THEORIE DES GROUPES

Pr. N. EL JOUHARI
UNIVERSITE MOHAMMED V–AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE.

Chapitre I

Définitions et théorèmes de la théorie des groupes

La théorie des groupes est une discipline mathématique, c'est la partie de l'algèbre général qui étudie les groupes des structures algébriques.

La théorie des groupes est très utilisée en chimie:

- elle permet de simplifier l'écriture de l'Hamiltonien d'une molécule en exploitant ses symétries.
- elle permet de calculer les orbitales moléculaires comme somme d'orbitales atomiques.
- en spectroscopie vibrationnelle, elle permet de prédire le type de déformation que peut subir une molécule et selon la symétrie de sa déformation elle permet de prévoir si une transition peut être visible dans les spectres IR et/ou Raman.

La théorie des groupes est également très utilisée en physique théorique.

I-1- Propriétés définissant un groupe G

Un ensemble d'éléments constitue un groupe s'il satisfait a une loi de composition interne (combinaison) notée (x, . ou *). Cette loi est définie par:

1- Le produit de deux éléments A et B de G et le « carré » de chaque élément sont des éléments de G:

$$AxB = C \in G$$
$$AxA = A^2 = F \in G$$

La combinaison n'est pas forcément commutative

$$AxB = C \text{ et } BxA = D \text{ avec } C \neq D \in G$$

si $\forall$ A et B de G, C = D le groupe est dit abélien.

2- Il existe un élément E et un seul de G qui commute avec tous les autres éléments (et avec lui-même). E est l'élément neutre (ou élément identité).

$$\forall X \in G, E X = X E = X$$

3- La loi de composition est associative :

$$\forall \text{ les éléments A, B et C : } ABC = A(BC) = (AB)C.$$

4- Tout élément X de G doit posséder un inverse et un seul cad:

si $AB = E \Rightarrow B = A^{-1}$
si $BA = E \Rightarrow A = B^{-1}$
L'élément neutre est son propre inverse: E E = E

I-2- Théorèmes

1- L'inverse du produit de 2 ou plusieurs éléments d'un groupe G est égal au produit des éléments inverses dans l'ordre inverse:

$$(ABC)^{-1} = C^{-1}\ B^{-1}\ A^{-1}$$

Démonstration:

$(ABC)(C^{-1}B^{-1}A^{-1})=ABCC^{-1}B^{-1}A^{-1}=ABEB^{-1}A^{-1}=ABB^{-1}A^{-1}=AEA^{-1}=AA^{-1}=E$
Donc: $(ABC)^{-1} = C^{-1}\ B^{-1}\ A^{-1}$

2- Les éléments d'un groupe G sont régulier si: $AB = AC \ \Rightarrow\ B = C$.

Démonstration :

$$A^{-1}AB = A^{-1}AC$$
$$EB = EC$$
$$B = C$$

I-3- Exemples de groupes

Soit un groupe fini d'éléments. L'ordre d'un groupe est égale au nombre d'éléments de ce groupe.

- L'ensemble des 4 éléments: $e^{2\pi i l/4}$ avec $\ell = 0,1,2,3$

$\ell = 0$ $\quad e^{0} = 1 = E$
$\ell = 1$ $\quad e^{\pi i/2} = A$
$\ell = 2$ $\quad e^{\pi i} = B$
$\ell = 3$ $\quad e^{3\pi i/2} = C$

Montrons que c'est un groupe, dont la loi de combinaison est la multiplication algébrique:

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

Ce groupe est abélien car $\forall$ A et B, AB = BA: symétrie par rapport à la diagonale. Ce groupe est cyclique car:

$A = e^{\pi i/2} = X$
$B = A\ A = e^{\pi i} = X^{2}$
$C = A\ A^{2} = e^{3\pi i/2} = X^{3}$
$E = A\ A^{3} = e^{0} = X^{4}$

I-4- Sous groupe

Définition: un sous groupe est un sous ensemble fini d'éléments du groupe sur lesquels la loi de composition du groupe est interne et qui constituent un groupe.

Soit le groupe d'ordre 6 dont la table de multiplication est la suivante :

	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

E est un sous groupe G d'ordre 1.
E,A ; E,B, E,C; E,D; E,F sont des sous groupes d'ordre 2.
E,D,F est un sous groupe d'ordre 3.

Remarque: En générale l'ordre d'un sous groupe est un diviseur entier de l'ordre du groupe.

I-5- Transformation de similitude

* **Définition**: une transformation de similitude est telle que: si $A \in G$ et $X \in G \Rightarrow X^{-1}AX = B \in G$
On dit que B est le transformé de A par cette opération.
On dit que A et B sont des éléments conjugués dans cette transformation.

* Propriétés de 2 éléments conjugués

1- Chaque élément est toujours son propre conjugué

$\forall\ A \in G,\ \exists\ X \in G$ tel que: $X^{-1}AX = A$

$A^{-1}\ X^{-1}A\ X = A^{-1}A$

$(X\ A)^{-1}AX = E$

* Si le groupe est abélien ceci est vrai $\forall$ X.
* Si le groupe n'est pas abélien ceci est vrai seulement pour E.

2- Si A conjugue B, alors B conjugue A: $A = X^{-1}B\ X \Rightarrow B = Y^{-1}A\ Y$

Démonstration:

$A = X^{-1}\ BX$

$X\ A\ X^{-1} = X\ X^{-1}\ B\ X\ X^{-1}$

$X\ A\ X^{-1} = E\ B\ E = B$

$X\ A\ X^{-1} = B = Y^{-1}AY$ vérifie si $X = Y^{-1}$ et $Y = X^{-1}$

3- Si A est le conjugué de B et de C, alors B et C sont conjugués entre eux:

Si $A = X^{-1}\ B\ X$ et $A = Y^{-1}\ C\ Y \Rightarrow B = Z\ C\ Z^{-1}$

Démonstration:

$X^{-1}\ B\ X = Y^{-1}C\ Y$

$X\ X^{-1}B\ X\ X^{-1} = X\ Y^{-1}\ C\ Y\ X^{-1}$

$B = Z\ C\ Z^{-1}$ vrai si $Z = X\ Y^{-1}$ et $Z^{-1} = Y\ X^{-1}$

I-6- Classes d'un groupe

Définition:

une classe d'un groupe est l'ensemble de tous les éléments qui sont conjugués entre eux.

