

# **Théorie des groupes**

WWW.TALIB94.COM

# 1. Notions de la théorie des groupes

## 1.1. Définitions et théorèmes de la théorie des groupes

### Propriétés définies des groupes :

Un groupe est un ensemble d'éléments obéissant à certaines règles :

- Le produit de 2 éléments quelconques du groupe et le carré de chaque élément doit être un élément du groupe.

$$\forall A \text{ et } B \in G, (AB) = C \in G$$

$$A^2 \in G$$

Généralement la multiplication n'est pas commutative :  $AB \neq BA$

Lorsque la multiplication est commutative, le groupe est dit abélien.

- Il existe un élément qui commute avec tous les autres éléments du groupe et les laisse inchangés. C'est l'élément identité, désigné par E.

$$\forall X \in G, \exists E \in G : EX = XE = X$$

- La multiplication est associative :

$$\forall A, B \text{ et } C \in G ; A(BC) = (AB)C$$

- Chaque élément doit posséder un réciproque, qui est également élément du groupe.

$$\forall S \in G, \exists R \in G : RS = SR = E$$

S est le réciproque de R et R est le réciproque de S :  $S^{-1} = R$  et  $R^{-1} = S$

E est son propre réciproque :  $E^{-1} = E$

**Règle :** le réciproque du produit de 2 éléments ou plus est égal au produit des réciproques dans le sens inverse :

$$(ABC...XY)^{-1} = Y^{-1}X^{-1}...C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

## 1.2. Propriétés des groupes

Les groupes de symétrie qui nous concernent sont généralement finis, sauf deux d'entre eux : ceux des molécules linéaires qui sont infinis.

Le nombre des éléments d'un groupe est appelé ordre, nous le désignons par h.

### 1.2.1. Les tables de multiplication des groupes

Si nous avons un ensemble complet et non redondant de h éléments d'un groupe fini que nous connaissons les  $h^2$  produits possibles, alors le groupe est complètement et univoquement défini. Nous pouvons le représenter par sa table de multiplication de h lignes et h colonnes.

Par convention, l'ordre de la multiplication est : (élément de la ligne) x (élément de la colonne)

	Y
X	XY

### 1.2.2. Théorème de réarrangement

Chaque ligne et chaque colonne de la table de multiplication du groupe contient chaque élément du groupe une seule fois. Chaque ligne et chaque colonne est une liste réarrangée des éléments du groupe.

### 1.2.3. Application : détermination des groupes

- **Groupe d'ordre 1** : Il contient un seul élément: l'identité E.
- **Groupe d'ordre 2** : Il est unique

$G_2$	E	A
E	E	A
A	A	E

#### Groupe d'ordre 3 :

- 1<sup>ère</sup> étape :

	E	A	B
E	E	A	B
A	A		
B	B		

- 2<sup>ème</sup> étape : Nous avons 2 possibilités :  $AA = B$  ou  $AA = E$

Hypothèse choisie :  $AA = E$  et  $BB = E$

	E	A	B
E	E	A	B
A	A	E	
B	B		E

- 3<sup>ème</sup> étape :  $BA = A$  et  $AB = A$

	E	A	B
E	E	A	B
A	A	E	A
B	B	A	E

On retrouve 2 fois le même élément dans la 2<sup>ème</sup> ligne et dans la 2<sup>ème</sup> colonne

$\Rightarrow$  l'hypothèse  $AA = E$  et  $BB = E$  est fautive

$\Rightarrow$  obligatoirement  $AA = B$

$G_3$	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

#### • Les groupes cycliques :

$G_3$  est le plus simple et non trivial membre d'un important ensemble de groupes : les groupes cycliques.

$$AA = A^2 = B$$

$$AB = A^3 = AAA = E$$

Le groupe entier peut être généré à partir de l'élément A et ses puissances successives.

Un groupe cyclique d'ordre h est défini par un élément X et toutes ses h puissances jusqu'à  $X^h = E$ .

Les groupes cycliques sont abéliens.

• Groupe d'ordre 4 :

Combien y a-t-il de groupes d'ordre 4 ?

Considérons qu'il y ait un groupe cyclique d'ordre 4

$$X = A$$

$$X^2 = B$$

$$X^3 = C$$

$$X^4 = E$$

$G_4(1)$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

Cherchons un autre groupe  $G_4(2)$  tel que :  $AA = E$  et  $BB = E$

Alors  $CC = E$

$G_4(2)$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E		
B	B		E	
C	C			E

$G_4(2)$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	E	A
C	C	B	A	E

Il n'y a pas d'autres possibilités, il y a seulement deux groupes d'ordre 4 :  $G_4(1)$  et  $G_4(2)$ , définis par leurs tables de multiplication.

### 1.3 Sous-groupes

$G_6(1)$	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

L'examen de la table de multiplication de  $G_6(1)$  montre que ce groupe d'ordre 6 contient des sous-groupes d'ordres inférieurs :

- $\{E\}$  est un groupe d'ordre 1 (ceci est valable pour n'importe quel groupe)
- $\{E, A\}$  ;  $\{E, B\}$  ;  $\{E, C\}$  sont les groupes d'ordre 2
- $\{E, D, F\}$  ; c'est le groupe cyclique  $G_3$  avec  $D^2 = F$  et  $D^3 = DF = FD = E$

$G_6(1)$  et ses sous-groupes sont respectivement d'ordres 6 et 1, 2, 3 qui sont ses diviseurs.

Il existe des groupes ne possédant pas d'autres sous-groupes que le groupe trivial  $\{E\}$ .

**Théorème :** L'ordre  $g$  de tout sous-groupe d'un groupe d'ordre  $h$ , doit être un diviseur de  $h$ . C'est-à-dire que  $h/g = k$ , avec  $k$  entier.

## 1.4. Classes

Soient  $A$  et  $X \in G$

$$X^{-1}AX = B \in G$$

$B$  est la transformation de similitude de  $A$  par  $X$ .

