme  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$  etc.) il s'agit du groupe  $D_{\infty h}$  ; dans le cas contraire ( $HCl$ ,  $HCN$  etc.), il s'agit du groupe  $C_{\infty v}$ .

- Le groupe de la sphère,  $K_h$ , qui est celui de tous les atomes.

Ainsi, la molécule  $H_2O$  appartient-elle au groupe  $C_{2v}$ , qui comporte quatre éléments : L'identité  $E$ , la symétrie par rapport à  $C_2$ , les symétries par rapport aux plans  $\sigma_v$  appelés  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  dans la Fig. 3.

### Exemples<sup>2</sup>

$NH_3$  (fig. 1) possède un axe de symétrie d'ordre 3 ; il n'y a pas de  $C_2$  perpendiculaires au  $C_3$  ; il n'y a pas de  $\sigma_h$  ; il y a trois plans verticaux (contenant chaque liaison N-H) : le groupe est  $C_{3v}$ .

Le benzène (Fig. 1) a un axe d'ordre maximal 6 ; il y a 6  $C_2$  perpendiculaires au  $C_6$  ; il y a un plan  $\sigma_h$  (plan contenant la molécule) : le groupe est  $D_{6h}$ .

## 3. Représentations d'un groupe

### 3.1. Table de multiplication d'un groupe

→ propriété des gps.

Puisque le produit de deux éléments d'un groupe appartient au groupe, on peut établir une *table de multiplication* de dimension  $g \times g$  de ce groupe.

La table de multiplication du groupe  $C_{2v}$ , dont les éléments sont représentés en Fig. 3, est donnée dans la Table 1. On remarque que ce groupe présente la particularité d'être commutatif (groupe abélien).

<sup>2</sup> Le site <http://symmetry.otterbein.edu/tutorial/index.html> montre en particulier des animations correspondant aux opérations de symétrie. Le site OrbiMol déjà signalé donne des exemples de molécules de divers groupes de symétrie.

	E	$C_2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
E	E	$C_2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_2$	$\sigma_1$
$\sigma_1$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	E	$C_2$
$\sigma_2$	$\sigma_2$	$\sigma_1$	$C_2$	E

Table 1. Table de multiplication des opérations du groupe  $C_{2v}$ .

Quelques exemples justifiant les résultats figurant dans cette table sont donnés en Fig. 5. Dans cette figure, les éléments de la Fig. 3 sont représentés en projection dans un plan perpendiculaire à l'axe  $C_2$ . On a représenté en rouge le résultat  $M \rightarrow M''$  de deux opérations successives représentées en bleu  $M \rightarrow M' \rightarrow M''$ .

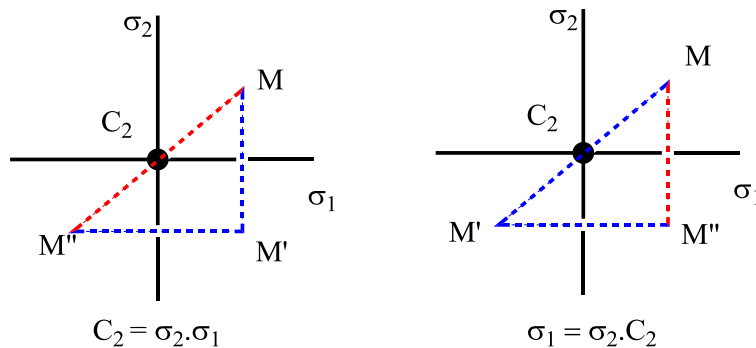


Fig. 5. Exemple de produits d'opérations du groupe  $C_{2v}$ . Les éléments de la Fig. 3 sont ici projetés dans un plan perpendiculaire à  $C_2$ .

## 3.2 Représentation, espaces et bases de représentation d'un groupe

### 3.2.1. Définitions

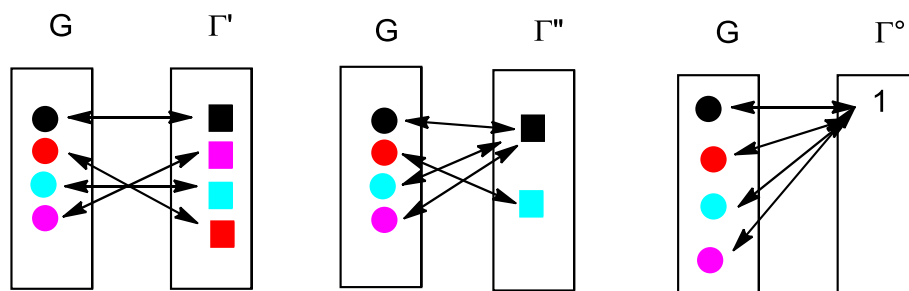
Si à chaque élément  $X_G$  d'un groupe  $G$ , on fait correspondre un élément  $X_\Gamma$  d'un autre groupe noté  $\Gamma$ , (muni de sa propre loi de composition interne), de sorte que :

$$A_G \cdot B_G = C_G$$

entraîne :

$$A_{\Gamma} \cdot B_{\Gamma} = C_{\Gamma}$$

on dit que  $\Gamma$  est une représentation de  $G$ . Les  $X_{\Gamma}$  peuvent être substitués aux  $g$  éléments correspondants de  $G$  sans introduire d'erreur dans leur table de multiplication. Si la représentation fait correspondre à chaque élément du groupe un élément différent et un seul, on dit qu'il s'agit d'une représentation *fidèle* (ou isomorphisme,  $\Gamma'$  ci-dessous)



Dans d'autres représentations (non fidèles), plusieurs éléments du groupe de symétrie peuvent être représentés par le même élément, la représentation étant alors constituée de moins de  $g$  éléments différents ( $\Gamma''$  ci-dessus). Une représentation évidente  $\Gamma^0$  (« triviale ») peut être obtenue en associant le nombre 1, avec l'opération « multiplication », à chaque élément (1 constitue un groupe à lui seul : il est aussi l'élément neutre et son propre inverse). En revanche, on ne peut pas substituer tous les éléments par l'unique nombre -1, car, par exemple, on ne vérifierait plus  $E \cdot E = E$ .

Si une représentation peut être constituée d'éléments quelconques, les représentations utilisées en chimie consistent en ensembles de matrices avec l'opération « produit matriciel » et peuvent être établies si les deux conditions suivantes sont satisfaites :

- i) on dispose d'un espace vectoriel de dimension  $n$ , muni d'une base quelconque<sup>3</sup> ;
- ii) tout élément de cet espace est transformé linéairement, par chaque opération du groupe, en un élément du même espace.

Alors, à chaque opération de symétrie peut être associée la matrice de cette transformation linéaire, matrice carrée  $n \times n$  dont l'expression dépend de la base choisie. L'espace vectoriel constitue un *espace de représentations*, cette base est la *base de la représentation* et  $n$  est la *dimension* de la représentation. L'ensemble des matrices constitue une représentation.