Soit le groupe défini par la table de multiplication:

	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

Si on détermine les éléments inverses on voit que:

E est une classe d'ordre 1 ($X^{-1}EX = E \quad \forall X$)

A, B, C est une classe d'ordre 3: car tous les transformés de ces éléments sont des sous ensemble de cet ensemble.

D, F est une classe d'ordre 2.

Remarques

- L'ordre d'une classe est un diviseur entier de l'ordre du groupe.
- Chaque élément d'un groupe abélien constitue une classe.

Démonstration: $\forall\ A \in G$ abélien:

$X^{-1} A X = X^{-1} X A = A$, ceci est vrai $\forall X$,

donc le conjugué de A est égale à A.

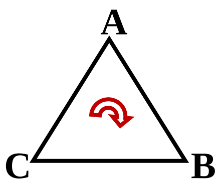
Chapitre II

Elément et opérations de symétrie

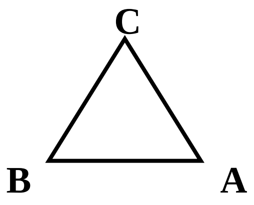
II-1- Définitions

Une opération de symétrie (OPSY) est le mouvement de déplacement d'un objet le conduisant soit à une position équivalente soit à une position identique.

Exemple:

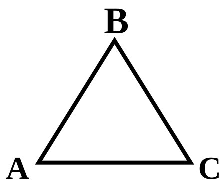


Rot. $\frac{2\Pi}{3} \Rightarrow$



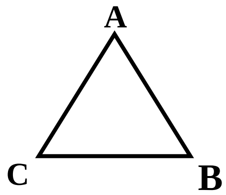
Position équivalente

Rot. 2 x $\frac{2\Pi}{3} \Rightarrow$



Position équivalente

Rot. 3 x $\frac{2\Pi}{3} \Rightarrow$



Position identique

Un élément de symétrie est un objet géométrique qui sert à définir l'opération de symétrie: un point, une droite, un plan.

Les éléments de symétrie sont en général invariants lors des opérations. Le symbole commun des éléments de symétrie et les OPSY correspondantes sont:

Elément de symétrie	Symbole commun	OPSY
Aucun élément particulier	E	Identité
Plan de symétrie	σ	Réflexion
Centre de symétrie (ou d'inversion)	i	Inversion
Axes propres	C	Rotation autour d'un axe
Axes impropres	S	Rotation autour d'un axe suivie d'une réflexion / un plan perpendiculaire à l'axe.

Le symbole selon la notation de Schönflies et la représentation graphique des axes binaire, ternaire, quaternaire, quinaire, sénaire perpendiculaires au plan du dessin sont:

Terminologie	**Symbole de l'axe**	**la représentation graphique de l'axe perpendiculaire au plan du dessin**
	C_1	
Axe binaire	C_2	⬮
Axe ternaire	C_3	▲
Axe quaternaire	C_4	■
Axe quinaire	C_5	⬟
Axe sénaire	C_6	⬢

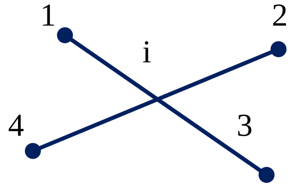
II-2- Etudes des opérations de symétrie

1- Réflexion

Si A, B, C et A', B', C' sont des atomes et σ un plan de symétrie moléculaire :

$\sigma\,\sigma = E$
$\sigma^{2n} = E$
$\sigma^{2n+1} = \sigma$

2- Inversion



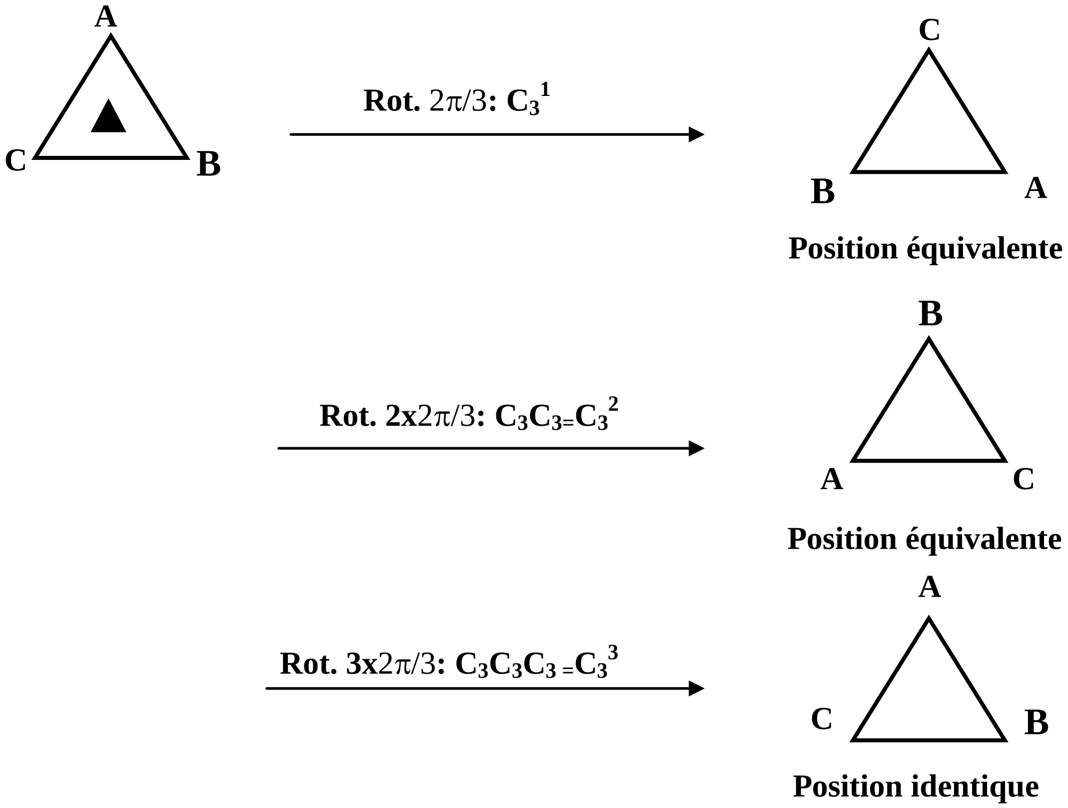
i est un centre de symétrie
$i^2 = i\,i = E$
$i^{2n} = E$
$i^{2n+1} = i$

3- Rotations propres

L'opération correspondante notée C_n est une rotation de $2\pi/n$, n est l'ordre de l'axe.
n = nombre de positions équivalentes + 1 (la position identique)

Pr. N. EL JOUHARI
UNIVERSITE MOHAMMED V–AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE.

