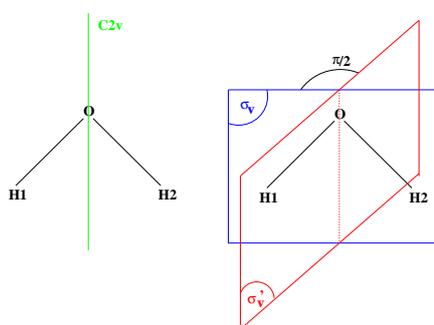


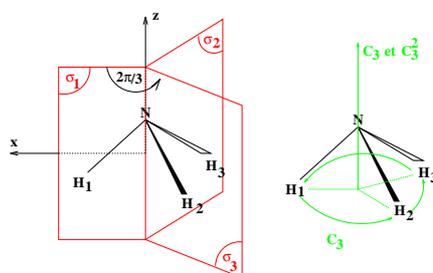
## TD n°1 – Opérations de symétrie et représentations d'un groupe

### 1 Opérations de symétrie, classes et groupes de symétrie

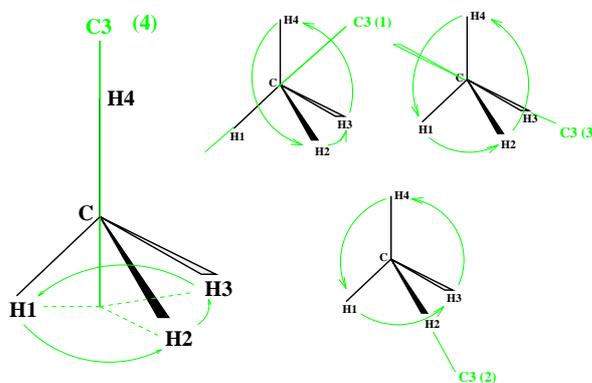
1. Faire la liste des opérations de symétrie pour les molécules suivantes, dans leurs géométries d'équilibre :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{N}_2$ .  
 Pour l'eau :  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v$ ,  $\sigma'_v$  (groupe  $C_{2v}$ )

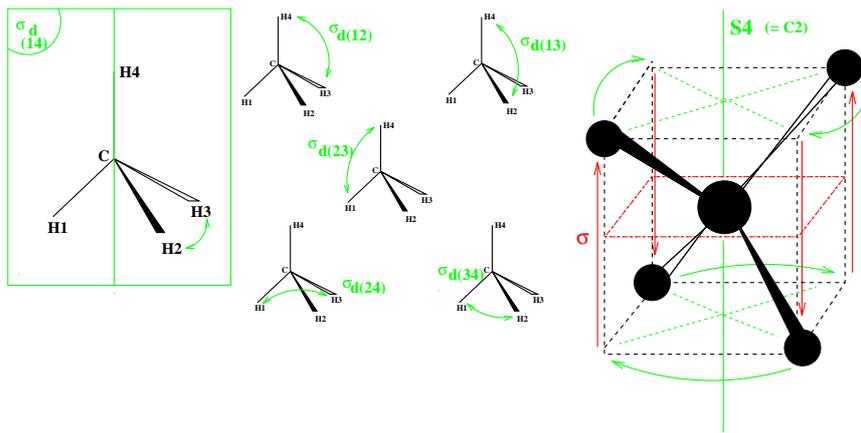


Pour l'ammoniac :  $E$ ,  $C_3$ ,  $C_3^2$ ,  $\sigma_{v1}$ ,  $\sigma_{v2}$ ,  $\sigma_{v3}$  (groupe  $C_{3v}$ ). On voit ici la différence entre l'élément de symétrie  $C_3$  et l'opération  $C_3^1$ .

