



LILIAN GUILLEMENEY
 ENS de Lyon
 Agrégation chimie 2021
 lilian.guillemeney@ens-lyon.fr

Bases de chimie théorique

Partie 1 : Symétrie moléculaire et théorie des groupes

Table des matières

Introduction	2
I Éléments et opérations de symétrie dans des systèmes moléculaires	3
I.1 Définitions	3
I.2 Symbolisme de Schoenflies	5
II Groupe ponctuel de symétrie	8
II.1 Définitions	8
II.2 Classifier les molécules selon leur symétrie	10
III Vers les tables de caractères	11
III.1 Représentations réductibles et irréductibles	11
III.2 Présentation d'une table de caractères	15
III.3 Théorèmes de Wigner	16
III.4 Etablir une représentation réductible	17
III.5 Réduire une représentation réductible	19
IV Quelques applications de la théorie des groupes	21
IV.1 Orbitales moléculaires de symétrie :	
Méthode des projecteurs	21
IV.2 Vibrations des molécules polyatomiques	25
IV.2.1 Étude en coordonnées cartésiennes	26
IV.2.2 Étude en coordonnées internes	29
IV.3 Spectroscopie IR et Raman : règles de sélection	31
V Quelques exercices supplémentaires	36
VI Annexe - Tables des caractères, de produits directs et corrigés des exercices	41

Introduction

Ce cours reprend quelques notions clés de chimie théorique nécessaires au concours de l'agrégation de Sciences Physiques option Chimie, sans pour autant s'attarder sur les concepts et développements mathématiques qui peuvent se cacher derrière.

Cette première partie de cours décrit les outils permettant de traiter des problèmes de symétrie moléculaire, avec pour toile de fond la théorie des groupes. Nous nous serons inspirés pour cette partie des cours de Vincent Krakoviack, Guillaume Georges (ENS de Lyon) et de Marcel Kubicki (Université de Dijon), qu'ils en soient chaleureusement remerciés ici. La réutilisation et la diffusion des documents pédagogiques suivants sont autorisées tant que son auteur en est averti auparavant et cité.

S'intéresser à la symétrie des molécules et à leur classement en groupe de symétrie s'avère d'un grand intérêt pour dégager un certains nombres d'informations notamment sur les liaisons chimiques s'opérant au sein de l'édifice moléculaire. On pourra ainsi prédire certaines propriétés tant chimiques de la molécules (orbitales moléculaires et donc réactivité in fine) que physiques (modes normaux de vibration et donc spectroscopie infrarouge ou Raman).

Nous définirons d'abord les différents éléments de symétrie que l'on peut rencontrer au sein d'un édifice chimique, avant de détailler leur classement en groupes de symétrie et l'utilisation concrète d'une table de caractères. Enfin, nous donnerons quelques applications usuelles à la théorie des groupes, tant dans la représentation d'orbitales moléculaires de symétrie que celle de modes normaux de vibration.

BIBLIOGRAPHIE (Théorie des groupes) :

- **Chimie et théorie des groupes**, *Paul H. Walton*. Excellent bouquin pour les bases de la théorie des groupes d'un point de vue pratique, avec beaucoup d'exercices applicatifs corrigés.
- **Chemical applications of group theory**, *F.A. Cotton*. Un classique.
- **La symétrie moléculaire**, *D.S. Schonland*.
- **Group theory and chemistry**, *D.M. Bishop*.

La théorie des groupes est aussi abordé succinctement et ponctuellement pour ses applications dans les bouquins suivants :

- **Spectroscopie, cours et exercices**, *J.M. Hollas*, chapitre 4 (Dunod 1998).
- **Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes**, *J.L. Rivail*, chapitre 6 (Interéditions 1994).
- **Physical chemistry, 5th edition**, *P.W. Atkins*, chapitre 15 (Oxford 1994).
- **Chimie inorganique**, *Huheey, Keiter et Keiter*, chapitre 3 (De Boeck 1996).
- **Physical methods in chemistry**, *Saunders*.

I Éléments et opérations de symétrie dans des systèmes moléculaires

I.1 Définitions

Opération de symétrie

Un mouvement appliqué à une molécule constitue une **opération de symétrie** intrinsèque à la molécule si à l'issue de ce mouvement, chaque point de la molécule initiale coïncide avec un point équivalent (éventuellement le même) de cette dernière transformée par l'opération de symétrie.

Après l'opération de symétrie, il est ainsi impossible de discerner physiquement l'état de la molécule avec celui de départ, et aucun changement dans les propriétés physiques de la molécule n'est opéré.

Une opération de symétrie se définit à l'aide d'une entité géométrique appelé **élément de symétrie**.

On distinguera ainsi quatre types d'opérations de symétrie et un cas trivial (l'identité), résumés dans le tableau 1. Ces opérations peuvent être illustrées sur le complexe métallique porphyrinique de la Figure 1.

Table 1 – Elements de symétrie et opérations dans des systèmes moléculaires

Symétrie par rapport à :	Elements de symétrie	Opération de symétrie	Notation (Schoenflies)
-	-	Identité	E
Point	Centre de symétrie	Inversion	i
Ligne	Axe de symétrie propre	Rotation propre d'angle $\frac{2\pi}{n}$	C_n
Ligne puis plan	Axe impropre + plan	Rotoréflexion	S_n
Plan	Plan (miroir)	Réflexion	σ

Parmi les axes de symétrie, on distinguera les axes **propres** (ceux de la rotation "simple" à proprement parler) des axes **impropres** (ceux de rotoréflexion qui consistent en l'application d'une rotation de la molécule par rapport à cet axe suivie d'une réflexion dans un plan hypothétique perpendiculaire à cet axe et qui n'est pas plan de symétrie de la molécule).

☞ Point mathématique : Opérations propres et impropres

Un vecteur $A(x, y, z)$ sera transformé en $A'(x', y', z')$ par l'opération de symétrie de matrice tridimensionnelle représentative R s'il existe la relation matricielle $A'=RA$.

Pour tout élément de symétrie propre, le déterminant de la matrice associée R est de +1. Il est de -1 pour des éléments de symétrie impropre.

On peut montrer que si au moins une opération impropre est observée au côté de n opérations propres, alors il doit y avoir au total n opérations impropres.

On adoptera la notation de Schoenflies pour décrire les différents éléments de symétrie d'une molécule.

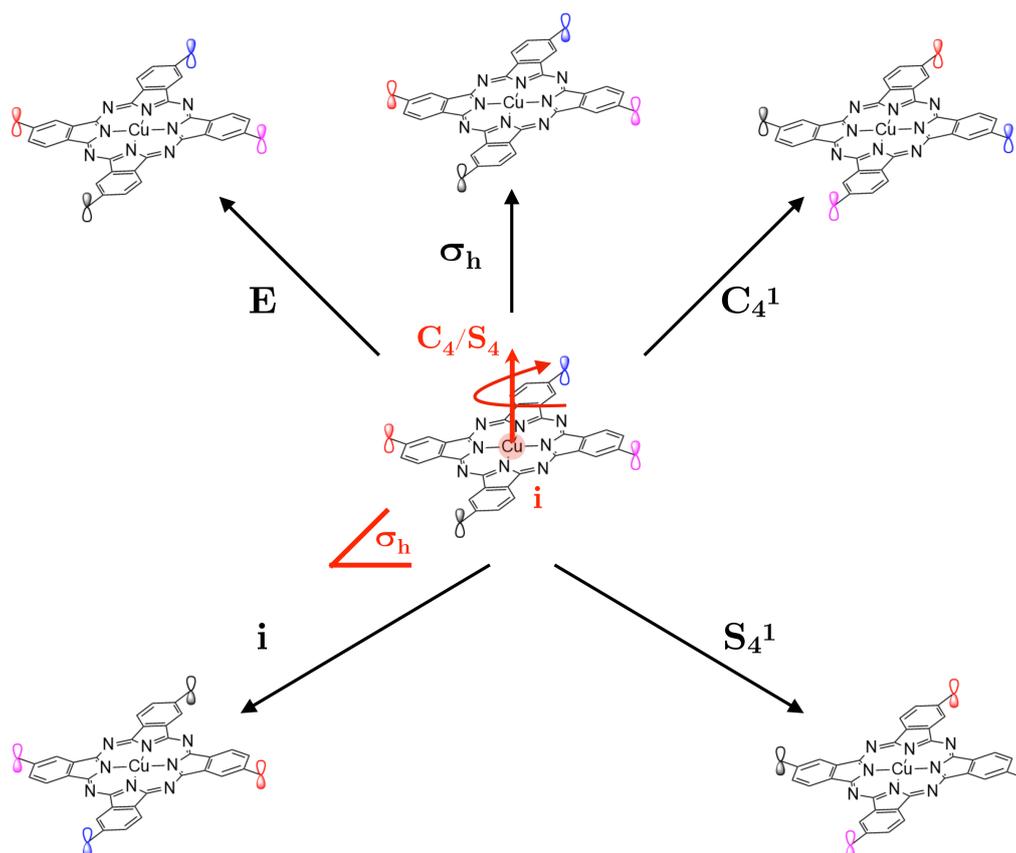


Figure 1 – Illustration d'éléments de symétrie au sein d'un complexe de cuivre. Les orbitales représentées sont indifféremment coloriées pour mettre en évidence la transformation géométrique subie lors de l'application des différentes opérations de symétrie, sans quoi (par définition d'une opération de symétrie) on ne remarquerait pas de changement dans la disposition de la molécule.

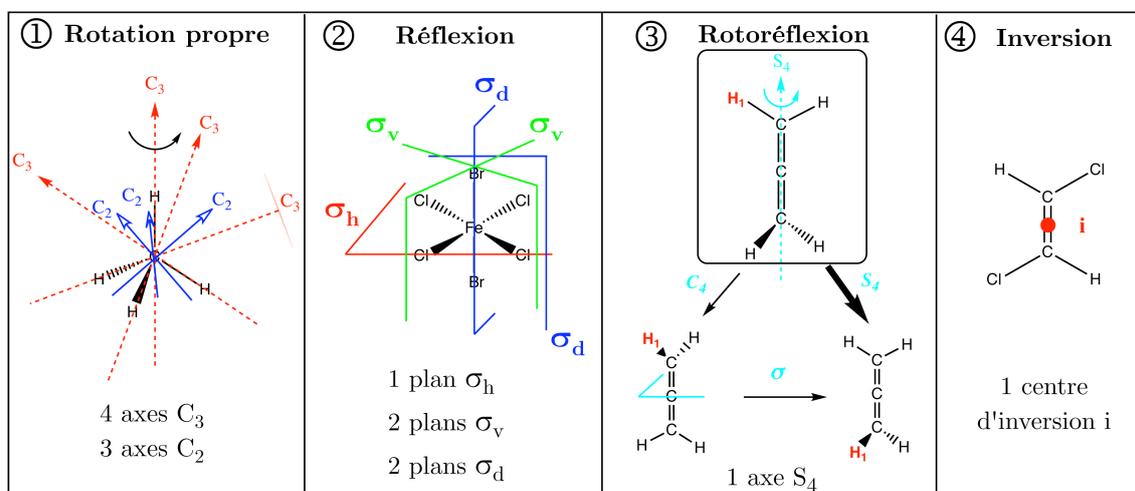


Figure 2 – Illustration des 4 types d'éléments de symétrie dans diverses molécules.

I.2 Symbolisme de Schoenflies

❖ L'identité E

Cette dernière est notée E (*einheit* en allemand) et correspond au cas où la molécule ne subit pas d'opération de symétrie et reste inchangée.

La matrice associée à cette opération (identité, base orthonormée) sera :
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

❖ Rotation propre C_n

La molécule adopte un **axe propre**, ou encore axe de symétrie d'ordre n , si après une rotation d'angle $\frac{2\pi}{n}$ autour de cet axe (n étant un entier supérieur ou égal à 2) elle se superpose à elle-même. On note alors cet axe C_n .

L'axe propre ayant la plus grande valeur de n est appelé **axe principal**.

Un axe d'ordre n génère en fait n opérations de symétrie, que l'on note C_n^m avec m un entier naturel variant de 1 à n . Ainsi, la notation C_n^m correspond à une rotation de la molécule d'un angle $\frac{2 \cdot m \cdot \pi}{n}$ autour de l'axe propre C_n . On aura le cas remarquable $C_n^n = E$. ^(a)

Exemple : Si on reprend le complexe de cuivre de la Fig. 1, on voit que l'on a 4 rotations possible autour de l'axe C_4 avant de retomber sur la molécule de départ : $C_4^1=C_4$, $C_4^2=C_2$, C_4^3 , $C_4^4=E$.

On pourra également observer le dénombrement de tous les axes propres de rotation dans la molécule de méthane en Fig. 2.1.

🔍 Nomenclature additionnelle

Il est courant de voir quelques notations supplémentaires vis-à-vis des axes propres de rotation, par exemple :

- La notation ' comme pour les axes C_2' , qui signifie que l'on a un axe C_2 perpendiculaire à l'axe principal et qui passe par le maximum d'atomes.
- La notation " comme pour les axes C_2'' , qui signifie que l'on a un autre axe C_2 perpendiculaire à l'axe principal mais qui passe par le minimum d'atomes.
- La notation ∞ comme pour les axes C_∞ rencontrée pour les molécules linéaires où l'on a une infinité d'angles de rotation possible pour un même axe.

La matrice associée à cette opération (rotation propre d'angle $\theta = \frac{2\pi}{n}$ autour de l'axe z, base orthonormée) sera :
$$\begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(a). L'identité peut également être vu comme un cas particulier de rotation propre, autour d'un axe C_1 : $E=C_1$.

❖ Réflexion σ

Lorsque la molécule se superpose à elle-même après réflexion dans un plan, ce dernier est **plan de symétrie** du système moléculaire.

