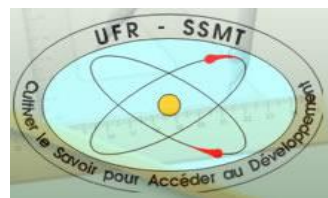




**LABORATOIRE
DE CHIMIE PHYSIQUE**



**COURS MAGISTRAL DE
THEORIE DES GROUPES
APPLIQUEE A LA CHIMIE**

Sommaire

Introduction

Chapitre I : SYMETRIE ET GROUPES DE SYMETRIE

Chapitre II : NOMENCLATURE DES GROUPES

Chapitre III : REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES

HYBRIDATIONS DANS LES MOLECULES

INTRODUCTION

Théorie des groupes appliquée à la chimie = Etude quantitative de la symétrie des molécules ou des objets.

Résumé systématique des réflexions de bon sens sur la symétrie des molécules ou des objets.

Discipline fournissant une technique simple et directe pour arriver à des conclusions utiles avec le minimum de travail à fournir.

CHAPITRE I : SYMETRIE ET GROUPES DE SYMETRIE

I- ASPECTS GENERAUX

1- Définitions et quelques notions essentielles

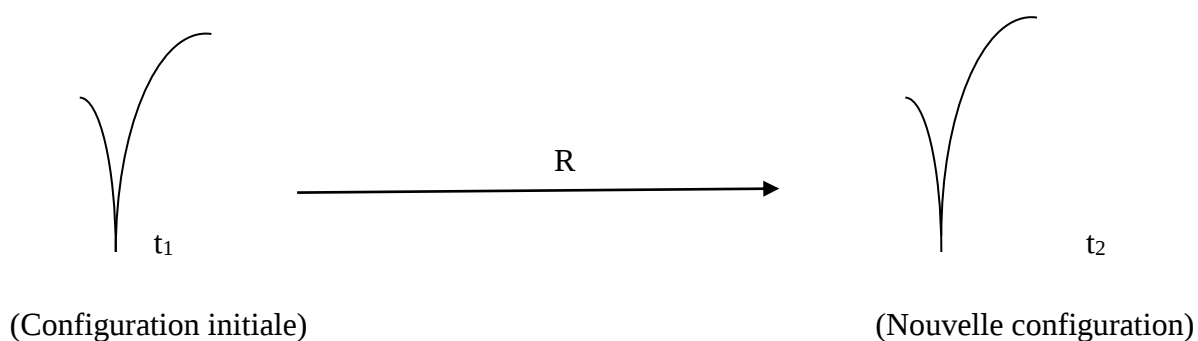
Dans une molécule, les atomes définissent les uns par rapport aux autres une infrastructure rigide

Etude des symétries des molécules basée sur la présence de noyaux identiques occupant des positions équivalentes.

Possible donc de permuter ces noyaux identiques et physiquement équivalents, soit par rotation de la molécule soit par des transformations par rapport à un plan qui permettent d'obtenir l'image de la molécule.

Toutes ces transformations et rotations sont appelées opérations de symétrie.

En résumé, une opération de symétrie (R) sur la molécule est d'emmener la molécule dans une configuration nouvelle de sorte que cette dernière et l'ancienne soient indiscernables.



Observateur incapable de dire que l'objet a subi une transformation.

Nouvelle configuration et configuration initiale indiscernables.

2- Eléments de symétrie et opérations de symétrie

Elément de symétrie : une entité géométrique par rapport à laquelle s'effectue (ent) une ou plusieurs opération (s) de symétrie (par rapport à un point, à une droite, un plan, etc.).

Différence notable entre éléments de symétrie et opération de symétrie.

<i>Eléments de symétrie</i>	<i>Opérations de symétrie</i>
Plan	Réflexion dans ce plan
Centre de Symétrie (ou d'inversion)	Inversion (i) de tous les points
Axe de rotation (propre)	Rotation autour de cet axe
Axe de rotation impropre	Rotation suivie d'une réflexion dans un plan perpendiculaire à cet axe

3- Différents types d'opération de symétrie

3.1- Opération identité (E)

Rien ne change à la molécule. Noyaux de la molécule dans leur position initiale.

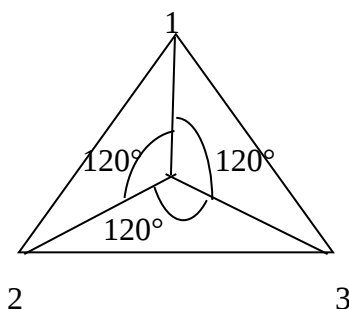
3.2- Opération rotation : C_n ou $C_{(\alpha)}$

La rotation $C_{(\alpha)}$ indique α comme angle de rotation. n le nombre de fois que l'on tourne de α pour obtenir la configuration initiale.