$A$  et  $B$  sont conjugués.

### Propriétés des éléments conjugués :

- Chaque élément est conjugué par lui-même  
 $A \in G, \exists X \in G$  tel que  $A = X^{-1}AX$
- Si  $A$  est conjugué de  $B$ , alors  $B$  est conjugué de  $A$   
 $A = X^{-1}BX$   
 $B = Y^{-1}AY$
- Si  $A$  est conjugué de  $B$  et  $C$  ; alors  $B$  et  $C$  sont conjugués chacun de l'autre.

**Définition :** Un ensemble complet d'éléments conjugués les uns des autres est appelé classe du groupe.

**Détermination des classes d'un groupe :** Appliquons la démarche au groupe  $G_6(1)$ , les relations sont extraites de la table de multiplication du groupe.

- Recherche des conjugués de  $E$  :  
 $\forall X \in G, X^{-1}EX = X^{-1}X = E$   
 $E$  n'est conjugué avec aucun autre élément, il constitue une classe lui-même :  $\{E\}$  d'ordre 1.

- Recherche des conjugués de  $A$  :

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

$$A^{-1}AA = A$$

$$B^{-1}AB = B^{-1}D \text{ (car } AB = D)$$

$$= BD \text{ (car } B^{-1} = B)$$

$$= C$$

$$C^{-1}AC = B$$

$$D^{-1}AD = C$$

$$F^{-1}AF = B$$

$A, B$  et  $C$  sont conjugués, ils forment la classe  $\{A, B, C\}$  d'ordre 3

- Recherche des conjugués de  $D$  :

$$E^{-1}DE = D$$

$$A^{-1}DA = F$$

$$B^{-1}DB = F$$

$$C^{-1}DC = F$$

$$D^{-1}DD = D$$

$$F^{-1}DF = D$$

$\{D, F\}$  est une classe d'ordre 2

**Remarque :** Les classes ont des ordres 1, 2 et 3 qui sont diviseurs de 6 qui est l'ordre du groupe  $G_6(1)$ .

**Théorème :** Les ordres de toutes les classes doivent être des entiers diviseurs de l'ordre du groupe.

## 2. Symétrie moléculaire et groupes de symétrie

### 2.1. Remarques générales

Certaines molécules sont plus symétriques que d'autres. Cependant, il faut rendre la symétrie moléculaire pratique et développer les critères mathématiques sur la symétrie. Pour y parvenir, il faut considérer :

- les éléments de symétrie
- l'ensemble complet et non redondant d'opérations de symétrie constituant un groupe mathématique.

### 2.2. Eléments de symétrie et opérations de symétrie

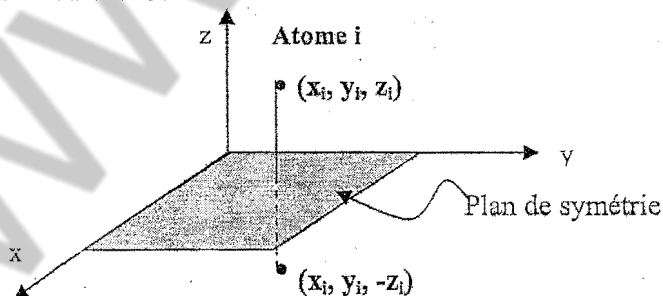
**Opération de symétrie :** Une opération de symétrie est un mouvement d'une molécule tel que chaque atome de la molécule coïncide avec un atome équivalent (ou le même atome) de la molécule dans son orientation d'origine.

**Élément de symétrie :** Un élément de symétrie est une entité géométrique (ligne, plan ou point), grâce auquel une ou plusieurs opérations peuvent avoir lieu.

Élément de symétrie	Opération de symétrie
1. Plan	Réflexion dans le plan
2. Centre de symétrie ou centre d'inversion	Inversion de tous les atomes par rapport au centre
3. Axe propre	Une ou plusieurs rotations autour de l'axe
4. Axe impropre	Une ou plusieurs répétitions de la séquence rotation suivie par la réflexion dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation

### 2.3. Plans de symétrie et réflexions

Un plan de symétrie doit passer à travers une molécule et ne peut être complètement en dehors de la molécule. Si le plan de symétrie contient les axes  $Ox$  et  $Oy$  et soit perpendiculaire à l'axe  $Oz$



Pour chaque atome  $i$ , de coordonnées  $(x_i, y_i, z_i)$

$(x_i, y_i, z_i)$       Réflexion dans le plan  $xy$        $(x_i, y_i, -z_i)$

Si on effectue cette opération sur chaque atome de la molécule et que l'on obtienne une configuration équivalente, le plan utilisé est un plan de symétrie.

Les atomes situés dans le plan sont des cas spéciaux, car la réflexion dans le plan ne change pas leurs positions.

- Toute molécule plane possède un plan de symétrie qui est son plan moléculaire.
- Chaque atome ne se situant pas sur le plan possède un jumeau de l'autre côté du plan.
- Symbole du plan :  $\sigma$
- Symbole de l'opération réflexion dans le plan :  $\sigma$
- Un plan génère une seule opération de symétrie  $\sigma$ .

n fois  $\sigma \equiv \sigma^n$

$\sigma^2 = E$

$\sigma^n = E$  si n est pair

$\sigma^n = \sigma$  si n est impair

## 2.4 Le centre d'inversion

Si en changeant les coordonnées (x, y, z) des atomes d'une molécule en (-x, -y, -z), on obtient une configuration équivalente, alors le point sur lequel est située l'origine est appelé centre de symétrie ou centre d'inversion.

- Symbole du centre d'inversion : i
- Symbole de l'opération inversion : i
- Le centre génère une seule opération

Un seul atome peut être situé sur le centre d'inversion, c'est le seul qui ne change pas de coordonnées.

