

Chapitre V

Symétrie moléculaire

Eléments de théorie des groupes

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 \hat{O}_1 et \hat{O}_2 est l'opération résultant de l'exécution successive de ces opérations ; symboliquement

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

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 .

Si une molécule coïncide avec elle-même après avoir subi une opération de symétrie \hat{O} par rapport à un élément O, on dit qu'elle admet cet élément O 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)

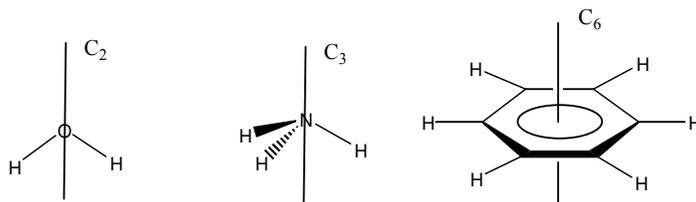


Fig. 1. Exemples de molécules possédant un axe de symétrie C_n .

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_∞ .

L'axe d'ordre le plus élevé d'une molécule est l'axe *principale*. Pour le benzène qui possède aussi des axes, 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 , l'opération, $C_3.C_3$ notée C_3^2 (rotation de $2\pi/3$), qui est un déplacement différent de C_3 . En revanche l'opération inverse de C_3 notée C_3^{-1} (rotation de $-\pi/3$) est identique à C_3^2 , l'opération C_3^3 est identique à E, etc.

(ii) Plan de symétrie

On note σ_h un plan de symétrie « horizontal », *perpendiculaire* à l'axe principal, σ_v ou σ_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 2 plans σ_v , NH_3 en présente 3. Le benzène possède un σ_h (plan moléculaire) et 6 plans verticaux, qui sont néanmoins de deux catégories

différentes : trois d'entre eux passant par des carbones et conservent l'appellation σ_v , et trois autres passant par le milieu de liaisons CC seront appelés σ_d .

(iii) Axe 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 σ_h .

L'allène (Fig. 2) présente un axe S_4 . 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 .

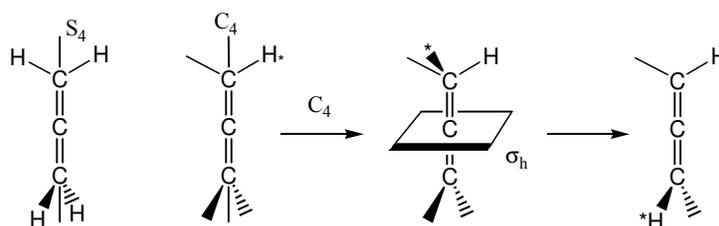


Fig. 2. Axe S_4 de l'allène et décomposition de l'opération S_4 , appliquée à un H marqué*.

(iv) Centre de symétrie

Aussi appelé *centre d'inversion*, il est noté i . 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_2O et opérations de symétrie correspondantes

La figure 3 montre les éléments de symétrie de H_2O : un axe d'ordre 2 et deux plans σ_v , σ_1 et σ_2 . Les opérations correspondantes font coïncider la molécule avec elle-même, soit en laissant chaque atome inchangé (σ_1 et E) soit en permutant les deux hydrogènes.

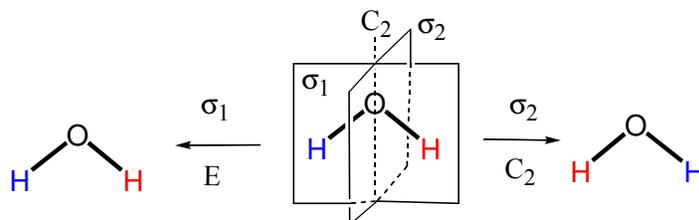


Fig. 3. Eléments et opérations de symétrie de H_2O .

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 :

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

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 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 cherche l'axe principal d'ordre n , puis la présence de n axes C_2 perpendiculaires à C_n . Si « non », on a les groupes C_{nh} , C_{nv} ou C_n , selon qu'il existe respectivement un plan σ_h , n plans σ_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 comme précédemment.

