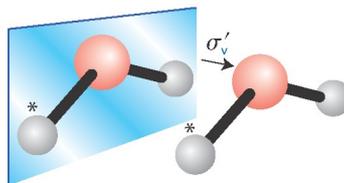
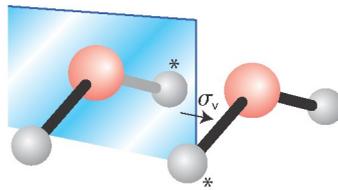


# Symétrie moléculaire, théorie des groupes

## Applications aux petites molécules



# Table des matières

1	Introduction.....	3
2	Opérations de symétrie.....	3
2.1	Eléments de symétrie d'une molécule.....	3
3	Classification des molécules relative à leur symétrie : groupes ponctuels.....	4
4	Propriétés des groupes ponctuels.....	6
4.1	Combinaisons d'opérations de symétrie.....	6
4.2	Construction d'un groupe à partir de groupes plus simples.....	7
4.3	Définition mathématique d'un groupe ponctuel.....	7
5	Rappels sur les matrices.....	7
5.1	Définition.....	7
5.2	Algèbre matricielle.....	8
5.3	Produit cartésien.....	8
5.4	Matrices inverses et déterminants.....	8
6	Matrices de transformations.....	9
7	Représentation matricielle d'un groupe.....	9
7.1	Exemple : une représentation matricielle du groupe $C_{2v}$ (radical allyl).....	10
7.2	Similarity transform.....	11
7.3	Caractères de la représentation.....	11
8	Représentation matricielle et réduction de la représentation : exemple pour le groupe $C_{3v}$ (la molécule d'ammoniac).....	11
8.1	Représentation matricielle.....	11
8.2	Réduction de la représentation.....	13
9	Représentations irréductibles et types de symétrie.....	14
10	Tables de caractères.....	15
11	Orthogonalité et réduction de représentation.....	16
11.1	Concept d'orthogonalité.....	16
11.2	Petit théorème d'orthogonalité.....	16
11.3	Utilisation du petit théorème d'orthogonalité pour la décomposition d'une représentation.....	17
11.4	Ammoniac, le retour.....	17
12	Combinaisons linéaires d'orbitales adaptées en symétrie : opérateur projection, application à la molécule de $SO_2$ .....	18

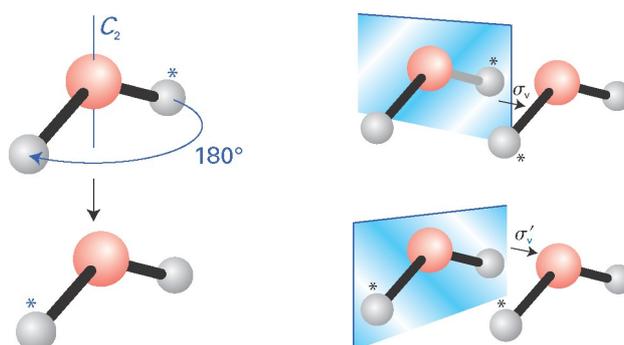
## 1 Introduction

Dans ce cours, nous allons appliquer la symétrie aux systèmes moléculaires dans le cadre mathématique de la théorie des groupes. Nous allons reprendre les notions déjà abordées dans d'autres cours de symétrie moléculaire, et les appliquer en détail à de petites molécules comme l'eau ou l'ammoniac afin de déterminer les liaisons chimiques de ces molécules et de visualiser leurs orbitales moléculaires, déterminer les diagrammes d'énergies de ces orbitales et d'en déduire certaines propriétés de ces molécules. Nous allons aborder les outils de la théorie des groupes puis son application aux molécules.

*Un grand nombre des illustrations que vous trouverez dans ce texte sont extraites du livre « Inorganic chemistry » de Shriver & Atkins qui sert de base à ce cours. Il existe en français à la bibliothèque, mais la version que j'utilise est en anglais, aussi vous trouverez le texte associé aux illustrations en anglais...*

## 2 Opérations de symétrie

Une **opération de symétrie** est une action qui laisse un objet identique après son application. Par exemple si nous prenons une molécule d'eau et que nous la tournons de  $180^\circ$  selon un axe traversant l'atome d'oxygène, elle sera inchangée. De même elle sera inchangée par réflexion au travers de deux plans miroirs.

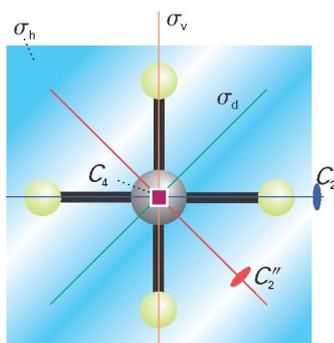


*La rotation de  $180^\circ$  d'une molécule d'eau autour d'un axe la laisse inchangée, ainsi que la réflexion au travers de deux plans miroirs*

Chaque opération de symétrie possède un **élément de symétrie**, qui sera un axe un plan ou un point suivant l'opération effectuée. L'élément de symétrie est constitué des points qui restent en place au cours de l'opération. Pour une rotation, par exemple, la ligne de points qui restent en place constituent l'axe de symétrie. Pour une réflexion ces points constituent un plan de symétrie.

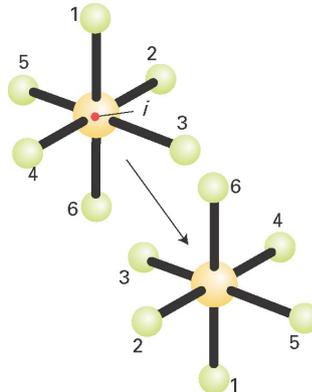
### 2.1 Eléments de symétrie d'une molécule

1. **E**, l'identité. L'opération identité consiste à ne rien faire, l'élément associé est la molécule dans son entier. Toutes les molécules ont au moins cet élément.
2. **C<sub>n</sub>**, la rotation d'ordre n, c'est à dire d'un angle de  $2\pi/n$  laisse la molécule inchangée. La molécule d'eau possède un axe de rotation  $C_2$ . Certaines molécules ont plusieurs axes de symétrie; dans ces cas l'axe qui a la plus grande valeur de n est appelé l'axe principal. Par convention, les rotations s'effectuent dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.
3.  **$\sigma$** , le plan de symétrie. La réflexion au travers de ce plan laisse la molécule inchangée. Dans une molécule qui contient également un axe de rotation, si le plan contient cet axe, il est noté  $\sigma_v$ . Si le plan est perpendiculaire à cet axe, il sera noté  $\sigma_h$ . Un plan bissecteur de deux axes de rotation  $C_2$  sera noté  $\sigma_d$ .



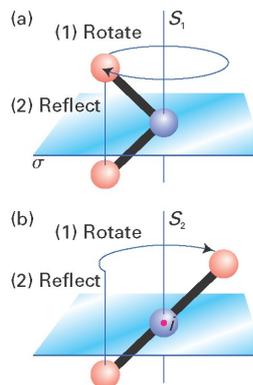
*Certains éléments de symétrie d'une molécule comme  $\text{XeF}_4$ , il y a deux couples d'axes de rotation d'ordre 2 perpendiculaires à l'axe principal d'ordre 4. Un plan de symétrie  $\sigma_h$  contenu dans le plan de la feuille, et deux ensembles de plans  $\sigma_v$  et  $\sigma_d$*

4. **i**, le centre d'inversion. L'inversion au travers de ce centre de symétrie laisse la molécule inchangée. L'inversion consiste à projeter tout les points au travers de ce centre.



Le centre d'inversion et l'opération d'inversion dans une molécule de  $SF_6$

5.  $S_n$ , la rotation impropre d'ordre  $n$  (rotation/réflexion). Cette opération consiste en une rotation d'ordre  $n$  suivie par une réflexion dans un plan perpendiculaire à cet axe.  $S_1$  est équivalent à une réflexion,  $S_2$  à une inversion.