<sup>3</sup> Si par hasard vous avez oublié certains détails sur les espaces vectoriels, allez à la fin de ce chapitre, Appendice 1.

### 3.2.2. Un premier espace de représentations : l'espace euclidien

L'espace géométrique euclidien à trois dimensions est évidemment un espace de représentations. Tout point M de cet espace, défini par trois coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  dans un repère (une base) R donnée, se transforme par une opération de symétrie d'opérateur  $\hat{O}_i$  en un point M' dont les coordonnées  $x'$ ,  $y'$  et  $z'$  sont des combinaisons linéaires de  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Sous forme matricielle, on a :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (O_i) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

La matrice 3×3 ( $O_i$ ) représente l'opération  $\hat{O}_i$  et l'ensemble des matrices associées à toutes les opérations du groupe est une représentation de ce groupe, en l'occurrence une représentation de dimension trois.

### 3.2.3. D'autres espaces de représentations

L'intérêt de la théorie des groupes en chimie provient du fait qu'un certain nombre de fonctions moléculaires peuvent être décrites comme des éléments d'espaces vectoriels qui peuvent donc servir d'espaces de représentations. Ces fonctions doivent refléter les propriétés de symétrie de la molécule (puisque ces opérations font coïncider la molécule avec elle-même). Il en résulte des conditions mathématiques qui permettent de les déterminer plus aisément. Deux exemples seront étudiés dans la suite :

- Les orbitales moléculaires  $\Psi$  sont, dans la méthode CLOA (Chap. IV, 1.4), des vecteurs d'un espace de représentation du groupe de symétrie moléculaire, s'exprimant en fonction des OA  $\phi_i$  qui constituent une base de représentations. En se limitant aux couches de valence, cette base est de dimension six pour H<sub>2</sub>O (2s et 2p de O, 2 orbitales 1s des H), de dimension douze pour l'éthylène etc. En utilisant la notation de Dirac (cf. Chapitre I § 5.1), d'ailleurs inspirée du symbolisme des vecteurs :

$$|\Psi\rangle = \sum_1^n c_i |\phi_i\rangle$$

- Les déformations et déplacements moléculaires, donnant lieu en particulier à la spectroscopie de vibration peuvent être décrites par les trois paramètres de position de chacun des N atomes de la molécule, donc dans un espace à 3N dimensions qui constitue aussi un espace de représentations du groupe de symétrie moléculaire.

### 3.3. Représentations réductibles et représentations irréductibles : exemple du groupe $C_{2v}$

Ces notions seront présentées sur un exemple : le groupe  $C_{2v}$  et ses représentations dans l'espace euclidien à trois dimensions.

Considérons tout d'abord (fig. 6) un repère quelconque  $R_q$ . Lors d'une opération de symétrie (par exemple la symétrie par rapport à  $\sigma_1$ ), transformant un point  $M(x, y, z)$  en un point  $M'(x', y', z')$  les coordonnées de  $M'$  se déduisent de celles de  $M$  par une relation matricielle de la forme

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \lambda_{23} \\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & \lambda_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (1)$$

La matrice de la transformation dépend de la base choisie et ses éléments sont en général non nuls. Cependant, la somme des termes diagonaux appelée *caractère* ou *trace* et notée  $\chi$ ,

$$\chi = \lambda_{11} + \lambda_{22} + \lambda_{33},$$

est indépendante, pour chaque opération, du repère<sup>4</sup>.

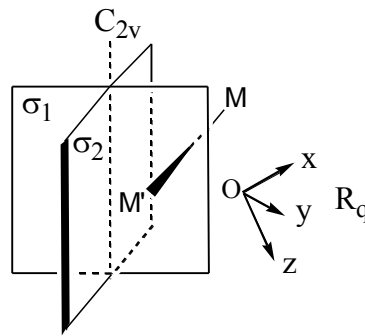


Fig. 6. Les éléments de symétrie du groupe  $C_{2v}$  avec un repère quelconque  $R_q$ .

Nous nous demandons maintenant s'il n'existe pas un repère plus commode que  $R_q$ , qui ferait apparaître les matrices des transformations sous la forme la plus simple possible. On apprécierait, par exemple, que certains de ses éléments devinssent<sup>5</sup> nuls, le plus possible à vrai dire, pour simplifier d'éventuels calculs.

<sup>4</sup> On peut montrer que la trace est égale à la somme des valeurs propres de l'opérateur, qui sont une propriété de celui-ci, et ne dépendent donc pas de la base.

<sup>5</sup> Les règles de concordance des temps ne sont pas aussi rigides en Français qu'en Latin. Voir Racine : *On craint qu'il n'essuyât les larmes de sa mère.*

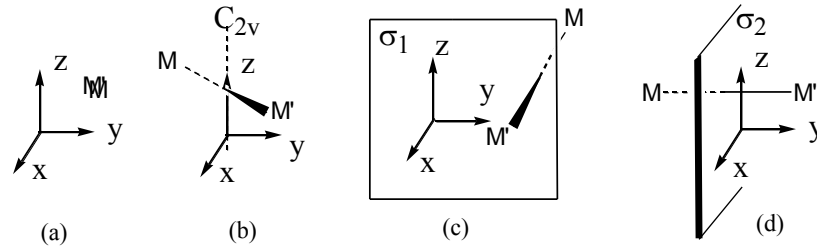


Fig. 7. Transformation d'un point  $M$  par les opérations du groupe  $C_{2v}$  dans le repère  $R$ .

La réponse se trouve en Fig. 7. En prenant le repère  $R$  (l'axe  $z$  suivant l'axe  $C_2$ ,  $y$  dans le plan  $\sigma_1$  et  $x$  dans le plan  $\sigma_2$ ), les matrices des quatre opérations du groupe deviennent *diagonales*.

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Cette représentation (2) présente une particularité. La multiplication de deux de ces matrices revient simplement à multiplier entre eux les éléments occupant la même position ; il n'apparaît jamais de produit d'éléments de positions différentes, comme le montre la multiplication de deux matrices diagonales quelconques :

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \mu_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \mu_3 \end{pmatrix}$$

Les quatre matrices  $3 \times 3$  (2) sont une représentation du groupe : elles ont la même table de multiplication. Donc l'ensemble des quatre matrices à une dimension contenant chacune l'élément en position (1,1) est aussi une représentation<sup>6</sup> :

$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_1 & \sigma_2 \\ (1) & (-1) & (-1) & (1) \end{array}$$

et de même pour les deux autres ensembles formés des éléments en position (2,2) et en position (3,3) respectivement. Selon la nomenclature<sup>7</sup> de la théorie des groupes, ces trois représentations sont appelées  $B_1$ ,  $B_2$  et  $A_1$ . On remarque que dans la représentation  $A_1$ , toutes les opérations sont représentées par la même matrice (1) ; ceci correspond à la représentation « triviale »  $\Gamma^\circ$  présentée au § 3.2.1. Les deux autres représentations sont constituées des matrices (1) et (-1), cas  $\Gamma''$  du § 3.2.1.