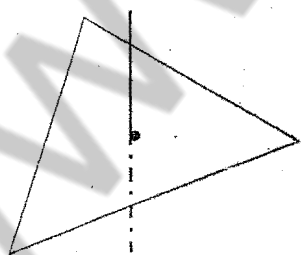
n inversions  $i \equiv i^n$

$i^n = E$  si n est pair

$i^n = i$  si n est impair

## 2.5 Axes propres et rotations propres

Considérons une ligne tracée perpendiculairement à un triangle équilatéral et passant par son centre géométrique.



C'est un axe propre de rotation pour ce triangle qui est ramené à une configuration équivalente par :

- une rotation de  $120^\circ$  ( $2\pi/3$ )
- une rotation de  $240^\circ$  ( $2 \times 2\pi/3$ )

- Symbole de l'axe propre de rotation :  $C_n$

n : ordre de l'axe, c'est la valeur maximale de n pour que la rotation par  $2\pi/n$  donne une configuration équivalente.

Dans l'exemple précédent,  $n = 3$  et l'axe est un axe de rotation propre  $C_3$



### Opérations générées par $C_3$ :

- une rotation de  $(2\pi/3)$ , symbole  $C_3$
- une rotation de  $(2 \times 2\pi/3)$ , symbole  $C_3^2$
- une rotation de  $(3 \times 2\pi/3)$ , symbole  $C_3^3 = E$

Au delà de ces valeurs, on génère les mêmes opérations :

$$C_3^4 = C_3 ; C_3^5 = C_3^2$$

### Généralisation :

Axe d'ordre  $n$ , symbole  $C_n$

Rotation de  $2\pi/n = C_n$

$C_n^m = m$  fois une rotation de  $2\pi/n$ , symbole

$$C_n^n = E$$

$$C_n^{n+1} = C_n$$

$$C_n^{n+2} = C_n^2$$

.....

Un axe propre  $C_n$  génère  $n$  opérations :

$$C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}, C_n^n = E$$

Tout atome se situant sur un axe propre est inchangé par les rotations autour de cet axe.

$C_n^m =$  rotation par  $m \times 2\pi/n$

$C_4$  génère l'opération  $C_4^2$

$$C_4^2 = 2 \times 2\pi/4 = 2\pi/2 = C_2$$

$C_6$  génère les opérations :

$$C_6^2 = 2 \times 2\pi/6 = 2\pi/3 = C_3$$

$$C_6^3 = 3 \times 2\pi/6 = 2\pi/2 = C_2$$

$$C_6^4 = 4 \times 2\pi/6 = 2 \times 2\pi/3 = C_3^2$$

La séquence  $C_6, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5, C_6^6$

s'écrit :  $C_6, C_3, C_2, C_3^2, C_6^5, E$

## 2.6 Axes impropres et rotations impropres

1 rotation impropre = 1 rotation propre autour d'un axe  $\oplus$  1 réflexion dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation.

L'axe est appelé axe impropre et son symbole est  $S_n$ .

Si un axe  $C_n$  et un plan  $\sigma$  perpendiculaire à cet axe existent indépendamment, alors  $S_n$  existe. Mais  $S_n$  peut exister sans que  $C_n$  ou  $\sigma$  perpendiculaire existent séparément.

$S_n$  génère les opérations :  $S_n, S_n^2, S_n^3, \dots$

$S_n^n = (\sigma)^n C_n^n$  et le nombre d'opération générées dépendra de la parité de  $n$

### 2.6.1. L'ordre $n$ de $S_n$ pair

$$\sigma^n = E$$

$$S_n^n = C_n^n = E$$

$$S_n^{n+1} = S_n$$

$$S_n^m = C_n^m$$

Opérations générées par  $S_6$  :  $S_6, S_6^2, S_6^3, S_6^4, S_6^5, S_6^6$

$$S_6^2 = C_6^2 = C_3$$

$$S_6^3 = S_2 = i$$

$$S_6^4 = C_3^2$$

$$S_6^6 = E$$

Donc opérations générées par  $S_6$  :  $S_6, C_3, i, C_3^2, S_6^5, E$

$C_3, C_3^2$  et  $E$  sont générées par l'axe  $C_3$

L'axe  $S_6 \Rightarrow$  l'existence de l'axe  $C_3$

En général :  $S_n$  (n pair)  $\Rightarrow$  l'existence de  $C_{n/2}$

### 2.6.2 L'ordre n de $S_n$ impair

**Propriété importante** : Un axe  $S_n$  d'ordre impair requiert l'existence de  $C_n$  et  $\sigma \perp C_n$

$S_n$  génère  $S_n, S_n^2, S_n^3, S_n^4 \dots$

$$S_n^n = (C_n \sigma)^n = C_n^n \sigma^n$$

$$C_n^n = E \text{ et } \sigma^n = \sigma$$

$$\Rightarrow S_n^n = \sigma$$

L'élément  $S_n$  génère l'opération  $\sigma$

Un axe  $S_n$  d'ordre n impair génère  $2n$  opérations différentes, parmi lesquelles on trouve celles générées par  $C_n$  et  $\sigma$ .

## 2.7. Notations matricielles des transformations géométriques

**L'identité** : Toutes les coordonnées restent inchangées

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \xrightarrow{E} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \Rightarrow E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

**Les réflexions** : Les coordonnées situées dans le plan sont inchangées et seule la coordonnée perpendiculaire au plan change de signe.

$$\sigma(xy) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}; \sigma(xz) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \sigma(yz) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

**L'inversion** : Toutes les coordonnées changent de signe

$$i = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

La rotation propre  $C_n$  : Supposons l'axe de rotation colinéaire à Oz et que l'angle de rotation est  $\theta$ .

$$C_n = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

La rotation impropre  $S_n$  :  $z' = -z$

$$S_n = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

## 2.8. Matrice inverse

$\mathcal{A}^{-1}$  est l'inverse de  $\mathcal{A}$ , telle que :

$$\mathcal{A} \mathcal{A}^{-1} = \mathcal{A}^{-1} \mathcal{A} = \mathcal{E}$$

Toutes les matrices sont orthogonales, leur inverse est égal à la matrice transposée.