Rotations impropres d'ordres 1 et 2 équivalentes à une réflexion et une inversion.

Par convention, lorsque l'on définit un repère cartésien dans une molécule, l'axe  $z$  est orienté comme l'axe de rotation principal, et l'axe  $x$  est contenu dans le plan de la molécule (ou dans le plan contenant le plus grand nombre d'atomes).

### 3 Classification des molécules relative à leur symétrie : groupes ponctuels

Une molécule ne peut posséder tous les éléments de symétrie, aussi on groupe les molécules possédant les mêmes éléments de symétrie, et on les classe par rapport à ces éléments. Ces groupes de symétrie sont appelés **groupes ponctuels** (car il y a au moins un point dans la molécule qui est inchangé).

1.  $C_1$  contient seulement l'identité
2.  $C_i$  contient l'identité et un centre d'inversion
3.  $C_s$  contient l'identité et un plan de réflexion
4.  $C_n$  contient l'identité et un axe de rotation d'ordre  $n$
5.  $C_{nv}$  contient l'identité, un axe de rotation d'ordre  $n$  et  $n$  miroirs  $\sigma_v$
6.  $C_{nh}$  contient l'identité, un axe de rotation d'ordre  $n$  et 1 miroir  $\sigma_h$
7.  $D_n$  contient l'identité, un axe de rotation d'ordre  $n$  et  $n$  axes d'ordres 2
8.  $D_{nh}$  comme  $D_n$  avec en plus un miroir  $\sigma_h$
9.  $D_{nd}$  comme  $D_n$  avec en plus  $n$  miroirs  $\sigma_d$
10.  $S_n$  contient l'identité et un axe impropre d'ordre  $n$

Les groupes suivants sont les groupes cubiques qui contiennent plusieurs axes principaux. Ils sont séparés en groupes tétraédriques et octaédriques. Il existe également le groupe icosaédrique qui n'est pas listé ici.

11.  $T_d$  contient tous les éléments de symétrie d'un tétraèdre régulier : 4 axes d'ordres 3, 3 d'ordres 2, 6  $\sigma_d$  et 3 axes impropres d'ordres 3
12. T comme  $T_d$  mais sans miroirs
13.  $T_h$  comme T avec en plus un centre d'inversion
14.  $O_h$  contient tous les éléments de symétrie d'un octaèdre régulier : 6 axes d'ordres 4, 8 d'ordres 3, 6 d'ordres 2, 8 axes impropres d'ordres 6, 6 d'ordres 4, 3  $\sigma_h$ , 6  $\sigma_d$  et un centre d'inversion
15. O comme  $O_h$  mais sans les plans de réflexions

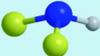
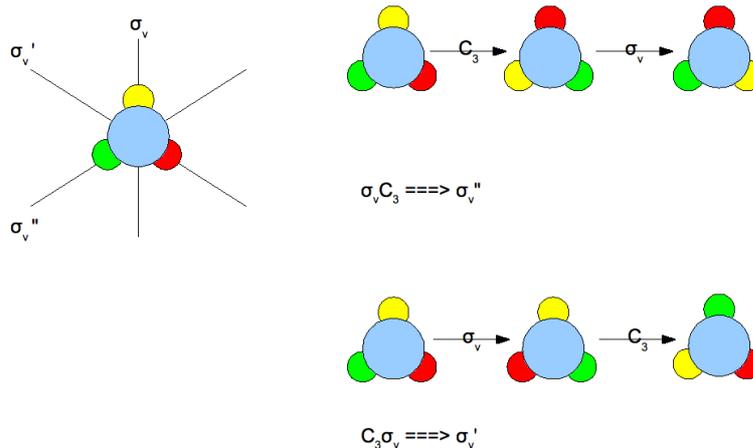
Table 7.2 The composition of some common groups			
Point group	Symmetry elements	Shape	Examples
$C_1$	$E$		SiClBrF
$C_2$	$E, C_2$		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
$C_s$	$E, \sigma$		NHF <sub>2</sub>
$C_{2v}$	$E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$		H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
$C_{3v}$	$E, 2C_3, 3\sigma_v$		NH <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub> , POCl <sub>3</sub>
$C_{\infty v}$	$E, C_2, 2C_\phi, \infty\sigma_v$		CO, HCl, OCS
$D_{2h}$	$E, 3C_2, i, 3\sigma$		N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
$D_{3h}$	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$		BF <sub>3</sub> , PCl <sub>5</sub>
$D_{4h}$	$E, 2C_4, C_2, 2C'_2, 2C''_2, i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		XeF <sub>4</sub> , <i>trans</i> -[MA <sub>4</sub> B <sub>2</sub> ]
$D_{\infty h}$	$E, 2\infty C_2, 2C_\phi, i, \infty\sigma_v, 2S_\phi$		H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
$T_d$	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$		CH <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub>
$O_h$	$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$		SF <sub>6</sub>

Tableau synoptique des différents groupes ponctuels, de leurs éléments de symétrie, ainsi que des molécules leur appartenant

## 4 Propriétés des groupes ponctuels

### 4.1 Combinaisons d'opérations de symétrie

Nous allons voir ce qui se passe lorsque l'on combine plusieurs opérations de symétrie. Dans notre exemple ce seront deux opérations du groupe  $C_{3v}$  (le groupe de l'ammoniac) : la rotation  $C_3$  et le miroir  $\sigma_v$ . L'illustration ci-dessous, illustre le résultat de la combinaison de la rotation puis de la réflexion (notée de droite à gauche  $\sigma_v C_3$ ), et de la combinaison inverse réflexion puis rotation  $C_3 \sigma_v$ .



Dans le premier cas, la combinaison est équivalente à une autre opération du groupe :  $\sigma_v''$ , et dans l'autre cas également à une autre opération :  $\sigma_v'$ .

Cet exemple permet de mettre en évidence deux points importants :

1. L'ordre dans lequel on effectue les combinaisons est important. La combinaison AB n'est en général pas équivalente à BA (les opérations de symétrie ne commutent pas). Dans certains groupes, les opérations commutent : ces groupes sont dits Abéliens.
2. Si deux opérations d'un groupe sont appliquées successivement, le résultat est une autre opération du même groupe. Les opérations qui sont liées les unes aux autres par une autre opération du groupe appartiennent à la même **classe**. Dans notre exemple les 3 miroirs appartiennent à la même classe : on passe de l'un à l'autre par une rotation d'ordre 3.

Les résultats de la combinaison de deux opérations d'un groupe donné, ici  $C_{3v}$ , sont regroupées dans la table de multiplication du groupe :

	E	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
E	E	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$C_3^+$	$C_3^+$	$C_3^-$	E	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$
$C_3^-$	$C_3^-$	E	$C_3^+$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v''$	$\sigma_v'$	E	$C_3^-$	$C_3^+$
$\sigma_v'$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$\sigma_v''$	$C_3^+$	E	$C_3^-$
$\sigma_v''$	$\sigma_v''$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$C_3^-$	$C_3^+$	E

les opérations écrites dans la première colonne sont celles qui sont appliquées les premières.

à faire, retrouver la table précédente pour le groupe  $C_{3v}$  

#### 4.2 Construction d'un groupe à partir de groupes plus simples

Un groupe qui contient un grand nombre d'éléments de symétrie peut souvent être construit à partir de groupes plus simples. Si l'on considère les groupes  $C_2$  et  $C_s$  qui contiennent respectivement les éléments E et  $C_2$ , E et  $\sigma$ . Ces deux groupes sont d'ordre 2. Nous pouvons utiliser ces deux groupes pour construire le groupe  $C_{2v}$  (ordre 4) en appliquant séquentiellement les opérations de  $C_2$  et  $C_s$

opération $C_2$	E	E	$C_2$	$C_2$
opération $C_s$	E	$\sigma(xz)$	E	$\sigma(xz)$
résultat	E	$\sigma_v(xz)$	$C_2$	$\sigma_v'(xz)$

A noter que l'ordre du groupe  $C_{2v}$  correspond au produit des ordres des 2 groupes plus simples.  $C_{2v}$  peut être décrit comme le produit direct de  $C_2$  et  $C_s$ .

