

# PRÉPARATION À L'AGRÉGATION DE CHIMIE

## THÉORIE DES GROUPES

Université

de Strasbourg

Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

*Avertissement* : ce plan détaillé de cours vise à résumer succinctement les notions élémentaires de la théorie des groupes (définitions, vocabulaire) et à rappeler les applications importantes (chimie théorique, spectroscopies) de cet outil mathématique incontournable. L'objectif de la théorie des groupes est d'offrir à la fois une simplification des problèmes abordés en mécanique quantique (résolution d'un problème de type Hückel) mais aussi une interprétation des phénomènes observés (règles de sélection en spectroscopie).

Références bibliographiques utiles :

- P. W. Atkins and R. S. Friedman : *Molecular Quantum Mechanics*
- J. K. Burdett : *Chemical Bonding in Solids*
- J. L. Rivail : *Éléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*

## 1. Rappels mathématiques

### (a) Notion de groupes et sous-groupes

La "collection" d'objets  $\{A, B, C \dots\}$  forme un *groupe* pour une loi de composition notée  $*$  sitôt que les propriétés de composition, d'existence d'un élément neutre (noté  $E$ ), d'inverses (notés  $X^{-1}$  avec  $X^{-1} * X = X * X^{-1} = E$ ) et d'associativité sont vérifiées. Nous retiendrons en particulier qu'en combinant deux éléments d'un groupe, nous générons automatiquement un élément appartenant au groupe. *Remarque* : l'ordre d'un groupe est le nombre d'éléments appartenant au groupe. Nous le noterons souvent  $g$ .

### (b) Classes de symétrie

Les éléments d'un groupe peuvent être rangés par classes, appelées *classes de symétrie*. Nous formons ainsi un découpage du groupe, ou *partition*. Deux éléments d'une même classe représentent la même opération à un changement de base près.

*Exemple* : la classe associée à l'élément neutre  $E$  se réduit à  $\{E\}$ .

### (c) Définition d'une opération de symétrie : exemple de $H_2O$

Une opération est dite *de symétrie* si elle laisse globalement invariante l'objet considéré. Sollicitons un observateur en lui demandant de fermer les yeux. Effectuons dans un second temps l'opération sans en informer l'observateur. Ce dernier ouvre alors les yeux et affirme que nous avons effectué une transformation ("quelque chose a changé !") : l'opération n'est pas de symétrie. Si au contraire il ne peut se prononcer, alors l'opération est dite de symétrie.

## 2. Recensement des symétries

*Réflexion, inversion, rotation propre, et rotation impropre* constituent les 4 types d'opérations de symétrie. Chaque opération de symétrie est définie à partir d'un *élément* de symétrie (plan, point, axe).

*Attention* : un élément de symétrie peut donner naissance à plusieurs opérations de symétrie. Par exemple, l'axe  $C_2$  de la molécule d'eau génère 2 opérations de symétrie  $C_2^1$  (rotation de  $2\pi/2$ ) et  $C_2^2 = E$  (rotation de  $2 \times 2\pi/2$ ).

## 3. Recherche des groupes de symétrie

En combinant les opérations de symétrie, il existe une procédure systématique permettant de construire les groupes de symétrie. On distingue les groupes possédant un seul axe de symétrie "élevé" de ceux en possédant plusieurs. Ces derniers sont appelés groupes *cubiques* particulièrement importants en chimie inorganique (octaèdre  $O_h$ , tétraèdre  $T_d$ ).

*Exemple* : la molécule d'eau  $H_2O$  appartient au groupe  $C_{2v}$  qui compte 4 opérations de symétrie,  $C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$ .  $C_{2v}$  est un groupe d'ordre 4.

*Vocabulaire* : on parle d'*étiquettes de symétrie* et de symboles de Schönflies.

## 4. Représentation d'un groupe

### (a) Définition et description matricielle

La *représentation* d'un groupe passe par la définition d'un "espace" (d'une base) dans lequel on souhaite travailler. Le problème posé (détermination des orbitales moléculaires, recherche des modes propres de vibrations, transitions électroniques) conditionne la forme de cet espace. On peut par exemple définir les positions atomiques comme base de représentations : l'espace ainsi construit est de dimension  $3 \times 3 = 9$  dans le cas de  $H_2O$  et la représentation du groupe est tout simplement formée de 4 matrices  $9 \times 9$ . On adoptera alors une écriture matricielle des opérations de symétrie et la loi de composition correspond au produit matriciel.