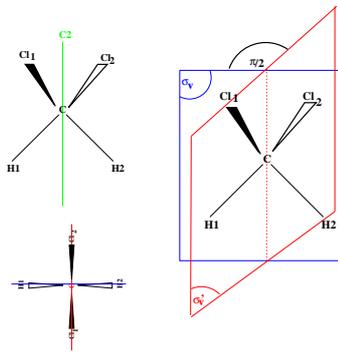


Pour le méthane :  $E$ ,  $4C_3^1$ ,  $4C_3^2$ ,  $6\sigma_d$ ,  $3C_2$ ,  $3S_4^1$ ,  $3S_4^3$  (groupe  $T_d$ ). On ne prend pas en compte  $S_4^2$  car il correspond à  $C_2$ ; de manière générale,  $S_{2n}^{2k} = C_n^k$ .

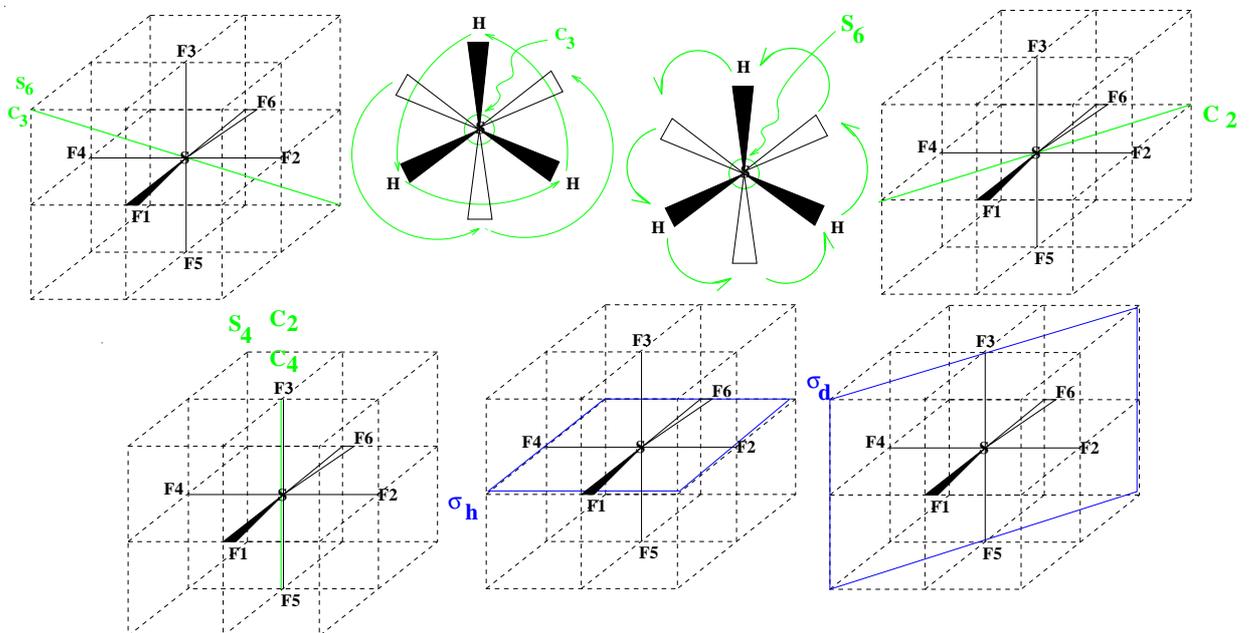




Pour le dichlorométhane :  $E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$  (groupe  $C_{2v}$ )



Pour l'hexafluorosulfure :  $E, 4C_3^1, 4C_3^2, 4S_6^1, 4S_6^5, i, 3C_4^1, 3C_4^3, 3C_2(=C_4^2), 3S_4^1, 3S_4^3, 6C_2', 3\sigma_h, 6\sigma_d$  (groupe  $O_h$ ) ( $S_2 = i$  donc on ne la prend pas en compte).



Pour le diazote : on est dans le groupe  $D_{\infty h}$  ; donc outre l'identité et l'inversion, on a une infinité de rotations  $C_\phi$ , une infinité de plans  $\sigma_v$ , une infinité de  $S_\phi$  ainsi qu'une infinité de rotation  $C_2$ .