Exemple :

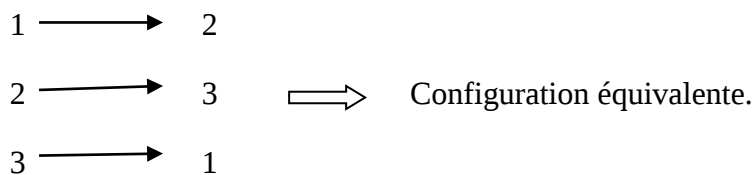
$$3\alpha = 2\pi$$

$$\alpha = 2\pi/3 = 120^\circ$$

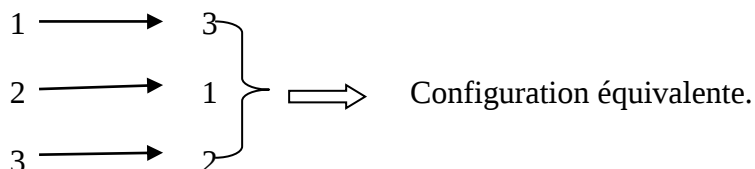


On tourne 3fois 120° afin de retrouver la configuration initiale.

Si $\alpha = 120^\circ$, la molécule est identique et appelée configuration équivalente différente de la configuration initiale car



Si $\alpha' = 2\alpha = 2 \times 120^\circ = 4\pi/3$



- On note de la rotation : $C_{(\alpha)} \equiv C_{\frac{2\pi}{3}} \equiv C_n \Longrightarrow$ rotation d'ordre n

C_n est appelé axe d'ordre n. Dans notre exemple, $n = 3 \Longrightarrow C_3 \Longrightarrow$ axe d'ordre 3.

$$C_3^1 \equiv (C_3) \qquad C_3^2 \qquad C_3^3 \equiv (E)$$

On tourne de α une fois

On tourne de α deux fois

On tourne de α trois fois

- C_n^m veut dire m fois la rotation de $C_n \equiv C_{(m \times \frac{2\pi}{n})}$

$$C_n^n \equiv (E) \Longrightarrow C_{(n \times \frac{2\pi}{n})} = C_{2\pi} \equiv (E)$$

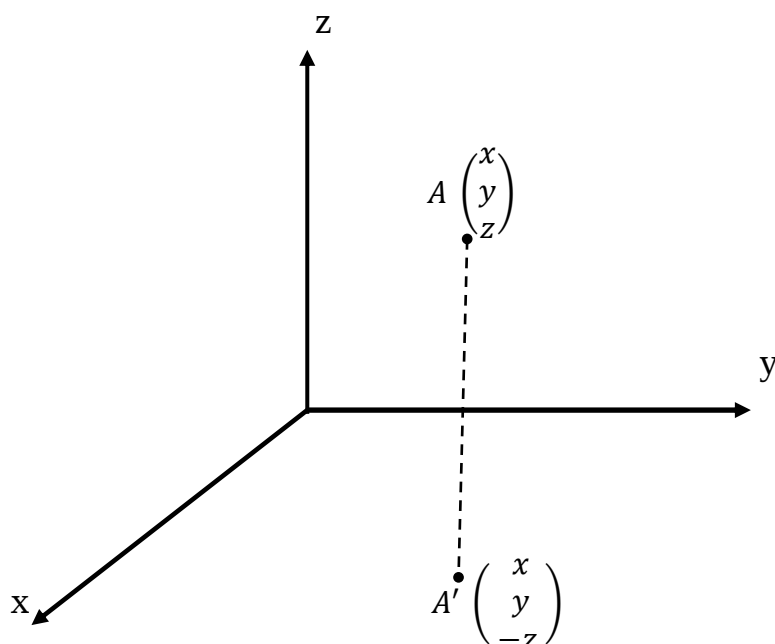
- La rotation $\frac{2\pi}{n} \cdot m$ suivie de $l \cdot \frac{2\pi}{n}$ est décrite sous la forme $C_n^m \cdot C_n^l = C_n^{m+l}$

Exemple : Opérations de symétrie engendrées par C_6

$$\begin{array}{cccccc} C_6^1 & C_6^2 & C_6^3 & C_6^4 & C_6^5 & C_6^6 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ C_6 & C_3 & C_2 & C_3^2 & C_6^5 & (E) \end{array}$$

3.3- Opération plan de symétrie

Le plan de symétrie est souvent désigné par σ . Soit $\sigma_{(x,y)}$ c'est-à-dire suivant le plan (xoy).