Exemple: C_3



*** Si on a un axe C_n, les différentes OPSY sont:** C_n^1, C_n^2, … C_n^k,… C_n^n, C_n^{n+1},…

$$C_n^n = E \Rightarrow C_n^{n+1} = C_n^n C_n = C_n$$

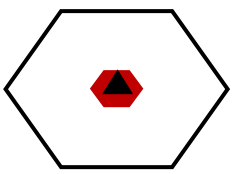
Si n et m sont divisibles par un entier p: Rot. $C_{n/p}^{m/p} \equiv$ Rot. $\frac{m}{p}\frac{2\pi}{n/p} \equiv C_n^m$

Exemple: axe C_6

Les opsy sont: $C_6^1\ C_6^2\ C_6^3\ C_6^4\ C_6^5\ C_6^6$
Comme $C_6^2 \equiv C_3^1$, $C_6^3 \equiv C_2^1$, $C_6^4 \equiv C_3^2$ les opsy sont: $C_6^1\ C_3^1\ C_2^1\ C_3^2\ C_6^5$ E.
1er groupe d'OPSY: $C_2^1 C_2^2 = E \Rightarrow$ axe d'ordre 2.
2ème groupe d'OPSY: $C_3^1 C_3^2 C_3^3 = E \Rightarrow$ axe d'ordre 3.

*** Donc si une molécule possède un axe de symétrie d'ordre 6 (C_6), il existe forcément un axe de symétrie d'ordre 2 (C_2) et un axe de symétrie d'ordre 3 (C_3) colinéaires avec C_6.**

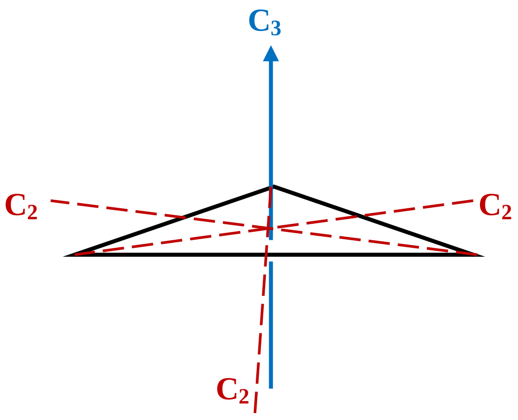
Exemple: molécule Hexagonale



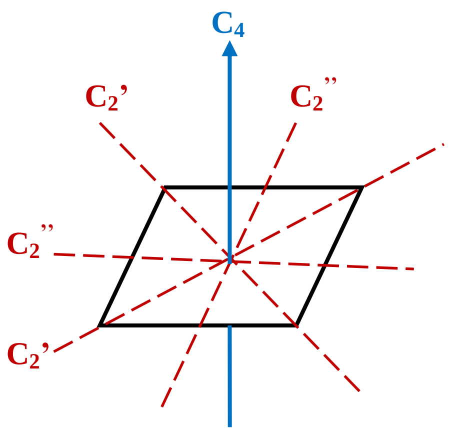
*** S'il y a un axe $C_2 \perp C_n$ (n > 2):**

- Si n est impaire $\Rightarrow$ n axes $C_2 \perp C_n$
- Si n est pair $\Rightarrow$ 2 groupes distincts de $\frac{n}{2}$ axes $C_2 \perp C_n$

Exemples



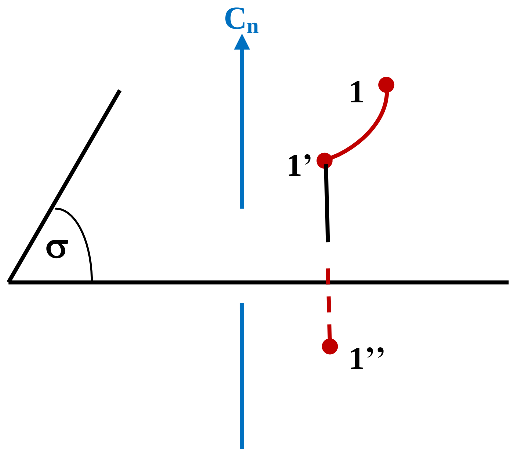
n=3: un axe $C_2 \perp C_3$ et 2 autres axes $C_2 \perp C_3$.



n=4: un axe $C_2 \perp C_4$ et 2 groupes distincts de 2 axes $C_2 \perp C_4$.

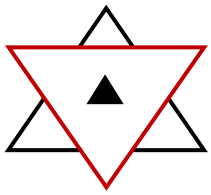
4- Rotations impropres

Une rotation impropre est une opération de rotation de 2π/n autour d'un axe d'ordre n suivi d'une réflexion par rapport à un plan σ perpendiculaire à C_n. Elle est notée : $S_n = \sigma\, C_n$.



Si dans une molécule il existe un axe de symétrie C_n et un plan de symétrie σ perpendiculaire à C_n, alors il existe un axe S_n. La réciproque n'est pas vraie, il peut y avoir un axe S_n sans que ni σ ni C_n perpendiculaire à σ ne soient des éléments de symétrie. Dans ce cas σ et C_n sont un plan et un axe fictifs.

Exemple: l'éthane dans sa forme décalée



La molécule possède un axe de symétrie C_3 (moléculaire).
Si on fait une rotation C_6 (confondu avec C_3), puis une réflexion par rapport au plan $\sigma \perp C_3$, c'est équivalent à une rotation impropre: S_6.
C_6 n'est pas un élément de symétrie moléculaire et σ n'est pas un plan de symétrie moléculaire.
L'axe S_6 est un axe de symétrie impropre de la molécule.