*Notation* : nous noterons  $\Gamma_n$  une représentation de dimension  $n$  et  $\dim(\Gamma_n) = n$ . L'espace  $E_n$  de dimension  $n$  est défini par une base  $\{\hat{a}_1, \hat{a}_2 \dots \hat{a}_n\}$ .

*Attention* : ces *vecteurs de base*  $\hat{a}_i$  ne sont pas nécessairement des positions dans l'espace. Dans la recherche des orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques (CLOA) les *vecteurs de base*  $\hat{a}_i$  sont les orbitales atomiques.

*Remarque* : On vérifie sans peine que si  $M(X)$  (resp.  $M(Y)$ ) représente la matrice associée à l'opération de symétrie  $X$  (resp.  $Y$ ), alors  $M(X).M(Y) = M(X.Y)$ .

### (b) Représentation irréductible

C'est la notion essentielle de ce cours. Rappelons ici que les vecteurs colonnes d'une matrice correspondent à l'image des vecteurs de base. Considérons une représentation  $\Gamma_2$ , de dimension 2, construite sur des vecteurs notés  $\hat{a}$  et  $\hat{b}$ . Alors  $X(\hat{a}) = x_{11}\hat{a} + x_{21}\hat{b}$  et  $X(\hat{b}) = x_{12}\hat{a} + x_{22}\hat{b}$ . Par conséquent, la matrice  $M(X)$

associée à l'opération  $X$  prend la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{pmatrix}$$

*Généralisation* : si nous travaillons avec une base de dimension  $n$  ( $n = 5$  par exemple en utilisant les  $1 + 4 = 5$  orbitales atomiques de valence de la molécule  $HCl$ ) alors  $X(\hat{a}_j) = x_{1j}\hat{a}_1 + x_{2j}\hat{a}_2 + \dots = \sum_{i=1}^n x_{ij}\hat{a}_i$ .

Pour simplifier la présentation, revenons à  $\Gamma_2$ , et supposons que  $x_{21} = 0$ . L'image du vecteur de base  $\hat{a}$  se développe uniquement sur  $\hat{a}$ . Si cette situation, *a priori* singulière, se produit pour toutes les opérations du groupe de symétrie, alors on dit que le sous-espace engendré par ce vecteur est *stable*. On "reste" dans un espace lors des transformations de symétrie. La multiplication des matrices  $M(X)$  s'effectue alors par blocs et automatiquement on génère ainsi deux représentations  $\Gamma_1$  et  $\Gamma'_1$  de dimension 1.

*Vocabulaire* : on dit que la représentation  $\Gamma_2$  se *réduit* en les représentations  $\Gamma_1$  et  $\Gamma'_1$  et on note symboliquement  $\Gamma_2 = \Gamma_1 \oplus \Gamma'_1$ .

De façon générale, si  $\Gamma_n$  est une représentation réductible d'un groupe de symétrie, alors on peut écrire  $\Gamma_n = \Gamma_k \oplus \Gamma_l \oplus \dots \oplus \Gamma_m$  avec  $n = k + l + \dots + m$ .  $\Gamma_k, \Gamma_l, \dots$ , et  $\Gamma_m$  sont aussi des représentations du groupe, de dimensions bien évidemment plus petites. Sont-elles, elles aussi, réductibles ? Quoiqu'il en soit, le processus de réduction doit s'interrompre puisque, de façon banale, toute représentation de dimension 1 ne peut être réduite. On dit alors qu'elle est *irréductible*.

*Remarque* : attention, il existe cependant des représentations irréductibles de dimensions supérieures ou égales à 2. Nous verrons que la dimension d'une représentation irréductible est à relier à la *dégénérescence* (*e.g.* existence de plusieurs états de même énergie).

*Notation* : une représentation irréductible sera notée  $\Gamma_\alpha$  et  $\dim(\Gamma_\alpha) = n_\alpha$ . Visuellement, les  $g$  ( $g =$  ordre du groupe) matrices de dimension  $n \times n$  prennent simultanément la même structure *bloc-diagonale*, rappelant ainsi la formation des poupées russes :

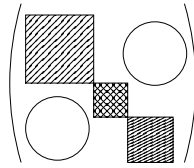


FIG. 1: Représentation schématique de la décomposition d'une représentation en représentations irréductibles. On parle de *réduction canonique*.

Partant d'une représentation de dimension  $n$ , on doit penser alors les problèmes comme se développant à l'intérieur de chacune des représentations irréductibles. Il existe un découpage associé à la symétrie de l'objet considéré suivant lequel des "directions" se singularisent sans interférer. Nous allons clarifier ces points en mettant en pratique la réduction d'une représentation.