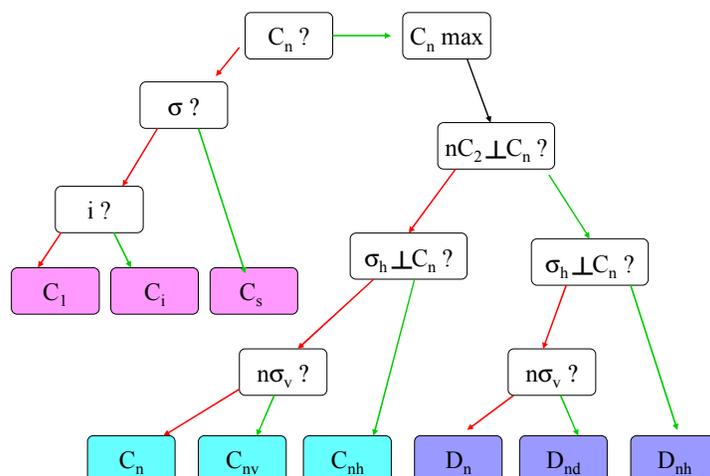


Fig. 4. Procédure dichotomique d'identification du groupe de symétrie d'une molécule. A chaque question (?) la réponse « oui » correspond à une flèche verte, la réponse « non » à une flèche rouge.

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 « octaédrique » comme $Fe(CN)_6^{4-}$ de SF_6 , etc.
- Les molécules linéaires ont un axe C_∞ . Si elles possèdent un plan σ_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 4 éléments : L'identité E , la symétrie par rapport à C_2 , les symétries par rapport aux plans σ_v appelés σ_1 et σ_2 dans la Fig. 3.

3. Représentations d'un groupe

3.1. Table de multiplication d'un groupe

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.

	E	C_2	σ_1	σ_2
E	E	C_2	σ_1	σ_2
C_2	C_2	E	σ_2	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	E	C_2
σ_2	σ_2	σ_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 $M \rightarrow M' \rightarrow M''$.

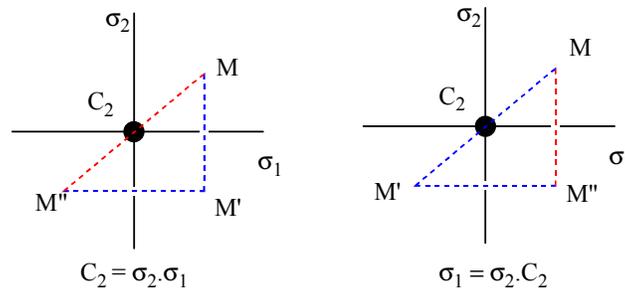


Fig. 5. Exemple de produits d'opérations du groupe C_{2v} . Les éléments de la Fig. 3 sont ici projetés dans un plan perpendiculaire à C_2 .

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

3.2.1. Définitions

On appelle *représentation* d'un groupe, généralement notée Γ , un ensemble d'éléments ayant la même table de multiplication. Une représentation évidente est obtenue en associant le nombre 1 à tous les éléments.

D'autres représentations peuvent être établies s'il existe un espace vectoriel muni d'une base quelconque dont tous les éléments sont transformés linéairement, par chaque opération du groupe, en un élément du même espace. Alors, chaque opération de symétrie peut être représentée par la matrice de cette transformation linéaire. L'espace vectoriel constitue un *espace de représentations* dans lequel cette base est une *base de la représentation*.

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, z dans un repère (une base) R(*i*, *j*, *k*) donné, se transforme par une opération de symétrie \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 3X3 (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 caractéristiques des molécules sont des éléments d'espaces vectoriels, qui doivent être invariants dans les opérations du groupe auquel la molécule appartient (puisque ces opérations font coïncider la molécule avec elle-même). Les espaces vectoriels correspondants peuvent donc servir d'espaces de représentations.

Les orbitales moléculaires sont, dans la méthode CLOA, des vecteurs d'un espace de représentation du groupe moléculaire, s'exprimant en fonction des OA qui constituent une base de représentations. En se limitant aux couches de valence, cette base est de dimension 6 pour H₂O (2s et 2p de O, 2 orbitales 1s des H), de dimension 12 pour l'éthylène etc.