#### 4.3 Définition mathématique d'un groupe ponctuel

Mathématiquement un groupe est défini comme un ensemble d'éléments ( $g_1, g_2, g_3, \dots$ ) ainsi que les règles permettant de former les combinaisons  $gg_j$ . Le nombre d'éléments est appelé l'**ordre** du groupe. Dans notre cas, les éléments sont les éléments de symétrie, et les règles sont l'application séquentielle des opérations vue précédemment. Les éléments et les règles du groupe doivent obéir aux critères suivants :

1. Le groupe doit inclure l'identité,  $Eg = gE$  pour tous les éléments du groupe
2. Les éléments doivent satisfaire la propriété de groupe : la combinaison de deux éléments est aussi un élément du groupe
3. Chaque élément  $g$  doit avoir un inverse  $g^{-1}$  qui est aussi un élément du groupe,  $gg^{-1} = g^{-1}g = E$  (par exemple la rotation dans le sens des aiguilles d'une montre  $C_3^-$  est l'inverse de la rotation dans le sens inverse des aiguilles d'une montre  $C_3^+$ )
4. les règles de combinaison doivent être associatives :  $A(BC) = (AB)C$

Beaucoup de problèmes impliquant des opérateurs ou des opérations peuvent être reformulés sous forme matricielle. Ainsi on peut écrire aisément les opérations de symétrie d'un groupe sous forme matricielle, et l'ensemble des matrices représentant les opérations de symétrie d'un groupe obéissent aux règles précédentes. Avant d'aller plus loin dans l'utilisation des groupes, nous allons faire quelques rappels sur les matrices.

## 5 Rappels sur les matrices

### 5.1 Définition

Une matrice  $n \times m$  est un tableau à deux dimensions de nombres comprenant  $n$  lignes et  $m$  colonnes.  $n$  et  $m$  sont appelés les dimensions de la matrice, si les 2 dimensions sont égales, la matrice est carrée. Les nombres de la matrice sont ces éléments, on leur attribue généralement des indices pour indiquer leur position, par exemple l'élément  $a_{ij}$  se trouvera sur la ligne  $i$  et sur la colonne  $j$ .

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{pmatrix} \text{ est une matrice carrée } 3 \times 3 \text{ avec } a_{11}=1, a_{12}=2, a_{22}=5 \dots$$

Dans une matrice carrée, les éléments diagonaux sont ceux pour lesquels  $i=j$  (1, 5 et 9 dans l'exemple précédent). Si tous les éléments non-diagonaux ( $i \neq j$ ) sont nuls, la matrice est dite diagonale. Ces matrices diagonales ont une signification particulière dans la théorie des groupes.

Une matrice unité ou identité est une matrice diagonale dont tous les éléments valent 1 (elle représente l'opération identité en théorie des groupes).

Un vecteur est une matrice constituée d'une seule ligne (vecteur ligne) ou d'une seule colonne (vecteur colonne).

La transposée  $M^T$  d'une matrice  $M$  est la matrice résultant de l'échange des lignes et des colonnes

$$M^T = \begin{pmatrix} 1 & 4 & 7 \\ 2 & 5 & 8 \\ 3 & 6 & 9 \end{pmatrix} \text{ A noter qu'une matrice symétrique est identique à sa transposée.}$$

La somme des éléments diagonaux d'une matrice carrée est appelée sa trace (ou son caractère). La trace de M est  $\chi=1+5+9=15$ . La trace des matrices représentant les opérations de symétrie va être très utilisé en théorie des groupes.

## 5.2 Algèbre matricielle

Deux matrices de mêmes dimensions peuvent être additionnées ou soustraites en additionnant ou soustrayant les éléments occupant les mêmes positions dans chaque matrice.

Une matrice peut être multipliée par une constante en multipliant tout ces éléments par une constante.

Deux matrices peuvent être multipliées à la condition que le nombre de colonnes de la première matrice est égal au nombre de lignes de la deuxième.

$$AB = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 2 & 2 & 1 \\ 3 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & -2 & -2 \\ 7 & -1 & -2 \\ 8 & 0 & -4 \end{pmatrix} \text{ l'élément } a_{ij} \text{ de la matrice est obtenu en faisant le produit}$$

scalaire de la ligne  $i$  de la première matrice avec la colonne  $j$  de la deuxième.

$$Mv = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 2 & 2 & 1 \\ 3 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 \\ 9 \\ 7 \end{pmatrix} \text{ exemple d'un produit entre une matrice et un vecteur colonne.}$$

Le produit de matrice n'est généralement pas commutatif, comme c'est le cas lorsque l'on combine des opérations de symétrie.

## 5.3 Produit direct

Le produit direct de deux matrices (symbole  $\otimes$ ) est une opération qui crée une matrice de dimension plus importante. Un exemple valant mieux qu'une longue définition, voici un exemple de produit cartésien :

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} a11 & a12 \\ a21 & a22 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b11 & b12 \\ b21 & b22 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a11B & a12B \\ a21B & a22B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a11b11 & a11b12 & a12b11 & a11b12 \\ a11b21 & a11b22 & a12b21 & a12b22 \\ a21b11 & a21b12 & a22b11 & a22b12 \\ a21b21 & a21b22 & a22b21 & a22b22 \end{pmatrix}$$

C'est une extension de la notion de produit cartésien aux groupes. L'intérêt est de pouvoir construire un nouveau groupe par le produit de deux sous-groupes

## 5.4 Matrices inverses et déterminants

Si le produit de deux matrices  $\mathbf{AB}=\mathbf{I}$  (identité), alors  $\mathbf{B}$  est l'inverse de  $\mathbf{A}$  :  $\mathbf{B}=\mathbf{A}^{-1}$  (et vice versa). Dans un groupe ponctuel, chaque opération de symétrie doit avoir un inverse, et donc chaque matrice que l'on utilise pour représenter une opération de symétrie doit avoir un inverse. Or, une matrice n'a d'inverse que si son déterminant est non nul, nous allons donc développer un peu la notion de déterminant.

Le déterminant<sup>1</sup> est une fonction de tous les éléments d'une matrice carrée permettant d'obtenir un nombre que l'on appellera le déterminant. il est utilisé notamment lors de l'écriture d'un système d'équations linéaires sous forme matricielle, pour déterminer si le système possède une solution unique ou pas<sup>2</sup>.

Géométriquement, on considère les nombres le long de chaque lignes d'une matrice  $m \times m$  comme les coordonnées d'un espace à  $n$  dimensions. Pour une matrice  $2 \times 2$  on a 2 coordonnées 2D, et le déterminant représentera l'aire (algébrique) du parallélogramme décrit par ces coordonnées. Pour une matrice  $3 \times 3$  le déterminant correspondra à un volume. De ce point de vue, on peut dire que le déterminant est relié à la taille d'une matrice.