## 5. Décomposition d'une représentation

### (a) Caractère

*Définition* : on appelle *caractère*  $\chi_{\Gamma_n}$  d'une représentation  $\Gamma_n$  les traces (somme des éléments diagonaux) des matrices associées aux différentes opérations de symétrie. Par conséquent,  $\chi_{\Gamma}(X) = \sum_{i=1}^n x_{ii}$  pour les différentes opérations de symétrie  $X$ .

On montre sans difficulté que deux éléments d'une même classe de symétrie possèdent le même caractère. Du coup, le caractère *caractérise* la classe. C'est une *étiquette*, variable en fonction de la représentation avec laquelle on travaille, caractéristique de chaque classe. Signalons que pour l'opération de symétrie identité  $E$ ,  $\chi_{\Gamma}(E) = n = \dim(\Gamma)$ . Ainsi, la dimension d'une représentation (réductible ou irréductible) peut être simplement déterminée par le caractère de la classe de l'élément  $E$ .

### (b) Décomposition canonique des groupes finis ( $g < \infty$ )

Une conséquence importante d'un théorème central (*grand théorème d'orthogonalité*) est la réduction de toute représentation en somme de représentations irréductibles. La procédure est automatique et permet (i) de réduire toute représentation en somme de représentations irréductibles, et (ii) de déterminer des bases pour ces représentations irréductibles. Ces dernières sont en nombre fini (au moins pour les groupes finis) et sont regroupées dans les *tables de caractères*. Les représentations irréductibles d'un groupe constitue en quelque sorte l'essence de ce groupe, les éléments constitutifs de toute représentation. Notons  $\chi^{\alpha}(X)$  le caractère de l'opération  $X$  dans la représentation irréductible  $\Gamma_{\alpha}$ . Celui-ci est indiqué dans les tables de caractères. Si  $a_{\alpha}$  est le nombre de fois qu'apparaît la représentation irréductible  $\Gamma_{\alpha}$ , on montre alors que :

$$a_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_{classes, i} p_i \cdot [\chi^{\alpha}(X) \chi_{\Gamma}(X)]$$

où  $p_i$  désigne le nombre d'éléments de la classe  $i$  (voir tables de caractères).

*Remarques importantes* :  $a_{\alpha}$  est bien évidemment un entier naturel (0, 1, 2...). Seuls les  $\chi_{\Gamma}(X)$  doivent être évalués (nous l'avons défini comme le caractère de la représentation  $\Gamma$ ). Toutes les autres informations sont disponibles dans les tables de caractères.

Vous devez impérativement vérifier que  $n = a_{\alpha} \times n_{\alpha} + a_{\beta} \times n_{\beta} + \dots + a_{\gamma} \times n_{\gamma}$ .

Dans un second temps, les projecteurs (dits *incomplets*)  $P^{\alpha}$  permettent de construire des bases de représentations irréductibles. Ainsi à partir des  $n$  vecteurs de base définissant la représentation  $\Gamma$ , il est possible de construire  $n$  vecteurs permettant de bloc-diagonaliser simultanément les matrices représentant les opérations de symétrie :

$$P^{\alpha} = \sum_{X \in G} \chi^{\alpha}(X) X$$

Evidemment, seule la pratique sur quelques exemples nous permettra de nous familiariser avec ce protocole de réduction. Une lecture attentive des tables de caractères permet également de prévoir, avec l'habitude et dans certains cas seulement, le résultat.

(c) Représentation irréductible *totale*ment symétrique

Une représentation appelée *représentation totalement symétrique* se singularise dans les tables de caractères, quelque soit le groupe de symétrie considéré. Cette représentation de dimension 1 (très souvent indiquée  $A_1$  dans les tables de caractères) joue un rôle central dans le calcul des éléments de matrice et la spectroscopie. Tout vecteur  $\hat{a}$  base pour cette représentation vérifie automatiquement  $X\hat{a} = x\hat{a}$  (l'image de  $\hat{a}$  par l'opération  $X$  est colinéaire à  $\hat{a}$  puisque l'espace est de dimension 1 !). Comme le caractère se réduit à la valeur de l'unique élément des matrices  $1 \times 1$ , il vient  $\chi_{A_1} = x$  pour toutes les opérations de symétrie. Une lecture des tables de caractères nous indique que  $x = 1$ . Finalement, les vecteurs de base sont tout simplement transformés en eux-mêmes, constat qui justifie le qualificatif *totale*ment symétrique.