On peut remarquer que $\sigma^2 = E$. De façon générale :

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

Plusieurs sortes de plan de symétrie :

- **plans horizontaux :**

Plans de symétrie perpendiculaires à l'axe de plus grande symétrie ou axe d'ordre le plus élevé ou axe principal. Notés σ_h ; peuvent contenir ou non les points équivalents, les objets ou les noyaux des molécules.

- **plans verticaux :**

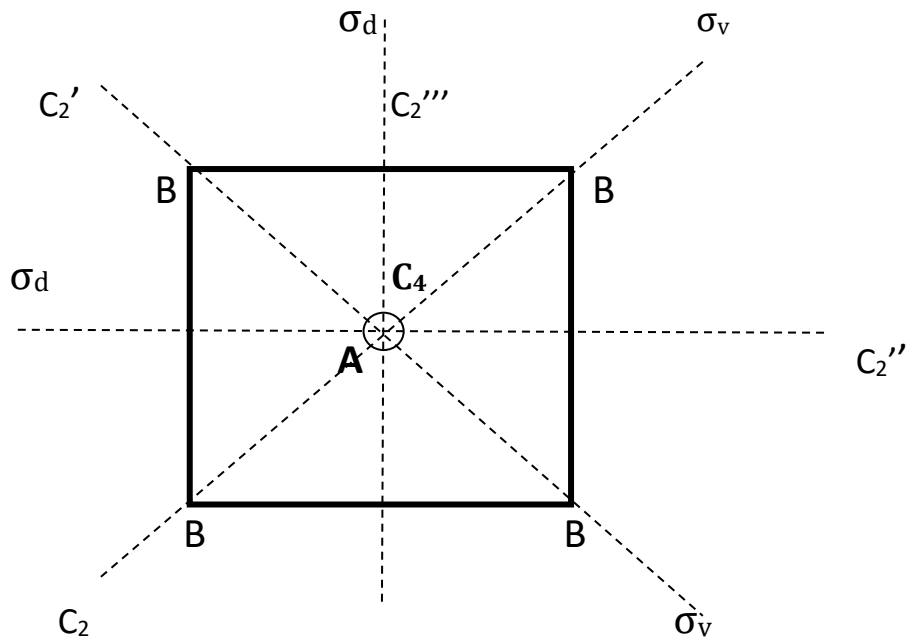
Plans contenant l'axe principal (d'ordre le plus élevé) C_n . Sont notés σ_v .

Deux sortes :

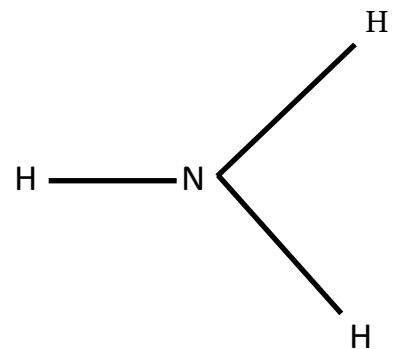
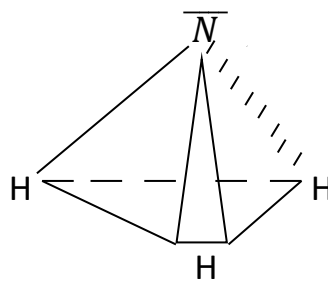
- σ_v propres
- Plans dièdres σ_d : plans bissecteurs de deux axes C_2 consécutifs..

- Si n impair, tous les plans verticaux sont notés σ_v
- Si n pair, $\frac{n}{2} \sigma_v$ et $\frac{n}{2} \sigma_d$.

Exemple 1 : Molécule du type AB_4 (plane)