La définition algébrique du déterminant d'une matrice  $n \times n$  est la somme de tous les produits possibles de  $n$

1 pour une première approche mathématique du déterminant, voir [http://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9terminant\\_%28math%C3%A9matiques%29#D.C3.A9terminant\\_et\\_.C3.A9equations\\_lin.C3.A9aires](http://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9terminant_%28math%C3%A9matiques%29#D.C3.A9terminant_et_.C3.A9equations_lin.C3.A9aires)

2 pour la résolution matricielle d'un tel système par la méthode du pivot de Gauss, voir par exemple un bon livre de math, ou [http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89limination\\_de\\_Gauss-Jordan](http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89limination_de_Gauss-Jordan)

éléments pris dans les différentes lignes et colonnes. Le nombre de terme de la somme est n!. Voyons quelques exemples de la manière dont se calcule un déterminant :

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad \det(A) = |A| = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc \quad \text{pour une matrice } 2 \times 2$$

$$A = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \quad \det(A) = a \begin{vmatrix} e & f \\ h & i \end{vmatrix} - b \begin{vmatrix} d & f \\ g & i \end{vmatrix} + c \begin{vmatrix} d & e \\ g & h \end{vmatrix} \quad \text{pour une matrice } 3 \times 3$$

$$A = \begin{pmatrix} a & b & c & d \\ e & f & g & h \\ i & j & k & l \\ m & n & o & p \end{pmatrix} \quad \det(A) = a \begin{vmatrix} f & g & h \\ j & k & l \\ n & o & p \end{vmatrix} - b \begin{vmatrix} e & g & h \\ i & k & l \\ m & o & p \end{vmatrix} + c \begin{vmatrix} e & f & h \\ i & j & l \\ m & n & p \end{vmatrix} - d \begin{vmatrix} e & f & g \\ i & j & k \\ m & n & o \end{vmatrix} \quad \text{pour une matrice } 4 \times 4$$

les déterminants ont les propriétés suivantes :

- le déterminant de la matrice identité vaut 1
- le déterminant d'une matrice et de sa transposée sont égaux
- le déterminant change de signe quand on échange 2 lignes ou 2 colonnes
- le déterminant ne change pas par l'addition d'une combinaison linéaire de lignes ou de colonnes à une ligne ou une colonne
- le déterminant vaut zéro si une ligne ou une colonne est entièrement constituée de zéros
- le déterminant du produit de deux matrices est égal au produit des déterminants des 2 matrices

Nous avons énoncé auparavant qu'une matrice n'a un inverse que si son déterminant est non nul :

$$\det(A^{-1}A) = \det(A^{-1})\det(A) = \det(I) \quad \text{Il en découle que la matrice } A \text{ ne peut avoir d'inverse que si son}$$

$$\det(A^{-1}) = \det(I) / \det(A) = 1 / \det(A)$$

déterminant est non nul, autrement le déterminant de son inverse est indéfini.

## 6 Matrices de transformations

En théorie des groupes, on va utiliser des matrices de transformation pour effectuer les différentes opérations de symétrie, puisque ces matrices permettent aisément de transformer un ensemble de coordonnées ou de fonctions en un autre ensemble. Nous allons écrire ces matrices pour les opérations de symétrie pour un vecteur (x,y)

- Identité : l'identité laisse le vecteur inchangé

$$(x, y) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = (x, y)$$

- réflexion par un plan : si l'on effectue dans notre cas la réflexion du vecteur par l'axe des x, la coordonnée y devient -y, et le vecteur devient (x,-y). Inversement pour une réflexion par l'axe des y, (x,y) devient (-x,y)

$$(x, y) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = (x, -y)$$

$$(x, y) \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = (-x, y)$$

- rotation autour d'un axe : la rotation d'un angle  $\theta$  autour de l'origine du repère dans notre cas est

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad \text{à faire, écrire les matrices de rotations pour des coordonnées 3D } (x,y,z) \quad \text{!}$$

## 7 Représentation matricielle d'un groupe

Nous avons maintenant tout les éléments pour intégrer les écritures matricielles à la théorie des groupes.

Les opérations de symétrie d'un groupe peuvent être écrites sous la forme de matrices de transformations, une pour chaque élément de symétrie. Chaque matrice est appelée **représentation** de l'opération correspondante, et l'ensemble des représentations est appelé la **représentation matricielle**  $\Gamma$  du groupe. Les représentations agissent sur une **base** de fonctions, et les matrices donnant une représentation donnée vont dépendre de la base choisie.

Dans les exemples précédents nous avons travaillé avec des vecteurs  $(x,y)$ . La base correspondante est une paire de vecteurs unités pointant selon  $x$  et  $y$   $(1,0),(0,1)$ .

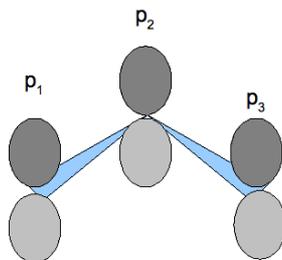
Dans le cadre de ce cours, les bases seront des ensembles d'orbitales atomiques.

Vérifions tout d'abord que la représentation matricielle d'un groupe obéit aux règles définies précédemment pour les groupes :

1. Chaque groupe doit comprendre l'opération identité, qui correspond à la matrice identité. Chaque représentation matricielle doit donc inclure la matrice identité
2. La combinaison de deux éléments d'un groupe doit être un autre élément du groupe. Si nous multiplions deux représentations d'un groupe, nous devons donc obtenir une autre représentation du groupe. En fait les représentations (matrices) se multiplient exactement comme se combinent les opérations d'un groupe ( voir le chapitre 4.1 )
3. Chaque opération doit avoir un inverse, qui doit aussi être un membre du groupe. L'effet combiné d'une opération et de son inverse est l'identité. Les représentations satisfont ce critère. L'inverse d'une réflexion, est la même réflexion. Nous nous attendons donc à ce que la représentation d'une réflexion soit également son inverse, et que donc le produit d'une réflexion par elle même donne l'identité (vous pouvez facilement le vérifier vous même avec une des réflexions vues précédemment). L'inverse d'une matrice de rotation est une autre matrice de rotation en sens inverse.
4. La combinaison des opérations est associative, ce qui est une propriété des produits matriciels.

### 7.1 Exemple : une représentation matricielle du groupe $C_{2v}$ (radical allyl)

Pour cet exemple la base choisie sera une orbitale pour chaque atome de carbone  $(p_1,p_2,p_3)$ . Comme on le voit sur le schéma ci-dessous, ces orbitales sont perpendiculaires au plan qui contient les atomes de carbones et l'axe de rotation  $C_2$



Nous allons maintenant écrire ce qu'il advient de cette base lorsque l'on y applique les opérations de symétrie du groupe

- $E$   $(p_1,p_2,p_3) \rightarrow (p_1,p_2,p_3)$
- $C_2$   $(p_1,p_2,p_3) \rightarrow (-p_3,p_2,-p_1)$
- $\sigma_v$   $(p_1,p_2,p_3) \rightarrow (-p_1,-p_2,-p_3)$
- $\sigma_v'$   $(p_1,p_2,p_3) \rightarrow (p_3,p_2,p_1)$

Et les matrices effectuant les transformations s'écrivent :

- $\Gamma(E) : (p_1,p_2,p_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (p_1,p_2,p_3)$

- $\Gamma(C_2) : (p_1, p_2, p_3) \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-p_3, -p_2, -p_1)$
- $\Gamma(\sigma_v) : (p_1, p_2, p_3) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = (-p_1, -p_2, -p_3)$
- $\Gamma(\sigma_{v'}) : (p_1, p_2, p_3) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (p_3, p_1, p_2)$

Vous noterez que les vecteurs correspondant à la base sont écrits comme des vecteurs lignes, ce qui est important, car s'ils étaient écrits en colonne, les matrices de transformation seraient les transposées des matrices écrites ci-dessus et ne reproduiraient pas la table de multiplication du groupe.