<sup>6</sup> Comme la multiplication de *matrices* à une dimension revient à multiplier le nombre constituant leur unique élément, les *nombre*s 1, -1, -1 et 1 sont aussi une représentation, avec l'opération « multiplication »..

<sup>7</sup> Cette nomenclature sera expliquée plus tard

Les représentations de dimension trois telle que (1) et (2) sont des *représentations réductibles* (RR, ou  $\Gamma_R$ ) puisqu'on peut les décomposer (les *réduire*) en trois représentations de dimension 1. Ces dernières ne peuvent évidemment plus être elles-mêmes réduites et sont des *représentations irréductibles* (RI, ou  $\Gamma_I$ ).

En algèbre, on définit la *somme directe*  $C = A \oplus B$  de deux matrices carrées, A de dimension  $n$  et B de dimension  $p$ , comme une matrice de dimension  $n + p$  où les éléments de A et B occupent des blocs placés en diagonale, les éléments restants étant nuls, ce que l'on peut écrire de manière condensée :

$$A \oplus B = \begin{pmatrix} (A) & 0 \\ 0 & (B) \end{pmatrix}$$

Cette définition, appliquée par exemple à la matrice  $C_2$  de la représentation (2) donne

$$C_2 = (-1) \oplus (-1) \oplus (1)$$

L'exemple présenté dans ce paragraphe peut donc être résumé ainsi :

- l'espace euclidien à trois dimensions est un espace de représentations du groupe  $C_{2v}$  ;
- avec une base quelconque de cet espace, une représentation  $\Gamma_R$  est constituée par les matrices associées aux opérations de symétrie, de dimension trois;
- par un changement judicieux de base, cette représentation peut être réduite en trois représentations irréductibles  $\Gamma_I$  (de dimension 1 ici) :  $B_1$ ,  $B_2$  et  $A_1$ , ce que l'on écrit symboliquement :

$$\Gamma_R = B_1 \oplus B_2 \oplus A_1$$

Si on regarde comment se transforment les coordonnées d'un vecteur  $x \ y \ z$  par une matrice diagonale telle que celles de l'ensemble (2) :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 x \\ \lambda_2 y \\ \lambda_3 z \end{pmatrix}$$

Soit

$$x' = \lambda_1 x$$

$$y' = \lambda_2 y$$

$$z' = \lambda_3 z$$

Ainsi, l'ensemble des matrices de la représentation réduite contenant l'élément (1,1) donne les transformations  $x' = x$  par les opérations E et  $\sigma_2$ ,  $x' = -x$  par les opérations  $C_2$  et  $\sigma_1$  ; de même  $y' = y$  (par E et  $\sigma_1$ ) et  $y' = -y$  (par  $C_2$  et  $\sigma_2$ ) ; enfin,  $z = z'$  par toutes les opérations. La représentation d'ordre trois avait pour base un ensemble de trois vecteurs  $x, y, z$ , et les trois

représentations réduites à une dimension admettent chacune pour base respective :  $x$  ( $B_1$ ),  $y$  ( $B_2$ ) et  $z$  ( $A_1$ ). On dira que  $x$  « est une base de la représentation irréductible  $B_1$  » (formulation rigoureuse, mais lourde) ou que  $x$  « est de symétrie  $B_1$  », ou que «  $x$  appartient à la RI  $B_1$  ». Cette dernière formulation, fréquente, est cependant peu rigoureuse.

### *Nomenclature des RI du groupe $C_{2v}$*

Pour comprendre la nomenclature des RI, revenons à la manière dont sont transformés les vecteurs  $x$ ,  $y$  et  $z$  de la base R par chaque opération. D'après les relations (2) ou en regardant la Fig. 7, on peut aisément l'établir. Détaillons ces résultats pour  $x$

- (a) E transforme  $x$  en  $x$  :  $x$  est *symétrique* par rapport à E
- (b)  $C_2$  transforme  $x$  en  $-x$  :  $x$  est *antisymétrique* par rapport à  $C_2$
- (c)  $\sigma_1$  transforme  $x$  en  $-x$  :  $x$  est *antisymétrique* par rapport à  $\sigma_1$
- (d)  $\sigma_2$  transforme  $x$  en  $x$  :  $x$  est *symétrique* par rapport à  $\sigma_2$ .

Le résultat (a) est trivial et commun à toutes les RI. Le résultat (b) de la transformation  $C_2$  définit la lettre symbolisant la RI : A (pour symétrique) ou B (pour antisymétrique). Le résultat (d) de la transformation  $\sigma_2$  (plan xz) définit l'indice : 1 (pour symétrique) ou 2 (pour antisymétrique) par rapport ce plan. Le résultat (c) est une conséquence de (b) et (d), puisque  $\sigma_1 = C_2 \cdot \sigma_2$  (d'après la table de multiplication du groupe, Table 1) et il suffit donc, dans ce groupe, des deux couples de symboles A/B et 1/2 pour définir la symétrie de n'importe quel objet. On justifierait de la même façon le nom des RI dont  $y$  et  $z$  sont des bases,  $B_2$  et  $A_1$  respectivement.

En prenant comme espace de représentation l'espace euclidien à trois dimensions, nous avons trouvé trois représentations irréductibles. En existe-t-il d'autres, qu'on aurait pu obtenir dans d'autres espaces de représentation ? On peut montrer que, dans un tel groupe, il y en a autant que d'éléments<sup>8</sup>. Il en reste donc une quatrième qui est  $A_2$ . Une base de cette RI est un élément qui serait symétrique par rapport à  $C_2$  et antisymétrique par rapport à  $\sigma_2$ . Si aucun vecteur de l'espace géométrique ne peut présenter ces propriétés, d'autres « objets » construits dans d'autres espaces le peuvent, comme l'orbitale  $\pi^*$  d'un alcène convenablement substitué pour présenter la symétrie  $C_{2v}$  (Fig. 8). On voit que cette orbitale est changée en elle-même (symétrique) par l'opération  $C_2$  et en son opposé (antisymétrique) par symétrie selon le plan xz.

<sup>8</sup> Et dans le cas général, autant que de *classes d'éléments*, cf. infra

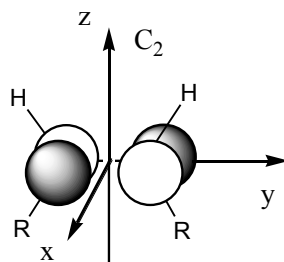


Fig. 8. Orbitale  $\pi^*$ , de symétrie  $A_2$ , d'un alcène  $C_{2v}$ . La molécule est placée, selon la convention de la théorie des groupes, dans le plan  $yz$ .