Exemple 2 : Molécule NH_3

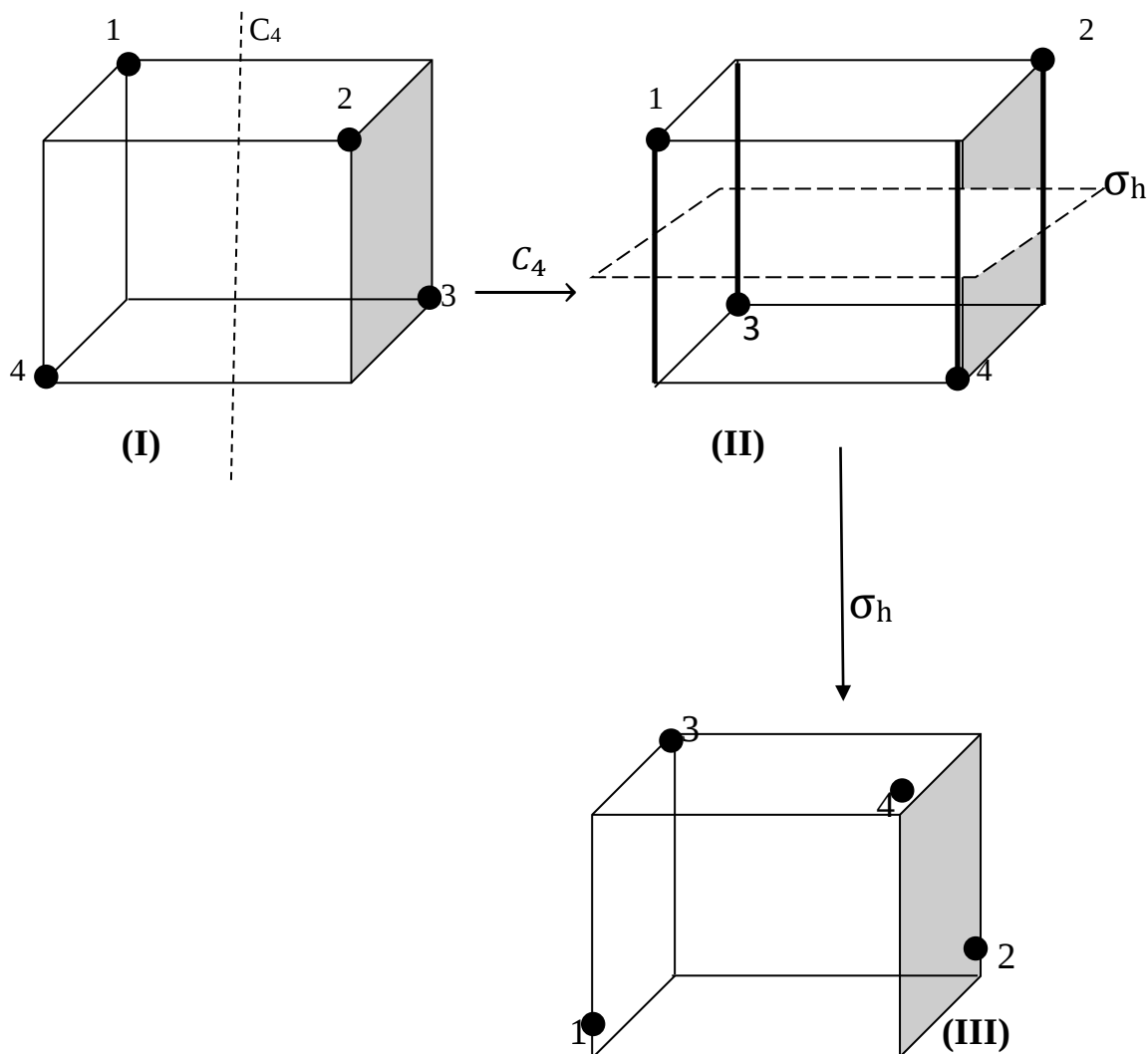


C_3 , n impair $\implies 3 \sigma_v$

- plans de symétrie :

En l'absence de C_n , il n'existe que des plans de symétrie appelés σ .

3.4- Rotation impropre



$(I) \neq (II) \implies C_4$ n'est pas une opération de symétrie

$(I) = (III) \implies C_4$ suivie de σ_h est une opération de symétrie notée $S_4 = \overleftarrow{\sigma_h \cdot C_4}$

S_4 engendre les opérations suivantes :

$$\begin{array}{cccc}
 S_4^1 & S_4^2 & S_4^3 & S_4^4 \\
 \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
 \sigma_h C_4 & \sigma_h^2 C_4^2 & \sigma_h^3 C_4^3 & \sigma_h^4 C_4^4 \\
 \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
 \sigma_h C_4 & C_2 & \sigma_h^3 C_4^3 & E
 \end{array}$$

S_4 engendre deux nouvelles opérations : S_4^1 et S_4^3

Comme il existe trois axes, alors S_4 va engendrer six nouvelles opérations de symétrie :

$$S_4^1(x), \quad S_4^1(y), \quad S_4^1(z), \quad S_4^3(x), \quad S_4^3(y), \quad S_4^3(z)$$

Cas particulier : $S_4^2 = S_2 = \overleftarrow{\sigma_h} \cdot C_2$

$$(x, y, z) \xrightarrow{C_2(z)} (-x, -y, z) \xrightarrow{\sigma_h} (-x, -y, -z)$$

$\xrightarrow{S_2}$

$S_2 =$ opération inversion i .

$S_2^2 = i^2 = E$ (2 fois l'inversion donne l'identité E).