à faire, écrire : vérifier que la combinaison de deux représentations donne une autre représentation du groupe, et vérifier que le produit d'une représentation par son inverse donne l'identité 

## 7.2 Transformation de similarité

Nous avons déterminé une représentation matricielle pour une base dans un groupe ponctuel. Considérons maintenant une base  $(x'_1, x'_2, x'_3, \dots)$  où chacune des fonctions est une combinaison linéaire de la base originale  $(x_1, x_2, x_3, \dots)$

$$x'_j = \sum_i x_i c_{ji} = x_1 c_{j1} + x_2 c_{j2} + \dots$$

Nous pouvons écrire cette transformation sous forme matricielle  $\mathbf{x}' = \mathbf{x}\mathbf{C}$

$$(x'_1, x'_2, \dots, x'_n) = (x_1, x_2, \dots, x_n) \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{pmatrix}$$

observons maintenant à ce qui se passe lorsque nous appliquons une opération de symétrie  $g$  à ces deux bases

$$gx' = x' \Gamma'(g)$$

$$gx\mathbf{C} = x' \Gamma'(g) \quad (x' = x\mathbf{C})$$

$$gx = x\mathbf{C} \Gamma'(g) \mathbf{C}^{-1} \quad (\times \mathbf{C}^{-1} \text{ sachant que } \mathbf{C}\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{I})$$

$$gx = x \Gamma(g)$$

on peut ainsi exprimer la transformation permettant de passer de  $\Gamma(g)$  dans la base originale à  $\Gamma'(g)$  dans la base transformée

$$\Gamma(g) = \mathbf{C} \Gamma'(g) \mathbf{C}^{-1}$$

$$\Gamma'(g) = \mathbf{C}^{-1} \Gamma(g) \mathbf{C}$$

## 7.3 Caractères de la représentation

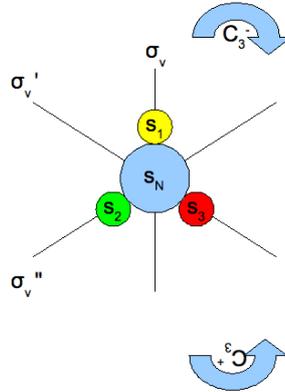
La trace des représentations  $\Gamma$  est appelée le **caractère** de la représentation lors de l'opération de symétrie. Nous allons voir par la suite que ces caractères sont souvent plus pratiques que les représentations elles-mêmes. Les caractères ont les propriétés suivantes

- Le caractère d'une opération de symétrie est invariant lors d'une transformation de similarité
- les opérations de symétrie qui appartiennent à la même classe ont le même caractère dans une représentation

## 8 Représentation matricielle et réduction de la représentation : exemple pour le groupe $C_{3v}$ (la molécule d'ammoniac)

## 8.1 Représentation matricielle

La première chose à faire est de choisir une base de représentation. Nous allons choisir une base  $(s_N, s_1, s_2, s_3)$  qui contient les orbitales s de valence de l'atome d'azote et des 3 atomes d'hydrogène. Nous devons observer ce qu'il advient de cette base lorsque nous lui appliquons chaque opération de symétrie du groupe  $C_{3v}$ , et déterminer les matrices qui conduiront à ce résultat.



Base choisie pour l'ammoniac, et éléments de symétrie du groupe  $C_{3v}$

Ecrivons maintenant l'effet des opérations de symétrie du groupe sur la base choisie :

- E  $(s_N, s_1, s_2, s_3) \rightarrow (s_N, s_1, s_2, s_3)$
- $C_3^+$   $(s_N, s_1, s_2, s_3) \rightarrow (s_N, s_2, s_3, s_1)$
- $C_3^-$   $(s_N, s_1, s_2, s_3) \rightarrow (s_N, s_3, s_1, s_2)$
- $\sigma_v$   $(s_N, s_1, s_2, s_3) \rightarrow (s_N, s_1, s_3, s_2)$
- $\sigma_v'$   $(s_N, s_1, s_2, s_3) \rightarrow (s_N, s_2, s_1, s_3)$
- $\sigma_v''$   $(s_N, s_1, s_2, s_3) \rightarrow (s_N, s_3, s_2, s_1)$

Les matrices conduisant à ces transformations sont

$$\Gamma(E)(s_N, s_1, s_2, s_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (s_N, s_1, s_2, s_3)$$

$$\Gamma(C_3^+)(s_N, s_1, s_2, s_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = (s_N, s_2, s_3, s_1)$$

$$\Gamma(C_3^-)(s_N, s_1, s_2, s_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (s_N, s_3, s_1, s_2)$$

$$\Gamma(\sigma_v)(s_N, s_1, s_2, s_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = (s_N, s_1, s_3, s_2)$$

$$\Gamma(\sigma_v') (s_N, s_1, s_2, s_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (s_N, s_2, s_1, s_3)$$

$$\Gamma(\sigma_v'') (s_N, s_1, s_2, s_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (s_N, s_3, s_2, s_1)$$

## 8.2 Réduction de la représentation

Si nous observons l'ensemble des matrices écrites ci-dessus, nous pouvons voir qu'elles prennent toutes la forme de matrices bloc diagonales (tout les éléments valent zéro, à l'exception d'un ensemble de sous matrices le long de la diagonale)

$\Gamma(E) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\chi(E)=4$	$\Gamma(C_3^+) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ $\chi(C_3^+)=1$	$\Gamma(C_3^-) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ $\chi(C_3^-)=1$	$\Gamma(\sigma_v) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ $\chi(\sigma_v)=2$	$\Gamma(\sigma_v') \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\chi(\sigma_v')=2$	$\Gamma(\sigma_v'') \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ $\chi(\sigma_v'')=2$
--	--	--	--	--	--

Ces matrices peuvent être écrites comme les sommes cartésiennes des matrices le long de la diagonale, ici une somme d'une matrice (1x1) et d'une matrice (3x3)

$$\Gamma^{(4)}(g) = \Gamma^{(1)}(g) \oplus \Gamma^{(3)}(g) \quad \text{où les nombres entre parenthèses indiquent la dimension de la représentation}$$

Cette écriture est intéressante car les 2 ensembles de matrices satisfont tous les critères d'une représentation matricielle, notamment chaque ensemble contient l'identité, et les représentations se multiplient en suivant la table de multiplication du groupe.

La base de départ comprenait les 4 orbitales s ( $s_N, s_1, s_2, s_3$ ) impliquées dans la molécule d'ammoniac.

g	E	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$\Gamma^{(1)}(g)$	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
$\Gamma^{(3)}(g)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Le premier ensemble de matrices réduites  $\Gamma^{(1)}(g)$  est une représentation à une dimension avec  $s_N$  comme base. Le deuxième ensemble  $\Gamma^{(3)}(g)$  est une représentation à 3 dimensions dont la base est ( $s_1, s_2, s_3$ ). L'opération de séparer la représentation de départ en plusieurs représentations de plus basse dimensionnalité est appelée la **réduction de la représentation**.

La question se pose maintenant de savoir si l'on peut réduire à nouveau la représentation  $\Gamma^{(3)}(g)$ . Les matrices constituant cette représentation ne sont pas toutes bloc diagonales, ce qui est une condition nécessaire pour réduire une représentation. La représentation n'est pas réductible, par contre il est possible de transformer la représentation en adoptant une nouvelle base qui sera construite par des combinaisons linéaires de la base de départ ( $s_1, s_2, s_3$ ) pour obtenir une représentation qui sera réductible. Dans notre cas (nous verrons plus tard comment construire les combinaisons au chapitre 12), les combinaisons linéaires qui conduisent à ce résultat sont :

$$s'(1) = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 + s_2 + s_3)$$

$$s'(2) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2s_1 - s_2 - s_3) \quad \text{les combinaisons linéaires sont ici normalisées}$$

$$s'(3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_2 - s_3)$$

on peut également écrire ce résultat sous forme matricielle  $x'=xC$

$$(s'_1, s'_2, s'_3) = (s_1, s_2, s_3) \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{3} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

on peut obtenir les nouvelles représentations à partir de l'expression  $\Gamma'(g) = C^{-1} \Gamma(g) C$ , ce qui donne

g	E	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	σ <sub>v</sub>	σ <sub>v</sub> '	σ <sub>v</sub> ''
Γ <sup>(3)</sup> (g)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$