### 3.4. Table de caractères du groupe $C_{2v}$

Les *tables de caractères* constituent les données de base sur les groupes de symétrie. La table de caractère du groupe  $C_{2v}$  est présentée en Table 2.<sup>9</sup>

- En haut à gauche (fond rouge) figure le **nom du groupe**.
- Dans la ligne du haut (fond gris), figurent les quatre **opérations de symétrie du groupe**.
- Dans la colonne de gauche (fond bleu), les **noms des diverses représentations irréductibles**.
- A l'intersection des lignes et des colonnes on a porté le caractère  $\chi$  de la RI de chaque opération. Dans ce cas particulier, toutes les RI sont de dimension 1, de sorte que le caractère se confond ici avec l'unique élément des matrices constituant ces RI : il vaut +1 ou -1 selon qu'un objet appartenant à cette RI est symétrique ou antisymétrique par rapport à l'élément correspondant.
- Les deux colonnes de droite contiennent des renseignements complémentaires précieux pour l'utilisateur : il y est indiqué de quelle symétrie sont certaines variables utiles. On y retrouve  $x, y, z$ . Les  $R_i$  sont les vecteurs axiaux de rotation<sup>10</sup>.

<sup>9</sup> Les tables présentées proviennent du site <http://symmetry.jacobs-university.de/> Pour une compilation de nombreuses tables de caractères, voir : [http://gernot-katzers-spice-pages.com/character\\_tables/index.html](http://gernot-katzers-spice-pages.com/character_tables/index.html)

<sup>10</sup> Sur ces vecteurs voir à la fin du chapitre VIII

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	–	–
$A_1$	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

Table 2. Table de caractères du groupe  $C_{2v}$

### Remarque

La RI correspondant au produit de deux coordonnées spatiales, par exemple  $xy$ , peut être établie facilement : la symétrie d'un produit de deux fonctions par rapport à un élément donné obéit à la règle évidente :

symétrique  $\times$  symétrique = antisymétrique  $\times$  antisymétrique = symétrique

symétrique  $\times$  antisymétrique = antisymétrique.

Dans ce groupe<sup>11</sup>,  $A \otimes B = B$ ,  $B \otimes B = A$  etc. et relation analogues pour les indices 1 et 2. De la sorte, la symétrie de  $xy$  est  $B_1 \otimes B_2 = A_2$ .

Certaines propriétés du groupe  $C_{2v}$  sont communes à tous les groupes ne possédant pas d'axe d'ordre supérieur à 2 :

- Il y a autant de représentations irréductibles que d'éléments et d'opérations de symétrie.
- Les représentations irréductibles sont d'ordre 1
- Les caractères sont uniquement -1 ou +1 correspondant à antisymétrique ou symétrique respectivement, pour un objet constituant une base des RI.

### 3.5. Représentations irréductibles d'ordre supérieur à 1 ; exemple du groupe $C_{3v}$

Le groupe  $C_{3v}$  est celui de  $NH_3$ . Les éléments de symétrie sont représentés Fig. 9. Ils correspondent aux opérateurs distincts suivants : E,  $C_3$  et  $C_3^2$  (cf. 1.2(i)),  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$ , soit six

<sup>11</sup> Le « produit » de deux représentations irréductible est une opération différente du produit de deux nombres. On l'appelle « produit direct » ou « produit tensoriel », noté «  $\otimes$  ».

opérations.

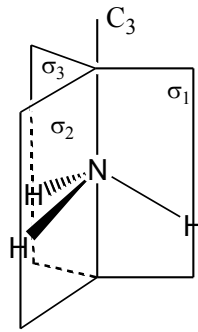


Fig. 9. Eléments de symétrie du groupe  $C_{3v}$

### 3.5.1. Les classes de symétrie

La table de caractères présentée en Table 3, ne comporte que *trois* colonnes pour les *six* opérations. On a en effet regroupé, d'une part, les deux opérations associées à l'axe  $C_3$  ( $C_3$  et  $C_3^2 = C_3^{-1}$ ) et, d'autre part, les 3 opérations de symétrie plane. Les opérations ainsi regroupées dans des *classes de symétrie* sont en effet représentés par des matrices de même caractère.

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

Table 3. Table de caractères du groupe  $C_{3v}$ .

Par définition, deux opérations A et B appartiennent à une même classe s'il existe une troisième opération C du groupe tel que :

$$A = C^{-1}.B.C$$

La détermination des classes de symétrie est un travail délicat et parfaitement superflu pour l'utilisateur, puisqu'il est déjà réalisé dans les tables de caractères. Nous nous contenterons de vérifier (Fig. 10) que  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  appartiennent à la même classe, satisfaisant à la relation

$$\sigma_1 = C_3^{-1} \sigma_2 C_3$$

La figure 10, dans laquelle les éléments de symétrie sont vus en projection dans un plan perpendiculaire à  $C_3$ , détaille les opérations transformant un point  $M$  en  $M'$  par  $C_3$ , puis  $M'$  en  $M''$  par  $\sigma_2$ , et enfin  $M''$  en  $M'''$  par  $C_3^{-1}$  :  $M$  et  $M'''$  se correspondent directement par  $\sigma_1$ .

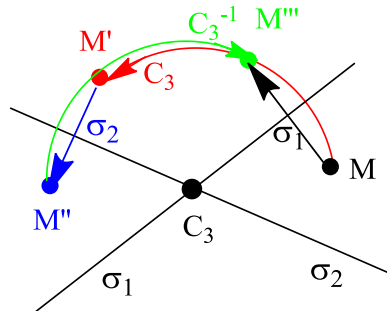


Fig. 10. Détails de la relation d'appartenance de classe de  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  :  $\sigma_1 = C_3^{-1} \sigma_2 C_3$

### 3.5.2. Représentations irréductibles dans l'espace euclidien

Reprenons, comme pour  $C_{2v}$  au § 3.3, l'espace euclidien comme espace de représentation. Nous allons nous apercevoir qu'il n'est plus possible ici de choisir un repère (base de représentation) qui diagonalise toutes les matrices de transformation. Examinons quelques matrices de transformations obtenues avec le repère « optimal », présentées dans la Figure 11.