S_n engendre une série d'opérations notées : $S_n ; S_n^2 ; S_n^3 ; \dots ; S_n^n$

Exemple : S_6 engendre :

S_6^1	S_6^2	S_6^3	S_6^4	S_6^5	S_6^6
$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
$\sigma_h C_6$	$\sigma_h^2 C_6^2$	$\sigma_h^3 C_6^3$	$\sigma_h^4 C_6^4$	$\sigma_h C_6^5$	(E)
	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$		
	$(E) C_3$	$\sigma_h C_2$	$(E) C_3^2$		
	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$		
	C_3	$S_2 \equiv i$	C_3^2		

Remarque :

Chaque fois que n est pair pour un axe impropre de rotation, il existe nécessairement l'axe propre $C_{\left(\frac{n}{2}\right)}$.

Exemple : $S_6 \longrightarrow C_3$ (axe propre)

Si n est impair, combien d'opérations sont engendrées ?

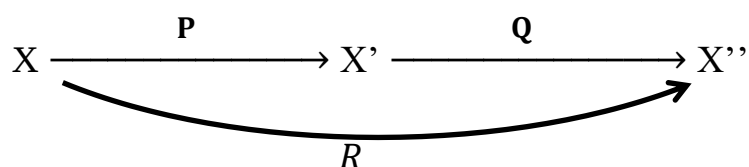
Prenons comme exemple S_5 :

$$\begin{array}{cccccccccc}
 S_5^1 & S_5^2 & S_5^3 & S_5^4 & S_5^5 & S_5^6 & S_5^7 & S_5^8 & S_5^9 & S_5^{10} \\
 \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
 \sigma_h C_5 & C_5^2 & \sigma_h C_5^3 & C_5^4 & E & C_5^1 & \sigma_h C_5^2 & C_5^3 & \sigma_h C_5^4 & E
 \end{array}$$

Donc, pour n impair, 2n opérations de symétrie.

3.5- Produit de symétrie

Soient P et Q, deux opérations quelconques d'une molécule.



R est appelé le produit de deux opérations de symétrie et est noté $R = QP$.

Si $QP = PQ$ alors produit de symétrie commutatif.

Exemple :

$$\begin{array}{ccccc}
 (x, y, z) & \xrightarrow{C_2(x)} & (x, -y, -z) & \xrightarrow{C_2(y)} & (-x, -y, z) \\
 & \searrow \text{C}_2(z) \nearrow & & & \\
 & & & &
 \end{array}$$

$$C_2(z) = C_2(y).C_2(x)$$

On remarque que : $C_2(y).C_2(x) = C_2(x).C_2(y) \implies$ produit commutatif.

Le produit de deux rotations autour du même axe est commutatif.

Il est donc facile d'étendre la définition à plus de deux facteurs.

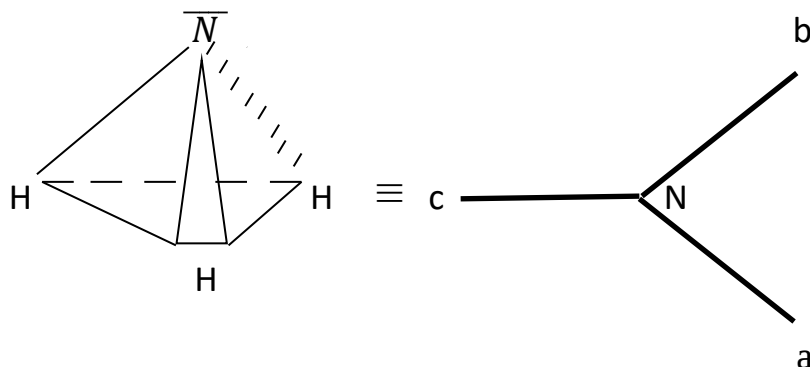
Soient $R = QP$ et T deux symétries, leur produit sera aussi une symétrie c'est-à-dire :