On notera que $\sigma^2 = E$.

🔍 Nomenclature additionnelle

Un plan de symétrie peut être qualifié de :

- HORIZONTAL : s'il y a un axe principal, on note σ_h un plan de symétrie qui lui est orthogonal.
- VERTICAL : s'il y a un axe principal, on note σ_v un plan de symétrie qui le contient et passe par le maximum d'atomes.
- DIHÉDRAL/DIAGONAL : s'il y a un axe principal, on note σ_d un plan de symétrie qui le contient et passe par le minimum d'atomes. C'est en général un plan bissecteur de l'angle entre 2 axes binaires perpendiculaires à l'axe principal.

Exemple : On observera en guise d'exemple le dénombrement de tous les plans de symétrie au sein du complexe $[\text{FeCl}_4\text{Br}_2]^{3-}$ en Fig. 2.2.

La matrice associée à cette opération (réflexion par rapport au plan (Oxy), base orthonormée) sera :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

❖ Rotoréflexion ou rotation impropre S_n

La molécule adopte un **axe impropre**, ou encore axe de rotoréflexion d'ordre n , si elle se superpose à elle-même après une rotation d'angle $\frac{2\pi}{n}$ autour de cet axe suivie d'une réflexion dans un plan qui lui est perpendiculaire. On note alors cet axe S_n .

On a ainsi $S_n = C_n \cdot \sigma = \sigma \cdot C_n$. Il en découle cas particulier du plan de symétrie, où $\sigma = S_1$.

Exemple : On observera en guise d'exemple la représentation de l'axe S_4 au sein de l'allène en Fig. 2.3. et la décomposition de cette opération en une rotation propre autour d'un axe C_4 suivie d'une réflexion suivant un plan σ .

🔍 Lien entre axes C_n et S_n

On peut montrer que :

- si n EST PAIR, l'existence d'un axe S_n implique celle d'un axe $C_{\frac{n}{2}}$ qui coïncide avec ce dernier.
- si n EST IMPAIR, l'existence d'un axe S_n implique celle d'un axe C_n et d'un plan σ_h .

La matrice associée à cette opération (rotation impropre d'angle $\theta = \frac{2\pi}{n}$ autour de l'axe z avec réflexion à travers le plan (Oxy), base orthonormée) sera :

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

❖ Inversion i

La molécule adopte un **centre d'inversion** si elle se superpose à elle-même après une symétrie centrale par rapport au point définissant ce centre d'inversion. On le note alors **i**.

On notera que l'inversion est un cas particulier de la rotoréflexion, dans le sens où $i = S_2$. En outre, $i^2 = E$.

Exemple : On observera en guise d'exemple la représentation du centre de symétrie présent dans la molécule de trans-1,2-dichloroéthylène en Fig. 2.4.

La matrice associée à cette opération (inversion, base orthonormée) sera :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

S'intéresser aux éléments de géométrie présents au sein d'une molécule peut apporter beaucoup d'informations comme nous le verrons sur les propriétés chimiques et physiques du système, et par exemple sur ses propriétés chiroptiques.

💡 Chiralité et géométrie

Une molécule ne peut être chirale qu'en absence d'opérations de symétrie impropres : elle ne doit ainsi pas présenter de centre de symétrie, ni de plan de symétrie ou de rotoréflexion. On peut néanmoins très bien avoir des molécules chirales présentant des axes de rotation propres.

En fonction de leur propriétés géométriques, on regroupera alors les molécules en différents groupes de symétrie.

En outre, si l'on a plusieurs éléments de symétrie, ils doivent tous passer par un point commun, appelé **point invariant**, qui se trouve à l'origine du repère dans lequel on décrit la molécule. On parlera ainsi de **groupe ponctuel de symétrie**.

II Groupe ponctuel de symétrie

II.1 Définitions

Groupe de symétrie

Les opérations de symétrie qui laissent une molécule invariante forment un groupe de symétrie, qui est muni de :

- UNE LOI DE COMPOSITION INTERNE $*$: Si A et B sont des opérations de symétrie du groupe, $A*B$ aussi.
- L'ASSOCIATIVITÉ DE LA LOI DE COMPOSITION :
 $(A*B)*C = A*(B*C) = A*B*C$.
- UN ÉLÉMENT NEUTRE : l'opération E existe et laisse inchangée toutes les autres opérations lorsqu'elle est composée avec elles par la loi interne : $C*E = E*C = C$.
- LES ÉLÉMENTS RÉCIPROQUES : Chaque opérations de symétrie a un inverse/symétrique qui est aussi membre du groupe et tel que $C^{-1}C = CC^{-1} = E$.

On note h le **cardinal**, ou **ordre du groupe**, représentant le nombre d'éléments dans le groupe, càd le nombre d'opérations de symétrie du groupe.

☞ Point mathématique : Non-commutativité d'un groupe

Attention, on n'est pas forcément commutatif au sein d'un groupe (càd en général, $A*B \neq B*A$).

Classes d'opérations de symétrie

Deux éléments A et B d'un groupe sont conjugués s'il existe un élément X du groupe tel que $B=X^{-1}AX$: on dit alors que B est la **transformée de similitude** de A par X ou encore que B est semblable à A.

Un ensemble complet d'éléments conjugués entre eux forme une classe \mathcal{R} du groupe.

On note $K_{\mathcal{R}}$ l'ordre de la classe, soit le nombre d'éléments dans la classe.

☞ Point mathématique : Transformée de similitude

Une transformée de similitude est une relation d'équivalence :

- RÉFLEXIVE : A est conjugué à lui-même, car $A = E^{-1}AE$
- SYMÉTRIQUE : si A est conjugué à B, alors B est conjugué à A
- TRANSITIVE : si A est conjugué à B et B conjugué à C, alors A est conjugué à C

Exemple : Considérons comme élément de symétrie un axe C_4 . Pour cet unique élément de symétrie, on a 4 opérations de symétrie possible :

$$C_4^1 = C_4, C_4^2 = C_2, C_4^3 \text{ et } C_4^4 = E.$$

On peut regrouper ces opérations en 3 classes d'équivalences distinctes :

- la classe $2C_4$ (contenant les opérations C_4^1 et C_4^3),
- la classe C_4^2 (contenant l'opération C_2)
- la classe C_4^4 (contenant l'opération E).

Chaque classe correspond ainsi à un type particulier d'opération de symétrie. Par ailleurs, chaque groupe est décrit par un symbole, en accord avec la représentation de Schoenflies, et il est facile d'attribuer un groupe de symétrie à une molécule en étudiant certains éléments caractéristiques de symétrie qu'elle pourrait contenir.



Nombre d'opérations de symétrie dans un groupe

En règle générale, on aura :

- n opérations de symétrie dans les groupes C_n
- $2n$ opérations de symétrie dans les groupes C_{nv}, C_{nh}, D_n
- $4n$ opérations de symétrie dans les groupes D_{nh}, D_{nd}

II.2 Classifier les molécules selon leur symétrie

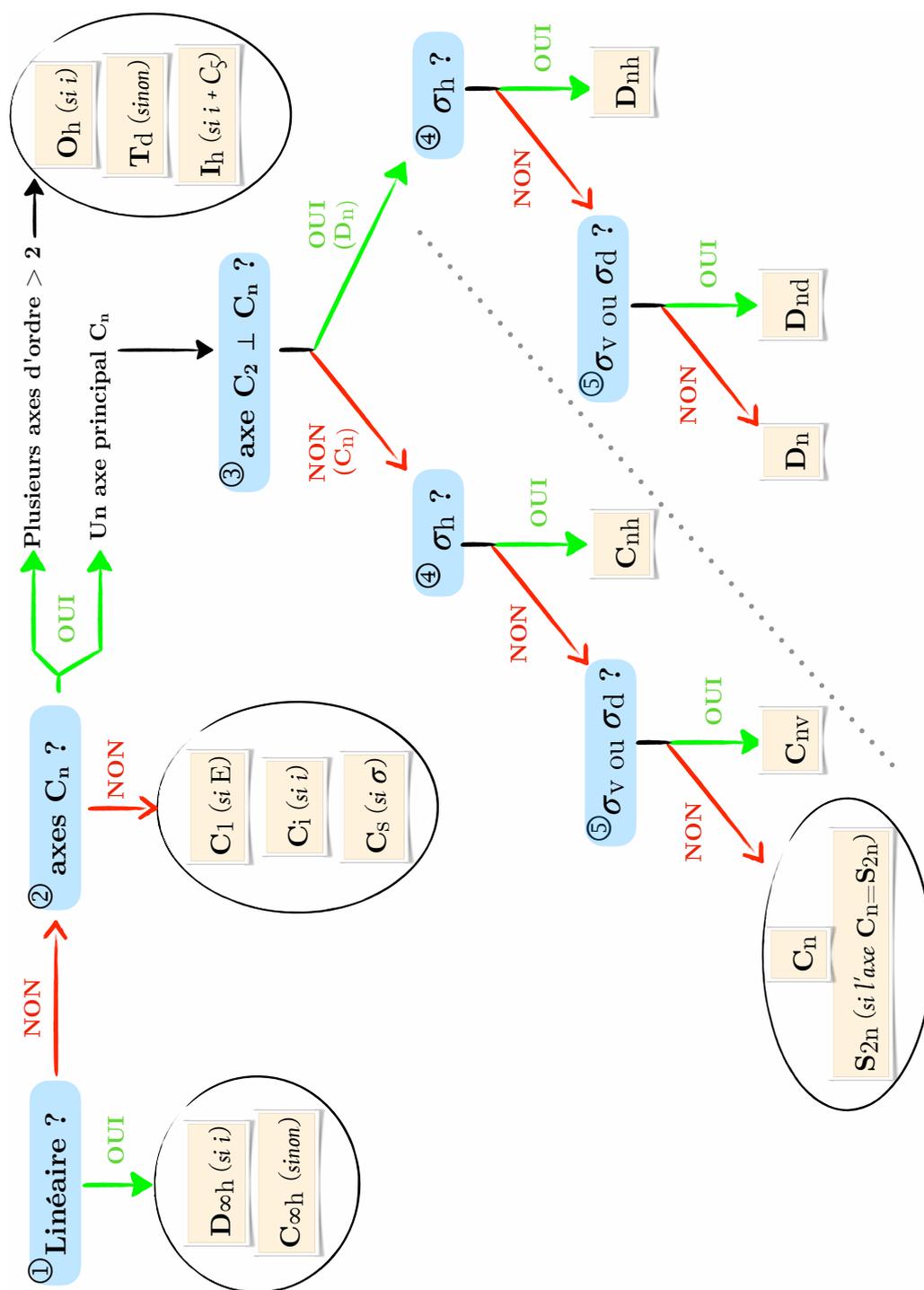


Figure 3 – Méthodologie pour déterminer le groupe de symétrie d'une molécule en cinq étapes.

Application :

Déterminer le groupe de symétrie des 4 molécules de la Fig. 2 : méthane, $[\text{FeCl}_4\text{Br}_2]^{3-}$, allène et trans-1,2-dichloroéthène. Déterminer également celui de l'éthène et de l'ammoniac.

Solution

Méthane : T_d / $[\text{FeCl}_4\text{Br}_2]^{3-}$: D_{4h} / allène : D_{2d}
 trans-1,2-dichloroéthène : C_{2h} / éthène : D_{2h} / ammoniac C_{3v}

Intéressons nous maintenant à la description matricielle des transformations géométriques, sur l'exemple de la molécule d'ammoniac NH_3 .

III Vers les tables de caractères

III.1 Représentations réductibles et irréductibles

Considérons la molécule d'ammoniac, du groupe d'espace C_{3v} avec le repère cartésien représenté en Fig.4 centré sur l'atome d'azote (point invariant).

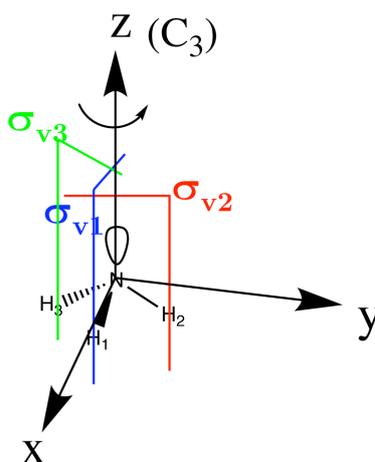


Figure 4 – Molécule d'ammoniac : établissement d'une représentation réductible.

Pour chaque opération de symétrie de ce groupe ponctuel, écrivons les matrices associées avec leurs déterminants ^(b) et traces :

(b). On vérifiera ainsi bien si l'on a affaire à des opérations propres ($\det = +1$) ou impropres ($\det = -1$).

Table 2 – Opérations de symétrie dans le groupe C_{3v}

Opération	E	C_3^1	C_3^{-1}
Matrice	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Déterminant	1 (propre)	1 (propre)	1 (propre)
Trace	3	0	0
Opération	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
Matrice	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Déterminant	-1 (impropre)	-1 (impropre)	-1 (impropre)
Trace	1	1	1

En procédant ainsi, on a défini une représentation du groupe C_{3v} dont appartient la molécule d'ammoniac.

Représentation d'un groupe

L'ensemble des matrices de transformation d'une base donnée par chaque opération de symétrie d'un groupe ponctuel constitue une **représentation de ce groupe**, noté génériquement Γ .

Il convient alors de soulever un point important, qui est celui du choix de la base de représentation.

☞ Point mathématique : Bases de représentation d'un groupe

Un ensemble de n vecteurs linéairement indépendants tel que chaque opération de symétrie d'un groupe transforme chaque élément de cet ensemble en une combinaison linéaire des seuls éléments de l'ensemble considéré constitue une **base de représentation** du groupe de dimension n .