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.

Considérons tout d'abord (fig. 6) un repère quelconque R_q . Lors d'une opération de symétrie (par exemple la symétrie par rapport à σ_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, son *caractère* ou *trace*, en général noté χ , somme des termes diagonaux

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

est indépendant, pour chaque opération, du repère¹.

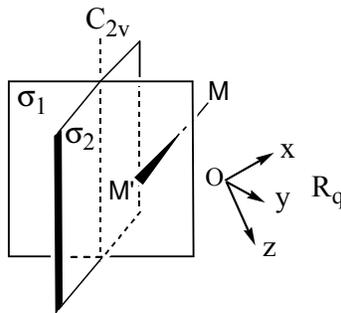


Fig. 6. Les éléments de symétrie du groupe C_{2v} avec un repère quelconque R_q .

Nous nous demandons maintenant s'il n'existe pas un repère plus commode que R_q , qui ferait apparaître les matrices des transformations sous une forme plus simple que (1). On apprécierait, par exemple, que certains de ses éléments devinssent nuls, le plus possible à vrai dire, pour simplifier d'éventuels calculs.

¹ 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.

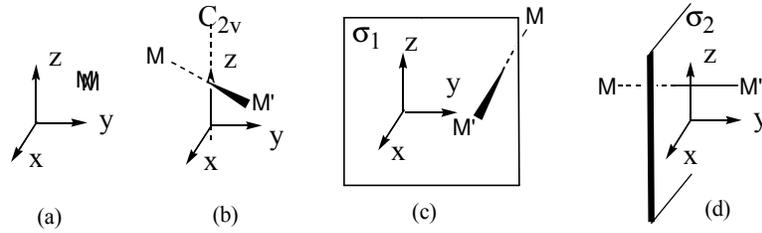


Fig. 7. Transformation d'un point M par les opérations du groupe C_{2v} dans le repère R .

La réponse se trouve en Fig. 7. En prenant le repère R (l'axe z suivant l'axe C_2 , y dans le plan σ_1 et x dans le plan σ_2), les matrices des 4 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 :

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

Comme les 4 matrices 3×3 (2) sont une représentation du groupe, elles ont la même table de multiplication que le groupe. Donc l'ensemble des 4 matrices à 1 dimension contenant chacune l'élément en position 1 est aussi une représentation :

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

et de même pour les deux autres ensembles formés des éléments en position 2 et en position 3 respectivement. Selon la nomenclature² de la théorie des groupes, ces trois représentations sont appelées B_1 , B_2 et A_1 .

Les représentations de dimension 3 telle que (1) et (2) sont des *représentations réductibles* (RR , ou Γ_R) puisqu'on peut les décomposer (les *réduire*) en 3 représentations de dimension 1. Ces dernières ne peuvent évidemment plus être elles-mêmes réduites et sont des *représentations irréductibles* (RI , ou Γ_I).

En algèbre linéaire, 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

² Cette nomenclature sera expliquée plus tard

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 des relations (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} ; une représentation Γ_R dans une base quelconque de cet espace peut être réduite, par un changement judicieux de cette base, en trois représentations irréductibles Γ_1 : B_1 , B_2 et A_1 », ce que l'on peut écrire symboliquement :

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

La représentation d'ordre 3 ayant pour base un ensemble de trois vecteurs x, y, z , les 3 représentations réduites à une dimension ont pour bases respectives x (B_1), y (B_2) et z (A_1). On dit aussi que x appartient à la RI B_1 , etc.

Nomenclature des RI du groupe C_{2v}

Pour comprendre la nomenclature des RI, examinons 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) σ_1 transforme x en $-x$: x est *antisymétrique* par rapport à σ_1
- (d) σ_2 transforme x en x : x est *symétrique* par rapport à σ_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 σ_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) 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 justifiera de la même façon le nom des RI auxquelles y et z appartiennent, B_2 et A_1 respectivement.