Maintenant toutes les matrices sont bloc diagonales, et il est possible de réduire la représentation en une somme d'une représentation 1x1 pour s<sub>1</sub>' et d'une représentation 2x2 pour (s<sub>2</sub>', s<sub>3</sub>'). Finalement l'ensemble complet des représentations réduites obtenu à partir de la représentation 4D de départ est

E	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	σ <sub>v</sub>	σ <sub>v</sub> '	σ <sub>v</sub> ''	
(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	s <sub>N</sub>
(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	s <sub>1</sub> '
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	(s <sub>2</sub> ', s <sub>3</sub> ')
χ=2	χ=-1	χ=-1	χ=0	χ=0	χ=0	

on ne peut pas aller plus loin dans la réduction de la représentation. Aucune de ces 3 représentations ne peut plus être réduite, et elles sont appelées **représentations irréductibles**. Les combinaisons linéaires des fonctions d'une base qui convertissent une représentation matricielle en une forme bloc diagonale (et permettant donc la réduction de la représentation) sont appelées des **combinaisons linéaires adaptées en symétrie** (Symmetry Adapted Linear Combinations, SALCS).

## 9 Représentations irréductibles et types de symétrie

En observant le tableau précédent, on se rend compte que les 2 représentations irréductibles décrites par s<sub>N</sub> et s<sub>1</sub>' sont identiques. Cela signifie que s<sub>N</sub> et s<sub>1</sub>' ont la même symétrie, c.a.d qu'elles se transforment de la même manière par application des opérations de symétrie du groupe ponctuel, et forment des bases de la même représentation matricielle. On dit qu'elles appartiennent au même **type de symétrie**. Il n'y a qu'un certain nombre de manières dont une fonction se transforme par application des opérations de symétrie du groupe, et donc un nombre fini de type de symétrie.

Toute fonction qui forme la base d'une représentation matricielle du groupe doit se transformer suivant un type de symétrie du groupe. Les représentations irréductibles d'un groupe sont nommées suivant leur type de symétrie en respectant les règles suivantes :

- Les représentations 1D sont nommées A ou B selon qu'elles sont symétriques (χ=1) ou antisymétriques (χ=-1) suivant la rotation autour de l'axe principal
- Les représentations 2D sont nommées E, les 3D T
- Dans les groupes contenant un centre d'inversion, les indices g et u (de l'allemand gerade et ungerade : symétrique, antisymétrique) indiquent le caractère de la représentation irréductible lorsque l'on applique l'inversion. χ=1 pour g et χ=-1 pour u
- Dans les groupes possédant un miroir horizontal mais pas de centre d'inversion, on donne l'indice ' ou '' aux représentations irréductibles pour indiquer si elles sont symétriques (χ=1) ou antisymétriques (χ=-1) par rapport à la réflexion
- Si l'on a besoin de distinctions supplémentaires entre représentations irréductibles, on utilise les indices 1 (χ=1) et 2 (χ=-1) pour indiquer le caractère correspondant à une rotation C<sub>2</sub> perpendiculaire à l'axe de rotation principal, ou à une réflexion dans un miroir vertical s'il n'y a pas d'axe C<sub>2</sub>.

Dans notre exemple concernant le groupe ponctuel C<sub>3v</sub> :

- la représentation irréductible 1D est symétrique lors de toutes les opérations du groupe. D'où le nom

$A_1$ , et l'indice 1 (caractère +1 pour les réflexions  $\sigma_v$ ). Cette représentation irréductible appartient donc à la représentation irréductible  $A_1$

- la représentation irréductible 2D a le caractère 2 lors de l'identité, -1 lors de la rotation et 0 lors de la réflexion, elle porte le label E

Il convient de bien comprendre la relation entre une fonction  $f$  et sa représentation irréductible. Afin qu'il n'y ait pas de confusion, voici comment l'on peut exprimer cette relation :

- $f$  a la symétrie  $A_1$
- $f$  se transforme comme  $A_1$
- $f$  a la même symétrie que  $A_1$
- $f$  forme une base pour la représentation irréductible  $A_1$

Ce qu'il est le plus important de retenir est que toute fonction se modifie comme l'une des représentations irréductibles du groupe ponctuel.

Dans le cas de représentation à 1D il y a une correspondance directe entre la fonction et sa représentation irréductible.

Dans le cas de représentations 2D, une paire de fonctions dégénérées (au sens quantique du terme) se transforment conjointement comme la représentation irréductible.

Une même fonction peut se transformer comme différentes représentations irréductibles dans différents groupes ponctuels.

## 10 Tables de caractères

Une table de caractère synthétise le comportement de toutes les représentations irréductibles d'un groupe lors des opérations de symétrie du groupe. Voici la table correspondant au groupe  $C_{3v}$  :

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$	
$A_1$	1	1	1	$z$	$z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
E	2	-1	0	$(x, y)$ ( $R_x, R_y$ )	$(zx, yz)$ $(x^2 - y^2, xy)$

- Les colonnes de la table correspondent aux opérations de symétrie du groupe. Pour  $C_{3v}$  ce sont E,  $C_3$  et  $\sigma_v$
- Les nombres devant chaque opération indiquent le nombre de membres de chaque classe. Ici 2 rotations d'ordre 3 et 3 réflexions
- Le nombre total d'opérations d'un groupe est appelé l'**ordre**  $h$  du groupe. Ici  $h=6$
- Les lignes de la table résument les propriétés de symétrie des fonctions, elles sont désignées par un type de symétrie. Les types de symétrie désignent les représentations irréductibles du groupe.
- Les caractères des représentations irréductibles pour chaque opération de symétrie sont reportées dans le corps de la table.
- Le caractère de l'opération E d'une représentation irréductible indique le nombre de fonctions servant de base (la dimensionnalité de la représentation comme vu au chapitre 8)
- La colonne de droite indique des fonctions qui se transforment comme les représentations, il y a les axes cartésiens  $(x, y, z)$ , les produits cartésiens  $(z^2, x^2+y^2, xy, xz, yz)$  et les rotations suivant les 3 axes

Dans la plupart des cas, en symétrie moléculaire, on n'a besoin que du caractère d'une représentation, pas de la matrice complète. Cela accélère considérablement les calculs. Il y a un petit truc pour trouver le caractère d'une représentation sans la construire complètement : il suffit de regarder comment se comporte chaque fonction de la base lors de chaque opération.

- ajouter +1 au caractère si la fonction est inchangée lors de l'opération
- ajouter -1 au caractère si la fonction change signe lors de l'opération
- ajouter 0 au caractère si la fonction se déplace lors de l'opération

à faire : vérifier cette méthode pour le calcul des caractères de l'exemple précédent notamment pour la base  $(s'_2, s'_3)$  

## 11 Orthogonalité et réduction de représentation

L'utilisation de la symétrie moléculaire est une méthode très puissante pour résoudre les problèmes concernant les propriétés d'une molécule. Par exemple la formation des liaisons moléculaires repose sur les orbitales atomiques possédant les propriétés de symétrie correspondant à la molécule. Pour pouvoir utiliser la théorie des groupes dans ce but, nous devons encore aborder quelques points pratiques, notamment, en partant d'une base d'orbitales atomiques nous devons pouvoir :

1. déterminer les représentations irréductibles correspondant à la base d'orbitales : nous appellerons cette opération la **décomposition**
2. construire les combinaisons linéaires de la base de départ qui se comportent conformément aux représentations irréductibles

Ces deux problèmes peuvent être résolus en utilisant le petit théorème d'orthogonalité. Définissons tout d'abord ce que nous entendons par orthogonalité

### 11.1 Concept d'orthogonalité

2 vecteurs sont dit orthogonaux si leur produit scalaire est nul. Par exemple pour les 2 vecteurs unitaires d'un repère cartésien  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{y}$  :  $\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} = 0$

Une conséquence de l'orthogonalité de ces deux vecteurs est que l'on peut exprimer n'importe quel vecteur dans le plan xy par une combinaison de ces 2 vecteurs unitaires :  $\mathbf{r} = a \cdot \mathbf{x} + b \cdot \mathbf{y}$ .  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{y}$  forment une base de vecteurs orthogonaux pour écrire ces vecteurs.