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Fig 11. Matrices des transformations de quelques opérations du groupe  $C_{3v}$  dans la base  $x, y, z$

L'opération  $E$  est évidemment représentée par une matrice diagonale, la matrice unité (quelle que soit la base, d'ailleurs). En revanche, l'opération  $C_3$  ne peut être représentée par une matrice « entièrement » diagonale ; au mieux, si on prend l'axe de symétrie pour l'axe  $z$ , elle présente toujours un bloc de dimension 2. En effet, chaque coordonnée  $x'$  et  $y'$  d'un point  $M'$

transformé d'un point M quelconque  $(x, y)$  est une combinaison linéaire de  $x$  et  $y$ . La matrice  $C_3$  de la Fig 11 se déduit de la matrice de rotation<sup>12</sup> d'un angle  $\theta$  autour de Oz:

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Si on prend le plan  $\sigma_1$  selon  $yz$ , la matrice de l'opération correspondante est diagonale ; mais alors, les matrices des transformations selon les autres  $\sigma_v$  (par exemple  $\sigma_2$ ) ne le sont pas. (La matrice associée à  $\sigma_2$  n'est pas évidente à établir directement, mais on peut la déduire de la relation d'appartenance de classe  $\sigma_2 = C_3^{-1} \cdot \sigma_1 \cdot C_3$ ). On peut vérifier au passage qu'elle a la même trace +1 que  $\sigma_1$ .

Il apparaît donc, à côté de la représentation  $A_1$  de dimension 1 basée sur  $z$  (symétrique dans toutes les opérations), une représentation irréductible de dimension deux. Cette dernière correspond à des objets qui tels que  $x$  et  $y$  ne peuvent être dits ni symétriques ni antisymétriques puisque  $x$  et  $y$  ne sont transformés en général ni en eux-mêmes ni en leur opposé, mais en une de leur combinaisons linéaires. On dit qu'il y a *dégénérescence* d'ordre 2 et la RI correspondante a pour symbole E (ne pas confondre avec l'opération identité). On voit apparaître pour cette représentation dans la table du groupe  $C_{3v}$  des caractères pouvant être différents de -1 et +1.

Il existe dans les groupes  $O_h$  et  $T_d$  des représentations irréductibles d'ordre trois (dégénérescence d'ordre trois) de symbole T. Le caractère de l'identité  $\chi(E)$  est toujours 2 dans les RI doublement dégénérées E et 3 dans les RI triplement dégénérées T.

### 3.6. Nomenclature des représentations irréductibles ; symétrie d'un produit

Nous sommes en mesure maintenant de donner la signification des principaux symboles désignant les représentations irréductibles (S = symétrique, A = antisymétrique).

<i>Symbole</i>	<i>propriété de symétrie</i>	<i>par rapport à l'élément</i>
A / B	S / A	axe principal $C_n$
1 / 2 (en indice)	S / A	plan vertical <sup>13</sup>

<sup>12</sup> Voir en Appendice 2 le calcul de cette matrice

u / g (en indice)	S / A	centre i
' / ''	S / A	plan horizontal
E	doublement dégénéré	
T	triplement dégénéré	

Il est en général facile de déterminer la symétrie le produit de deux éléments, à condition qu'*aucun ne soit dégénéré*. La règle de la *remarque* du § 3.4 se généralise aux autres symboles de sorte que par exemple dans le groupe  $D_{4h}$  :

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

Dans le cas où il y a une dégénérescence, la question est plus complexe, et nous ne nous y attaquons pas<sup>14</sup>. Signalons cependant que E, par exemple, désignant un élément double, le produit  $E \otimes E$  donne quatre éléments. Ainsi, dans le groupe  $C_{3v}$  :

$$E \otimes E = E \oplus A_1 \oplus A_2$$

## 4. La théorie des groupes, outil de la chimie quantique

Les OA d'une molécule, nous l'avons déjà signalé, forment une base de représentations de son groupe de symétrie. La recherche des représentations irréductibles et du changement de base permettant cette réduction permettent de simplifier la construction du diagramme orbitalaire et le calcul des OM. Cette démarche sera d'abord effectuée sur un exemple.

### 4.1. Représentations réductible et irréductible du groupe $C_{2v}$ dans l'espace des orbitales moléculaires de valence de $H_2O$

Selon la convention de la théorie des groupes, le système d'axes cartésien est choisi (Fig. 12) avec l'axe z selon l'axe  $C_2$  et le plan yz contenant la molécule. (Nous avons déjà constaté que ce repère permet la réduction des représentations dans l'espace euclidien).

Les orbitales moléculaires de la molécule d'eau dans l'approximation CLOA sont une combinaison linéaire des six OA de valence du système : ce sont des éléments d'un espace vectoriel à six dimensions admettant ces six OA comme base.

<sup>13</sup> Dans certains groupes il peut s'agir d'un simple indice sans interprétation immédiate. Il apparaît même un indice 3 dans le groupe  $D_{2h}$ .

<sup>14</sup> D'autant plus que ces résultats sont consignés dans les *tables de produits directs*. Par exemple : [http://www3.uji.es/~planelle/APUNTS/TGS/taules\\_TG\\_oxford.pdf](http://www3.uji.es/~planelle/APUNTS/TGS/taules_TG_oxford.pdf)

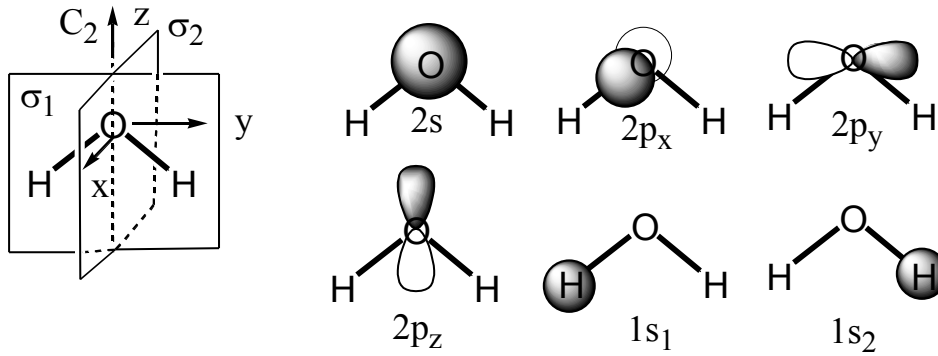


Fig. 12. Eléments de symétrie et base des OA de valence de  $H_2O$ .

On peut construire sur cette base une représentation du groupe  $C_{2v}$ . Pour établir la matrice de chaque opération, il faut regarder en quelle OA' se transforme chaque OA de la base. Chaque OA de l'atome central est transformée en elle-même ou en son opposé dans toutes les opérations. En revanche,  $1s_1$  et  $1s_2$ , *inchangées* dans l'opération  $\sigma_1$  sont *permutées* par les opérations  $C_2$  et  $\sigma_2$  qui changent  $1s_1$  en  $1s_2$  et réciproquement. D'où les quatre matrices de transformation donnant (OA') en fonction de (OA) :

$$\begin{pmatrix} 2s' \\ 2p_x' \\ 2p_y' \\ 2p_z' \\ 1s_1' \\ 1s_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \\ 1s_1 \\ 1s_2 \end{pmatrix} \quad \text{Opération E}$$

$$\begin{pmatrix} 2s' \\ 2p_x' \\ 2p_y' \\ 2p_z' \\ 1s_1' \\ 1s_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \\ 1s_1 \\ 1s_2 \end{pmatrix} \quad \text{Opération } C_2$$

$$\begin{pmatrix} 2s' \\ 2p_x' \\ 2p_y' \\ 2p_z' \\ 1s_1' \\ 1s_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \\ 1s_1 \\ 1s_2 \end{pmatrix} \quad \text{Opération } \sigma_1$$

$$\begin{pmatrix} 2s' \\ 2p_x' \\ 2p_y' \\ 2p_z' \\ 1s_1' \\ 1s_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \\ 1s_1 \\ 1s_2 \end{pmatrix} \quad \text{Opération } \sigma_2$$