Pour vérifier qu'on a bien fait la liste de toutes les opérations de symétrie, on est obligé de déterminer à quel groupe ponctuel de symétrie appartient la molécule et on regarde sa table de caractères : sur la première ligne on trouve les classes d'opérations de symétrie.

2. Trouver les classes de symétries pour les molécules suivantes dans leurs géométries d'équilibre :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

On peut le faire soit à la main en regroupant les opérations de symétrie de "même type" (les 4  $C_3^1$  et les 4  $C_3^2$  du méthane par exemple), soit mathématiquement en utilisant la définition (pour  $\text{NH}_3$  si on veut connaître l'ensemble des opérations conjuguées à  $C_3$ , on calcule  $X^{-1}C_3X$  pour toutes les opérations  $X$  du groupe), soit en regardant la table de multiplication du groupe. Le résultat se trouve dans les tables de caractères : sur la première ligne les opérations de symétrie sont regroupées par classe. On fait ainsi car deux opérations d'une même classe auront des effets identiques et donc des caractères identiques.

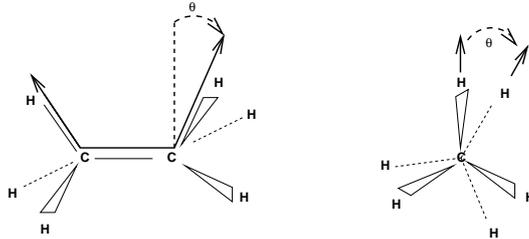
3. Vérifier la non-commutativité des opérations de symétrie sur l'exemple de  $\text{NH}_3$ .

On applique  $C_3\sigma_{yz}$  puis  $\sigma_{yz}C_3$  à la molécule : en numérotant les hydrogènes, on ne trouve pas la même structure.

4. À quels groupes ponctuels de symétrie appartiennent les molécules suivantes dans leurs géométries d'équilibre ?

On se sert de l'organigramme ou de son intuition/expérience.

- $\text{CH}_4$  :  $T_d$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$  :  $C_{3v}$ ,  $\text{CH}_2\text{D}_2$  :  $C_{2v}$
- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  configuration Z :  $C_{2v}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  configuration E :  $C_{2h}$
- $\text{C}_2\text{H}_6$  conformation éclipsée :  $D_{3h}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  conformation décalée :  $D_{3d}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  conformation intermédiaire :  $D_3$



- Ferrocène décalé :  $D_{5d}$ , ferrocène éclipsé :  $D_{5h}$ , ferrocène intermédiaire :  $D_5$ ,  $\text{PCl}_5$  :  $D_{3h}$ ,  $\text{BF}_3$  :  $D_{3h}$ , allène ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ) :  $D_{2d}$
- Cyclohexane en conformation chaise :  $D_{3d}$  : il faut le représenter un peu penché, on voit alors un axe  $C_3$  perpendiculaire au plan moyen du cycle et 3 plans  $\sigma_d$  contenant l'axe  $C_3$  et passant par des carbones opposés.
- Peroxyde d'hydrogène dans ses conformations cisplanaire ( $\theta = 0^\circ$  :  $C_{2v}$ ), transplanaire ( $\theta = 90^\circ$  :  $C_{2h}$ ) et d'équilibre (non-planaire :  $C_2$ )

## 2 Représentations d'un groupe ponctuel

### 2.1 Représentations dans une base $R^3$

- Déterminer la représentation matricielle du groupe ponctuel de symétrie de  $\text{NH}_3$  (dans sa géométrie d'équilibre) dans une base orthonormée de  $R^3$ . Où doit-on placer l'origine de la base de représentation ?