On peut étendre ce concept à n'importe quelles fonctions mathématiques (n'oublions pas qu'une orbitale atomique est une fonction mathématique...). Deux fonctions  $f(x)$  et  $g(x)$  sont dites orthogonales si

$$\int f(x)g(x)dx = 0$$

Cela signifie simplement que les fonctions  $f$  et  $g$  ne se recouvrent pas. Comme pour les vecteurs n'importe quelle fonction peut-être écrite comme une combinaison linéaire de fonctions orthogonales formant une base.

Les représentations irréductibles d'un groupe ponctuel satisfont à un certain nombre de relation d'orthogonalité qui vont nous permettre de résoudre nos problèmes.

### 11.2 Petit théorème d'orthogonalité

Le petit théorème d'orthogonalité (nous l'admettrons) s'exprime

$$\sum_g \chi_k(g)\chi_m(g) = h \delta_{km} \quad (11.1)$$

où  $\chi_k$  et  $\chi_m$  représentent les caractères de deux représentations irréductibles pour les opérations de symétrie  $g$  et  $h$  est l'ordre du groupe. Cette somme est nulle si  $k \neq m$ <sup>3</sup>.

Par exemple pour le groupe  $C_{3v}$ , si l'on réalise ce calcul pour les représentations  $A_1$  et  $A_2$  :

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$	
$A_1$	1	1	1	$z$	$z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)$ $(R_x, R_y)$	$(zx, yz)$ $(x^2 - y^2, xy)$

$$\Sigma = 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times -1 + 1 \times -1 + 1 \times -1 = 0$$

Comme les caractères de deux opérations appartenant à la même classe sont les mêmes, on peut réécrire l'équation précédente

$$\sum_C n_C \chi_k(C)\chi_m(C) = h \delta_{km} \quad (11.2)$$

où  $n_C$  est le nombre d'opérations de symétrie de la classe  $C$

<sup>3</sup>  $\delta_{km}$  est la fonction delta de Dirac qui est nulle sauf si  $k=m$

$\Sigma = 1 \times 1 + 2 \times (1 \times 1) + 3 \times (1 \times -1) = 0$  pour les représentations  $A_1$  et  $A_2$

### 11.3 Utilisation du petit théorème d'orthogonalité pour la décomposition d'une représentation

Nous avons vu précédemment que le caractère d'une représentation matricielle est invariant lors d'une transformation. Cela signifie que le caractère de la représentation originale doit être égal à la somme des caractères des représentations irréductibles après réduction de la représentation. C'est ce qui est illustré ci-dessous pour la représentation  $\Gamma(C_3)$  de notre exemple concernant la molécule d'ammoniac.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \chi=1 \quad \text{transformation} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad \chi=1 = \begin{matrix} (1) \oplus (1) \oplus \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \\ \chi=1+1-1=1 \end{matrix}$$

Il en découle que nous pouvons exprimer le caractère d'une représentation  $\Gamma(g)$  comme une somme des caractères des représentations irréductibles dont il est constitué :

$$\chi(g) = \sum_k a_k \chi_k(g) \quad (11.3)$$

où les coefficients  $a_k$  sont le nombre de fois qu'une représentation irréductible apparaît dans la représentation. Cela signifie que lorsque l'on souhaite décomposer une représentation correspondant à une base donnée nous devons calculer les coefficients  $a_k$  de l'équation précédente. C'est ici qu'intervient le petit théorème d'orthogonalité (eq 11.1), multiplié à gauche et à droite par  $a_k$

$$\sum_g a_k \chi_k(g) \chi_m(g) = a_k h \delta_{km} \quad \text{et si l'on somme les 2 termes sur les valeurs de k, cela donne}$$

$$\sum_g \sum_k a_k \chi_k(g) \chi_m(g) = h \sum_k a_k \delta_{km}$$

Si nous utilisons l'équation (11.3) pour simplifier l'équation, on obtient

$$\sum_g \chi(g) \chi_m(g) = h a_m$$

en divisant les 2 membres par  $h$  on obtient

$$a_m = \frac{1}{h} \sum_g \chi(g) \chi_m(g) \quad (11.4)$$

que l'on peut écrire comme une somme sur les classes plutôt que sur les opérations

$$a_m = \frac{1}{h} \sum_C n_C \chi(g) \chi_m(g) \quad (11.5)$$

### 11.4 Ammoniac, le retour

Si l'on reprend à nouveau l'exemple de la molécule d'ammoniac, la base de départ ( $s_N, s_1, s_2, s_3$ ) a été décomposée en 2 représentations irréductibles de symétrie  $A_1$  et une de symétrie  $E$ , ce qui revient à écrire

$\Gamma = 2A_1 + E$ . On peut arriver strictement au même résultat en utilisant l'équation (11.5). Le tableau suivant reprend les caractères des représentations de notre exemple et des irréductibles du groupe

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\chi$	4	1	2
$\chi(A_1)$	1	1	1
$\chi(A_2)$	1	1	-1
$\chi(E)$	2	-1	0

Le nombre de fois que chaque représentation irréductible intervient pour la base choisie est

$$a(A_1) = \frac{1}{6}(1 \times 4 \times 1 + 2 \times 1 \times 1 + 3 \times 2 \times 1) = 2$$

$$a(A_2) = \frac{1}{6}(1 \times 4 \times 1 + 2 \times 1 \times 1 + 3 \times 2 \times -1) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{6}(1 \times 4 \times 2 + 2 \times 1 \times -1 + 3 \times 2 \times 0) = 1$$

ce qui signifie que notre base se décompose en  $2A_1 + E$ , comme établi précédemment.

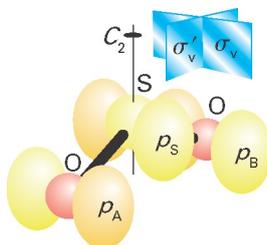
## 12 Combinaisons linéaires d'orbitales adaptées en symétrie : opérateur projection, application à la molécule de $SO_2$

Une fois que l'on a décomposé une représentation matricielle, il faut établir les combinaisons linéaires d'orbitales de notre base qui vont transformer les représentations en matrice bloc diagonales. C'est à dire déterminer les combinaisons linéaires adaptées en symétrie (vous rencontrerez souvent l'acronyme anglais SALC pour Symmetry Adapted Linear Combination). Chacune des SALC va se transformer comme une des représentations irréductibles de la décomposition. On peut pour générer une SALC utiliser l'opérateur de projection. Nous allons aborder sa mise en oeuvre au travers d'un exemple concret.

Considérons la molécule de  $SO_2$ , le groupe ponctuel de cette molécule est  $C_{2v}$ .

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma(xz)$	$\sigma'(yz)$	$h=4$	
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xy$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$zx, yz$

Intéressons nous plus précisément aux liaisons formées par les orbitales  $p_x$  des 3 atomes.