$2s$ est la base d'une RI	$A_1$
$2p_x$ ‘‘	$B_1$
$2p_y$ ‘‘	$B_2$
$2p_z$ ‘‘	$A_1^{15}$

A cause des permutations  $1s_1-1s_2$ , il subsiste une représentation d'ordre 2. Or la table de caractère du groupe nous indique que toutes les RI sont d'ordre 1. Il y a donc un changement de base susceptible de réduire sa dimension à 1. Ici, ce changement se trouve aisément « au pif » : si on remplace l'ensemble  $1s_1$  et  $1s_2$  par les deux combinaisons linéaires

$$s_+ = 1s_1 + 1s_2$$

$$s_- = 1s_1 - 1s_2$$

on obtient la nouvelle base de la Fig. 13 dont tous les éléments sont une base d'une RI. En particulier,  $s_+$  est  $A_1$  et  $s_-$  est  $B_2$ .

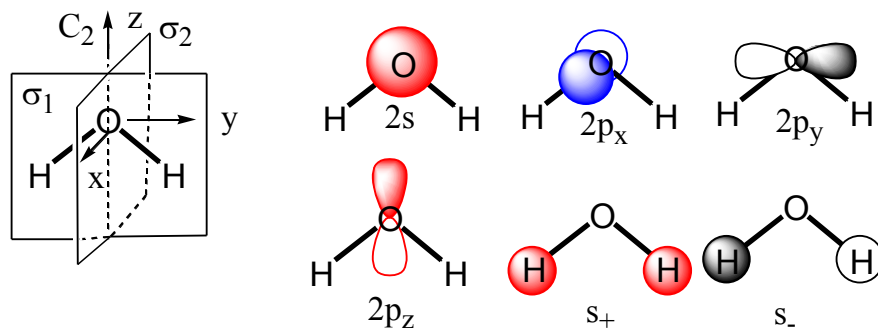


Fig. 13. Base de représentation irréductible dans l'espace des OA de  $H_2O$ . En rouge  $A_1$ , en bleu  $B_1$  et en noir  $B_2$ .

On peut écrire finalement que les représentations  $\Gamma_R$  dans l'espace des OA se réduisent selon :

$$\Gamma_R = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus A_1 \oplus A_1 \oplus B_2$$

ou plus simplement :

$$\Gamma_R = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2$$

<sup>15</sup> Le fait que les orbitales  $p$  appartiennent à la même RI que leur indice  $x, y$  ou  $z$  n'est pas fortuit (cf. Chap VI, § 1)

## 4.2. Méthode générale de réduction d'une représentation : formule de réduction et opérateurs de projection

Nous avons à plusieurs reprises décomposé une représentation  $\Gamma_R$  réductible en une RI  $\Gamma_i$ , dans l'espace  $x, y, z$  (§ 3.3 et 3.5) ou dans l'espace des OA de valence de  $H_2O$  (§ 4.1), en choisissant dans chaque espace une base appropriée. Ce choix s'est jusqu'alors fait « au pif », en raison de son évidence due à la simplicité du problème posé. Il n'en est pas toujours ainsi, et la théorie des groupes donne une méthode systématique

- de décomposition d'une représentation  $\Gamma_R$  en RI, grâce à une *formule de réduction*
- d'engendrement de la base correspondante grâce aux *opérateurs de projection* ou *projecteurs*.

### 4.2.1. Formule de réduction

Il s'agit de déterminer  $n(RI)_i$ , nombre de fois qu'apparaît la  $i^{\text{ème}}$  RI dans la relation qui exprime la décomposition d'une RR ( $\Gamma_R$ ) en RI ( $\Gamma_i$ ) :

$$\Gamma_R = n(RI)_1\Gamma_1 \oplus n(RI)_2\Gamma_2 \oplus \dots \oplus n(RI)_i\Gamma_i \dots$$

Ou sous une forme plus concise en posant  $n_i = n(RI)_i$

$$\Gamma_R = \sum_i \oplus n_i \Gamma_i$$

Ceci nécessite la connaissance

- de la table de caractères du groupe
- du caractère des matrices de chaque classe d'opérations de la représentation réductible.

Nous admettrons sans démonstration la formule suivante.

**Formule de réduction donnant  $n_i$ , nombre de fois où apparaît la  $i^{\text{ème}}$  RI dans la réduction d'une RR**

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_k g_k \chi_{ik} \chi_{Rk}$$

$g$  est l'ordre du groupe

$g_k$  est le nombre d'éléments (l'ordre) de la  $k^{\text{ième}}$  classe d'opérations

$\chi_{ik}$  est le caractère de la matrice associée à  $O_k$  de cette classe dans la RI

$\chi_{Rk}$  est le caractère de la matrice de (ou des) opération(s) de cette classe  $k$  dans la RR<sup>16</sup>

La Fig. 14 visualise l'utilisation de cette formule : les  $g_k$  sont lus dans la ligne supérieure de la table de caractères (en jaune) ; les  $\chi_i$  sont lus dans la ligne (en bleu) de la table donnant la  $i^{\text{ème}}$  RI ; les  $\chi_R$  (en violet) doivent avoir été calculés dans chaque cas particulier.

	$g_1 O_1$	$g_2 O_2$	...	$g_k O_k$
...				
$(RI)_i$	$\chi_1(RI)_i$	$\chi_2(RI)_i$		$\chi_k(RI)_i$
...				
$(RR)$	$\chi_1(RR)$	$\chi_2(RR)$		$\chi_k(RR)$

$$n(RI)_i = 1/g [ \text{yellow } g_1 \text{ lightblue } \chi_1(RI)_i \text{ lightpurple } \chi_1(RR) + \text{yellow } g_2 \text{ lightblue } \chi_2(RI)_i \text{ lightpurple } \chi_2(RR) + \dots ]$$

$$n(RI)_i = 1/g \sum_k \text{yellow } g_k \text{ lightblue } \chi_k(RI)_i \text{ lightpurple } \chi_k(RR)$$

Fig 14. Détails de la formule de réduction

*Exemple : réduction de la représentation de  $C_{2v}$  sur la base des OA de valence de  $H_2O$*

Retrouvons les résultats du § 4.1. Les matrices de la RR  $\Gamma_R$  présentées en 4.1. donnent les caractères  $\chi_R$  de cette représentation (il suffit de faire la somme des éléments diagonaux) :

<sup>16</sup> Le site déjà mentionné <http://symmetry.jacobs-university.de/> effectue le calcul en ligne de réduction d'une représentation sur la donnée des caractères de la représentation réductible.