Exemple :

$$\mathcal{M} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ est-elle orthogonale ?}$$

$$\mathcal{M}^t = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Vérification :

$$\mathcal{M} \cdot \mathcal{M}^t = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\text{et } \mathcal{M}^t \cdot \mathcal{M} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow \mathcal{M} \cdot \mathcal{M}^t = \mathcal{M}^t \cdot \mathcal{M} = \mathcal{E} \Rightarrow \mathcal{M}^{-1} = \mathcal{M}^t$$

La rotation par  $\theta$  dans le sens des aiguilles d'une montre et dans le sens contraire sont des opérations inverses. Les matrices correspondantes à ces deux opérations sont l'une transposée de l'autre.

## 2.9. Éléments de symétrie équivalents et atomes équivalents

### 2.9.1. Éléments de symétrie équivalents

Si un élément de symétrie A est transformé en un élément B par une opération générée par un troisième élément X et que B peut être transformé en A par  $X^{-1}$ , alors les deux éléments A et B sont dits équivalents.

Si A peut être transformé en un autre élément C, alors il y'aura également une opération pour transformer B en C et les 3 éléments de symétrie A, B et C forment un ensemble équivalent.

### 2.9.2. Atomes équivalents

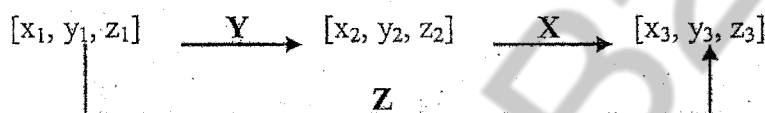
Les atomes équivalents dans une molécule sont ceux qui peuvent être interchangés l'un en l'autre par des opérations de symétrie. Ils doivent être de la même espèce chimique.

## 2.10. Produit d'opérations de symétrie

L'application de l'opération Y suivie de l'opération X donne le même effet que l'opération Z :  $XY = Z$

L'ordre est important : Y en premier et X en second

Si  $XY = YX \Rightarrow$  les opérations X et Y commutent



Si on applique successivement les opérations A, B, C, D il en résulte une opération X telle que :

$$D.C.B.A = X$$

## 2.11 Relation générales entre éléments de symétrie et opérations

### • Produit :

1. Le produit de 2 rotations propres doit être une rotation propre.
2. Le produit de 2 réflexions dans des plans A et B se coupant avec un angle  $\Phi_{AB}$ , est une rotation par  $2\Phi_{AB}$  autour de l'axe défini par la ligne d'intersection
3. Lorsqu'il existe un axe de rotation  $C_n$  et un plan le contenant, il doit y avoir n plans équivalents séparés par des angles  $2\pi/2n$ . C'est une conséquence de la règle 2
4. Le produit de 2 rotations  $C_2$  autour des axes qui se coupent avec un angle  $\theta$  est une rotation par  $2\theta$  autour d'un axe perpendiculaire au plan des 2 axes  $C_2$ .
5. Un axe de rotation propre d'ordre pair et un plan de réflexion génèrent un centre d'inversion.

### • Commutation :

Les paires d'opérations suivantes commutent toujours :

1. Deux rotations autour d'un même axe
2. Les réflexions dans des plans perpendiculaires entre eux
3. L'inversion et toute rotation ou réflexion
4. Deux rotations  $C_2$  autour d'axes perpendiculaires
5. La rotation et la réflexion dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation

## 2.12 Les groupes ponctuels de symétrie

Un ensemble complet d'opérations de symétrie générées par les éléments de symétrie d'une molécule satisfont aux 4 critères d'un groupe mathématique.

### Exemple : molécule plane $AB_3$

L'ensemble d'opérations de symétrie de cette molécule est :  $E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_h, S_3$  et  $S_3^2$ .

Nous pouvons établir tous les produits binaires des opérations de symétrie de la molécule. Le résultat peut être compilé sous forme de table de multiplication.

Les 4 conditions sont bien vérifiées pour  $\{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_h, S_3, S_3^2\}$  :

- ①  $\forall A \text{ et } B \in G, AB \in G$
- ②  $\forall X \in G, XE = EX = X$
- ③  $\forall A, B \text{ et } C \in G, A(BC) = (AB)C$
- ④  $\forall R \in G, \exists S \in G : RS = SR = E$

$\Rightarrow$  L'ensemble des opérations de symétrie de  $AB_3$  constitue bien un groupe mathématique

**Remarque :** En général, chaque opération de symétrie possède un inverse

- La réflexion  $\sigma$  est son propre inverse :  $\sigma \cdot \sigma = \sigma^2 = E$
- Pour une rotation propre  $C_n^m$ , l'inverse est  $C_n^{n-m}$
- Pour une rotation impropre  $S_n^m$ , le réciproque dépend du fait que  $n$  et  $m$  soient pairs ou impairs
  - Si  $n$  est pair : le réciproque de  $S_n^m$  est  $S_n^{n-m}$  que  $m$  soit pair ou impair
  - Si  $n$  est impair et  $m$  pair :  $S_n^m = C_n^m$  et le réciproque est  $C_n^{n-m}$
  - Si  $n$  est impair et  $m$  impair :  $S_n^m = C_n^m \cdot \sigma$ , le réciproque est  $S_n^{2n-m}$

### 3. Classification des molécules par groupe de symétrie

#### 3.1. Procédure systématique pour la classification des molécules

##### 1<sup>ère</sup> étape :

La molécule appartient-elle à l'un des groupes spéciaux  $C_{\infty v}$  ou  $D_{\infty h}$  (molécules linéaire) ?