On place l'origine de la base sur N, et on prend l'axe z aligné avec l'axe  $C_3$  et l'axe x dans le plan  $(\text{NH}_1, z)$  (comme sur la figure de la première question). Pour les matrices de  $C_3^1$  et de  $C_3^2$  ce sont

des matrices de rotations. Pour les matrices des opérations  $\sigma_v$ , il faut revenir à des matrices de rotations et chercher les angles associés. Le plus simple est de regarder comment se transforme chaque élément de la base; la transformation du  $i$ -ème élément donnera la  $i$ -ème colonne.

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; M(C_3^1) = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; M(C_3^2) = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_{v1}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; M(\sigma_{v2}) = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; M(\sigma_{v3}) = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

On constate qu'on peut écrire la base  $\{x, y\} \oplus \{z\}$  car  $z$  ne se mélange pas à  $x$  et  $y$ .

Dans la seconde partie du module Chimie-Physique 2, vous vous intéresserez à la spectroscopie vibrationnelle. On va regarder ici les mouvements des atomes les uns par rapport aux autres (ce qui est l'origine des vibrations). On place donc un repère  $(x, y, z)$  sur chaque atome. Déterminer la représentation matricielle du groupe ponctuel de symétrie de  $\text{NH}_3$  (dans sa géométrie d'équilibre) dans une telle base.

On prend les axes  $x_H$  dans le prolongement des liaisons N-H, les axes  $z_H$  parallèles à l'axe  $C_3$ , et les axes  $y_H$  comme il faut pour faire des trièdres directs (non orthogonaux); on prend l'axe  $x_N$  dans le plan  $\sigma_{v1}$ . Pour  $M(E)$  on a bien sur l'identité. On ne va écrire que les matrices de  $C_3^1$  et de  $\sigma_{v1}$ . On prend comme base  $\{x_N, y_N, z_N, x_{H1}, y_{H1}, z_{H1}, x_{H2}, y_{H2}, z_{H2}, x_{H3}, y_{H3}, z_{H3}\}$ .

$$M(C_3^1) = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_{v1}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

On retrouve en fait sur le premier bloc 3\*3 les matrices dans  $R^3$ .

## 2.2 Représentations dans une base de fonction

Déterminer les représentations matricielles des opérateurs de symétrie de  $\text{NH}_3$  dans les bases suivantes :

*Orbitales 1s des 3 atomes d'hydrogène.*

- Pourrait-on réduire cette base en ne prenant qu'une ou deux des orbitales ? Exprimer ces matrices dans la base  $\{1s_1 + 1s_2 + 1s_3, 2 \cdot 1s_1 - 1s_2 - 1s_3, 2 \cdot 1s_2 - 1s_3 - 1s_1\}$ .

On n'écrit les matrices que pour  $E, C_3^1, \sigma_{v1}$  :

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; M(C_3^1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; M(\sigma_{v1}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

On ne peut bien sûr pas prendre moins de trois orbitales puisqu'alors on n'a plus un système générateur (i.e. on ne peut pas décrire tout l'espace considéré) : ce n'est donc plus une base. Dans la base proposée, les matrices s'écrivent :

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; M(C_3^1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}; M(\sigma_{v1}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Les matrices sont diagonales par blocs avec un bloc de dimension 1 et un bloc de dimension 2. Ceci est plus commode à manipuler. On ne peut pas rendre certains blocs diagonales pour toutes les opérations, c'est pour ça que certaines RI sont de dimensions 2 voire 3.

On verra par la suite que ces combinaisons linéaires ne sortent pas de n'importe où. On a une représentation  $\Gamma = \{3 \ 0 \ 1\}$  qui se réduit en  $A_1 \oplus E$  (je rappelle que  $E$  est de dimension 2, on reste donc bien en dimension 3). En utilisant les formules de projection, on trouve qu'une base de  $A_1$  est  $1s_1 + 1s_2 + 1s_3$  et que  $\{2 \cdot 1s_1 - 1s_2 - 1s_3, 2 \cdot 1s_2 - 1s_3 - 1s_1\}$  est une base de  $E$ .