En général: les OPSY correspondant à un axe impropre S_n, sont:

$S_n^1 \equiv \sigma C_n^1$,
$S_n^2 \equiv \sigma C_n^1 \sigma C_n^1$,
…,
$S_n^m \equiv \underbrace{\sigma C_n^1 \ldots \sigma C_n^1}_{\text{m fois}}$
…,
$S_n^n \equiv \underbrace{\sigma C_n^1 \ldots \sigma C_n^1}_{\text{n fois}}$
Comme σ et C_n commutent $\Rightarrow S_n^m \equiv C_n^m \sigma^m$

- Si n est pair les OPSY sont:

$S_n \equiv C_n^1 \sigma$,
$S_n^2 \equiv C_n^2$,
$S_n^3 \equiv C_n^3 \sigma$,
$S_n^4 \equiv C_n^4$,
…,
$S_n^m \equiv C_n^m \sigma^m$,
…,
$S_n^n \equiv C_n^n \sigma^n \equiv E$,
$S_n^{n+1} \equiv C_n^n C_n^1 \sigma \equiv E\, C_n^1 \sigma \equiv C_n^1 \sigma$,

L'axe S_n engendre les OPSY: $C_n^2 \quad C_n^4 \quad C_n^6 \ \ldots \ C_n^n = E$
cad: $C^1_{n/2}\, C^2_{n/2}\, C^3_{n/2} \ldots C^{n/2}_{n/2} = E$

Donc un axe de symétrie impropre S_n d'ordre n pair engendre un axe de symétrie propre d'ordre n/2: $C_{n/2}$.

Exemple 1: Cas de S_2

$$\begin{tikzcd} \textbf{Soit un point: } (x,y,z) \arrow[r, "C_2^1 \text{ (colinéaire oz)}"] \arrow[dr, "\equiv i : \text{inversion/O}"'] & (-x,-y,z) \arrow[d, "\sigma\ (ox,\ oy)"] \\ & (-x,-y,-z) \end{tikzcd}$$

$S^2_2 = i^2 = E$

Exemple 2: Cas de S_6

Les OPSY sont:

$S_6^1 \equiv C_6^1\, \sigma$,
$S_6^2 \equiv C_6^2 \equiv C_3^1$,
$S_6^3 \equiv C_6^3\, \sigma \equiv C_2^1\, \sigma \equiv S_2^1 \equiv i$,
$S_6^4 \equiv C_6^4 \equiv C_3^2$,
$S_6^5 \equiv C_6^5\, \sigma$,
$S_6^6 \equiv C_6^6 \equiv C_3^3 \equiv S_2^2 \equiv E$

Donc un axe impropre d'ordre 6 engendre un axe propre d'ordre 3 et un centre d'inversion.

- si n est impair les OPSY sont:

$S_n^1 \equiv C_n\, \sigma$,
$S_n^2 \equiv C_n^2$,
$S_n^3 \equiv C_n^3 \sigma$,
$S_n^4 \equiv C_n^4$
……
$S_n^m \equiv C_n^m\, \sigma^m$,
……
$S_n^n \equiv C_n^n\, \sigma^n \equiv \sigma$,
$S_n^{n+1} \equiv C_n^{n+1} \equiv C_n^n\, C_n^1 \equiv C_n^1$,
$S_n^{n+2} \equiv C_n^{n+2}\, \sigma$,
$S_n^{n+3} \equiv C_n^{n+3} \equiv C_n^n\, C_n^3 \equiv C_n^3$,
……
$S_n^{2n} \equiv C_n^{2n}\, \sigma^{2n} \equiv C_n^n\, C_n^n \equiv E$

Les opsy qui apparaissent sont: C_n^2 C_n^4 … $C_n^{n+1} \equiv C_n^1$ $C_n^{n+3} \equiv C_n^3$ … E. Donc il apparaît un axe propre d'ordre n impair: C_n,

<u>Exemple:</u> Cas de S_5

opsy	S_5^1	S_5^2	S_5^3	S_5^4	S_5^5	S_5^6	S_5^7	S_5^8	S_5^9	S_5^{10}
≡	$C_5^1\, \sigma$	C_5^2	$C_5^3\, \sigma$	C_5^4	$C_5^5\, \sigma$	C_5^6	$C_5^7\, \sigma$	C_5^8	$C_5^9\, \sigma$	C_5^{10}
≡					σ	C_5^1	$C_5^2\, \sigma$	C_5^3	$C_5^4\, \sigma$	E

Donc S_5 engendre un axe C_5 et un plan de symétrie σ.

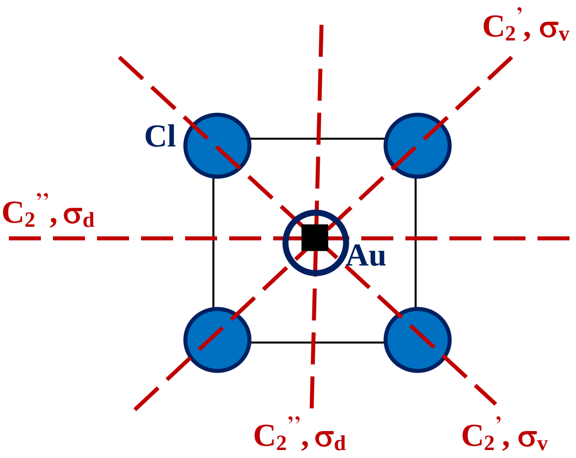
Pr. N. EL JOUHARI
UNIVERSITE MOHAMMED V–AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE.

II-3- Eléments de symétrie équivalents et atomes équivalents

Les éléments de symétrie équivalents sont des groupes d'éléments de symétrie d'une molécule échangeables par une OPSY.

Les atomes équivalents sont des groupes d'atomes d'une molécule échangeables par une OPSY.

Exemple 1: molécule $AuCl_4^-$



■ : axe propre $C_4 \perp$ plan de la molécule

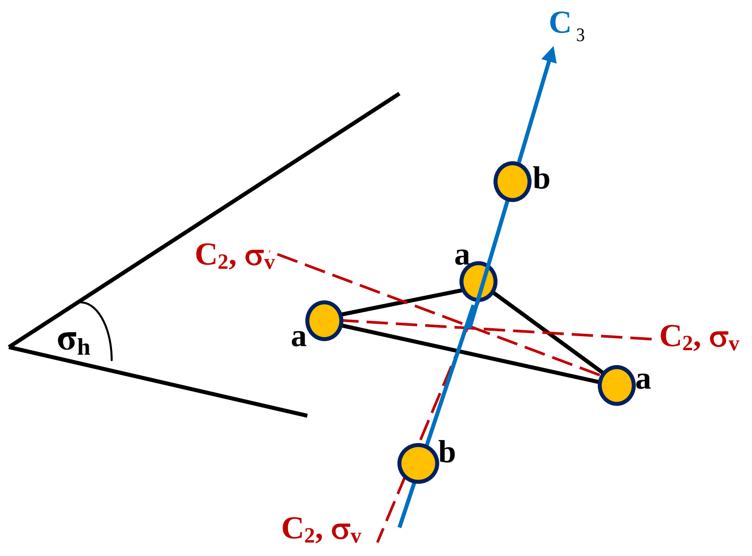
Les éléments de symétrie sont:

- l'axe de symétrie C_4 qui échange entre eux :
- les axes propres C_2',
- les axes propres C_2'',
- les plans de symétire σ_v,
- les plans de symétire σ_d,

Chaque sous ensemble est constitué d'éléments dits équivalents.