Sinon a-t-elle une symétrie élevée (tétraèdre, octaèdre, cuboctaèdre, cube ou isocaèdre) ?

Les groupes cubiques ( $T$ ,  $T_h$ ,  $T_d$ ,  $O$  et  $O_h$ ) nécessitent 4 axes  $C_3$  ; alors que  $I$  et  $I_h$  nécessitent 10 axes  $C_3$  et 6 axes  $C_5$ .

Si la molécule n'appartient à aucun groupe spécial ou de symétrie élevée, nous passons à l'étape 2.

##### 2<sup>ème</sup> étape :

Si la molécule ne possède aucun axe de rotation propre ou impropre, nous cherchons un plan ou un centre de symétrie.

Si aucun élément de symétrie n'existe, le groupe de symétrie est le groupe trivial  $C_1$  contenant seulement l'opération identité  $E$ .

S'il existe un plan  $\sigma$  seul, le groupe est  $C_s$ .

S'il existe un centre d'inversion  $i$  seul, le groupe est  $C_i$ .

##### 3<sup>ème</sup> étape :

Si on trouve un axe impropre d'ordre pair ( $S_4$ ,  $S_6$  et  $S_8$ ), mais aucun plan de symétrie ou d'axe propre sauf 1 ou plusieurs axes colinéaires d'ordre diviseur, le groupe est  $S_n$  ( $n$  pair).

$S_4$  a pour axe colinéaire  $C_2$ ,  $S_6$  nécessite un axe  $C_3$  et  $S_8$  nécessite  $C_2$  et  $C_4$ .

S'il existe une autre opération, nous aurons l'un des groupes  $D_n$ ,  $D_{nd}$  ou  $D_{nh}$ .

Une vérification minutieuse doit être faite pour confirmer l'existence de l'un de ces groupes.

##### 4<sup>ème</sup> étape :

S'il est certain que la molécule n'appartient à aucun des groupes mentionnés, nous cherchons l'axe propre d'ordre le plus élevé  $C_n$ . Si on a 3 axes  $C_2$ , nous cherchons si l'un d'eux est géométriquement unique en étant par exemple colinéaire à un axe moléculaire (voir l'exemple de la molécule d'allène). Sinon, on en choisit arbitrairement un.

L'axe défini sera l'axe de référence qui déterminera les plans verticaux ou horizontaux.

Ensuite, nous recherchons l'existence de  $n$  axes  $C_2 \perp C_n$ . Si oui, nous passons à l'étape 5.

Sinon nous avons les possibilités suivantes :  $C_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ .

S'il n'y a pas d'autres éléments de symétrie que  $C_n$ , le groupe est  $C_n$ .

S'il y a  $n$  plans verticaux  $\sigma_v$ , le groupe est  $C_{nv}$ .

S'il y a un plan horizontal  $\sigma_h$ , le groupe est  $C_{nh}$ .

##### 5<sup>ème</sup> étape :

Si en plus de  $C_n$ , il y a  $n$  axes  $C_2 \perp C_n$ , la molécule appartient à l'un des groupes :  $D_n$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$ .

Si on a  $C_n$  et  $n$   $C_2 \perp C_n$  seulement : le groupe est  $D_n$ .

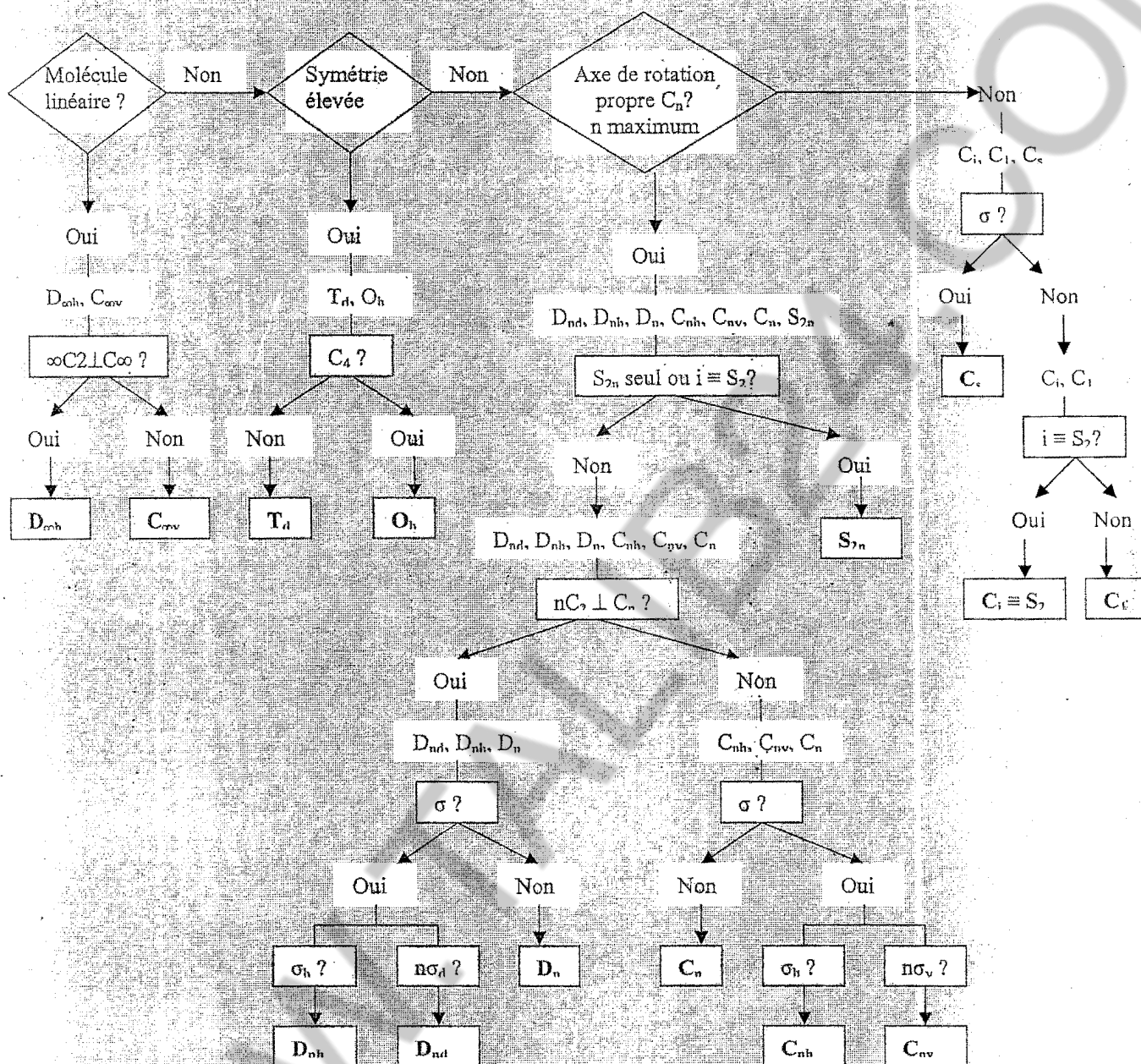
Si en plus, on a un plan horizontal  $\sigma_h$  : le groupe est  $D_{nh}$ .