*Orbitales ( $p_x, p_y, p_z$ ) de l'atome d'azote.*

- Pourrait-on réduire cette base en ne prenant qu'une ou deux des orbitales ? Comment faire pour en déduire la représentation sur la base des orbitales ( $p_1, p_0, p_{-1}$ ) de l'atome d'azote ?

On a bien évidemment ici la même représentation matricielle pour une base  $\{p_x, p_y, p_z\}$  que pour une base  $\{x, y, z\}$  et là aussi on ne peut pas prendre moins d'orbitales. De plus, il faut se souvenir que  $p_x = \frac{p_1 - p_{-1}}{\sqrt{2}}, p_y = \frac{p_1 + p_{-1}}{i\sqrt{2}}, p_z = p_0$ . On a donc :  $p_1 = \frac{p_x + ip_y}{\sqrt{2}}, p_{-1} = \frac{ip_y - p_x}{\sqrt{2}}, p_0 = p_z$ . On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} C_3^1(p_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(C_3^1(p_x) + iC_3^1(p_y)) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\frac{1}{2}p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right) + \frac{i}{\sqrt{2}}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}p_x - \frac{1}{2}p_y\right) \\ &= -\frac{1 + i\sqrt{3}}{2}\left(\frac{p_x + ip_y}{\sqrt{2}}\right) \end{aligned}$$

Dans la base  $\{p_1, p_{-1}, p_0\}$  on a donc :

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; M(C_3^1) = \begin{pmatrix} -\frac{1+i\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1+i\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; M(\sigma_{v,xz}) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

*Orbitales d de l'atome d'azote (on les prendra proportionnelles à  $xz, yz, xy, x^2 - y^2$  et  $3z^2 - r^2$ ).*  
Pourrait-on réduire cette base en prenant moins de 5 orbitales ?

On va regrouper les orbitales en 3 groupes : ( $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ ) qui viennent de combinaisons linéaires

entre  $3d_2$  et  $3d_{-2}$ ; ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) qui viennent de combinaisons linéaires entre  $3d_1$  et  $3d_{-1}$ ; et  $d_{z^2} = 3d_0$ . On peut passer de  $d_{xz}$  à  $d_{yz}$  par une rotation de  $90^\circ$  et de  $d_{xy}$  à  $d_{x^2-y^2}$  par une rotation de  $45^\circ$  (cf Leforestier p127 pour l'expression mathématique de ces orbitales et la démonstration). On se place dans la base  $\{d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$  et on va maintenant chercher à écrire les différentes matrices. Pour l'opération identité, on aura bien sur la matrice identité. Pour  $C_3^1$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  se transforment comme les axes  $x$  et  $y$  d'où le premier bloc. Pour  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , il faut prendre un repère où les axes sont à  $45^\circ$  l'un de l'autre; on fait la rotation de  $120^\circ$ , et on projète sur les axes du repère pour connaître les coordonnées de ce qui a été tourné. Enfin,  $d_{z^2}$  reste inchangé par  $C_3^1$ .

$$M(C_3^1) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}+1}{2\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}-1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Ou de manière plus générale :

$$\begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 & 0 & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\theta) & \cos(\theta + \pi/4) & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\theta - \pi/4) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Pour l'opération  $\sigma_{v1}$ , c'est plus simple :  $x$  et  $z$  restent inchangés et  $y$  devient  $-y$ . Donc  $d_{xy}$  devient par exemple  $d_{-xy}$  i.e.  $-d_{xy}$ .

$$M(\sigma_{v1}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

## 2.3 Caractères de représentations

On appelle "caractère d'une représentation" l'ensemble des traces des matrices de la représentation.

– Donner les caractères des représentations du groupe de  $\text{NH}_3$  pour les différentes bases de l'exercice précédent.

– Vérifier que les représentations d'opérateurs de symétrie de même classe ont même caractère dans une dimension donnée.

Pour ces deux questions c'est assez facile à faire, il suffit de sommer les éléments diagonaux des matrices.