$$T.R = T(QP) = (T.Q).P = T.Q.P$$

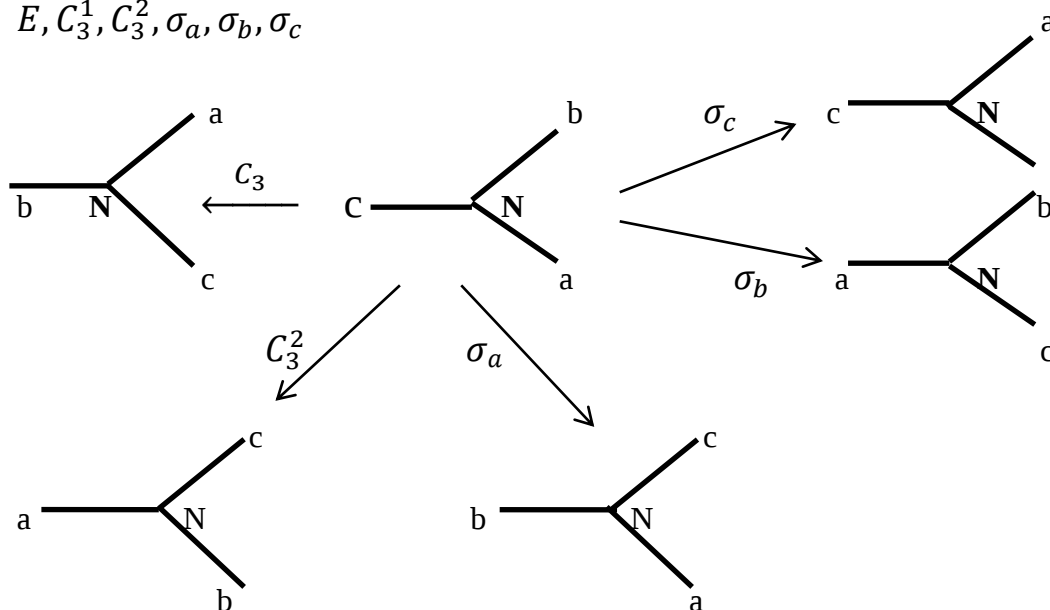
Produit défini sans ambiguïté avec les parenthèses ou sans parenthèses.:

Produit est associatif.

Exemple : Application des opérations de symétrie sur NH_3 .



$E, C_3^1, C_3^2, \sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$



$$C_3 C_3^2 = E \quad \sigma_a C_3^2 = \sigma_b \quad \sigma_a C_3 = \sigma_c \quad \sigma_a \sigma_c = C_3$$

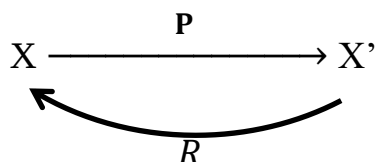
Remarque : Produit de deux opérations = opération de symétrie de la molécule : propriété de fermeture.

N. B : le produit de deux rotations autour de deux axes différents n'est pas commutatif.

3.6- Transformation inverse.

La nature des transformations montre qu'à chaque symétrie R correspond une symétrie T qui à l'effet inverse de R (c'est-à-dire qui ramène la molécule dans sa position initiale).

Algébriquement, on écrit : $T \cdot R = R \cdot T = E$ ou $T = R^{-1}$; $R = T^{-1}$



Par ailleurs, on montre que : $P \cdot Q \cdot Q^{-1} \cdot P^{-1} = P \cdot (Q \cdot Q^{-1}) \cdot P^{-1}$

$$= P \cdot E \cdot P^{-1}$$

$$= P \cdot P^{-1}$$

$$= E$$

C'est-à-dire : $(P \cdot Q) \cdot (Q^{-1} \cdot P^{-1}) = E$ $(P \cdot Q)^{-1} = Q^{-1} \cdot P^{-1}$

Si $PR = QR$, $PRR^{-1} = QRR^{-1} \implies \boxed{P = Q}$

Si $PR = RQ$, $PRR^{-1} = RQR^{-1} \implies \boxed{P = R \cdot Q \cdot R^{-1}}$

II- GROUPES DE SYMETRIE

Si P, Q, R, S constituent l'ensemble des symétries d'une molécule, cet ensemble constitue aussi un groupe appelé groupe de symétrie de la molécule.

Ces groupes admettent des propriétés suivantes :

1- Propriété de fermeture

Le produit de deux opérations de symétrie est une opération de symétrie.

2- Associativité

$$P \cdot Q \cdot R = (P \cdot Q) \cdot R = P \cdot (Q \cdot R)$$

3- Opération identité

Rien ne change à la molécule. E commute avec toutes les autres opérations de symétrie.

4- Opération inverse

Toute opération R admet aussi R^{-1} qui est aussi une opération de symétrie.

$$R \longrightarrow R^{-1}$$

$$RR^{-1} = R^{-1}R = E$$

5- Ordre du groupe : (h)

Nombre total d'opérations de symétrie de la molécule.

Exemple :

Avec NH_3 , opérations de symétrie ($E, C_3^1, C_3^2, \sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$)

$$h = 6 :$$

Classe d'un groupe : (i)

Nombre d'opérations distinctes de symétrie

Exemple :

Pour NH_3 , on a $i = 3$

6- Eléments conjugués

Les éléments P et Q sont conjugués s'il existe un autre élément X tel que :

$$P = X^{-1} Q X$$

P est la transformée de similitude de Q par X. 3 propriétés

Propriété 1 :

Chaque élément se conjugue avec lui – même.