Si on n'a pas de  $\sigma_h$ , mais  $n$  plans verticaux passant entre les axes  $C_2$  : le groupe est  $D_{nd}$ .

**Récapitulatif de la procédure de classement des molécules :**

## Procédure de classification des molécules par groupe de symétrie

$D_{\infty h}$ ,  $C_{\infty v}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $C_i$ ,  $C_1$ ,  $C_s$ ,  $D_{nd}$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_n$ ,  $C_{nh}$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_n$ ,  $S_{2n}$



### 3.2. Exemples

Déterminer les groupes de symétrie des molécules suivantes :

$N \equiv O$ ,  $CO_2$ ,  $CHFCIBr$ ,  $MoF_6$ ,  $CH_4$ ,  $O=N-Cl$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $SF_5Cl$ , *trans*  $CH_2Cl-CH_2Cl$ ,  $H_2C=C=C=CH_2$ ,  $C_2H_6$  éclipsée,  $PtCl_4$ ,  $F_2C=CF_2$ ,  $PCl_5$ , cyclobutane  $C_4H_{10}$ , benzène  $C_6H_6$ , *trans*  $BrCHCl-CHClBr$ .

### 3.3. Le grand théorème d'orthogonalité et ses conséquences

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}] [\Gamma_j(R)_{nm}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{nm} \delta_{nm'}$$

$$\sum \Gamma_i(\mathbf{R})_{mn} \Gamma_j(\mathbf{R})_{mn} = 0 \text{ si } i \neq j$$

$$\sum \Gamma_i(\mathbf{R})_{mn} \Gamma_i(\mathbf{R})_{m'n'} = 0 \text{ si } m' \neq m \text{ et/ou si } n' \neq n$$

$$\sum \Gamma_i(\mathbf{R})_{mn} \Gamma_i(\mathbf{R})_{mn} = \frac{h}{l_i}$$

$h$  : ordre du groupe

$l_i$  : dimension de la  $i^{\text{ème}}$  représentation (ordre de chacune des matrices la composant)

$\mathbf{R}$  : symbole représentant opération quelconque du groupe

$\Gamma_i(\mathbf{R})_{nm}$  : élément de la  $m^{\text{ème}}$  ligne et de la  $n^{\text{ème}}$  colonne de la matrice correspondant à une opération  $\mathbf{R}$  dans la  $i^{\text{ème}}$  représentation irréductible.

$[\Gamma_i(\mathbf{R})_{nm}]^*$  : conjugué de  $\Gamma_i(\mathbf{R})_{nm}$

### Règles importantes :

1. La somme des carrés des dimensions des représentations irréductibles d'un groupe est égale à l'ordre du groupe.

$$\sum l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots = h$$

2. La somme des carrés des caractères de n'importe quelle représentation est égale à  $h$ .

$$\sum_{\mathbf{R}} [\chi_i(\mathbf{R})]^2 = h$$

3. Les valeurs dont les composants sont les caractères de 2 représentations irréductibles différentes sont orthogonaux.

$$\sum_{\mathbf{R}} \chi_i(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}) = 0 \text{ si } i \neq j$$

4. Dans une représentation donnée, les caractères de toutes les matrices appartenant aux opérations de la même classe sont identiques.

5. Le nombre de représentations irréductibles d'un groupe est égal au nombre de classes de ce groupe.

## 3.4. Exemples d'application

### Exemple 1 : Le groupe $C_{2v}$

Il consiste en 4 éléments, chacun étant dans une classe séparée :  $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$

• Règle 5 : 4 représentations irréductibles

• Règle 1 :  $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4$

$l_1, l_2, l_3, l_4$  entiers

Solution :  $l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$

Toutes les représentations sont unidimensionnelles.

	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$\Gamma_1$	1	1	1	1

• Règle 2 :  $\sum_{\mathbf{R}} [\chi_1(\mathbf{R})]^2 = 4$  satisfaite

$$\chi_1(\mathbf{R}) = \pm 1$$

• Règle 3 : chaque représentation est orthogonale à  $\Gamma_1$

$$\sum_{\mathbf{R}} \chi_1(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}) = 0 \text{ si } j \neq 1$$

$$(1) \cdot \chi_j(E) + (1) \cdot \chi_j(C_2) + (1) \cdot \chi_j(\sigma_v) + (1) \cdot \chi_j(\sigma_v') = 0$$

$$\chi_j(E) + \chi_j(C_2) + \chi_j(\sigma_v) + \chi_j(\sigma_v') = 0$$

Par convention :  $\chi_j(E) = 1 \forall j$

$$\Rightarrow 1 + \chi_j(C_2) + \chi_j(\sigma_v) + \chi_j(\sigma_v') = 0$$



Il existe 3 solutions :

$$\chi_j(C_2) = -1 ; \chi_j(\sigma_v) = -1 \text{ et } \chi_j(\sigma_v') = 1$$

$$\chi_j(C_2) = -1 ; \chi_j(\sigma_v) = 1 \text{ et } \chi_j(\sigma_v') = -1$$

$$\chi_j(C_2) = 1 ; \chi_j(\sigma_v) = -1 \text{ et } \chi_j(\sigma_v') = -1$$

Vérification :

$$(1)(1) + (1)(-1) + (1)(-1) + (1)(1) = 0$$

Les 4 représentations irréductibles sont :