O	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>1</sub>	σ <sub>2</sub>
χ <sub>R</sub>	6	0	4	2

Cherchons le nombre  $n(A_1)$  de RI  $A_1$  dans cet espace : sur le modèle de la Fig. 14, on reporte la ligne supérieure lue dans la table

O	1E	1C <sub>2</sub>	1σ <sub>1</sub>	1σ <sub>2</sub>
---	----	-----------------	-----------------	-----------------

Il n'y a qu'un élément par classe (le 1 est implicite dans la table) ; on reporte la ligne  $A_1$

χ(A <sub>1</sub> )	1	1	1	1
--------------------	---	---	---	---

La formule donne donc, puisque  $g = 4$

$$n(A_1) = \frac{1}{4}(1 \cdot 1 \cdot 6 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 4 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1) = 3$$

De même on calcule  $n(A_2)$  grâce à la ligne correspondante

χ(A <sub>2</sub> )	1	1	-1	-1
--------------------	---	---	----	----

$$n(A_2) = \frac{1}{4}(1 \cdot 1 \cdot 6 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + (-1) \cdot 1 \cdot 4 + (-1) \cdot 1 \cdot 2) = 0$$

(ce qui indique qu'il n'y a pas de RI  $A_2$  dans la RR) et ainsi de suite. Ce calcul très simple nécessite cependant la détermination préalable des  $\chi_R$ , qui peut paraître assez fastidieuse. Nous verrons cependant que dans de nombreux cas, des « recettes » permettent l'effectuer très rapidement.

#### 4.2.2. Opérateurs de projection

Une relation (que nous admettrons également sans démonstration) permet d'engendrer, à partir d'un élément de la base d'une RR, un élément d'une base d'une RI donnée : on dit qu'on a *projeté* cet élément sur une base d'une RI.

#### **Projection d'un élément d'une base d'une Représentation Réductible (RR) sur la $i^{\text{ème}}$ RI**

$$b_i = \sum_k \chi_{ki} (O_k b_r)$$

On cherche à déterminer  $b_i$  appartenant à la  $i^{\text{ème}}$  RI :

$\chi_{ki}$  est le caractère de la matrice représentant l'opération  $k$  de la  $i^{\text{ème}}$  RI

$b_r$  est un élément de la base d'une RR

$O_k b_r$  est le produit de la transformation de  $b_r$  par l'opération  $O_k$

**Remarque importante :** il faut cette fois considérer successivement *toutes les opérations*, même si elles appartiennent à une même classe, car le produit de leur transformation est en général différent.

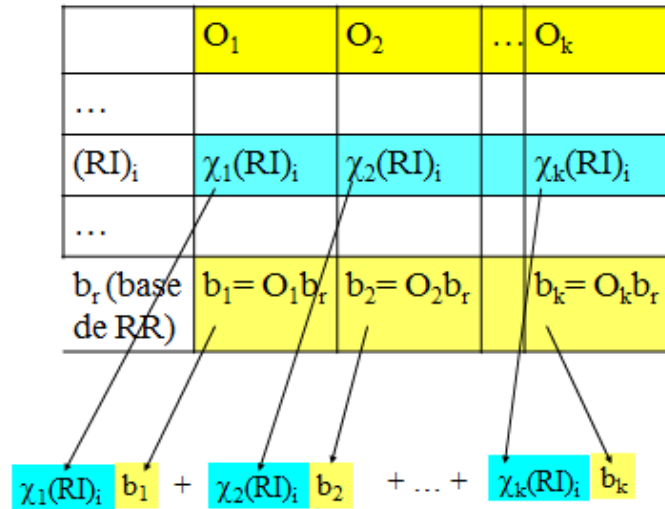


Fig. 15. Détail de la formule de projection

La Fig.15 visualise la mise en œuvre de la formule de projection. Dans la dernière ligne, on a porté les éléments  $b_i$  résultant de l'effet de chaque opération  $O_i$  sur  $b_r$ .

*Exemple : base des OA de valence de H<sub>2</sub>O*

Nous avons déjà montré que le sous espace des OA de l'atome central (l'oxygène) se transforme suivant des matrices diagonales et est donc formé d'éléments appartenant déjà à une RI : A<sub>1</sub> pour 2s et p<sub>z</sub>, B<sub>1</sub> pour p<sub>x</sub> et B<sub>2</sub> pour p<sub>y</sub>. On n'a donc affaire qu'au sous-espace des OA 1s<sub>1</sub> et 1s<sub>2</sub> qui jouent le rôle de b<sub>r</sub>. En 4.1, avec la Fig. 12, nous avons déterminé l'action de chaque opérateur sur 1s<sub>1</sub> (par exemple) :

$$E(1s_1) = 1s_1 \quad C_2(1s_1) = 1s_2 \quad \sigma_1(1s_1) = 1s_1 \quad \sigma_2(1s_1) = 1s_2$$

En projetant sur la RI A<sub>1</sub> :

$$\begin{array}{cccc}
 \chi(A_1) & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} \\
 O.b_r & \mathbf{1s_1} & \mathbf{1s_2} & \mathbf{1s_1} & \mathbf{1s_2}
 \end{array}$$

Il vient

$$b(A_1) = 1s_1 + 1s_2 + 1s_1 + 1s_2 = 2(1s_1 + 1s_2)$$

En projetant sur la RI A<sub>2</sub>

$$\begin{array}{cccc}
 \chi(A_2) & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{-1} & \mathbf{-1} \\
 O.b_r & \mathbf{1s_1} & \mathbf{1s_2} & \mathbf{1s_1} & \mathbf{1s_2}
 \end{array}$$

d'où

$$b(A_2) = 1s_1 + 1s_2 - 1s_1 - 1s_2 = 0$$

Il n'y a donc pas de combinaison  $A_2$  de ces OA. Il en est de même pour  $B_1$ , et enfin pour  $B_2$  :

$$\begin{array}{rcccc} \chi(B_2) & 1 & -1 & +1 & -1 \\ O.b_r & 1s_1 & 1s_2 & 1s_1 & 1s_2 \end{array}$$

d'où

$$b(B_2) = 1s_1 - 1s_2 + 1s_1 - 1s_2 = 2(1s_1 - 1s_2)$$

Ces deux combinaisons sont définies à un facteur près. On retrouve donc celles trouvées « au pif » en 1.4. et elles seront rendues tout à fait présentables pour la chimie quantique après normalisation<sup>17</sup>, soit :

$$s_+ = \frac{\sqrt{2}}{2}(1s_1 + 1s_2)$$

$$s_- = \frac{\sqrt{2}}{2}(1s_1 - 1s_2)$$

On peut vérifier que l'on obtient les mêmes résultats par projections de  $1s_2$ .