C_4 échange les 4 chlorures entre: les quatre atomes sont équivalents.

Exemple 2: PCl_5



Un axe propre $C_3 \perp$ plan σ_h

L'axe C_3 échange entre eux:

- les axes de symétrie C_2
- les plans de symétrie σ_v

Les éléments de symétrie de chacun des deux sous ensemble sont équivalents.

L'axe C_3 échange entre eux les trois atomes Cl_a mais pas les deux atomes Cl_b. D'où deux sous ensembles d'atomes Cl équivalents.

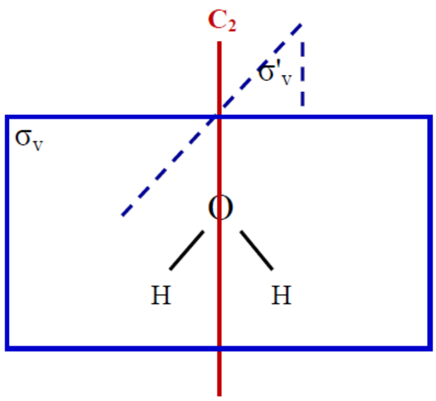
Chapitre III

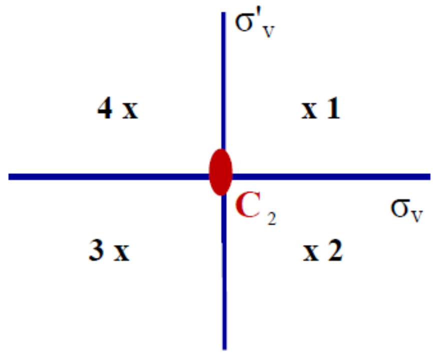
Molécules et groupes ponctuels de symétrie

III-1- Introduction

L'ensemble complet des OPSY effectuables sur une molécule constitue un groupe. Les groupes des OPSY des molécules sont des groupes ponctuels car tous les éléments de symétrie passent par un point de la molécule; ce point est invariant par les OPSY du groupe. Ce point n'est pas forcément un centre de symétrie. Ces groupes n'incluent pas les opérations de translation (dans les cristaux) qui constituent les groupes d'espace.

Exemple: H_2O





$\sigma_v \perp \sigma'_v$

Les éléments de symétrie sont: C_2 : axe de symétrie

σ_v: plan moléculaire (contient l'axe C_2).

$\sigma_v \perp \sigma'_v$ (contient l'axe C_2).

Les OPSY sont: C_2^1 $C_2^2 = E$, σ_v $\sigma^2_v = E$, σ'_v $\sigma'^2_v = E$

E	E	C_2^1	σ_v	σ'_v
E	E	C_2^1	σ_v	σ'_v
C_2^1	C_2^1	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2^1
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2^1	E

- La loi de composition est interne,
- il y a un élément neutre,
- la loi est associative,
- tout élément a un symétrique par rapport à la diagonale, donc c'est un groupe abélien.

Inverses des OPSY

OPSY	σ	i	C_n^m	S_n^m (n pair)	S_n^m (n impair)
Inverse	σ	i	C_n^{n-m}	$C_{n/2}^{(n-m)/2}$ si m est pair S_n^{n-m} si m est impair	C_n^{2n-m} si m est pair S_n^{2n-m} si m est impair

III-2- Classements des molécules relativement à leurs groupes

III-2-1- Détermination des groupes ponctuels

Pour déterminer le groupe ponctuel d'une molécule il est nécessaire d'identifier tous ses axes et ses plans de symétrie:

i- commencer par chercher un axe principale de symétrie, s'il en existe un et si de plus il existe un axe d'ordre 2 qui lui est perpendiculaire, le groupe est de type D.

ii- s'il n'y a pas d'axe d'ordre 2 perpendiculaire à l'axe principale, le groupe est de type C.

iii- finir la détermination du groupe ponctuel en étudiant les plans de symétrie.

Les systèmes d'axes et de plans de symétrie des groupes ponctuels sont résumés dans le tableau suivant:

Groupes	**Axes et plans de symétrie**
$\mathbf{C_s}$	Plan de symétrie
$\mathbf{C_i}$	Centre de symétrie
$\mathbf{C_n}$	Axe de symétrie d'ordre n
$\mathbf{S_{2n}}$	Axe de symétrie impropre d'ordre 2n
$\mathbf{C_{nh}}$	Axe de symétrie d'ordre n + plan horizontal
$\mathbf{C_{nv}}$	Axe de symétrie d'ordre n + n plans verticaux
$\mathbf{D_n}$	Axe de symétrie d'ordre n + n axes horizontaux d'ordre 2
$\mathbf{D_{nh}}$	Axe de symétrie d'ordre n + n axes horizontaux d'ordre 2 + un plan horizontal + n plans verticaux contenant les axes d'ordre 2
$\mathbf{D_{nd}}$	Axe de symétrie d'ordre n + n axes horizontaux d'ordre 2 + n plans verticaux bissecteurs des angles formés par les axes horizontaux d'ordre 2
$\mathcal{T}_d$	Tétraèdre
$\mathcal{O}_h$	Octaèdre ou cube

Les groupes ponctuels des molécules sont désignés par la notation de Schoenflies. Avec cette notation, chaque groupe ponctuel est désigné par un symbole qui rappelle grossièrement la symétrie du groupe. Il existe une autre notation, très utilisée en cristallographie: la notation d'Hermann-Mauguin ou notation internationale. Les deux notations sont données au tableau ci-dessous.