	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>v</sub>	σ <sub>v</sub> '
Γ <sub>1</sub>	1	1	1	1
Γ <sub>2</sub>	1	-1	-1	1
Γ <sub>3</sub>	1	-1	1	-1
Γ <sub>4</sub>	1	1	-1	-1

Toutes ces représentations sont orthogonales l'une à l'autre. Par exemple Γ<sub>2</sub> et Γ<sub>4</sub> :

$$(1).(1) + (-1).(1) + (-1).(-1) + (1).(-1) = 0$$

### 3.5. Relation entre représentation réductible et représentations irréductible

$$\chi(R) = \sum_j a_j \chi_j(R)$$

χ(R) : caractère de la matrice correspondant à l'opération R dans la représentation réductible  
 a<sub>j</sub> : le nombre de fois où la représentation irréductible j apparaît

Si on multiplie l'égalité par χ<sub>i</sub>(R) et on somme sur l'ensemble des opérations :

$$\sum_R \chi(R) \chi_i(R) = \sum_R \sum_j a_j \chi_j(R) \chi_i(R)$$

$$= \sum_j \sum_R a_j \chi_j(R) \chi_i(R)$$

$$\sum_R a_j \chi_j(R) \chi_i(R) = a_j \sum_R \chi_j(R) \chi_i(R) = a_j \delta_{ij}$$

Seuls les termes avec i = j ne sont pas nuls :

$$\sum_R \chi_j(R) \chi_i(R) = h a_i$$

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_j(R) \chi_i(R)$$

**Exemple :** Considérons les représentations Γ<sub>a</sub> et Γ<sub>b</sub> dont les caractères sont donnés ci dessous

C <sub>3v</sub>	E	2C <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>
Γ <sub>1</sub>	1	1	1
Γ <sub>2</sub>	1	1	-1
Γ <sub>3</sub>	2	-1	0
Γ <sub>a</sub>	5	2	-1
Γ <sub>b</sub>	7	1	-3

Coefficients pour Γ<sub>a</sub> :

$$a_1 = \frac{1}{6} \{1.(1)(5) + 2.(1)(2) + 3.(1)(-1)\} = 1$$

$$a_2 = \frac{1}{6} \{1 \cdot (1)(5) + 2 \cdot (1)(2) + 3 \cdot (-1)(-1)\} = 2$$

$$a_3 = \frac{1}{6} \{1 \cdot (2)(5) + 2 \cdot (-1)(2) + 3 \cdot (0)(-1)\} = 1$$

Donc :  $\Gamma_a = \Gamma_1 + 2\Gamma_2 + \Gamma_3$

Vérification :

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_1$	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_3$	2	-1	0
$\Gamma_a$	5	2	-1

Coefficients pour  $\Gamma_b$  :

$$b_1 = \frac{1}{6} \{1 \cdot (1)(7) + 2 \cdot (1)(1) + 3 \cdot (1)(-3)\} = 0$$

$$b_2 = \frac{1}{6} \{1 \cdot (1)(7) + 2 \cdot (1)(1) + 3 \cdot (-1)(-3)\} = 3$$

$$b_3 = \frac{1}{6} \{1 \cdot (2)(7) + 2 \cdot (-1)(1) + 3 \cdot (0)(-3)\} = 2$$

Donc :  $\Gamma_b = 3\Gamma_2 + 2\Gamma_3$

Vérification :

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_3$	2	-1	0
$\Gamma_3$	2	-1	0
$\Gamma_b$	7	1	-3

### 3.6. Les tables de caractères

Nous examinerons la table de caractères du groupe  $C_{3v}$ .

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	Rz	
E	2	-1	0	(x, y) (Rx, Ry)	(x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> , xy) (xz, yz)
(II)	(I)	(II)	(IV)		

Partie supérieure :

- coin gauche supérieur, symbole de Schönflies du groupe
- reste de la ligne : la liste des éléments du groupe rassemblés par classes

Zone I : Caractères des représentations irréductibles du groupe

**Zone II :** Symboles des représentations irréductibles selon R. S. Mulliken, leur signification est comme suit.

- A et B désignent les représentations unidimensionnelles, les représentations bidimensionnelles sont désignées par E et les tridimensionnelles par T ou parfois F.
- A désigne les représentations symétriques par rapport à la rotation de  $2\pi/n$  autour de l'axe principal  $C_n$  ( $\chi(C_n) = 1$ ). B désigne les représentations antisymétriques ( $\chi(C_n) = -1$ ).
- Les indices 1 et 2 sont couramment attachés à A et B et désignent les représentations symétriques ou antisymétriques par rapport à  $C_2 \perp$  à l'axe principal. Si  $C_2$  est manquant, on raisonne par rapport à un plan vertical de symétrie.
- Les primes ou double primes sont attachées à toutes les lettres lorsque les représentations sont symétriques ou antisymétriques par rapport à un plan horizontal.
- Dans les groupes possédant un centre d'inversion i, g indique les représentations symétriques par rapport à i et l'indice u indique celles qui sont antisymétriques.

**Zone III :** Nous trouvons toujours 6 symboles x, y, z,  $R_x$ ,  $R_y$  et  $R_z$ . Les 3 premières indiquent les coordonnées cartésiennes et les 3 dernières indiquent les rotations autour des axes spécifiés dans les indices.