## 6. Applications de la théorie des groupes

(a) Produit direct

*Définition* : on appelle produit direct de deux représentations  $\Gamma_n$  et  $\Gamma_m$  la représentation  $\Gamma = \Gamma_n \otimes \Gamma_m$  construite sur les produits des vecteurs de base.

*Exemple* : les produits d'une partie spatiale (orbitale) par une fonction de spin génèrent un espace de *spin-orbitales*. La dimension de  $\Gamma$  est bien évidemment  $n \times m$ . On montre sans difficulté que :

$$\chi_\Gamma = \chi_{\Gamma_n} \times \chi_{\Gamma_m}$$

Le résultat le plus important est le suivant. Considérons deux représentations irréductibles  $\Gamma_\alpha$  et  $\Gamma_\beta$ . Alors la représentation produit  $\Gamma$  ainsi construite est *a priori* réductible et :

$$\Gamma = \delta_{\alpha\beta} A_1 \oplus \dots$$

Autrement dit, la représentation *totale*ment symétrique n'apparaît pas dans la réduction du produit de deux représentations irréductibles différentes.

(b) Calcul d'éléments de matrice

En mécanique quantique, nous sommes fréquemment amenés à évaluer des éléments de matrice de la forme  $\langle \varphi_\alpha | \varphi_\beta \rangle = \int \varphi_\alpha \cdot \varphi_\beta dr$ , où  $\varphi_\alpha$  et  $\varphi_\beta$  sont deux orbitales bases des représentations irréductibles  $\Gamma_\alpha$  et  $\Gamma_\beta$ , et  $r$  signale la position de l'électron dans l'espace. En mathématiques, on parle de produit scalaire, alors qu'en chimie quantique on réserve l'appellation *intégrale de recouvrement*, ou plus simplement *recouvrement* noté  $S$ . Une interrogation majeure porte sur la nullité éventuelle de cette intégrale  $S = \langle \varphi_\alpha | \varphi_\beta \rangle$ . Notons  $\psi$  le produit  $\varphi_\alpha \cdot \varphi_\beta$  ( $\psi$  est un

vecteur de base du produit direct  $\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_\beta$ ). Toute intégrale doit demeurer insensible à tout changement de coordonnées (cela revient à effectuer un changement de variables, astuce courante en analyse). Si toute opération de symétrie transforme  $\psi$  en elle-même, on comprend alors que  $S = \int \psi(r) dr$  est non nul. Cette condition est bien évidemment remplie sitôt que  $\psi$  est base de la représentation totalement symétrique. Avec ce qui précède, nous pouvons conclure que :

$$S = \langle \varphi_\alpha | \varphi_\beta \rangle \neq 0 \text{ ssi } \alpha = \beta$$

*Plus simplement, deux orbitales se recouvrent (i.e.  $S \neq 0$ ) à condition qu'elles soient bases de la même représentation irréductible.*

*Généralisation à tout élément de matrice* : le résultat précédent se généralise au calcul de tout élément de matrice  $M = \langle \varphi_\alpha | A | \varphi_\beta \rangle$  où  $A$  est un opérateur associé à une observable (e.g. énergie, moment dipolaire). Il donne naissance aux règles de sélection très utiles en spectroscopies rotationnelle, vibrationnelle, UV, RMN... En pratique, deux étapes sont nécessaires :

- il suffit d'abord de déterminer comment se transforme l'opérateur considéré par les opérations du groupe de symétrie. Si  $A = h$  (opérateur Hamiltonien), alors  $A$  se transforme comme la représentation totalement symétrique. En effet, un échange des positions nucléaires par une transformation de symétrie n'affecte pas le potentiel généré par les noyaux. (*Remarque* : nous pourrions détailler cette question davantage mais l'idée est de donner quelques éléments pour comprendre ce résultat),
- dans un second temps, le produit direct  $\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_A \otimes \Gamma_\beta$  peut être réduit et la présence de  $A_1$ , représentation totalement symétrique, doit être recherchée dans cette réduction.

Si nous revenons au cas des éléments de matrice  $\langle \varphi_\alpha | h | \varphi_\beta \rangle$ , on comprendra sans difficulté que :

$$\langle \varphi_\alpha | h | \varphi_\beta \rangle \neq 0 \text{ ssi } \alpha = \beta$$

Seules les orbitales appartenant à une même représentation irréductible sont susceptibles d'interagir. Finalement, une démarche grandement simplificatrice dans la recherche des orbitales moléculaires (et plus généralement des fonctions propres d'un opérateur) consiste d'abord à construire des fonctions de symétrie adaptée. Ensuite, on combinera ces fonctions en travaillant "représentation irréductible par représentation irréductible".