Correspondance entre les notations de HERMAN- MAURGAN et de SCHOENFLIES

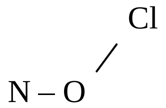
Triclinique	**Monoclinique**	**Orthorhombique**	**Trigonal**	**Hexagonal**	**Tétragonal ou quadratique**	**Cubique**
Ni axe ni plan	Un axe d'ordre 2	3 axes d'ordre 2 2 à 2 perpendiculaires ou 2 plans perpendiculaires	Un axe d'ordre 3	Un axe d'ordre 6	Un axe d'ordre 4	4 axes d'ordre 3
1 $\mathbf{C_1}$	2 $\mathbf{C_2}$	222 $\mathbf{D_2}$	3 $\mathbf{C_3}$	6 $\mathbf{C_6}$	4 $\mathbf{C_4}$	23 $\mathbf{T}$
$\bar{1}$ $\mathbf{C_i}$, $\mathbf{S_2}$	m $\mathbf{C_s}$	2mm $\mathbf{C_{2v}}$	$\bar{3}$ $\mathbf{C_{3i}}$, $\mathbf{S_6}$	$\bar{6}$ $\mathbf{C_{3h}}$	$\bar{4}$ $\mathbf{S_4}$	m3 $\mathbf{T_h}$
	2/m $\mathbf{C_{2h}}$	mmm $\mathbf{D_{2h}}$	3m $\mathbf{C_{3v}}$	6/m $\mathbf{C_{6h}}$	4/m $\mathbf{C_{4h}}$	432 $\mathbf{O}$
			32 $\mathbf{D_3}$	6mm $\mathbf{C_{6v}}$	4mm $\mathbf{C_{4v}}$	$\bar{4}$3m $\mathbf{T_d}$
			$\bar{3}$ $\mathbf{D_{3d}}$	622 $\mathbf{D_6}$	422 $\mathbf{D_4}$	m3m $\mathbf{O_h}$
				$\bar{6}$m2 $\mathbf{D_{3h}}$	$\bar{4}$ 2m $\mathbf{D_{2d}}$	
				6/mmm $\mathbf{D_{6h}}$	4/mmm $\mathbf{D_{4h}}$	

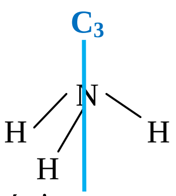
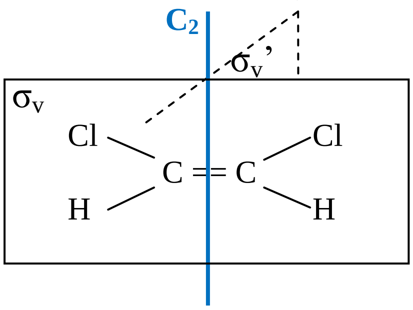
Pr. N. EL JOUHARI
UNIVERSITE MOHAMMED V–AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE.

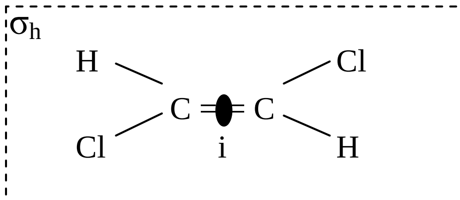
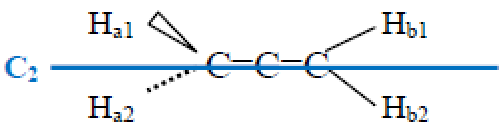
III-2-2- Méthode de classement

Le classement des molécules relativement à leurs groupes est effectué à partir des éléments de symétrie et principalement par rapport à leurs axes de rotation.

Les groupes ponctuels de symétrie peuvent être classés en trois grandes catégories:
i- deux groupes simples: $\mathbf{C_s}$ **et** $\mathbf{C_i}$ des molécules possédant seulement un plan ou un axe
un axe de symétrie.
ii- la série des groupes qui possèdent un seul axe de symétrie d'ordre n: $\mathbf{C_n}$, $\mathbf{S_{2n}}$, $\mathbf{C_{nh}}$, $\mathbf{C_{nv}}$, $\mathbf{D_n}$, $\mathbf{D_{nh}}$, $\mathbf{D_{nv}}$.
iii- les groupes qui possèdent plus d'un axe principal de symétrie d'ordre n et qui sont liés aux symétries de solides réguliers, tétraèdres ou octaèdres par exemple.

i- OPSY de la molécule	**Symbole du groupe**
1- <u>pas d'axe de rotation</u>	C_x (x décrit les autres éléments)
a- pas d'autres éléments de symétrie	C_1
b- un plan de symétrie **Ex.:** 	C_s
c- un centre d'inversion	Ci

ii- OPSY de la molécule	**Symbole du groupe**
2- <u>un seul axe Cn</u>	
a- pas d'autres éléments	Cn
b- au moins un plan de symétrie passant par l'axe	Cnv
Ex.: $\mathbf{NH_3}$  3 plans de symétrie contenant l'axe de symétrie C_3	$\mathbf{C_3v}$
Ex.: Cis 1,2 dichloroéthylène  2 plans de symétrie ($\sigma_{v'} \perp \sigma_v$) contenant l'axe de symétrie C_2	$\mathbf{C_2v}$

<table>
<tr><td>c- au moins un plan de symétrie perpendiculaire à l’axe</td><td>Cnh</td></tr>
<tr><td>Ex.: Trans 1,2 dichloroéthylène</td><td>C_{2h}</td></tr>
<tr><td>
</td><td></td></tr>
<tr><td>Un axe C_2 et un plan $\sigma_h \perp C_2$.</td><td></td></tr>
<tr><td>3- <u>un axe de rotation d’ordre n≥2 et au moins un autre axe d’ordre 2 perpendiculaire au premier</u></td><td></td></tr>
<tr><td>a- pas d’autre élément de symétrie</td><td>Dn</td></tr>
<tr><td>b- au moins un plan passant par l’axe d’ordre n≥2 mais pas de plan perpendiculaire à cet axe</td><td>Dnd</td></tr>
<tr><td>Ex.: la molécule d’allène</td><td>D_{2d}</td></tr>
<tr><td>
</td><td></td></tr>
<tr><td>1 axe principal C_2
2 axes C_2 perpendiculaires à l’axe principal C_2
2 plans σ passant par l’axe principal C_2</td><td></td></tr>
<tr><td>c- un plan de symétrie perpendiculaire à l’axe d’ordre n≥2</td><td>Dnh</td></tr>
</table>

iii- OPSY de la molécule	Symbole du groupe
4- <u>au moins 2 axes d’ordre n≥2</u> ⇒ les groupes spéciaux (au total nombre fini d’axes) a- le groupe du tétraèdre b- le groupe de l’octaèdre et du cube } Beaucoup de molécules c- le groupe du clodécaèdre pentagonal et de l’iscaèdre	 Td Oh Ih
5- <u>une infinité d’axes de rotation</u> Si au moins un plan de symétrie (sphère) ⇒Tous les autres groupes sont des sous groupes du groupe de la sphère.	O^+ O

Chapitre IV

Dénombrement des opsy et des classes d'opsy dans les groupes ponctuels

Pour le dénombrement on classe les groupes ponctuels en 2 familles: famille simple et famille compliquée.