Pour insister sur ce que nous avons déjà dit : à chaque opération de symétrie correspond une matrice de transformation de la base. L'ensemble de ces matrices constitue une représentation du groupe.

Nous avons précédemment utilisé la base "usuelle" cartésienne, orthonormée. Néanmoins, l'écriture des matrices de transformation géométriques aurait été plus simple dans la base s'appuyant sur les liaisons moléculaires par exemple, à savoir $(N, \overrightarrow{NH_1}, \overrightarrow{NH_2}, z)$ ^(c), et cela aurait été tout aussi juste et équivalent comme description et représentation.

Ce choix de base étant arbitraire, il convient de trouver une grandeur permettant de décrire une représentation "indépendamment" de la base choisie par chacun pour décrire le système moléculaire. C'est pourquoi nous nous intéresserons à la **trace** de ces matrices, qui est indépendante du choix de la base ^(d).

(c). Nous invitons le lecteur curieux à écrire les matrices de transformations dans cette base.

(d). En terme mathématique en fait, on montre que deux représentation d'un groupe ponctuel sont équivalentes si on peut établir une transformée de similitude entre elles. Des matrices semblables ont alors la même trace.

Caractère

Pour une opération de symétrie R , on appelle caractère χ_R la trace de la matrice associée à cette opération.

On pourra alors écrire (cf Tab. 3) :

Table 3 – Représentation réductible pour la molécule d'ammoniac (groupe C_{3v})

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	← Classes d'équivalence du groupe C_{3v}
Γ	3	0	1	← Traces pour la représentation Γ

Il est souvent possible de mettre toutes les matrices d'une représentation Γ sous une même forme bloc-diagonale par une transformée de similitude.

Par exemple, les matrices précédentes adoptent clairement une forme bloc-diagonale : pour chacune d'elles, on peut les scinder en 2 matrices, une matrice \mathcal{A} de dimension 2 (coefficients c_{11} , c_{12} , c_{21} , c_{22}) et une matrice \mathcal{B} de dimension 1 (coefficient c_{33}).

Représentations réductible et irréductible

Lorsque l'on peut réduire toutes les matrices d'une représentation sous une forme bloc-diagonale, on dira alors que **la représentation est réductible**.

Dès lors qu'il n'est plus possible de trouver une transformation de similitude qui permettent de réduire toutes les matrices d'une représentation sous une même forme bloc-diagonale, on dira que **cette représentation est irréductible**.

On pourra toujours écrire une représentation Γ comme une **somme directe** de représentations irréductibles RI , soit

$$\Gamma = \sum_i a_i \cdot RI_i$$

(avec $a_i \in \mathbb{N}$).

Il en résulte l'additivité des caractères pour une même classe d'opérations de symétrie :

$$\chi_{RR} = \sum_i a_i \cdot \chi_{RI_i}$$

Pour la représentation réductible (RR) Γ décrite plus haut, on pourra l'écrire sous forme de somme directe de deux représentations irréductibles (RI) que l'on notera RI_1 et RI_2 , pour lesquelles on aura reporté les traces des matrices-blocs, respectivement \mathcal{A} et \mathcal{B} , en-dessous des classes d'opérations de symétrie correspondantes.

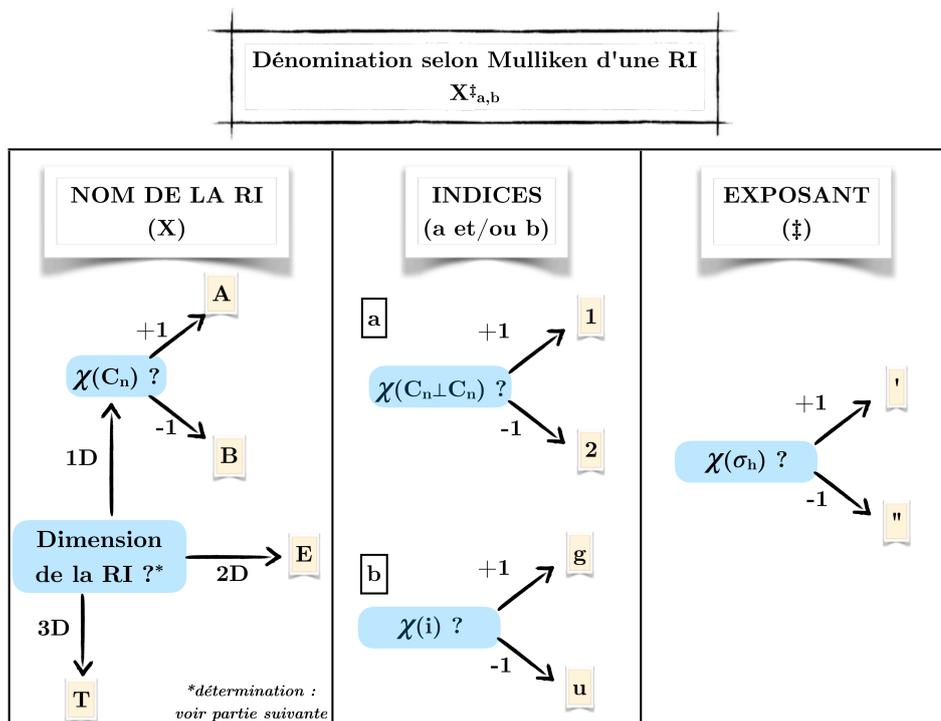
On voit ainsi que l'on peut écrire $\Gamma = RI_1 \oplus RI_2$ (cf Tab. 4).

Table 4 – Représentations réductible et irréductible pour la molécule d'ammoniac (groupe C_{3v})

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	← Classes d'équivalence du groupe C_{3v}
Γ	3	0	1	← Traces pour la représentation Γ
RI_1	2	-1	0	← Traces des matrices 2×2 \mathcal{A}
RI_2	1	1	1	← Traces des matrices 1×1 \mathcal{B}

💡 Notation des RI selon Mulliken (pour info)

Mulliken a introduit la notation suivante pour nommer les RI.



Ainsi, on pourra noter $RI_1 = E$ et $RI_2 = A_1$.

Pour chaque groupe, on pourra ainsi génériquement donner la table de caractères associée, contenant toutes les représentations irréductibles possibles pour ce groupe. De précieuses informations pourront être déduites directement de ces tables (symétrie des orbitales atomiques par exemple).

III.2 Présentation d'une table de caractères

Pour chaque groupe on trouvera ainsi une table des caractères. Nous nous proposons de décrypter l'utilisation de ces dernières, toujours sur l'exemple de la table de caractère du groupe C_{3v} .

Table 5 – Table de caractères du groupe C_{3v} .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			← Classes d'équivalence du groupe C_{3v}
A ₁	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2	← Symétrie d'objets particuliers :
A ₂	1	1	-1	R_z		coordonnées et combinaisons
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)	quadratiques (orbitales atomiques), rotation (R), etc

A propos des données à droite dans les tables

Ces données nous renseigneront sur un certain nombre de propriétés physico-chimiques de la molécule, par exemple :

- *Coordonnées x, y, z* : infos sur les orbitales atomiques p et composantes de l'opérateur moment dipolaire électrique (spectroscopie infrarouge).
- *Rotations élémentaires R_x, R_y, R_z* : comportement de symétrie des composantes L_x, L_y, L_z du moment cinétique orbitale (traitement théorique en RMN).
- *Produits de coordonnées* : infos sur les orbitales atomiques s ($x^2+y^2+z^2$) et d, symétrie du tenseur de polarisabilité dipolaire (spectroscopie Raman).

Dimension d'une représentation

La dimension l_i d'une représentation R_i (réductible ou irréductible) est égale au caractère de la matrice représentative de l'élément identité **E**.

Exemple : La dimension de la représentation Γ est de $l_\Gamma = 3$, celle de la RI nommée E vaut $l_E = 2$.

Un certains nombres de règles sont définies au sein d'un groupe ponctuel de symétrie et sont regroupées sous le nom de théorèmes de Wigner.

III.3 Théorèmes de Wigner

1. Le nombre de RI est égal au nombre de classes du groupe.

Exemple : Dans le groupe C_{3v} , il y a 3 classes d'opérations de symétrie (E , $2C_3$, $3\sigma_v$) et 3 représentations irréductibles (A_1 , A_2 , E).

2. Dans tout groupe, il existe une et une seule représentation irréductible monodimensionnelle totalement symétrique (laissant la molécule inchangée).

Exemple : C'est la RI A_1 dans le groupe C_{3v} .

3. La somme des carrés des dimensions des RI (l_i) est égal à l'ordre h du groupe, soit

$$\sum_i l_i^2 = h$$

Exemple : Dans le groupe C_{3v} , on a 6 opérations de symétries (E , C_3^1 , C_3^{-1} , σ_{v1} , σ_{v2} , σ_{v3}). On a donc $h=6$.

En outre,

$$\sum_i l_i^2 = l_{A_1}^2 + l_{A_2}^2 + l_E^2 = 1^2 + 1^2 + 2^2 = 6 = h$$

4. La relation suivante s'applique ^a :

$$\sum_{\mathcal{R}} K_{\mathcal{R}} \cdot \chi_{\mathcal{R}}(RI_i) \cdot \chi_{\mathcal{R}}(RI_j) = \delta_{ij} \cdot h$$

avec $K_{\mathcal{R}}$ l'ordre de la classe d'opération de symétrie \mathcal{R} , $\chi_{\mathcal{R}}(RI_i)$ le caractère de la RI i pour la classe \mathcal{R} , δ_{ij} le déterminant de Kroenecker valant 1 si $i=j$, 0 sinon et h l'ordre du groupe.

^a. Cette formule découle en fait d'une formule encore plus générale, appelée théorème de grande orthogonalité.

On a donc tout d'abord :

$$\sum_{\mathcal{R}} K_{\mathcal{R}} \cdot \chi_{\mathcal{R}}(RI_i)^2 = h$$

Exemple : Dans le groupe C_{3v} et pour la RI A_2 , on a :

$$K_E \times \chi_E(A_2)^2 + K_{2C_3} \times \chi_{2C_3}(A_2)^2 + K_{3\sigma_v} \times \chi_{3\sigma_v}(A_2)^2 = h$$

soit par application numérique : $1 \times 1^2 + 2 \times 1^2 + 3 \times (-1)^2 = 6$.

D'autre part, on aura :

$$\sum_{\mathcal{R}} K_{\mathcal{R}} \cdot \chi_{\mathcal{R}}(RI_i) \cdot \chi_{\mathcal{R}}(RI_j) = 0$$

Exemple : Dans le groupe C_{3v} , en considérant les RI A_2 et E :

$$K_E \times \chi_E(A_2) \times \chi_E(E) + K_{2C_3} \times \chi_{2C_3}(A_2) \times \chi_{2C_3}(E) + K_{3\sigma_v} \times \chi_{3\sigma_v}(A_2) \times \chi_{3\sigma_v}(E) = 0$$

soit par application numérique : $1 \times 1 \times 2 + 2 \times 1 \times (-1) + 3 \times (-1) \times 0 = 0$.

III.4 Etablir une représentation réductible

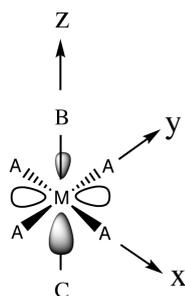
Lorsque l'on se lance dans l'étude de la symétrie d'un système moléculaire, il devient lourd de devoir écrire ses matrices de transformations pour prendre leur traces et établir une représentation. Pour établir une telle représentation réductible, on se basera donc sur la méthode suivante faisant appel au théorème de Bates :

Méthode d'établissement d'une RR : Théorème de Bates

Soit une base (ϕ_1, \dots, ϕ_n) à laquelle on applique une opération de symétrie \mathcal{R} .

1. L'élément de la base qui reste **inchangé** lors de l'opération de symétrie compte **+1** dans le caractère $\chi_{\mathcal{R}}$.
2. L'élément de la base qui **change de signe** lors de l'opération de symétrie compte **-1** dans le caractère $\chi_{\mathcal{R}}$.
3. L'élément qui se **déplace** lors de l'opération de symétrie compte **0** dans le caractère $\chi_{\mathcal{R}}$.

Exemple : Soit un complexe métallique quelconque MA_4BC . La base d'étude de ce complexe contient les orbitales s , p et d du métal M .



Grâce au théorème de Bates, on peut décrire l'action des opérations de symétrie des classes différentes sur chacun des vecteurs de la base. Prenons l'exemple de transformation des orbitales d_{xy} et des orbitales p_x et p_y , ces deux dernières étant traitées ensemble puisque équivalentes (cf Tab.6).

Les caractères que l'on trouve pour ces vecteurs découlent en des représentations qui correspondent respectivement aux représentations irréductibles B_2 et E du groupe C_{4v} . On

retrouve et comprend ainsi la présence des annotations xy et (x,y) sur les lignes correspondantes de ces RI dans la table des caractères du groupe C_{4v} .

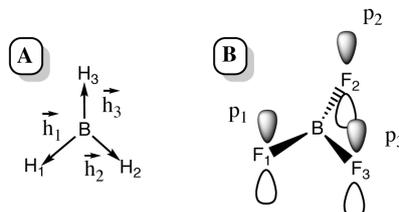
Table 6 – Transformation des orbitales d_{xy} et $(p_x$ et $p_y)$ du complexe MA_4BC (groupe C_{4v})

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
d_{xy}	1	-1	1	-1	1	← RI B_2 du groupe C_{4v}
p_x, p_y	2	0	-2	0	0	← RI E du groupe C_{4v}

Appliquons maintenant tout ceci sur les molécules BH_3 et BF_3 .

Application :

Considérons les molécules BH_3 (encadré A) et BF_3 (encadré B) de la figure ci-dessous.