*Exemple important* : si l'on pense à la diagonalisation de la matrice de l'opérateur  $h$  dans la méthode de Hückel, la stratégie peut être schématiquement résumée ainsi :

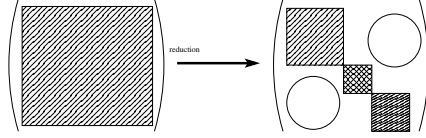


FIG. 2: “Fragmentation” de la matrice de l’opérateur hamiltonien. Les orbitales de symétrie adaptées permettent de pré-diagonaliser cette matrice et d’accéder plus efficacement aux orbitales moléculaires.

*Les orbitales moléculaires sont à rechercher parmi les bases de représentations irréductibles construites sur les orbitales atomiques.*

(c) Vibrations moléculaires

La théorie des groupes trouve aussi une importante application dans la recherche des modes propres de vibration, ceux observés en spectroscopie infra-rouge. Considérons le cas simple d’un système di-atomique homonucléaire  $A - A$  caractérisé par une distance d’équilibre  $R_{eq}$  (voir Fig. 3). Il existe un mode de vibration unique correspondant à la modulation de la distance internucléaire  $R$  autour de  $R_{eq}$ . L’énergie potentielle  $E$  peut donc s’exprimer en fonction de cet unique paramètre et par un développement autour de la position d’équilibre, il vient :

$$E(R) = E(R_{eq}) + (R - R_{eq}) \left( \frac{dE}{dR} \right)_{R=R_{eq}} + \frac{1}{2} (R - R_{eq})^2 \left( \frac{d^2E}{dR^2} \right)_{R=R_{eq}} + \dots$$

La dérivée première est nulle au minimum. En changeant l’origine de l’énergie, on retrouve bien évidemment l’expression de l’énergie potentielle élastique :

$$E(R) = \frac{1}{2} k (R - R_{eq})^2 .$$

$k$  caractérise la vibration et fixe en particulier, dans ce modèle dit *harmonique*, la fréquence de la vibration, grandeur mesurée en spectroscopie infra-rouge.

La molécule  $A - A$  appartient bien évidemment au groupe  $C_i$ . On identifie deux modes de déformation, classés suivant les étiquettes de symétrie du groupe  $C_i$ , symétrique ( $g$ ) et antisymétrique ( $u$ ) (voir Fig. 3). Seul le premier laisse fixe le barycentre (confondu avec le centre d’inversion). Le second correspond à un *mouvement d’ensemble* de la molécule.

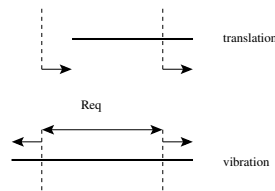


FIG. 3: Modes de déformation symétrique ( $g$ ) et antisymétrique ( $u$ ). Partant de la distance d’équilibre  $R_{eq}$ , les flèches représentent les déplacements des noyaux.

Nous voyons donc immédiatement que le mode  $u$  est associé à la constante  $k$  définie précédemment.

*Remarque* : ce découpage en deux modes donne naissance à l'énergie interne d'un système. En se plaçant dans le référentiel barycentrique, le mode  $g$  n'apporte aucune contribution. L'énergie interne, propre au système, est celle apportée par les modes propres de vibration (et de rotation plus généralement).

*Généralisation* : considérons à présent une architecture moléculaire comportant  $N$  atomes. Nous travaillons dans *l'espace réel* et la représentation est par conséquent construite sur les  $3N$  déplacements des atomes. Bien évidemment, certains modes correspondent à des déplacements d'ensemble (3 translations, 2 ou 3 rotations) et sont donc associés à des fréquences nulles. La *représentation vibratoire* est donc de dimension  $3N - 6$  ( $3N - 5$  pour les molécules linéaires).

*Les modes propres de vibration sont à rechercher parmi les bases de représentations irréductibles.* En pratique, nous réduisons  $\Gamma_{3N}$  en somme de représentations irréductibles et il nous faudra ensuite "extraire" les modes d'ensemble pour obtenir la réduction de  $\Gamma_{3N-6}$  (ou  $\Gamma_{3N-5}$ ).