Famille simple	C_1, Ci, Cs, Cn, Cnv, Dn, Td
Famille compliquée	Cnh, Dnh, Dnd, Oh, Ih

Rappel :

- E est une classe.
- Si le groupe est abélien chaque ospy est une classe.
- une classe d'opsy est une série d'opérations de symétrie conjuguées entre elles, cad qu'elles se déduisent les unes des autres par une opsy du groupe.

a) si 2 axes de rotation de même ordre sont échangeables par une opsy du groupe alors toute rotation autour de l'axe 1 est de même classe que la rotation de même angle autour de l'axe 2.

b) il en est de même si on remplace l'axe par plan de symétrie .

c) si une molécule possède un axe de rotation d'ordre n et un plan de symétrie passant par cet axe alors la rotation k2π/n autour de l'axe est de même classe que la rotation –k2π/n

d) si une molécule possède un axe de rotation Cn d'ordre n et un axe C2 perpendiculaire à Cn la rotation k2π/n est de même classe que la rotation -k2π/n.

IV-2- Famille simple

Groupes	Opsy	classes
Groupes abéliens: **C_1**	E	(E)
C_i	(E, i)	(E) (i)
C_s	(E, σ)	(E) (σ)
C_n (cyclique)	$(E, C_n, C_n^2, \ldots, C_n^{n-1})$	$(E)\ (C_n)\ (C_n^2) \ldots (C_n^{n-1})$

Groupes	Opsy	classes
C_{nv}		
* <u>n pair</u>		
Ex.: C_{2v} (H_2O)	$(E, C_2, \sigma_v, \sigma_v')$	$(E)\ (C_2)\ (\sigma_v)\ (\sigma_v')$
C_{4v} (BF_5)	$(E, C_4, C_2, C_4^3,$ $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_d, \sigma_d')$	$(E)\ (C_4)\ (C_2)\ (C_4^3)$ $(\sigma_v)\ (\sigma_v')\ (\sigma_d)\ (\sigma_d')$
* <u>n impair</u>		
Ex: C_{3v} (NH_3)	$(E, C_3, C_3^2, \sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3})$	$(E)\ (2C_3)\ (3\sigma_v)$

Groupes	Opsy	classes
D_n		
Ex.: D_2	$(E, C_2, C_2(1), C_2(2))$	$(E)\ (C_2)\ (C_2(1))\ (C_2(2))$
Groupe isomorphe de C_{2v}		

Groupes	Opsy	classes
T_d	$(E, 3C_2, 6\sigma, 8C_3, 6S_4)$	(E) $(3C_2)$ ((6σ) $(8C_3)$ $(6S_4)$

$(3C_2)$: les C_2 sont échangeables par les $C_3 \Rightarrow$ les 3 C_2 sont des éléments de symétrie équivalents.
(6σ): les plans sont échangeables par les $C_3 \Rightarrow$ les plans σ sont des éléments de symétrie équivalents.
$(8C_3)$: les C_3 sont échangeables par les $C_2 \Rightarrow$ les axes C_3 sont des éléments de symétrie équivalents.
$(6S_4)$: les S_4 sont échangeables par les $C_2 \Rightarrow$ les ases impropres S_4 sont des éléments de symétrie équivalents.

IV-3- Familles compliquées

Les opsy des groupes compliqués sont déterminées par le produit des opsy de certains groupes simples. Ce produit concerne les sous ensembles d'opsy qui constituent des classes dans les groupes simples.

Cnh	
n pair	**n impair**
$(C_{nh}) = (C_n)(C_i)$ **Ex.:** $(C_{4h}) = (C_4)(C_i)$ $(C_4) = (E, C_4, C_2, C_4^3)$ groupe abélien (Ci) = (E, i) groupe abélien. $(C_{4h}) = (E, C_4, C_2, C_4^3, i, C_4 i, C_2 i, C_4^3 i)$ $C_4 i = C_4 C_2 \sigma_h = C_4 C_4^2 \sigma_h \sigma_h^2 = C_4^3 \sigma_h^3 = S_4^3$ $C_2 i = C_2 C_2 \sigma_h = \sigma_h$ $C_4^3 i = C_4^3 C_2 \sigma_h = C_4^3 C_4^2 \sigma_h$ $= C_4^5 \sigma_h \sigma_h^4 = C_4 \sigma_h = S_4$ donc: $(C_{4h}) = (E, C_4, C_2, C_4^3, i, C_4 i, C_2 i, C_4^3 i)$ $= (E, C_4, C_2, C_4^3, i, S_4^3, \sigma_h, S_4)$ Les classes sont: (E) (C_4) (C_2) (C_4^3) (i) (S_4^3) (σ_h) (S_4)	$(C_{nh}) = (C_n)(C_s)$ **Ex.:** $(C_{3h}) = (C_3)(C_s)$ $(C_3) = (E, C_3, C_3^2)$ groupe cyclique abélien (E) (C_3) (C_3^2) sont les classes du groupe (C_3). (Cs) = (E, σ_h) groupe abélien. (E) (σ_h) sont les classes du groupe (Cs). $(C_{3h}) = (E, C_3, C_3^2, \sigma_h, C_3\sigma_h, C_3^2\sigma_h)$ $S_3^4 \; S_3^2 \; S_3^3 \; S_3 \; S_3^5$ $C_3^2 = \sigma_h C_3^2 C_3^3 \sigma_h^2 \sigma_h^2 = C_3^5 \sigma_h^5 = S_3^5$ Donc: $(C_{3h}) = (E, C_3, C_3^2, \sigma_h, C_3\sigma_h, C_3^2\sigma_h)$ $= (E, C_3, C_3^2, \sigma_h, S_3, S_3^5)$ Les classes sont: (E) (C_3) (C_3^2) (σ_h) (S_3) (S_3^5)

Dnh	
n pair	**n impair**
$(D_{nh}) = (D_n)(C_i)$	$(D_{nh}) = (D_n)(C_s)$

Dnd	
n pair	**n impair**
$(D_{nd}) = (D_n)(C_s)$	$(D_{nd}) = (D_n)(C_i)$

Chapitre V

Représentation matricielle des groupes d'opsy et tables de caractères

Dans une base vectorielle donnée, on peut associer à chaque opsy une matrice représentative du groupe. L'ensemble de ces matrices est une représentation matricielle du groupe d'opsy dans cette base. Ces matrices constituent un groupe homomorphe (même table de multiplication) du groupe d'opsy. Les deux groupes sont dit isomorphes.