1. Quel est le groupe de symétrie des molécules BH_3 (encadré A) et BF_3 (encadré B) ?
2. On s'intéresse au système σ de la molécule BH_3 (encadré A). Etablir la représentation réductible Γ_σ associée à la base $(\vec{h}_1, \vec{h}_2, \vec{h}_3)$.
3. On s'intéresse au système π de la molécule BF_3 (encadré B). Etablir la représentation réductible Γ_π associée à la base (p_1, p_2, p_3) .
4. Reprendre la molécule d'ammoniac NH_3 (page 13) avec pour base les vecteurs selon les liaisons moléculaires σ /doublet libre de l'azote, et retrouver la représentation réductible Γ établie précédemment à l'aide du théorème de Bates.

Solution

1. D_{3h} / 2. $\Gamma_\sigma : 3 \ 0 \ 1 \ 3 \ 0 \ 1$ pour BH_3 /
3. $\Gamma_\pi : 3 \ 0 \ -1 \ -3 \ 0 \ 1$ pour BF_3 / 4. $\Gamma : 3 \ 0 \ 1$ pour NH_3

III.5 Réduire une représentation réductible

Afin de dégager certaines propriétés du système, il peut être utile de décomposer la représentation réductible que l'on a établie en somme directe de représentations irréductibles. On rappelle effectivement que :

$$\Gamma = \sum_i a_i \cdot RI_i$$

Si cela peut se faire parfois facilement en regardant juste la table des caractères (cas par exemple de la représentation réductible établie précédemment pour la molécule d'ammoniac du groupe C_{3v} où l'on voit directement que $\Gamma = A_1 \oplus E$), une formule mathématique permet de calculer systématiquement le poids a_i de chaque RI dans la RR que l'on souhaite décomposer.

Formule de réduction : Soit une RR que l'on veut réduire.

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\mathcal{R}} K_{\mathcal{R}} \cdot \chi_{\mathcal{R}}(RR) \cdot \chi_{\mathcal{R}}(RI_i)$$

avec h l'ordre du groupe, $K_{\mathcal{R}}$ l'ordre de la classe d'opération de symétrie \mathcal{R} , $\chi_{\mathcal{R}}(RR)$ le caractère de la RR et $\chi_{\mathcal{R}}(RI)$ le caractère de la RI i pour la classe \mathcal{R} considérée dont on veut connaître le poids a_i ($a_i \in \mathbb{N}$) dans la composition de la RR.

Exemple : Reprenons donc la molécule d'ammoniac C_{3v} et la représentation réductible Γ établie en page 14. Cherchons à réduire cette représentation à l'aide de la formule de réduction, en calculant le poids de chaque RI du groupe (A_1 , A_2 et E) dans cette dernière à l'aide de la formule de réduction.

$$a_{A_1} = \frac{1}{h} \times [K_E \cdot \chi_E(\Gamma) \cdot \chi_E(A_1) + K_{2C_3} \cdot \chi_{2C_3}(\Gamma) \cdot \chi_{2C_3}(A_1) + K_{3\sigma_v} \cdot \chi_{3\sigma_v}(\Gamma) \cdot \chi_{3\sigma_v}(A_1)]$$

Soit $a_{A_1} = \frac{1}{6} \cdot (1 \times 3 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 1)$ d'où $a_{A_1} = 1$

$$a_{A_2} = \frac{1}{h} \times [K_E \cdot \chi_E(\Gamma) \cdot \chi_E(A_2) + K_{2C_3} \cdot \chi_{2C_3}(\Gamma) \cdot \chi_{2C_3}(A_2) + K_{3\sigma_v} \cdot \chi_{3\sigma_v}(\Gamma) \cdot \chi_{3\sigma_v}(A_2)]$$

Soit $a_{A_2} = \frac{1}{6} \cdot (1 \times 3 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times (-1))$ d'où $a_{A_2} = 0$

$$a_E = \frac{1}{h} \times [K_E \cdot \chi_E(\Gamma) \cdot \chi_E(E) + K_{2C_3} \cdot \chi_{2C_3}(\Gamma) \cdot \chi_{2C_3}(E) + K_{3\sigma_v} \cdot \chi_{3\sigma_v}(\Gamma) \cdot \chi_{3\sigma_v}(E)]$$

Soit $a_E = \frac{1}{6} \cdot (1 \times 3 \times 2 + 2 \times 0 \times (-1) + 3 \times 1 \times 0)$ d'où $a_E = 1$

En conclusion, on retrouve donc bien que $\Gamma = A_1 \oplus E$.

Application :

Reprenons les molécules BH_3 (encadré A) et BF_3 (encadré B) de l'encadré applicatif précédent, à la page 18.

5. Considérons d'abord le système σ de BH_3 . Réduire la représentation Γ_σ .

6. En consultant la table des caractères du groupe auquel appartient BH_3 , quel est le schéma d'hybridation orbitalaire autorisé par la théorie des groupes pour décrire le système σ de la molécule ?

7. Considérons maintenant le système π de BF_3 . Réduire la représentation Γ_π .

8. En consultant la table des caractères du groupe auquel appartient BF_3 , quelles sont les orbitales à considérer pour décrire le système π de la molécule ?

Solution

5. $\Gamma_\sigma = A'_1 \oplus E'$ / 6. Hybridation sp^2 (cf RI) / 7. $\Gamma_\pi = A''_2 \oplus E''$
 8. Orbitales p_z seulement (pas d'orbitales d à prendre en compte pour le bore...)

IV Quelques applications de la théorie des groupes

IV.1 Orbitales moléculaires de symétrie : Méthode des projecteurs

Jusqu'à présent nous avons déterminé les types de symétrie et donc la représentation d'un système moléculaire à l'aide d'une base choisie arbitrairement.

Il pouvait s'agir des directions des liaisons moléculaires/doublet libre pour décrire le système σ d'une molécule (exemple de NH_3 page 11^(e)) ou d'un ensemble d'orbitales p pour en décrire le système π (exemple de BF_3 page 18). On s'intéressera tout d'abord au cas où l'on prend un ensemble d'orbitales atomiques judicieusement choisi en tant que base de représentation.

A partir de la représentation réductible établie à l'aide de cette base arbitraire et de sa décomposition en somme de représentations irréductibles, il est possible de générer une nouvelle base qui soit cette fois-ci adaptée à la symétrie du système. Dans le cas où la base arbitraire serait un ensemble d'orbitales atomiques, cela reviendrait donc à en faire une combinaison linéaire qui soit alors adaptée à la symétrie^(f), en vue d'obtenir une nouvelle base d'**orbitales moléculaires de symétrie**^(g).

Orbitale moléculaire de symétrie

On appelle **orbitale moléculaire de symétrie** toute combinaison linéaire d'orbitales atomiques qui s'échangent dans les opérations de symétrie du groupe, telle que cette combinaison linéaire appartienne à une base d'une RI du groupe.

Pour trouver de telles orbitales moléculaires, on utilise la méthode des projecteurs.

Projecteur sur une RI

Soit une RI d'un groupe de symétrie que l'on notera RI_i . On appelle opérateur de projection P_{RI_i} ou projecteur sur la RI_i l'opérateur mathématique qui permet d'extraire d'une fonction quelconque membre d'une base de représentation la contribution susceptible d'être base pour la RI_i .

$$P_{RI_i} = \frac{l_i}{h} \sum_{\mathcal{R}} \chi_{\mathcal{R}}(RI_i) \cdot T_{\mathcal{R}}$$

avec l_i la dimension de la RI_i , h le cardinal du groupe de symétrie, $\chi_{\mathcal{R}}(RI_i)$ le caractère associé à l'opération de symétrie \mathcal{R} dans la RI_i et $T_{\mathcal{R}}$ la transformée des éléments de la base arbitraire pour chaque opération \mathcal{R} du groupe.

(e). Notons que l'on aurait également pu ne considérer que les orbitales 1s de l'hydrogène ($1s_1$, $1s_2$, $1s_3$) comme base de représentation pour décrire le système σ de la molécule : grâce au théorème de Bates, on aurait réobtenu la représentation Γ établie précédemment.

(f). On trouve parfois le terme anglais de *SALC* pour décrire cela, Symmetry-adapted linear combination.

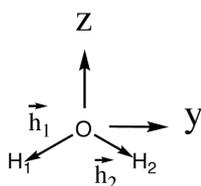
(g). Si l'on applique le principe de Curie ("*Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétries des causes doivent se retrouver dans les effets produits*"), on peut effectivement s'attendre à ce que les orbitales moléculaires présentent les mêmes comportement de symétrie que la molécule et puissent ainsi constituer une base de représentation du groupe.

Pour déterminer une base adaptée en symétrie, on utilisera donc la méthode suivante :

Méthode : obtention d'orbitales moléculaires de symétrie

1. Définir ce que l'on veut étudier en choisissant une base appropriée pour cela : système σ , système π (orbitales atomiques)...
2. Identifier l'atome central et définir le groupe de symétrie en analysant les différentes opérations de symétrie présentes dans la molécule.
3. Établir une RR par le théorème de Bates.
4. Réduire la RR en somme directe de RI.
5. Exprimer à partir de la base initiale les combinaisons linéaires des orbitales atomiques adaptées en symétrie via la méthode des projecteurs.

Exemple : Prenons la molécule d'eau H_2O comme exemple. L'objectif final ici n'est pas que de déterminer des orbitales moléculaires de symétrie, mais d'aller plus loin pour déterminer également la forme qualitative des orbitales moléculaires de la molécule d'eau en général.



1. On prendra en ce but donc toutes les orbitales atomiques du système, à savoir celles de l'oxygène et celles des hydrogènes comme base de représentation. Soient les orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ de l'oxygène et les deux orbitales $1s$ des hydrogène que l'on notera h_1 et h_2 .

2. Le groupe de symétrie de la molécule d'eau est déterminé suivant la procédure exposée en page 10 : il s'agit alors du groupe C_{2v} . L'atome central (invariant) étant celui d'oxygène, on peut avoir directement la symétrie des orbitales de l'oxygène en lisant directement la table des caractères et les RI dans lesquelles elles sont référencées. Il ne reste qu'à traiter le comportement de symétrie des orbitales atomiques h_1 et h_2 .

3. On établit alors la représentation réductible pour ces deux éléments. La dernière ligne du tableau 7 représente la transformation du vecteur ^(h) h_1 par les différentes opérations de symétrie : on établit en fait ici la transformée $T_{\mathcal{R}}$ des éléments de la base h_1 et h_2 . Ces derniers étant équivalents, on peut ne le faire que pour un seul des deux (h_1 par exemple).

Table 7 – Représentation réductible pour la molécule d'eau et transformée de la base choisie

C_{2v}	E	C_2	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
Γ_{h_1, h_2}	2	0	0	2
A_1	1	1	1	1
B_2	1	-1	-1	1
$T(h_1)$	h_1	h_2	h_2	h_1

^(h). vecteur au sens mathématique du terme, càd comme élément de la base de la représentation (h_1, h_2) .

4. La réduction de Γ_{h_1, h_2} est immédiate en observant la table des caractères du groupe C_{2v} . On voit que $\Gamma_{h_1, h_2} = A_1 \oplus B_2$.

5. On cherche les orbitales moléculaires de symétrie faisant entrer en jeu ces deux éléments de base h_1 et h_2 . On utilise alors la méthode des projecteurs. On projette d'abord le vecteur h_1 sur la RI A_1 :

$$P_{A_1}(h_1) = \frac{1}{h} [\chi_E(A_1) \cdot T_E(h_1) + \chi_{C_2}(A_1) \cdot T_{C_2}(h_1) + \chi_{\sigma_v^{xz}}(A_1) \cdot T_{\sigma_v^{xz}}(h_1) + \chi_{\sigma_v^{yz}}(A_1) \cdot T_{\sigma_v^{yz}}(h_1)]$$

$$P_{A_1}(h_1) = \frac{1}{4} (1 \times h_1 + 1 \times h_2 + 1 \times h_2 + 1 \times h_1) = \frac{1}{2} (h_1 + h_2)$$

On fait ensuite de même sur la RI B_2 :

$$P_{B_2}(h_1) = \frac{1}{h} [\chi_E(B_2) \cdot T_E(h_1) + \chi_{C_2}(B_2) \cdot T_{C_2}(h_1) + \chi_{\sigma_v^{xz}}(B_2) \cdot T_{\sigma_v^{xz}}(h_1) + \chi_{\sigma_v^{yz}}(B_2) \cdot T_{\sigma_v^{yz}}(h_1)]$$

$$P_{B_2}(h_1) = \frac{1}{4} (1 \times h_1 - 1 \times h_2 - 1 \times h_2 + 1 \times h_1) = \frac{1}{2} (h_1 - h_2)$$

En modifiant le préfacteur de sorte à obtenir la normalisation de ces combinaisons linéaires, on est ainsi en mesure de donner les orbitales moléculaires de symétrie du système :

Table 8 – Orbitales moléculaires de symétrie pour la molécule d'eau (H_2O)

Symétrie (RI de C_{2v})	Atome central (O)	h_1, h_2 (2H)
A_1	2s, 2p _z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 + h_2)$
A_2	-	-
B_1	2p _x	-
B_2	2p _y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 - h_2)$

Le problème aurait pu s'arrêter ici, une fois que les orbitales moléculaires de symétrie $\frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 + h_2)$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 - h_2)$ furent trouvées. Néanmoins, on peut aller plus loin que l'établissement des orbitales moléculaires de symétrie, et aller jusqu'à l'établissement d'une forme qualitative générale des orbitales moléculaires de la molécule d'eau.