Nous voyons donc maintenant l'utilité de la théorie des groupes pour la chimie quantique. Nous pouvons en effet apprendre grâce à elle, au sujet de  $H_2O$  :

- que les OA  $2s$  et  $2p_z$  de l'oxygène sont de même symétrie  $A_1$  : elles vont donc participer aux mêmes OM, et il y aura une hybridation  $s + p_z$ .
- que les OA  $1s_1$  et  $1s_2$  des hydrogènes peuvent être remplacées par des *combinaisons adaptées à la symétrie  $s_+$  et  $s_-$  (ou orbitales de symétrie)*.
- que  $s_+$  se recouvre avec  $s$  et  $p_z$  de même symétrie, pour former trois OM  $A_1$ .
- que  $s_-$  se recouvre avec  $p_y$  pour former deux OM  $B_2$
- que  $p_x$ , seule de la symétrie  $B_1$ , n'interagit pas et demeure donc non liante.

Ces informations rendent aisée la construction qualitative de diagramme orbitalaire. Du point de vue quantitatif, l'utilisation des orbitales de symétrie impliquant des relations entre les coefficients de  $1s_1$  et  $1s_2$  réduit le nombre de paramètres à calculer.

<sup>17</sup> La distance H...H permet de négliger le recouvrement.

## Appendice 1. Espaces vectoriels

Un espace vectoriel  $E$  est un ensemble d'éléments  $V$ , appelés vecteurs, possédant les propriétés suivantes qui constituent les axiomes de structure de cet ensemble.

i) les vecteurs constituent un groupe commutatif. Les groupes ont été définis en 2.1. La commutativité impose que si la loi de composition interne est notée « + », on a, quels que soient  $V_1$  et  $V_2$  :

$$V_1 + V_2 = V_2 + V_1$$

ii) Il existe une *loi de composition externe* qui, à un élément  $V_1$  de  $E$ , fait correspondre un élément  $V_2$  de  $E$  par une opération que nous notons « . » :

$$V_2 = \lambda.V_1$$

$\lambda$  appartient à un corps  $K$ , ensemble différent de  $E$  (d'où l'expression de *composition externe*). Il s'agira le plus souvent du corps des nombres réels ou de celui des complexes ; les  $\lambda$  sont appelés « scalaires ».

iii) La loi « . » est associative :

$$\lambda.(\mu.V) = (\lambda\mu).V$$

et distributive sur la loi « + » :

$$\lambda.(V_1 + V_2) = \lambda.V_1 + \lambda.V_2$$

L'addition de  $K$  est également distributive sur la loi « + » de  $E$  :

$$(\lambda + \mu).V = \lambda.V + \mu.V$$

Comme  $\lambda.V_1$  et  $\mu.V_2$  appartiennent à  $E$ , la somme

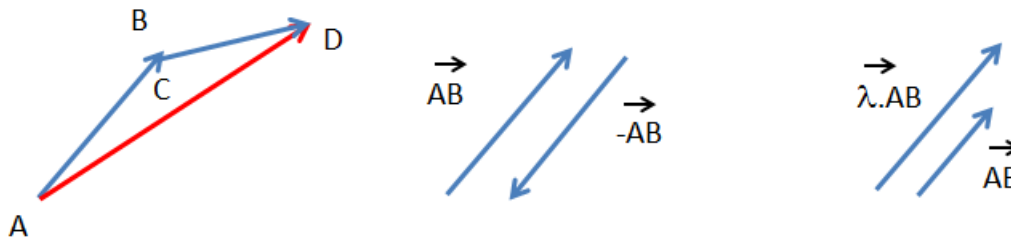
$V = \lambda.V_1 + \mu.V_2$  est aussi un élément de  $E$ . On dit que  $V$  est une *combinaison linéaire* de  $V_1$  et  $V_2$ .

### Bases d'un espace vectoriel

On appelle base d'un espace  $E$  un ensemble de  $n$  vecteurs  $\{v_1, v_2, \dots, v_n\}$  tel que tout élément de  $V$  peut s'exprimer par une combinaison linéaire des  $v_i$ . Mais les  $v_i$  doivent être *linéairement indépendants*, c'est-à-dire que nul d'entre eux n'est une combinaison linéaire des autres. On dira alors que la dimension de  $E$  est  $n$ . Nous ne rencontrerons que des espaces de dimension finie, mais il existe des espaces de dimension infinie.

*Exemple*

Les vecteurs de la géométrie plane constituent un espace vectoriel à deux dimensions.



C'est un groupe commutatif (abélien) :

Il existe une loi de composition interne commutative

$$\overrightarrow{AD} = \overrightarrow{AB} + \overrightarrow{BD} = \overrightarrow{BD} + \overrightarrow{AB}$$

Il existe un élément neutre, le vecteur de module zéro

$$\overrightarrow{AB} + \vec{0} = \vec{0} + \overrightarrow{AB} = \overrightarrow{AB}$$

Il existe en outre une loi de composition externe sur le corps des réels :  $\lambda \cdot \overrightarrow{AB}$  est le vecteur de module  $\lambda \cdot AB$  de mêmes sens et direction que  $\overrightarrow{AB}$ .

Si on prend deux vecteurs  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$  non colinéaires, ils sont linéairement indépendants :

$$\vec{u} \neq \lambda \vec{v}$$

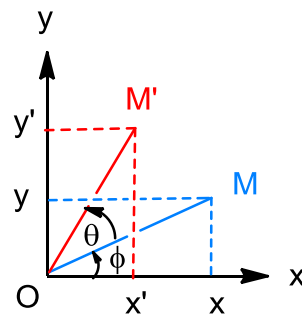
et tout vecteur s'exprime en une de leurs combinaison linéaire. La dimension de l'espace est 2.

## Appendice 2. Matrice de rotation

Le point  $M$  étant transformé en  $M'$  par une rotation de  $\theta$  autour de  $O$ , on cherche l'expression des coordonnées  $(x', y')$  en fonction de  $(x, y)$ . On pose  $OM = OM' = r$ . Le plan est orienté comme ci-dessus : les angles sont comptés positivement dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (sens trigonométrique). On a :

$$x = r \cos \varphi$$

$$y = r \sin \varphi$$



Qui se transforme par rotation de  $\theta$  selon :

$$x' = r \cos(\varphi + \theta) = r(\cos \varphi \cos \theta - \sin \varphi \sin \theta) = x \cos \theta - y \sin \theta$$

$$y' = r \sin(\varphi + \theta) = r(\sin \theta \cos \varphi + \sin \varphi \cos \theta) = x \sin \theta + y \cos \theta$$

Soit sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Pour une rotation dans l'espace à trois dimensions autour de  $Oz$ ,  $z' = z$  et la matrice de rotation devient :

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$