Soit P un élément particulier, il doit être possible de trouver au moins un autre élément X tel que : $P = X^{-1} P X$

Propriété 2 :

Si P est conjugué avec Q alors Q sera conjugué avec P, c'est-à-dire : $P \longrightarrow Q$

$$P = X^{-1} Q X \implies X P X^{-1} = X X^{-1} Q X X^{-1} \implies Q = X P X^{-1}$$

Cela est vérifié si on a un élément Y tel que $X = Y^{-1}$ et $X^{-1} = Y$

Propriété 3 :

Si P et Q sont conjugués d'un troisième élément W, alors P et Q sont conjugués entre eux.

$$P, Q \longrightarrow W$$

Si $P = S^{-1} W S$, $W = T^{-1} Q T$ alors $P = S^{-1} T^{-1} Q T S = (TS)^{-1} Q (TS) \implies P$ et Q sont conjugués.

Remarque : Chaque ensemble d'éléments conjugués forme une classe. Les éléments conjugués n'ont d'intérêts que dans les groupes non commutatifs.

CHAPITRE 2 : NOMENCLATURE DES GROUPES PONCTUELS DE SYMETRIE

La nomenclature précise le nombre minimum d'éléments de symétrie à connaître pour définir complètement le groupe de symétrie. Toutes les molécules possédant les mêmes opérations de symétrie appartiennent aux mêmes groupes. Notation de Schoenflies utilisée.

I- NOTATION DES GROUPES PONCTUELS

1- Groupes ordinaires

- C_1 : E seule ; groupe d'ordre 1. $\implies C_1$
- C_s : E et σ , groupe d'ordre 2 $\implies C_s$
- C_i : E et un centre d'inversion i , groupe d'ordre 2 $\implies C_i$
- C_n : E et l'axe propre C_n , groupe d'ordre n. $\implies C_n$
- S_n : En plus de E, il y a un axe S_n , :
 - si n est pair $\implies$ n opérations
 - si n est impair $\implies$ 2 n opérations
- C_{nh} : En plus de l'axe C_n ; il existe un σ_h .
- D_n : un axe C_2 perpendiculaire à C_n , $\implies$ n axes semblables C_2
 - D_{nh} : Il y a existence d'un σ_h en plus du D_n .
 - D_{nd} : En plus de D_n , il existe un σ_d .

2- Groupes spéciaux

- $C_{\infty v}$: La molécule ne présente aucun plan de symétrie perpendiculaire à l'axe moléculaire.
- $D_{\infty h}$: plan de symétrie perpendiculaire à l'axe moléculaire.
- T : groupes tétraédriques faisant partie des groupes cubiques.
3 groupes :

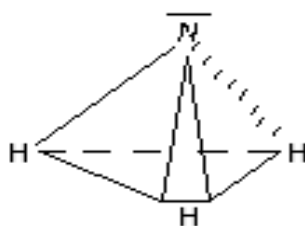
- **T** : D_2 plus 4 axes C_3 disposés comme dans un tétraèdre régulier
(Exemple : $C(CH_3)_4$ néopentane).
NB : Ce groupe est d'une symétrie inférieure à celle du tétraèdre régulier.
- **T_d** : **Exemple** : CH_4 , CCl_4 , NH_4^+ . (Tétraèdre régulier)
- **T_h** : C'est le groupe **T_d** auquel on ajoute un centre d'inversion.
- **O** : Appartiennent aux groupes cubiques. Répartis en deux sous-groupes :
 - **O** : Il présente une symétrie inférieure à l'octaèdre régulier.
 - **O_h** : Il faut ajouter un centre d'inversion au groupe **O** qui n'est rien d'autre qu'un octaèdre régulier.
- **R₃** : Le groupe de rotation **R₃** est le groupe d'un objet sphérique.

3- Schéma de reconnaissance d'un groupe ponctuel de symétrie

4- (Voir feuille jointe)

Exercices d'application :

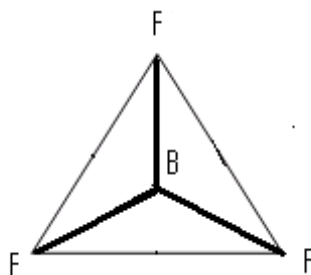
- Pour NH_3 :



Les opérations contenues dans NH_3 sont $E, C_3', C_3^2, \sigma_a, \sigma_b, \sigma_c. \Rightarrow C_{3v}$

Pour $H_2O, \Rightarrow C_{2v}$

- Pour BF_3 : $C_3, C_2 \perp C_3 \Rightarrow \sigma_h$ (plan de la feuille) $\Rightarrow D_{3h}$.