6. (bonus) On verra dans les parties suivantes que l'on doit avoir autant d'orbitales moléculaires que d'orbitales atomiques engagées, et on définira d'ailleurs plus précisément ces termes. On peut donc d'ores et déjà construire les orbitales moléculaires suivantes de la molécule d'eau, juste en ayant appréhendé la symétrie de la molécule :

- 3 orbitales de symétrie A_1 : $\psi_{A_1}^i = c_{1i} \cdot 2s + c_{2i} \cdot 2p_z + c_{3i} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 + h_2)$ avec $i=1, 2$ ou 3.

- 1 orbitale de symétrie B_1 : $\psi_{B_1} = 2p_x$.

- 2 orbitales de symétrie B_2 : $\psi_{B_2}^j = c_{1j} \cdot 2p_y + c_{2j} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 - h_2)$ avec $j=1$ ou 2.

Les coefficients et énergies des orbitales pourront être trouvés en utilisant des calculs computationnels (méthode de Hückel étendue par exemple).

Application :

Reprenons la molécule d'ammoniac (Fig. 4), avec pour base les orbitales s des hydrogène (h_1, h_2, h_3). Etablir les orbitales moléculaires de symétrie associées.

Astuce : On a trois orbitales atomiques de type s au départ, donc on attend 3 orbitales moléculaires de symétrie à l'arrivée. Vous devriez ainsi rechercher deux orbitales moléculaires de symétrie E, ψ_E^1 et ψ_E^2 . L'expression de la première vous sera donné par la méthode des projecteurs sans problème. Néanmoins, comme h_1, h_2, h_3 sont équivalents, utiliser les transformées sur ces trois vecteurs vous donnera toujours une seule expression (équivalente dans les trois cas) pour une seule orbitale de symétrie E. Pour trouver celle de la seconde, il faudra utiliser les propriétés de normalisation et d'orthogonalités entre orbitales moléculaires de symétrie. On admettra ainsi que $\langle \psi_E^2 | \psi_{A_1} \rangle = 0$ et $\langle \psi_E^2 | \psi_E^1 \rangle = 0$.

Pour aller plus loin : Etablissez l'expression qualitative des orbitales moléculaires de l'ammoniac comme fait précédemment avec l'oxygène!

Solution

- Une orbitale de symétrie A_1 et d'expression $\psi_{A_1} = \frac{\sqrt{3}}{3}(h_1 + h_2 + h_3)$
- Deux orbitales de symétrie E et d'expression $\psi_E^1 = \frac{\sqrt{6}}{3}(2h_1 - h_2 - h_3)$ et $\psi_E^2 = \frac{\sqrt{2}}{3}(h_2 - h_3)$

IV.2 Vibrations des molécules polyatomiques

Si la méthode précédente des projecteurs nous a permis d'obtenir des orbitales moléculaires de symétrie à partir d'orbitales atomiques, il est possible de réutiliser cette méthode pour obtenir les mouvements de vibration d'une molécule à partir cette fois-ci d'une base arbitraire de coordonnées spatiales (base cartésienne, liaisons moléculaires...).

Modes normaux de vibration

Un mode propre ou **mode normal de vibration** correspond à une onde stationnaire harmonique : tous les points du système vibrent sinusoïdalement à la même fréquence et en phase, les amplitudes de vibration pouvant être différentes. Un mode normal correspond donc à un mouvement en phase et à la même fréquence de tous les atomes.

On distinguera les modes d'élongation des modes de déformation. Les **modes d'élongation** font intervenir des changements de longueur des liaisons covalentes sans changement des angles entre les liaisons. On a en général autant de modes d'élongations que de liaisons covalentes. Les **mode de déformation** font intervenir des changements de géométrie à longueur de liaison fixées.

💡 Nombre de modes normaux de vibration d'une molécule

Le **degré de liberté** est le nombre de coordonnées indépendantes, nécessaire et suffisant pour décrire le mouvement d'un objet. Pour une molécule comportant N atomes dans l'espace à trois dimensions, on aura $3N$ degrés de liberté. Si l'on retranche les 3 degrés de translations et les trois degrés de rotations, il ne reste que les degrés de vibration.

Ainsi, **pour une molécule non-linéaire à N atomes on dénombrera $3N-6$ modes de vibration.**

Si la molécule est linéaire à N atomes, on aura $3N-5$ degrés de vibration (on perd un degré de liberté rotationnel).

Exemple : Nous appuierons cette partie sur l'exemple de la molécule d'eau, dont on recherche à exprimer et représenter les modes normaux de vibration, au nombre de $3N-6 = 3 \times 3 - 6 = 3$.

Nous pouvons opter pour deux approches dans la résolution d'un tel problème (Fig.5), qui reposent en fait sur le choix de la base de départ. Soit on réalise l'étude en coordonnées cartésiennes, soit on la réalise suivant les coordonnées internes.

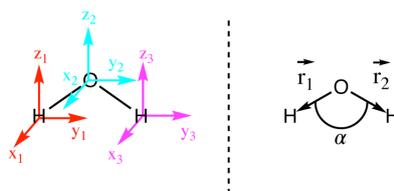


Figure 5 – Choix de la base de départ pour étudier les modes normaux de vibration de la molécule d'eau : coordonnées cartésiennes (gauche) ou interne (droite).

IV.2.1 Étude en coordonnées cartésiennes

🔧 Méthode : obtention des modes normaux de vibration (en coordonnées cartésiennes)

1. Etablir la représentation Γ_{AI} des atomes invariants suivant les différentes opérations du groupe de symétrie.
2. Etablir la représentation Γ_{xyz} pour les mouvements de translations, déduite directement par somme des RI contenant les trois coordonnées cartésiennes x, y et z.
3. Etablir la représentation Γ_{tot} de tous les mouvements de la molécule, telle que $\Gamma_{tot} = \Gamma_{AI} \otimes \Gamma_{xyz}$.
4. Etablir la représentation Γ_{rot} des mouvements de rotation, déduite directement par somme des RI contenant les trois types de rotations R_x , R_y et R_z .
5. Etablir enfin par soustraction la représentation Γ_{vib} des mouvements de vibrations, en tenant compte du fait que $\Gamma_{tot} = \Gamma_{xyz} + \Gamma_{rot} + \Gamma_{vib}$
6. Réduire Γ_{vib} , projeter suivant les différentes RI la constituant et représenter schématiquement les différents modes normaux de vibration en résultant.

Si l'on continue sur l'exemple de l'eau, la détermination des modes normaux de vibrations en coordonnées cartésiennes nous conduit à considérer le système et la base représentée à gauche dans la Fig. 5. Chaque atome porte une base cartésienne, le nombre d'éléments totaux de la base choisie correspond ainsi bien au nombre de degrés de libertés de la molécule d'eau de $3N = 9$, qui sera également la dimension de la RR Γ_{tot} .

1. On regarde tout d'abord le nombre d'atomes invariants pour chaque opérations de symétrie, établissant ainsi Γ_{AI} (voir Tab. 9).

2. En lisant la table de caractères du groupe C_{2v} et en identifiant les RI codant pour la symétrie des coordonnées x, y et z, on établit $\Gamma_{xyz} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$ (voir Tab. 9).

3. On en déduit $\Gamma_{tot} = \Gamma_{AI} \otimes \Gamma_{xyz}$ (voir Tab. 9) ⁽ⁱ⁾.

4. On écrit directement Γ_{rot} par lecture de la table de caractères du groupe C_{2v} : $\Gamma_{rot} = A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$ (voir Tab. 9).

5. D'où $\Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - \Gamma_{xyz} - \Gamma_{rot}$ ((voir Tab. 9)). On voit que la dimension de la RR Γ_{vib} est de 3, ce qui est bien attendu (trois modes normaux de vibration pour la molécule d'eau).

Table 9 – Recherche des modes normaux de vibration pour la molécule d'eau H₂O.

C_{2v}	E	C_2	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
Γ_{AI}	3	1	1	3
Γ_{xyz}	3	-1	1	1
Γ_{tot}	9	-1	1	3
Γ_{rot}	3	-1	-1	-1
Γ_{vib}	3	1	1	3

(i). Γ_{tot} aurait pu être obtenu dans ce cas très simple directement à l'aide du théorème de Bates en regardant l'évolution de chaque vecteur de la base avec les différentes opérations de symétrie : le même résultat aurait été obtenu, un peu moins directement cependant.

6. En décomposant en somme de RI la RR Γ_{vib} , on obtient $\Gamma_{vib} = 2A_1 \oplus B_2$. En considérant les dimensions de ces RI, on pourra donc dire que l'on a deux modes de vibration de symétrie A_1 et un de symétrie B_2 , soit trois au total, comme attendu. Il ne reste plus qu'à déterminer ces modes normaux de vibrations en projetant les différents vecteurs de la base sur ces deux RI. Voici d'abord la transformée de ces vecteurs par les opérations du groupe C_{2v} (Tab. 10).

Table 10 – Transformée des vecteurs de la base cartésienne pour la molécule d'eau H_2O .

C_{2v}	E	C_2	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
x_1	x_1	$-x_3$	x_3	$-x_1$
x_2	x_2	$-x_2$	x_2	$-x_2$
x_3	x_3	$-x_1$	x_1	$-x_3$
y_1	y_1	$-y_3$	$-y_3$	y_1
y_2	y_2	$-y_2$	$-y_2$	y_2
y_3	y_3	$-y_1$	$-y_1$	y_3
z_1	z_1	z_3	z_3	z_1
z_2	z_2	z_2	z_2	z_2
z_3	z_3	z_1	z_1	z_3

On construit alors les modes normaux de vibration en projetant les différents vecteurs suivant les deux RI A_1 et B_2 (cf Tab. 11).

Table 11 – Projection des vecteurs de la base cartésienne pour la molécule d'eau H_2O selon A_1 et B_2 .

$P_{A_1}(x_1) = 0 = P_{A_1}(x_2) = P_{A_1}(x_3)$	Il n'y a pas de déplacement de O ou des H suivant x.
$P_{A_1}(y_2) = 0$ $P_{A_1}(z_2) \sim z_2$	Pas de déplacement de O suivant y. Déplacement de O à la vertical
$P_{A_1}(y_1) \sim y_1 - y_3$ $P_{A_1}(z_1) \sim z_1 + z_3$	On peut établir avec ces informations le mode d'élongation symétrique (variation de longueur de liaisons) de géométrie a_1 .
$P_{A_1}(y_3) \sim y_3 - y_1$ $P_{A_1}(z_3) \sim z_1 + z_3$	On peut établir ici le mode de déformation (variation d'angle) de symétrie a_1 .
$P_{B_2}(x_1) = 0 = P_{B_2}(x_2) = P_{B_2}(x_3)$	Il n'y a pas de déplacement de O ou des H suivant x.
$P_{B_2}(y_2) \sim y_2$ $P_{B_2}(z_2) = 0$	Déplacement de O à l'horizontal. Pas de déplacement de O suivant z.
$P_{B_2}(y_1) \sim y_1 + y_3$ $P_{B_2}(z_1) \sim z_1 - z_3$ $P_{B_2}(y_3) \sim y_3 + y_1$ $P_{B_2}(z_3) \sim z_3 - z_1$	On peut établir le mode de déformation de symétrie b_2 pour la molécule d'eau.

NB : Si l'on veut s'abstenir de l'étape de projection, on peut très bien représenter graphiquement les modes normaux de vibration "au feeling", établir leur représentation avec le théorème de Bates et la relier à une des RI jusqu'à avoir le bon nombre

de modes normaux associées aux RI de la décomposition de Γ_{tot} .

La représentation des trois modes normaux de vibration de la molécule d'eau peuvent ainsi être aisément représentés ci-dessous (Fig. 6).

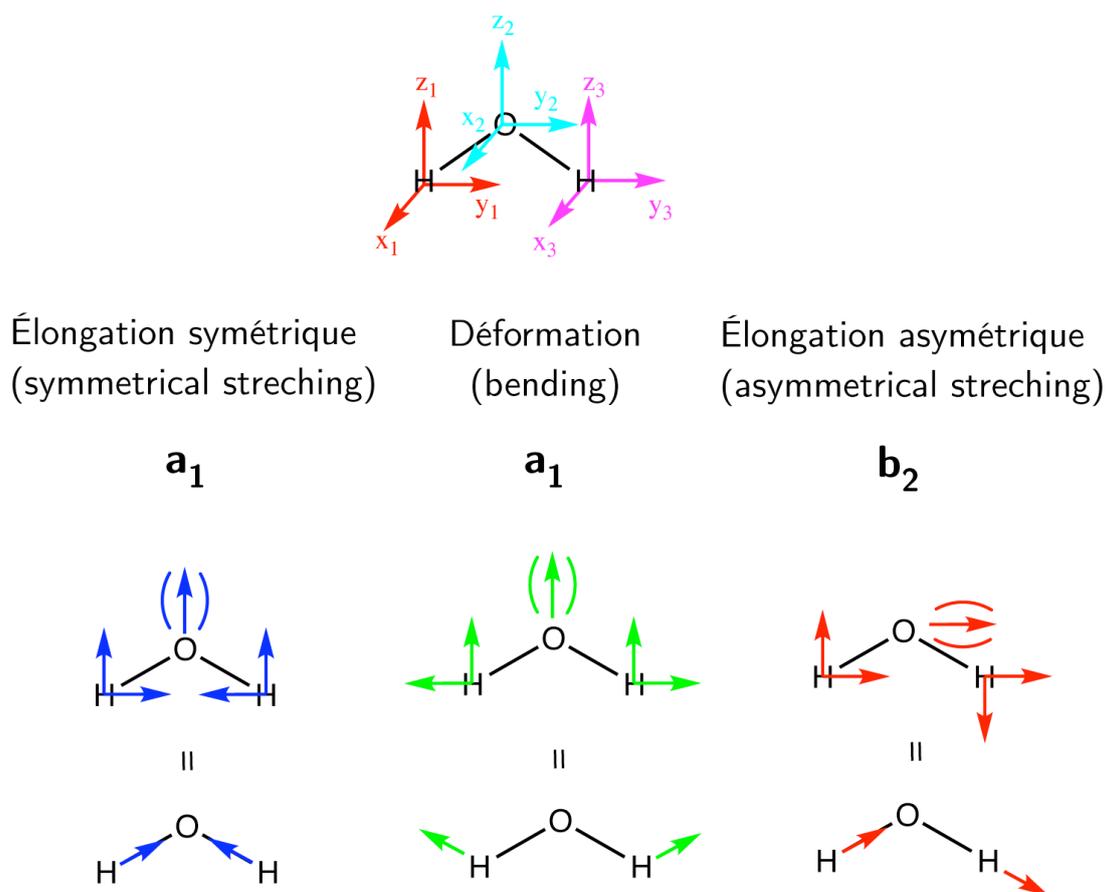


Figure 6 – Représentation des modes normaux de vibration de la molécule d'eau.