On peut trouver autant de représentations matricielles d'un groupe d'opsy donné que l'on peut trouver de bases vectorielles définissant des espaces vectoriels de dimensions n.

V-1- Représentations irréductibles des groupes d'opsy

Les opérations de symétrie peuvent être représentées mathématiquement par des représentations irréductibles ou réductibles.

Une représentation réductible peut être décomposée sous forme d'une combinaison de plusieurs représentations irréductibles.

Une représentation irréductible ne peut pas être décomposée sous forme de plusieurs représentations.

Le nombre des représentations irréductibles d'un groupe de symétrie est toujours égale au nombre de classes d'opérations que possède ce groupe.

La recherche des représentations irréductibles d'un groupe d'opsy est liée à la recherche d'une base orthonormée d'ordre n égal à l'ordre du groupe.

Si l'espace est de dimension n supérieur à 3, il est toujours possible de trouver n fonctions linéairement indépendantes et qui constituent une base quelconque, puis on fait un changement de base qui mène à la base orthonormée d'ordre n. En général on peut toujours passer d'une base à une autre par une matrice de changement de base.

V-2- Caractères des matrices

Le caractère d'une matrice représente sa trace cad la somme de ses éléments diagonaux.

Deux matrices conjuguées ont des caractères identiques.

Les matrices représentatives d'opsy d'une même classe ont des caractères identiques.

Pour tous les groupes de symétrie courants, les représentations irréductibles et leurs caractères ont été déterminés. Ils sont représentés dans des tables dites de caractères.

V-3- Tables de caractères

Pour chaque groupe de symétrie, on peut dresser un tableau appelé table des caractères. Ce tableau est constitué par des lignes et des colonnes:

- dans la première ligne, on écrit le nom du groupe, les différentes classes de symétrie de ce groupe puis les bases des représentations couramment utilisées.

- dans les lignes suivantes, on écrit les représentations irréductibles et les caractères correspondants.

Exemples

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	σ_v' (yz)		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	Rz	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, Ry	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, Rx	yz

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	Rz	x^2,y^2,z^2,xy
B_g	1	-1	1	-1	Rx, Ry	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

D_{3h}	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, xy)
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)

Les lettres A_1, A_2, B_1 et B_2 sont les symboles des représentations irréductibles du groupe C_{2v}.

Les chiffres 1 et -1 sont les caractères des représentations irréductibles.

Les symboles des représentations irréductibles sont appelés symboles de Mulliken. Ils sont établis à partir des règles suivantes:

Nomenclature de Mulliken

- Les lettres A et B sont utilisées pour les espèces symétrique et antisymétrique de la rotation autour de l'axe de plus grand ordre respectivement.
- La lettre E est utilisée pour les espèces doublement dégénérées cad le caractère est égal à 2 par rapport à l'identité.
- La lettre T (ou F pour les spectroscopistes) est utilisée pour une dégénérescence d'ordre 3 cad le caractère est égal à 3 par rapport à l'identité.
- Les indices 1 et 2 sont utilisés pour indiquer un caractère positif ou négatif respectivement par rapport au plan de symétrie vertical σ_v (ou dièdre σ_d).
- Les indices g ou u indiquent un caractère positif ou négatif respectivement par rapport au centre d'inversion (groupe C_{2h} par exemple).
- Un prime (') ou deux primes ('') indiquent si la représentation irréductible est symétrique ou antisymétrique par rapport au plan de réflexion σ_h:

A' : caractère $\chi(\sigma_h) = 1$

A'' : caractère $\chi(\sigma_h) = -1$

On distingue deux types de caractères:

- ceux égaux à ± 1 que l'on trouve dans les groupes non dégénérés (A, B).
- ceux qui peuvent prendre n'importe qu'elle valeur pour les groupes dégénérés (E, T).

Les groupes C_{nv}, D_{nh} et D_{nd} comprennent seulement des caractères de dimension 1 et 2. Si C_n est la rotation autour de l'axe principal:

pour $\chi(C_n) = 1 \Rightarrow$ représentation A symétrique
pour $\chi(C_n) = -1 \Rightarrow$ représentation B antisymétrique

Comment assigner les opsy aux classes ?

1- L'identité E constitue toujours une classe.
2- L'inversion i constitue toujours une classe.
3- La rotation autour de C_n^k et son inverse ($C_n^{-k} = C_n^{n-k}$) sont dans la même classe si n plans σ_v ou σ_d existent ou bien si n axes $C_2 \perp C_n^k$ existent.
4- La règle 3 est valable pour les rotations impropres S_n.
5- Dans le groupe C_{nv}, les σ_v appartiennent à la même classe. Dans le groupe D_{nh}, les σ_v et σ_d appartiennent à des classes différentes. σ_h forme toujours une classe.
6- Dans le groupe D_{nd}, les axes C'_2 ($\perp$ à l'axe principal) sont dans la même classe. Dans le groupe D_{nh}, ces axes C'_2 se trouvent dans des classes différentes.
7- La règle 6 est valable pour les rotations impropres.

Les tables de caractères de tous les groupes sont connues. Chaque molécule possédant une symétrie qui lui est propre, il suffit de déterminer son groupe ponctuel et d'utiliser la table de caractères correspondante. La théorie des groupes est très utilisée dans le calcul des orbitales moléculaires, en spectroscopie vibrationnelle, en spectroscopie de fluorescence, …(certaines applications vous seront développées au cour de votre parcours).