En prenant comme espace de représentation l'espace euclidien à 3 dimensions, nous avons trouvé 3 représentations irréductibles. Y en existe-t-il d'autres, qu'on aurait pu obtenir grâce à

d'autres espaces de représentation ? On peut montrer que dans un tel groupe, il y en a autant que d'éléments³. Il en reste une quatrième qui est A_2 . Appartient donc à cette RI un élément qui serait symétrique par rapport à C_2 et antisymétrique par rapport à σ_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 π^* d'un alcène convenablement substitué pour présenter la symétrie C_{2v} (Fig. 8).

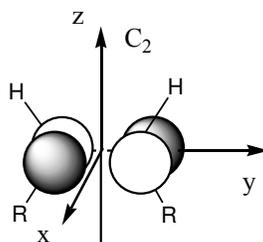


Fig. 8. Orbitale π^* , de symétrie A_2 , d'un alcène C_{2v} . La molécule est placée, selon la convention de la théorie des groupes, dans le plan yz .

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 .

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.

- Dans la ligne du haut, figurent les quatre opérations de symétrie du groupe.
- Dans la colonne de gauche, les diverses représentations irréductibles.
- A l'intersection des lignes et des colonnes on a porté le caractère de la RI de chaque élément. 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.

³ Et dans le cas général, autant que de *classes d'éléments*, cf. infra

- Les deux colonnes de droite contiennent des renseignements complémentaires souvent précieux pour l'utilisateur : il y est indiqué à quelle RI appartient certaines variables utiles. On y retrouve x, y, z . Les R_i sont les vecteurs axiaux de rotation.

C_{2v}	E	C_2	σ_v, xz	σ_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 à laquelle appartient le 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 X symétrique = antisymétrique X antisymétrique = symétrique

symétrique X antisymétrique = antisymétrique.

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

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 appartenant à une 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)), σ_1 , σ_2 et σ_3 , soit 6 opérations.

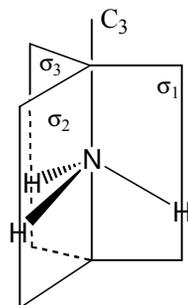


Fig. 9. Eléments de symétrie du groupe C_{3v}

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 dérivées de C_3 (C_3 et $C_3^2 = C_3^{-1}$) et, d'autre part, les 3 opérations de symétrie plane. Les opérateurs ainsi regroupés dans des *classes de symétrie* ont en effet le 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	$\begin{pmatrix} x, y \\ R_x, R_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} x^2 - y^2, xy \\ xz, yz \end{pmatrix}$

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

Par définition, deux opérateurs A et B appartiennent à une même classe s'il existe un troisième opérateur C du groupe tel que

$$A = C^{-1} \cdot B \cdot C$$

La détermination des classes de symétrie est un travail délicat et parfaitement superflu, puisqu'il est déjà réalisé dans les tables de caractères. Nous nous contenterons de vérifier (Fig. 10) que σ_1 et σ_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 σ_2 , et enfin M'' en M''' par C_3^{-1} : M et M''' se correspondent directement par σ_1 .

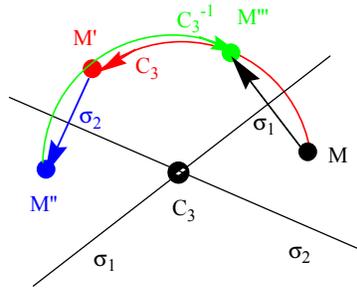


Fig. 10. Détails de la relation d'appartenance de classe de σ_1 et σ_2 : $\sigma_1 = C_3^{-1} \sigma_2 C_3$