Nous ferons deux remarques quant à cette représentation graphique :

- L'oxygène ne bougeant que peu car étant très massif par rapport aux hydrogène, on peut négliger ses mouvements dans la représentation graphique des modes normaux de vibration.
- On notera que l'on a distingué élongation symétrique et déformation. Ces deux modes de vibration ayant pourtant la même symétrie a_1 , la théorie des groupes permet d'avancer que l'on peut très bien avoir "en vrai" des combinaisons linéaires de ces deux modes normaux de vibration et donc autant de mouvements moléculaires résultant de ce "mélange" de modes.

IV.2.2 Étude en coordonnées internes

Cette étude et représentation des modes normaux de vibration peut être facilitée si l'on prend une base plus intuitive, celle basée sur les coordonnées internes de la molécule (base $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha)$ cf Fig. 5)^(j).

La méthode d'obtention des modes normaux de vibration est similaire voire simplifiée, ce sera au goût de chacun de choisir la méthode qui lui convient le mieux, à moins que cela ne soit imposé par les énoncés des exercices.

Méthode : obtention des modes normaux de vibration (en coordonnées interne)

1. Choisir la base de représentation (liaisons pour les modes d'élongation, angles pour les modes de déformation, les deux pour tous les modes normaux de vibration).
2. Etablir la représentation réductible liée à cette base Γ_{vib} .
3. Réduire cette représentation réductible en somme de RI.
4. Utiliser la méthode des projecteurs pour déterminer puis représenter graphiquement les modes de vibration.

1. Dans le cas de l'eau, on établit Γ_{vib} par le théorème de Bates (Tab. 12) :

Table 12 – Recherche des modes normaux de vibration pour la molécule d'eau H₂O.

C _{2v}	E	C ₂	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
Γ_{vib}	3	1	1	3

2. La décomposition de Γ_{vib} donne : $\Gamma_{vib} = 2A_1 \oplus B_2$.
3. La transformée des coordonnées internes est simple à établir (Tab. 13).

Table 13 – Transformée des vecteurs de la base interne pour la molécule d'eau H₂O.

C _{2v}	E	C ₂	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
r ₁	r ₁	r ₂	r ₂	r ₁
r ₂	r ₂	r ₁	r ₁	r ₂
α	α	α	α	α

4. La projection (Tab.14) permet de réobtenir les trois modes normaux de vibration représentés précédemment en Fig. 6.

(j). Si l'on voulait se limiter aux modes de vibration d'élongation [respectivement de déformation] de H₂O, on pourrait se limiter à la base (\vec{r}_1, \vec{r}_2) [resp. (α)].

Table 14 – Projection des vecteurs de la base interne pour la molécule d'eau H₂O selon A₁ et B₂.

$P_{A_1}(r_1) \sim r_1 + r_2$	Mode d'élongation symétrique (idem car r_2 et r_1 équivalents)
$P_{A_1}(r_2) \sim r_2 + r_1$	
$P_{A_1}(\alpha) \sim \alpha$	
$P_{B_2}(r_1) \sim r_1 - r_2$	Mode d'élongation asymétrique (idem car r_2 et r_1 équivalents)
$P_{B_2}(r_2) \sim r_2 - r_1$	
$P_{B_2}(\alpha) = 0$	

Et maintenant, à vous de jouer !

Exercice 1 : Modes normaux de CH₃Cl

Correction donnée en annexe de cette partie.

1. A quel groupe de symétrie appartient la molécule de chloroforme CH₃Cl ?
2. Combien de degrés de liberté et de modes normaux de vibrations attendez-vous pour cette molécule ?
3. Soit la base formée par les trois vecteurs représentant l'élongation des liaisons C-H. Donner la représentation réductible de cette base (Γ_{CH}), et en déduire ses composantes irréductibles. Schématiser sur la molécule les modes de vibrations associés à chacune de ces représentations irréductibles.
4. Faire de même pour la liaison C-Cl (Γ_{CCL}), les angles H-C-Cl (Γ_{HCCl}) et H-C-H (Γ_{HCH}). Par cette méthode, dite "par fragments", quelle décomposition en représentations irréductibles attendez-vous pour la représentation réductible Γ_{vib} correspondant à l'ensemble des vibrations associées à la molécule ? Quel serait alors la dimension de cette représentation réductible ? Est-ce compatible avec le nombre de modes normaux de vibrations calculés pour cette molécule ?
5. En utilisant cette fois la base cartésienne de déplacement des atomes pour CH₃Cl, déterminer la représentation réductible Γ_{tot} associée à cette base, et en déduire Γ_{vib} . Que remarquez-vous ?
6. Proposez une explication à cette observation.

IV.3 Spectroscopie IR et Raman : règles de sélection

La théorie des groupes permet d'aller encore plus loin dans le domaine de la spectroscopie (infrarouge (IR) et Raman), en permettant de prévoir quelles seront les transitions vibrationnelles qui seront observées pour une molécule, en accord avec les règles de sélection établies à partir de la règle d'or de Fermi.

Règles de sélection

Soient un état fondamental décrit par la fonction d'onde ψ_i , de symétrie Γ_i , et un état excité décrit par la fonction d'onde ψ_f , de symétrie Γ_f . Une transition entre états vibrationnels n'est possible que si le **moment de transition** entre état fondamental et état excité est non nul.

$$\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle = \int \psi_f^* V \psi_i dr \neq 0$$

V est l'opérateur de moment de transition (càd la perturbation imposée au système, de représentation Γ_V) et l'intégration est réalisée sur tout l'espace.

On peut montrer que le moment de transition est effectivement non nul si et seulement si la représentation totalement symétrique Γ_{TS} est incluse dans le produit direct des représentations $\Gamma_f \otimes \Gamma_V \otimes \Gamma_i$.

Exemple : Reprenons la molécule d'eau. Nous avons montré dans la précédente partie que l'on avait trois modes normaux de vibrations : l'élongation symétrique de symétrie a_1 , l'élongation asymétrique de symétrie b_2 et la déformation de symétrie a_1 . Nous allons par la suite chercher à savoir quels modes normaux seront effectivement visibles en spectroscopie infrarouge et Raman, à savoir ceux qui respectent la règle de sélection énoncée ci-dessus. Il nous faudra faire la considération suivante :

La représentation Γ_i pour l'état fondamental est souvent égale à la représentation irréductible totalement symétrique du groupe de symétrie de la molécule étudié.

Spectroscopie infrarouge

En **spectroscopie infrarouge**, l'opérateur V du moment de transition s'exprime comme le moment dipolaire de la molécule : sa symétrie est donné par les tables de caractères, en prenant les représentations irréductibles auxquelles appartiennent les **coordonnées cartésiennes x , y ou z** .

Par exemple, pour la molécule d'eau du groupe C_{2v} , juste en regardant la table des caractères du groupe, $\Gamma_V = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{pmatrix}$. Pour connaître les modes de vibration **actifs** en infrarouge (càd visibles en spectroscopie IR), il suffit alors de calculer le produit direct $\Gamma_f \otimes \Gamma_V \otimes \Gamma_i = \Gamma_f \otimes \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} \otimes \Gamma_i$ pour la géométrie Γ_f de l'état vibrationnel excité voulu et regarder si l'état totalement symétrique A_1 est inclus dans les résultats.

• Pour les deux modes normaux de vibrations de types a_1 , le produit est donc calculé avec $\Gamma_f = A_1$ et $\Gamma_i = A_1$. Des tables de produits directes (cf l'annexe en page

41) nous permettent d'obtenir directement les résultats :

$$\begin{cases} A_1 \otimes B_1 \otimes A_1 = B_1 \\ A_1 \otimes B_2 \otimes A_1 = B_2 \\ A_1 \otimes A_1 \otimes A_1 = A_1 \end{cases}$$

On voit que la représentation totalement symétrique A_1 fait partie des solutions : les deux modes de vibrations de symétrie a_1 sont donc **actifs** en IR, c'à d on observera sur le spectre IR l'absorption due à des transitions de l'état fondamental de l'eau vers les états vibrationnels a_1 résultants en l'élongation symétrique des liaisons O-H et la déformation angulaire H-O-H.

• Pour les deux modes normaux de vibrations de types b_2 , le produit est donc calculé avec $\Gamma_f = B_2$ et $\Gamma_i = A_1$.

$$\begin{cases} B_2 \otimes B_1 \otimes A_1 = A_1 \\ B_2 \otimes B_2 \otimes A_1 = A_1 \\ B_2 \otimes A_1 \otimes A_1 = B_2 \end{cases}$$

Une transition du fondamental à l'état vibrationnel de symétrie b_2 sera bien observé, le mode correspondant d'élongation asymétrique des liaisons O-H sera donc actif en IR.

Spectroscopie Raman

La même démarche peut être faite en spectroscopie Raman.

En **spectroscopie Raman**, l'opérateur V du moment de transition s'exprime comme le tenseur de polarisabilité de la molécule : sa symétrie est donné par les tables de caractères, en prenant les représentations irréductibles auxquelles appartiennent les **coordonnées quadratiques** x^2, y^2, z^2, xy, yz ou xz .

Par exemple, pour la molécule d'eau du groupe C_{2v} , juste en regardant la table des caractères du groupe, $\Gamma_V = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix}$. Pour connaître les modes de vibration **actifs**

en Raman (c'à d visible en spectroscopie Raman), il suffit alors de calculer le produit direct $\Gamma_f \otimes \Gamma_V \otimes \Gamma_i = \Gamma_f \otimes \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} \otimes \Gamma_i$ pour la géométrie Γ_f de l'état vibrationnel excité voulu.

• Pour les deux modes normaux de vibrations de types a_1 , le produit est donc calculé avec $\Gamma_f = A_1$ et $\Gamma_i = A_1$. Des tables de produits directes (cf l'annexe en page

41) nous permettent d'obtenir directement les résultats :

$$\begin{cases} A_1 \otimes A_1 \otimes A_1 = A_1 \\ A_1 \otimes A_2 \otimes A_1 = A_2 \\ A_1 \otimes B_1 \otimes A_1 = B_1 \\ A_1 \otimes B_2 \otimes A_1 = B_2 \end{cases}$$

On voit que la représentation totalement symétrique A_1 fait partie des solutions : les deux modes de vibrations de symétrie a_1 sont donc **actifs** en Raman. L'élongation symétrique des liaisons O-H et la déformation angulaire H-O-H seront donc "visibles" en Raman.

• Pour les deux modes normaux de vibrations de types b_2 , le produit est donc calculé avec $\Gamma_f = B_2$ et $\Gamma_i = A_1$.

$$\begin{cases} B_2 \otimes A_1 \otimes A_1 = B_2 \\ B_2 \otimes A_2 \otimes A_1 = A_2 \\ B_2 \otimes B_1 \otimes A_1 = A_1 \\ B_2 \otimes B_2 \otimes A_1 = A_1 \end{cases}$$

Une transition du fondamental à l'état vibrationnel de symétrie b_2 sera bien observé, le mode correspondant d'élongation asymétrique des liaisons O-H sera donc actif en Raman.

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman se différencie de la spectroscopie infrarouge en son concept physique.

En spectroscopie infrarouge, on excite la molécule de son état fondamental ($\nu = 0, E=0$) à un niveau vibrationnel excité ($\nu = n, E=0$, avec $n=1, 2, 3, \dots$) par une radiation dont la longueur d'onde se situe dans l'infrarouge (Fig. 7 à gauche). On mesure alors l'absorption (ou la transmittance) résultante, les fréquences provoquant la résonance d'un mode propre de vibration de la molécule étant absorbées par la molécule. C'est ainsi que l'on peut, grâce à la loi de Hooke, remonter au type de liaisons (simple, double, triple) et groupes fonctionnels présents au sein de la molécule.

La spectroscopie Raman quant à elle repose sur un phénomène de diffusion (Fig. 7 à droite). Une radiation incidente (de longueur d'onde visible ou ultra-violette) permettra la promotion d'un électron du niveau électronique fondamental ($\nu = 0, E=0$) à un niveau électronique excité ($\nu = 0, E=n$). Si la desexcitation se réalise jusqu'au même état vibrationnel que celui de départ ($\nu = 0, E=0$), la fréquence de la radiation ainsi diffusée est rigoureusement égale à celle incidente (diffusion élastique), on parle alors de diffusion Rayleigh. Si la desexcitation s'effectue vers un état vibrationnel supérieur ($\nu = n, E=0$), la fréquence de la radiation diffusée est différente de celle de la radiation excitatrice (diffusion inélastique) : on parle alors de diffusion Raman. Cette différence d'énergie entre radiation incidente et radiation diffusée s'explique par la mise en résonance de la molécule suivant certains modes normaux de vibration. Bien qu'étant un phénomène de faible amplitude, la diffusion Raman permet ainsi d'obtenir des informations similaires et complémentaires à celles obtenues en spectroscopie infrarouge (càd modes normaux de vibrations, identification de molécules par la zone d'empreinte digitale, et en physique des solides mesure de température et d'orientation cristallographique d'un échantillon). Enfin, pour la diffusion Raman, on distinguera deux phénomènes en fait : la diffusion Stokes, où la radiation diffusée est d'énergie plus faible que celle incidente, et la diffusion anti-Stokes, où la radiation diffusée est d'énergie plus grande que celle incidente (ce qui peut arriver si l'excitation se fait depuis un niveau vibrationnel excité de l'état fondamental électronique ($\nu = n, E=0$), ce phénomène étant moins intense en intensité, Fig. 7 à droite).