Il faut tout d'abord réduire la représentation  $\Gamma$  correspondant à la base envisagée : pour cela nous allons exprimer le caractère de chacune des représentations (rappelez vous le truc du chapitre 10)

- $E$   $(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (p_S, p_A, p_B)$   $\chi = 1 + 1 + 1 = 3$
- $C_2$   $(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (-p_S, -p_B, -p_A)$   $\chi = -1 + 0 + 0 = -1$
- $\sigma_v$   $(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (p_S, p_B, p_A)$   $\chi = 1 + 0 + 0 = 1$
- $\sigma_v'$   $(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (-p_S, -p_A, -p_B)$   $\chi = -1 - 1 - 1 = -3$

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
$\Gamma$	3	-1	1	-3
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

effectuons la décomposition de la représentation

$$\Gamma = a_1 A_1 + a_2 A_2 + b_1 B_1 + b_2 B_2$$

$$a_1 = \frac{1}{4}(3-1+1-3) = 0$$

$$a_2 = \frac{1}{4}(3-1-1+3) = 1$$

$$b_1 = \frac{1}{4}(3+1+1+3) = 2$$

$$b_2 = \frac{1}{4}(3+1-1-3) = 0$$

on en déduit que  $\Gamma = A_2 + 2 B_1$

Le caractère de notre représentation pour E vaut 3, ce qui signifie que la base comprend 3 orbitales ou combinaisons

L'orbitale  $p_x$  de l'atome de soufre central possède la symétrie  $B_1$ , nous allons donc construire une combinaison de  $p_A$  et  $p_B$  ayant la symétrie  $A_2$  et une ayant la symétrie  $B_1$ . Nous allons pour cela utiliser l'opérateur de projection.

Il consiste à prendre une des orbitales servant à construire la combinaison, puis à lui appliquer toutes les opérations de symétrie du groupe, et enfin à faire la somme des résultats chacun étant multiplié par le caractère de l'opération concernée.

	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
$Rp_A$	$p_A$	$-p_B$	$p_B$	$-p_A$
$Rp_B$	$p_B$	$-p_A$	$p_A$	$-p_B$
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1

et nous construisons maintenant les 2 combinaisons linéaires, en partant des opérations appliquées à  $p_A$  par exemple

$$\phi_{A_2} = \chi_E p_A - \chi_{C_2} p_B + \chi_{\sigma_v} p_B - \chi_{\sigma_v'} p_A = 2(p_A - p_B) = p_A - p_B$$

$$\phi_{B_1} = \chi_E p_A - \chi_{C_2} p_B + \chi_{\sigma_v} p_B - \chi_{\sigma_v'} p_A = p_A + p_B$$

à faire : on obtient strictement le même résultat au signe près en partant de  $p_B$  

Le résultat est trivial, mais permet de comprendre cet opérateur de projection qui s'écrit

$$P\Psi = \sum_R \chi^{(\Gamma)}(R) R\Psi$$

où P est le résultat, R les opérations de symétrie,  $\chi$  leurs caractères dans la représentation et  $\Psi$  la fonction de départ.

Nous avons à l'arrivée une base constituée de ( $p_S, p_A - p_B, p_A + p_B$ )

des orbitales moléculaires liantes et antiliantes vont se former par les combinaisons  $p_S \pm (p_A + p_B)$

et il va rester une orbitale non liante avec la combinaison linéaire de symétrie  $B_1$  qui ne peut se recouvrir avec l'orbitale p de l'atome de soufre.

## Annexe : calcul des énergies des orbitales et des coefficients d'expansion

Cette partie n'est pas reliée à proprement parler au contenu du cours, mais explicite comment déterminer les coefficients appliqués aux combinaisons linéaires d'orbitales, ainsi que la détermination des énergies associées aux orbitales moléculaires formées. Ces calculs sont basés sur le théorème des variations, qui dit que une fonction d'onde approximée (c'est le cas d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques) doit avoir une énergie supérieure à l'énergie de la vraie fonction d'onde.

Les énergies des orbitales sont les valeurs propres de l'Hamiltonien de la molécule H. L'énergie E d'une orbitale moléculaire  $\Psi$  s'écrit

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad \text{dans l'hypothèse où la fonction d'onde est normée}$$

Si la vraie fonction d'onde a la plus basse énergie, pour trouver la meilleure approximation par combinaison linéaire, tout ce que nous avons à faire est de trouver les coefficients qui minimisent l'expression ci-dessus.

Soit  $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle c_1\phi_1 + c_2\phi_2 | H | c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \rangle}{\langle c_1\phi_1 + c_2\phi_2 | c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \rangle} \\ &= \frac{\langle c_1\phi_1 | H | c_1\phi_1 \rangle + \langle c_2\phi_2 | H | c_2\phi_2 \rangle + \langle c_1\phi_1 | H | c_2\phi_2 \rangle + \langle c_2\phi_2 | H | c_1\phi_1 \rangle}{\langle c_1\phi_1 | c_1\phi_1 \rangle + \langle c_2\phi_2 | c_2\phi_2 \rangle + \langle c_1\phi_1 | c_2\phi_2 \rangle + \langle c_2\phi_2 | c_1\phi_1 \rangle} \\ &= \frac{c_1^2 \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + 2c_1c_2 \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle}{c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + 2c_1c_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle} \\ &= \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \end{aligned}$$

avec

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle, S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle, H_{ij} = H_{ji}, S_{ij} = S_{ji}$$

nous allons maintenant minimiser l'énergie par rapport aux deux coefficients, c.a.d. calculer les 2 dérivées partielles

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_1} (c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) + E(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12}) &= 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} \\ \frac{\partial E}{\partial c_2} (c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) + E(2c_1 S_{12} + 2c_2 S_{22}) &= 2c_1 H_{12} + 2c_2 H_{22} \end{aligned}$$

notre calcul impose que les 2 dérivées partielles de l'énergie soient nulles (puisque nous cherchons à minimiser l'énergie), les équations précédentes se réécrivent alors

$$\begin{aligned} E(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12}) &= 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} \\ E(2c_1 S_{12} + 2c_2 S_{22}) &= 2c_1 H_{12} + 2c_2 H_{22} \end{aligned}$$

ou plus simplement

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) &= 0 \end{aligned}$$

Ces équations sont appelées les équations séculaires, et nous devons résoudre ce système pour déterminer les coefficients d'expansion des combinaisons linéaires ainsi que les énergies des orbitales correspondantes. Si la fonction d'onde recherchée est une combinaison linéaire de N SALCS ( $\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i$ )

alors on obtient N équations à N inconnues. Le fait d'utiliser les SALCS comme base, simplifie beaucoup le calcul car cela permet de séparer le système de N équations à N inconnues en plusieurs systèmes plus petits, un par représentation irréductible. Et il est généralement plus facile de résoudre plusieurs ensemble d'équations séculaires de plus petites dimensions qu'un seul gros.

La résolution se fait généralement sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

ces équations auront une solution si le déterminant de la matrice est égal à zéro (voir le chapitre 5.4). L'écriture du déterminant va donner une équation polynomiale en E que nous pouvons résoudre pour exprimer l'énergie en fonction des éléments de matrice de l'hamiltonien  $H_j$  et des intégrales de recouvrement  $S_{ij}$ . Le nombre de solutions est égal à l'ordre de la matrice, dans notre cas 2. Le déterminant dans notre cas s'écrit

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0 \quad \text{en prenant } S_{11} = S_{22} = 0 \text{ (si les SALCS sont normées)}$$

$$E^2(1 - S_{12}^2) + E(2H_{12} - S_{12} - H_{11} - H_{22}) + (H_{11}H_{22} - H_{12}^2) = 0$$

$$E_{\pm} = \frac{-(2H_{12}S_{12} - H_{11} - H_{22}) \pm \sqrt{(2H_{12}S_{12} - H_{11} - H_{22})^2 - 4(1 - S_{12}^2)(H_{11}H_{22} - H_{12}^2)}}{2(1 - S_{12}^2)}$$

Bien évidemment, pour obtenir des valeurs numériques de E, il faut évaluer les intégrales  $H_{ij}$  et  $S_{ij}$ . Nous en verrons un exemple lors du traitement en TD de la molécule de  $\text{NH}_3$