Représentations irréductibles dans l'espace euclidien

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

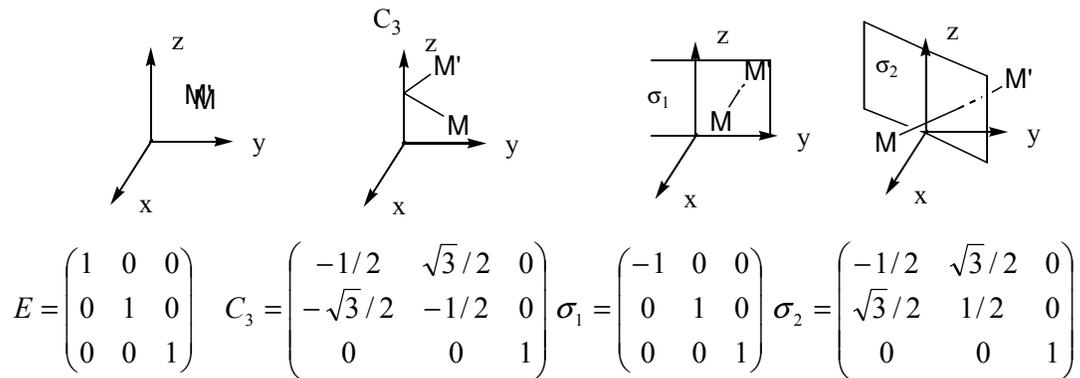


Fig 11. Matrices des transformations de quelques opérations du groupe C_{3v} dans la base x, y, z

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 une rotation d'un angle θ :

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

Si on prend le plan σ_1 selon yz, la matrice de l'opération correspondante est diagonale ; mais alors, les matrices des transformations selon les autres σ_v (par exemple σ_2) ne le sont pas. (La matrice associée à σ_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 σ_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 2. 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 3 (dégénérescence d'ordre 3) 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 ⁴
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 à quelle représentation irréductible appartient 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} :

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

Dans le cas où il y a une dégénérescence, la question est beaucoup plus complexe, et nous ne nous y attaquerons pas⁵. Signalons cependant que E, par exemple, désignant un élément double, le produit E × E donne 4 éléments. Ainsi, dans le groupe C_{3v} :

$$E \times E = E \oplus A_1 \oplus A_2$$

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 atomiques de valence de H₂O

Selon la convention de la théorie des groupes, le système d'axes cartésien est choisi (Fig. 12) avec l'axe z selon l'axe C₂ et le plan yz contenant la molécule. (Nous avons déjà constaté que ce repère permet la réduction des représentations dans l'espace euclidien).

⁴ 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}.

⁵ D'autant plus que ces résultats sont consignés dans les *tables de produits directs*.

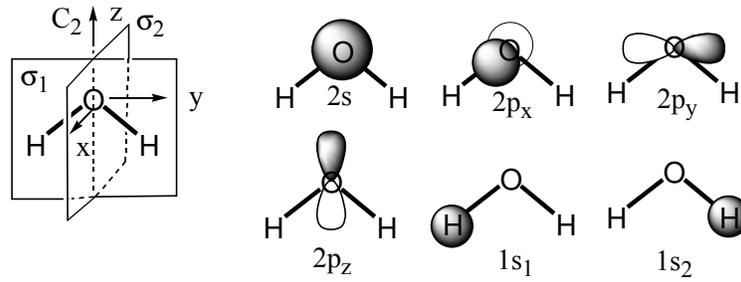


Fig. 12. Éléments de symétrie et base des OA de valence de H₂O.

Les 6 OA de valence du système constituent la base d'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, 1s₁ et 1s₂, *inchangées* dans l'opération σ_1 sont *permutées* par les opérations C₂ et σ_2 qui changent 1s₁ en 1s₂ 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_1^6

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 appartiennent à une RI. En particulier, s_+ est A_1 et s_- est B_2 .

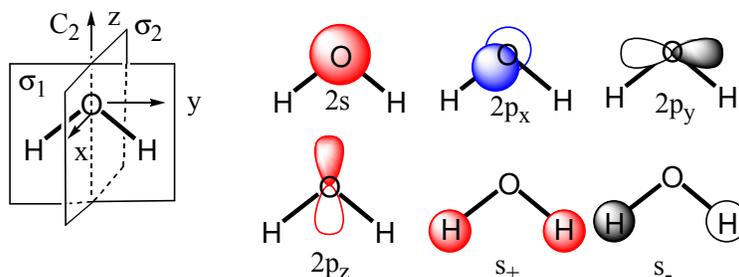


Fig. 13. Base de représentation irréductible dans l'espace des OA de H_2O . En rouge A_1 , en bleu B_1 et en noir B_2 .