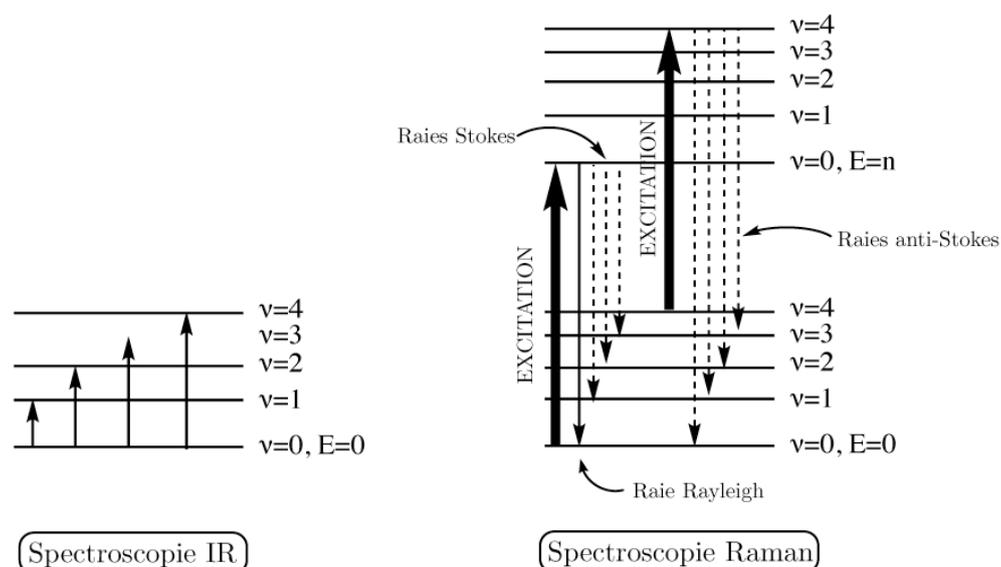


Figure 7 – Principe simplifié de la spectroscopie IR et de la spectroscopie Raman

Résumé et règles générales :

En résumé, pour déterminer si un mode normal de vibration est actif en IR ou en Raman, nous utiliserons la méthodologie suivante :

Méthode : Déterminer les modes actifs en IR ou Raman

1. Déterminer le groupe de symétrie de la molécule et les modes normaux de vibrations de la molécule comme précédemment explicité.
2. Pour un mode de vibration donné, assimiler sa géométrie à Γ_f , et assimiler Γ_i à la RI totalement symétrique du groupe de la molécule.
3. En IR, Γ_V correspond aux RI du groupe qui contiennent les coordonnées x , y ou z .
En Raman, Γ_V correspond aux RI du groupe qui contiennent les coordonnées x^2 , y^2 , z^2 , xy , yz ou xz .
3. Calculer à l'aide des tables de produits directs $\Gamma_f \otimes \Gamma_V \otimes \Gamma_i$.
4. Si la représentation totalement symétrique du groupe est un des résultats, alors le mode de vibration est dit actif et on verra dans le spectre IR ou Raman la bande correspondante. Le cas échéant, le mode est dit inactif et ne sera pas observé en IR ou Raman.

Les règles suivantes sont également à prendre en compte :

- En résulte qu'un mode normal de vibration sera actif s'il est de symétrie (x,y,z) en IR ou bien $(x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz)$ pour le Raman.
- **Règle d'exclusion mutuelle :** Uniquement pour les molécules possédant un centre de symétrie i , tous les modes actifs en IR sont inactifs en Raman, et inversement.
- Dans un spectre de vibration, les vibrations d'élongation des liaisons apparaissent à des fréquences plus élevées que les modes de déformation angulaire.
- En Raman, les raies polarisées (càd dont la lumière qui lui correspond a la même polarisation que la lumière excitatrice) ne peuvent provenir que de modes de vibration entièrement symétriques.

Ainsi, pour la molécule d'eau, on pourra conclure que tous ces modes normaux de vibrations sont actifs, à la fois en IR et en Raman. Les deux vibration de géométrie a_1 seront polarisées en Raman, la vibration de géométrie b_2 sera dépolarisée.

Exercice 2 : Modes normaux actifs en IR et Raman de CCl_4
Correction donnée en annexe de cette partie.

Considérons la molécule de tétrachlorométhane CCl_4 . Retrouver les modes normaux de vibration de la molécule, déterminer s'ils sont actifs ou non en IR et en Raman, et attribuez-les aux bandes expérimentalement observées et recensées dans le tableau suivant :

Spectre IR (cm^{-1})	Spectre Raman (cm^{-1})
-	218 (dépolarisée)
305	314 (dépolarisée)
-	458 (polarisée)
768	762 (dépolarisée)

V Quelques exercices supplémentaires

Exercice 3 : Complexe de tungstène WH_6 (exercice créé par Vincent Krakoviack, L3 ENS Lyon)

Correction donnée en annexe de cette partie.

NOTIONS TRAITÉES : DÉCOMPOSITION EN RI, ORBITALES MOLÉCULAIRES DE SYMÉTRIE (PROJECTEURS), DESCENTE DE SYMÉTRIE ENTRE GROUPES, ÉTABLISSEMENT DE MODES NORMAUX DE VIBRATION (COORDONNÉES INTERNES).

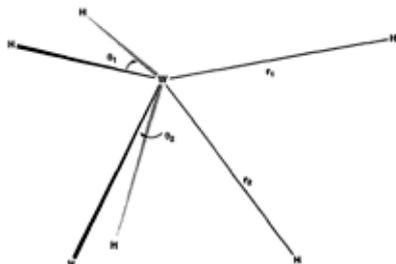


FIGURE 1 – Structure d'équilibre prismatique trigonale distordue de symétrie C_{3v} du complexe WH_6 . Les atomes d'hydrogène forment deux triangles équilatéraux de tailles différentes, placés en conformation éclip­sée dans des plans parallèles de part et d'autre de l'atome de tungstène.

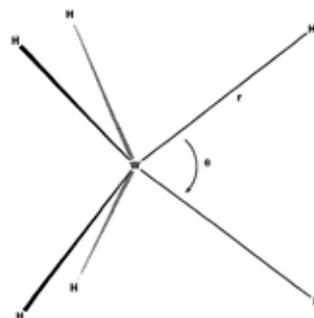


FIGURE 2 – Structure hypothétique prismatique trigonale de symétrie D_{3h} du complexe WH_6 . Les atomes d'hydrogène forment deux triangles équilatéraux identiques, placés en conformation éclip­sée dans des plans parallèles à égale distance de part et d'autre de l'atome de tungstène.

Dans ce problème, nous allons appliquer les outils de la théorie des groupes à l'étude du complexe WH_6 qui adopte à l'équilibre une géométrie prismatique trigonale distordue de symétrie C_{3v} (figure 1). Pour cela, nous ferons à l'occasion référence à une hypothétique structure de plus haute symétrie correspondant à un prisme trigonal droit de symétrie D_{3h} (figure 2).

I. ASPECTS ÉLECTRONIQUES

I.1. Quelles sont les dégénérescences essentielles possibles pour une molécule de symétrie D_{3h} ou C_{3v} si on ne prend pas en compte la multiplicité de spin électronique ?

On considère pour commencer la structure prismatique trigonale de symétrie D_{3h} (figure 2).

I.2. Déterminez dans le groupe D_{3h} les symétries associées aux orbitales atomiques s, p, d, f de l'atome de tungstène.

Dans le cadre d'une approche LCAO minimaliste, on ne fait intervenir pour les atomes d'hydrogène que leurs orbitales atomiques 1s.

I.3. Déterminez et décomposez en somme directe de représentations irréductibles la représentation dont ces orbitales sont une base.

I.4. Construisez des orbitales moléculaires de symétrie correspondantes et donnez-en une représentation graphique.

On abaisse maintenant la symétrie et on passe à la structure distordue réelle de symétrie C_{3v} (figure 1).

I.5. Déterminez les corrélations entre les représentations irréductibles du groupe D_{3h} et celles du groupe C_{3v} .

I.6. En déduire les symétries associées aux orbitales atomiques s, p, d et f de l'atome de tungstène en symétrie C_{3v} .

I.7. De même, obtenez sous forme décomposée la représentation dont les orbitales 1s des atomes d'hydrogène sont une base.

I.8. En utilisant la méthode des projecteurs, construisez des orbitales moléculaires de symétrie correspondantes et donnez-en une représentation schématique.

I.9. Lorsqu'on annule continûment la distorsion, ces orbitales moléculaires de symétrie se réduisent-elles à celles obtenues précédemment en symétrie D_{3h} ? Si ce n'est pas le cas, proposez un jeu alternatif d'orbitales moléculaires de symétrie pour lequel cela se produit.

II. VIBRATIONS

On se place ici d'emblée dans le groupe C_{3v} (figure 1).

II.1. Combien de modes normaux de vibration possède la molécule WH_6 ?

II.2. Déterminez leurs symétries.

On va plus particulièrement s'intéresser aux modes d'élongation qui n'impliquent que des changements de longueur des liaisons tungstène-hydrogène sans changer les angles d'équilibre entre ces liaisons.

II.3. Déterminez et décomposez en somme directe de représentations irréductibles la représentation dont ces mouvements sont une base.

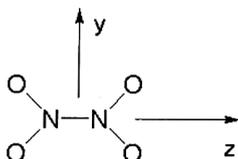
II.4. Construisez des modes de symétrie correspondants et donnez-en une représentation graphique.

Exercice 4 : Vibration de la molécule N_2O_4 : (Elise Dumont, Cyrille Monnereau, M1 ENS Lyon)

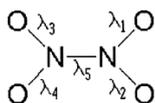
Correction donnée en annexe de cette partie.

NOTIONS TRAITÉES : ÉTABLISSEMENT DE MODES NORMAUX DE VIBRATION (COORDONNÉES CARTÉSIENNES).

On étudie les modes de vibrations de la molécule N_2O_4 :



1. A quel groupe de symétrie appartient N_2O_4 ?
2. Combien de modes normaux de vibration contient-elle ?
3. Déterminer leurs symétries en utilisant les coordonnées cartésiennes.



4. On ne considère dans cette question que les vibrations d'élongation de la liaison N-N et des liaisons N-O. On définit pour cela les coordonnées internes d'élongation, comme étant les variations Δ_λ ($i=1, \dots, 5$) des longueurs de liaisons définies ci-dessous. On suppose que l'élongation N-N n'est pas couplée avec les élongations N-O. Décrire par un schéma les coordonnées normales de vibration d'élongation de la molécule et attribuer à chaque mode sa symétrie.

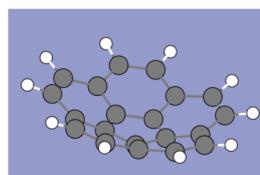
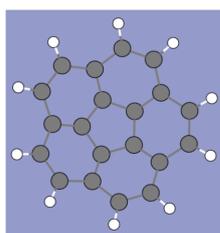
5. On peut envisager 3 modes de déformation hors du plan de la molécule. Proposer pour chacun d'eux un schéma.

Exercice 5 : Le corannulène : (Guillaume Georges, M2 ENS Lyon)

Correction donnée en annexe de cette partie.

NOTIONS TRAITÉES : ÉTABLISSEMENT DES ORBITALES MOLÉCULAIRES DU SYSTÈME π ET DES MODES NORMAUX DE VIBRATION (COORDONNÉES CARTÉSIENNES).

On s'intéresse à la molécule de corannulène, composée exclusivement de carbones et d'hydrogènes, représentée ci-dessous. On précise que cette molécule n'est pas plane (la figure de droite est là pour vous en convaincre) : si on place le cycle à cinq carbones en bas, la molécule ressemble à une assiette à soupe.



On va se limiter ici au système π de cette molécule.

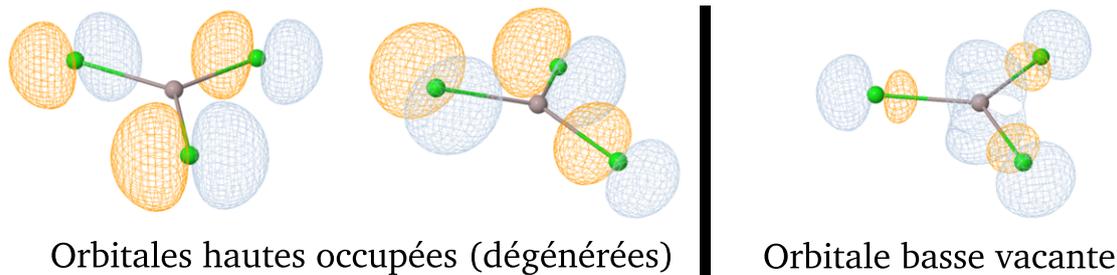
1. Identifier le groupe de symétrie de cette molécule.
2. Donner les symétries du système d'étude (autrement dit : en donner la représentation sous la forme d'une somme de représentations irréductibles).
3. **En se limitant aux niveaux non dégénérés**, en déduire une base d'orbitales adaptée à la symétrie de la molécule. Les représenter graphiquement.
4. Déterminer les étiquettes de symétrie des modes normaux de vibration de la molécule.
5. Déterminer les étiquettes de symétrie des modes normaux de vibration d'élongation des liaisons C-H.
6. Exprimer les modes normaux de vibration d'élongation des liaisons C-H qui sont simplement dégénérés, et les représenter graphiquement.