Les T indiquent les modes actifs en infrarouge

**Zone IV :** Les composantes du tenseur de polarisabilité indiquant les modes actifs en Raman

## Chapitre 4 : Modes normaux de vibration

### 4.1. Vibrations normales

Chaque molécule comportant N atome possède 3N degrés de liberté répartis en :

- 3 translations
- 3 rotations (2 pour une molécule linéaire)
- 3N-6 vibrations (3N-5 pour une molécule linéaire)

Les 3N-6 vibrations normales de la molécule sont réparties selon leur symétrie.

Le nombre de vibrations appartenant à chaque espèce de symétrie est déterminé par la formule suivante :

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{(\gamma)} \chi_i^{\Gamma}$$

g : ordre du groupe

$g_i$  : nombre d'éléments dans chaque classe de symétrie

$\chi_i^{(\gamma)}$  : caractère donné par les tables

$\chi_i^{\Gamma}$  : caractères des éléments de symétrie calculé

### 4.2. Traces des matrices des opérations de symétrie

Chaque opération de symétrie est représentée par une matrice et chacune des matrices possède un invariant qui est la trace. La trace d'une matrice est la somme de ses éléments diagonaux. Le caractère de l'opération de symétrie dépendra de la trace de la matrice le représentant.

**La rotation propre :**

$$C_n^k = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\theta = \frac{2k\pi}{n}$$

La trace de la matrice rotation propre est :

$$\text{Tr}(C_n^k) = 2 \cos\left(\frac{2k\pi}{n}\right) + 1$$

**La rotation impropre :**

$$S_n^k = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}; \theta = \frac{2k\pi}{n}$$

La trace de la matrice rotation impropre est :

$$\text{Tr}(S_n^k) = 2 \cos\left(\frac{2k\pi}{n}\right) - 1$$

### 4.3. Détermination des caractères des opérations de symétrie

- Pour les rotations propres  $C_n^k$  le caractère s'écrit :

$$\chi_i^\Gamma = (N_R - 2) \left( 2 \cos \frac{2k\pi}{n} + 1 \right)$$

Cas particulier de rotation propre

$$E = C_n^n \Rightarrow \frac{2k\pi}{n} = 2\pi$$

- Pour les rotations impropres  $S_n^k$ , le caractère est :

$$\chi_i^\Gamma = N_R \left( 2 \cos \frac{2k\pi}{n} - 1 \right)$$

Cas particuliers de rotations impropres :

$$-\sigma \equiv S_1 \Rightarrow \frac{2k\pi}{n} = 2\pi$$

$$-i \equiv S_2 \Rightarrow \frac{2k\pi}{n} = \pi$$

### 4.4. Dénombrement des modes normaux de vibration

Le nombre de modes normaux d'une espèce de symétrie donnée est déterminé par la formule :

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{*(\gamma)} \chi_i^\Gamma$$

$n^{(\gamma)}$  est entier positif ou nul

Tous ces modes ne sont pas nécessairement actifs, la zone 4 de la table de caractères permet de déterminer l'activité des modes normaux.

- La lettre T indique les modes actifs en Infrarouge
- La présence des composants du tenseur de polarisabilité ( $\alpha$ ) indique que le mode est actif en Raman

**Règle d'exclusion mutuelle :** Les groupes comportant un centre de symétrie  $i$  (ou d'inversion) obéissent à la règle dite d'exclusion mutuelle. Les modes actifs en infrarouge ne le sont pas en Raman et les modes actifs en Raman ne le sont pas en infrarouge.

### 4.5. Exemple d'application : la molécule $H_2O$

Le groupe ponctuel de symétrie de la molécule est  $C_{2v}$

$3N-6 = 3$  modes de vibration normaux

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$T_z$	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$\alpha_{xy}$
$B_1$	1	-1	1	-1	$T_x, R_y$	$\alpha_{xz}$
$B_2$	1	-1	-1	1	$T_y, R_x$	$\alpha_{yz}$

Atomes invariants :

Opération de symétrie	Nombre d'atomes invariants $N_R$
E	3
$C_2$	1
$\sigma_v(yz)$	3
$\sigma_v(xz)$	1

Détermination des caractères des opérations de symétrie :

	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Type d'opération	Propre	Propre	Impropre	Impropre
$\theta = \frac{2k\pi}{n}$	$2\pi$	$\pi$	$2\pi$	$2\pi$
$\cos\theta$	1	-1	1	1
$2\cos\theta \pm 1$	3	-1	1	1
$N_R - 2$ ou $N_R$	1	-1	1	3
$\chi_i^\Gamma$	3	1	1	3

Réduction de la représentation vibrationnelle  $\Gamma_{\text{vib}}$  :

$$n^{(\nu)} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{*(\nu)} \chi_i^\Gamma$$

$$n^{(A_1)} = \frac{1}{4} \{(1)(3) + (1)(1) + (1)(1) + (1)(3)\} = \frac{8}{4} = 2$$

$$n^{(A_2)} = \frac{1}{4} \{(1)(3) + (1)(1) + (-1)(1) + (-1)(3)\} = \frac{0}{4} = 0$$

$$n^{(B_1)} = \frac{1}{4} \{(1)(3) + (-1)(1) + (1)(1) + (-1)(3)\} = \frac{0}{4} = 0$$

$$n^{(B_2)} = \frac{1}{4} \{(1)(3) + (-1)(1) + (-1)(1) + (1)(3)\} = \frac{4}{4} = 1$$

Nombre de modes normaux de vibration : 3 modes normaux répartis en

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 \oplus B_2$$

Activité Infrarouge (T) :  $A_1$  et  $B_2$

Activité Raman ( $\alpha$ ) :  $A_1$  et  $B_2$

Les 3 modes normaux sont actifs en Raman et en Infrarouge