On peut écrire finalement que les représentations Γ_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 :

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

⁶ Le fait que les orbitales p appartiennent à la même RI que leur indice x , y ou z n'est pas fortuit (cf. Chap 6, § 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 Γ_R réductible en RI, 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 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 les $n(RI)_i$, nombre de fois qu'apparaît la $i^{\text{ème}}$ RI dans la relation qui exprime la décomposition d'une RR Γ_R en RI Γ_i :

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

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

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

Ceci nécessite la connaissance de la table de caractères du groupe et du caractère la matrice 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

χ_{ik} est le caractère de la matrice des opérateurs O_k de cette classe dans la RI

χ_{Rk} est le caractère de la matrice du ou des opérateur(s) de cette classe k dans la RR

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 χ_i sont lus dans la ligne (en bleu) de la table donnant la $i^{\text{ème}}$ RI ; les χ_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	$\chi_1(\text{RI})_i$	$\chi_2(\text{RI})_i$		$\chi_k(\text{RI})_i$
...				
(RR)	$\chi_1(\text{RR})$	$\chi_2(\text{RR})$		$\chi_k(\text{RR})$

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

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

Fig 14. Détails de la formule de réduction

Exemple : réduction de la représentation de C_{2v} dans l'espace des OA de valence de H_2O

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

O	E	C_2	σ_1	σ_2
χ_R	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	1	E	1	C_2	1	σ_1	1	σ_2
---	---	---	---	-------	---	------------	---	------------

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

$\chi(A_1)$	1	1	1	1
-------------	---	---	---	---

La formule donne donc, puisque $g = 4$

$$n(A_1) = 1/4(1.1.6 + 1.1.0 + 4.1.1 + 2.1.1) = 3$$

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

$\chi(A_2)$	1	1	-1	-1
-------------	---	---	----	----

$$n(A_2) = 1/4(1.1.6 + 1.1.0 + (-1).1.4 + (-1).1.2) = 0$$

et ainsi de suite. Ce calcul très simple nécessite cependant la détermination préalable des χ_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 appartenant à une RI donnée : on a *projeté* cet élément sur une base d'une RI.

Projection d'un élément d'une base d'une RR sur la $i^{\text{ème}}$ RI

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

χ_{ki} est le caractère de l'opérateur (ou la classe) 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'opérateur O_k

b_i obtenu appartient à la $i^{\text{ème}}$ RI

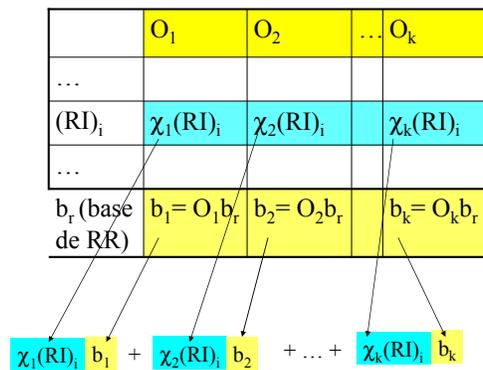


Fig. 15. Détail de l'opération de projection

La Fig.15 visualise la mise en œuvre de la formule de projection.

Exemple : base des OA de valence de H_2O

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_1 pour $2s$ et p_z , B_1 pour p_x et B_2 pour p_y . On n'a donc affaire qu'au sous-espace des OA $1s_1$ et $1s_2$ qui jouent le rôle de b_r . En 4.1, avec la Fig. 12, nous avons déterminé l'action de chaque opérateur sur $1s_1$ (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_1 :

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

Il vient

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

En projetant sur la RI A_2

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

d'où

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

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

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

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 normalisation⁷, 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 $s + p_z$.

⁷ La distance H...H permet de négliger le recouvrement.

- que les OA $1s_1$ et $1s_2$ des hydrogènes peuvent être remplacées par des *combinaisons adaptées à la symétrie s_+ et s_-* .

- que s_+ se recouvre avec s et p_z de même symétrie, pour former 3 OM A_1 .

- que s_- se recouvre avec p_y pour former 2 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.