Exercice 6 : Transition électronique au sein de $AlCl_3$: (Guillaume Georges, M2 ENS Lyon)

Correction donnée en annexe de cette partie.

NOTIONS TRAITÉES : RÈGLE DE SÉLECTION.

Les orbitales frontalières de $AlCl_3$ sont représentées ci-dessous. La transition électronique entre orbitales hautes occupées (HO) et l'orbitale basse vacante (BV) est-elle permise de symétrie ?



VI Annexe - Tables des caractères, de produits directs et corrigés des exercices

1. The Groups C_1 , C_s , C_i

C_1 (1)	E			
A	1			
<hr/>				
$C_s=C_h$ (m)	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz
<hr/>				
$C_i=S_2$ (1)	E	i		
A _g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A _u	1	-1	x, y, z	

2. The Groups C_n ($n=2, 3, \dots, 8$)

C_2 (2)	E	C_2				
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy		
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz		
<hr/>						
C_3 (3)	E	C_3	C_3^2	$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$		
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$	
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$			$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, 2xy)(yz, xz)$	
<hr/>						
C_4 (4)	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, 2xy$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\varepsilon = \exp(2\pi i/5)$
A	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{Bmatrix}$					$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^{*2} \\ 1 & \varepsilon^{*2} & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$						$(x^2 - y^2, 2xy)$

C_6 (6)	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$						(x, y) (R_x, R_y)	(xy, yz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \\ 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$							$(x^2 - y^2, 2xy)$

2. The Groups C_n ($n = 2, 3, \dots, 8$) (cont..)

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		$\varepsilon = \exp(2\pi i/7)$
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^3 & \varepsilon^{*3} & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^{*3} & \varepsilon^3 & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{Bmatrix}$							(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^{*3} & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^3 & \varepsilon^{*2} \\ 1 & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^3 & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^{*3} & \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$								$(x^2 - y^2, 2xy)$
E_3	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^3 & \varepsilon^* & \varepsilon^2 & \varepsilon^{*2} & \varepsilon & \varepsilon^{*3} \\ 1 & \varepsilon^{*3} & \varepsilon & \varepsilon^{*2} & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon^3 \end{Bmatrix}$								

C_8	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7		$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1		
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & i & -1 & -i & -\varepsilon^* & -\varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -i & -1 & i & -\varepsilon & -\varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$							(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)	
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & 1 & -1 & -i & i & -i \\ 1 & -i & -1 & 1 & -1 & i & -i & i \end{Bmatrix}$								$(x^2 - y^2, 2xy)$	
E_3	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon & i & -1 & -i & \varepsilon^* & \varepsilon & -\varepsilon^* \\ 1 & -\varepsilon^* & -i & -1 & i & \varepsilon & \varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$									

3. The Groups D_n ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

D_2 (222)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3 (32)	E	$2C_3$	$3C_2$			
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$	
A_2	1	1	-1	z, R_z		
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, 2xy)$	(xz, yz)

D_4 (422)	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	z, R_z	
E_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, 2xy)$

D_6 (622)	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, 2xy)$

4. The Groups C_n ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

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

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

C_{4v} ($4mm$)	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, 2xy)$

C_{6v} ($6mm$)	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, 2xy)$

5. The Groups C_{nh} ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

C_{2h} ($2/m$)	E	C_2	I	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h} ($\bar{6}$)	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E'	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	(x, y)	$(x^2 - y^2, 2xy)$
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon^* & -\varepsilon \\ -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)

C_{4h} ($4/m$)	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$(x^2 - y^2, 2xy)$
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -i \\ -i & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -i \\ -i & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{Bmatrix}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -i \\ -i & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -i \\ -i & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{Bmatrix}$	(x, y)	

6. The Groups D_{nh} ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

D_{2h} (mmm)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

D_{3h} ($\bar{6}$) $m2$	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, 2xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xy, yz)

D_{4h} ($4/mmm$)	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y) (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

6. The Groups D_{nh} ($n = 2, 3, 4, 5, 6$) (cont...)

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z
E_1'	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	(x, y)
E_2'	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	$(x^2 - y^2, 2xy)$
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z
E_1''	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0	(R_x, R_y) (xy, yz)
E_2''	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0	

D_{6h} ($6/mmm$)	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-2	0	0	0	$(R_x - R_y)$ (xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-2	0	0	0	$(x^2 - y^2, 2xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	2	0	0	0	(x, y)
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	

7. The Groups D_{nd} ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

$D_{2d} = V_d$ $(\overline{42})_m$	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{3d} $(\overline{3})_m$	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, 2xy)$ (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C'_2$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	-2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, 2xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

7. The Groups D_{nd} ($n = 2, 3, 4, 5, 6$) (cont..)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^5$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z	
E_{1g}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	(R_x, R_y)	(xy, yz)
E_{2g}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, 2xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z	
E_{1u}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0	(x, y)	
E_{2u}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0		

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C'_2$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	$-\sqrt{3}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	-1	-2	-1	1	2	0	0		$(x^2 - y^2, 2xy)$
E_3	2	0	-2	0	2	0	-2	0	0		
E_4	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	-1	$\sqrt{3}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xy, yz)

8. The Groups S_n ($n = 4, 6, 8$)

S_4 (4)	E	S_4	C_2	S_4^3			
A	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$	
B	1	-1	1	-1	z	$(x^2 - y^2, 2xy)$	
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				(x, y)	(R_x, R_y)	(xz, yz)

S_6 (3)	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* & 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon & 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$						(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, 2xy)$ (xy, yz)
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* & 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon & 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$						(x, y)	

S_8	E	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		$\epsilon = \exp(2\pi i/8)$	
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$	
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	z		
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & i & -\epsilon^* & -1 & -\epsilon & -i & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & -i & -\epsilon & -1 & -\epsilon^* & i & \epsilon \end{Bmatrix}$									(x, y)	
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i & 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i & 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$										$(x^2 - y^2, 2xy)$
E_3	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* & -i & \epsilon & -1 & \epsilon^* & i & -\epsilon \\ 1 & -\epsilon & i & \epsilon^* & -1 & \epsilon & -i & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$									(R_x, R_y)	(xy, yz)

9. The Cubic Groups

T (23)	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$				$(\sqrt{3}(x^2 - y^2)2z^2 - x^2 - y^2)$	
T	3	0	0	-1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)	(xy, xz, yz)

T_d ($43m$)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A ₁	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A ₂	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2))$
T ₁	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T ₂	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

T_h ($m3$)	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^2$	$3\sigma_d$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
E _g	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$								$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2))$
T _g	3	0	0	-1	3	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z) (xy, yz, xz)
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
E _u	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & -1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & -1 \end{Bmatrix}$								
T _u	3	0	0	-1	-3	0	0	1	(x, y, z)

O (432)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	
A ₁	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A ₂	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2))$
T ₁	3	0	-1	1	-1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)
T ₂	3	0	-1	-1	1	(xy, xz, yz)

9. The Cubic Groups (cont...)

O_h ($m3m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_2'$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A _{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E _g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2))$
T _{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T _{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, xz, yz)
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E _u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T _{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T _{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

10. The Groups I, I_h

I	E	$12C_5$	$12C_5^4$	$20C_3$	$15C_2$	$\eta^+ = \frac{1}{2}(1 \pm 5^{1/2})$
A	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
T ₁	3	η^+	η^-	0	-1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)
T ₂	3	η^-	η^+	0	-1	
G	4	-1	-1	1	0	
H	5	0	0	-1	1	$(2z^2 - x^2 - y^2,$ $\sqrt{3}(x^2 - y^2))$ xy, yz, zx

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^4$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^5$	$20S_6$	15σ	$\eta^+ = \frac{1}{2}(1 \pm 5^{1/2})$
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
T _{1g}	3	η^+	η^-	0	-1	3	η^-	η^+	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T _{2g}	3	η^-	η^+	0	-1	3	η^+	η^-	0	-1	
G _g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0	
H _g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1	$(2z^2 - x^2 - y^2,$ $\sqrt{3}(x^2 - y^2))$ (xy, yz, zx)
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
T _{1u}	3	η^+	η^-	0	-1	-3	η^-	η^+	0	1	(x, y, z)
T _{2u}	3	η^-	η^+	0	-1	-3	η^+	η^-	0	1	
G _u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0	
H _u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1	

11. The Groups $C_{\infty v}$ and $D_{\infty h}$

$C_{\infty v}$	E	C_2	$2C_{\infty}^{\phi}$...	$\infty\sigma_v$	
A ₁ ≡Σ ⁺	1	1	1	...	1	z, x^2+y^2, z^2
A ₂ ≡Σ ⁻	1	1	1	...	-1	R_z
E ₁ ≡Π	2	-2	$2 \cos \phi$...	0	$(x, y) (R_x, R_y) (xz, yz)$
E ₂ ≡Δ	2	2	$2 \cos 2\phi$...	0	$(x^2 - y^2, 2xy)$
E ₃ ≡Φ	2	-2	$2 \cos 3\phi$...	0	
...	

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$...	∞C_2	
Σ _g ⁺	1	1	...	1	1	1	...	1	x^2+y^2, z^2
Σ _g ⁻	1	1	...	-1	1	1	...	-1	R_z
Π _g	2	$2 \cos \phi$...	0	2	$-2 \cos \phi$...	0	$(R_x, R_y) (xz, yz)$
Δ _g	2	$2 \cos 2\phi$...	0	2	$2 \cos 2\phi$...	0	$(x^2 - y^2, 2xy)$
...	
Σ _u ⁺	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z
Σ _u ⁻	1	1	...	-1	-1	-1	...	1	
Π _u	2	$2 \cos \phi$...	0	-2	$2 \cos \phi$...	0	(x, y)
Δ _u	2	$2 \cos 2\phi$...	0	-2	$-2 \cos 2\phi$...	0	
...	

Table de caractères du groupe ponctuel K

K	E	∞C_∞	...	
S	+1	+1	...	
P	+3	+1+2cos(ϕ)	...	(x, y, z), (R_x, R_y, R_z)
D	+5	+1+2cos(ϕ)+2cos(2 ϕ)	...	
...	
F	...	1+2cos ϕ +2cos2 ϕ +2cos3 ϕ	...	

Table de caractères du groupe ponctuel K_h

K_h	E	∞C_∞	...	i	∞S_∞	...	
S_g	+1	+1	...	+1	+1	...	
P_g	+3	+1+2cos(ϕ)	...	+3	+1-2cos(ϕ)	...	(R_x, R_y, R_z)
D_g	+5	+1+2cos(ϕ)+2cos(2 ϕ)	...	+5	+1-2cos(ϕ)+2cos(2 ϕ)	...	
...	
S_u	+1	+1	...	-1	-1	...	
P_u	+3	+1+2cos(ϕ)	...	-3	-1+2cos(ϕ)	...	(x, y, z)
D_u	+5	+1+2cos(ϕ)+2cos(2 ϕ)	...	-5	-1+2cos(ϕ)-2cos(2 ϕ)	...	
...	
F	...	1+2cos ϕ +2cos2 ϕ +2cos3 ϕ	...	-7	-1+2cos ϕ -2cos(2 ϕ)+2cos(3 ϕ)	...	

Pour les produits directs :

1. Règles générales

χ	'	''
'	'	''
''		'

c	g	u
g	g	u
u		g

(sauf indication contraire)

χ	1	2
1	1	2
2		1

2. Pour $C_2, D_3, C_{2v}, C_{3v}, C_{6v}, C_{2h}, D_{3h}, D_{6h}$ et D_{3d}

χ	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_2		A_1	A_1	A_2	E_1	E_2
B_1				A_1	E_2	E_1
B_2				A_1	E_2	E_1
E_1					$A_1 + E_2$	$B_1 + B_2 + E_1$
E_2						$A_1 + E_2$

3. Pour D_2 et D_{2h}

χ	A	B_1	B_2	B_3
A	A	B_1	B_2	B_3
B_1		A	B_3	B_2
B_2			A	B_1
B_3				A

4. Pour C_{4v} , C_{4h} , D_{3h} et D_{2d}

χ	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E
A ₁	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E
A ₂		A ₁	B ₂	B ₁	E
B ₁			A ₁	A ₂	E
B ₂				A ₁	E
E					A ₁ + B ₁ + B ₂

5. Pour C_{5v} , D_{5h} et D_{5d}

χ	A ₁	A ₂	E ₁	E ₂
A ₁	A ₁	A ₂	E ₁	E ₂
A ₂		A ₁	E ₁	E ₂
E ₁			A ₁ + E ₂	E ₁ + E ₂
E ₂				A ₁ + E ₁

6. Pour O_h et T_d

χ	A ₁	A ₂	E	T ₁	T ₂
A ₁	A ₁	A ₂	E	T ₁	T ₂
A ₂		A ₁	E	T ₂	T ₁
E			A ₁ + E	T ₁ + T ₂	T ₁ + T ₂
T ₁				A ₁ + E + T ₂	A ₂ + E + T ₁
T ₂					A ₁ + E + T ₂

Corrections des exercices :

À venir prochainement...

N'hésitez pas à me contacter pour toute question sur cette première partie, je reste à votre disposition.

Lilian Guillemeney
lilian.guillemeney@ens-lyon.fr
lilian.guillemeney@gmail.com

Bases de chimie théorique
Cours dispensé à l'ENS de Lyon
M2 Féadep - préparation à l'agrégation de Chimie
Septembre 2021