5- Éléments de symétrie équivalents et atomes équivalents

a) Éléments de symétrie équivalents

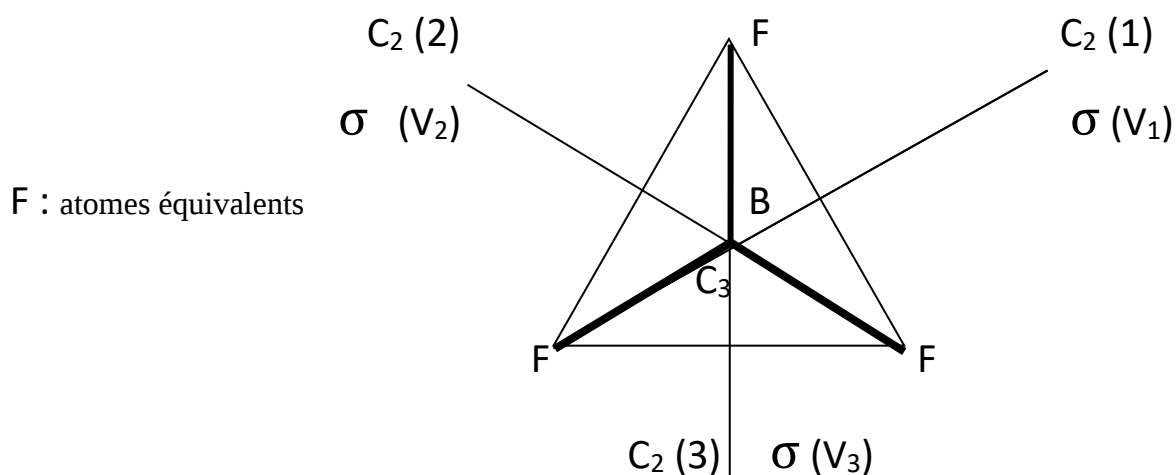
Si un élément de symétrie A est déplacé sur l'élément de symétrie B par une opération engendrée par un troisième élément X, réciproquement, B pourra se déplacer en A par l'opération de symétrie inverse X^{-1} . Les deux éléments A et B sont équivalents.

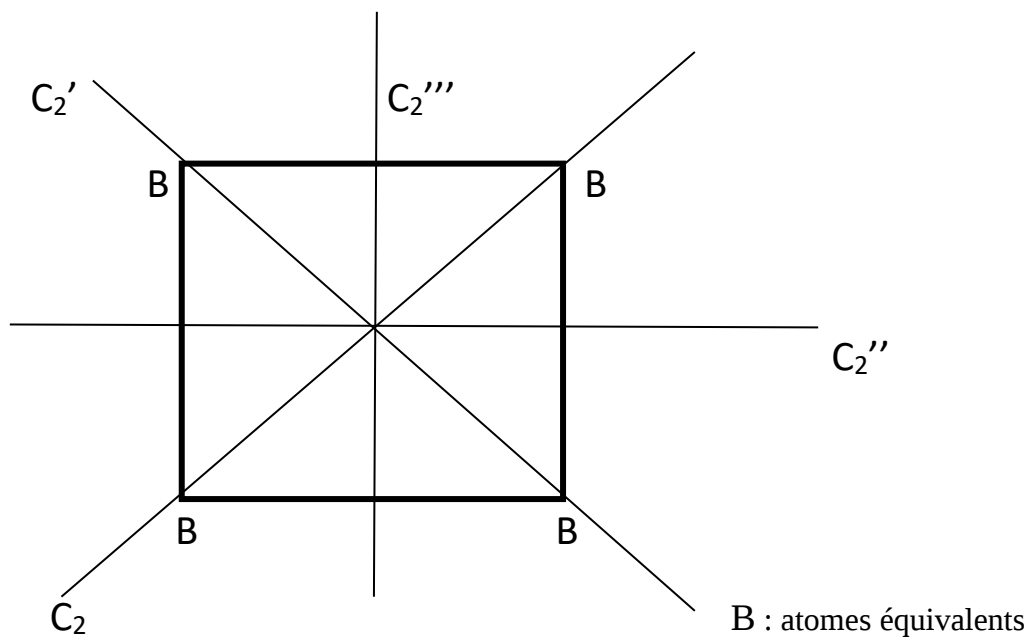
Si A peut se déplacer sur un troisième élément C, alors B pourra se déplacer sur C. Les trois éléments A, B, C forment un ensemble d'éléments équivalents.

b) Atomes équivalents

Atomes interchangeables par des opérations de symétrie dans une molécule.

Exemples :

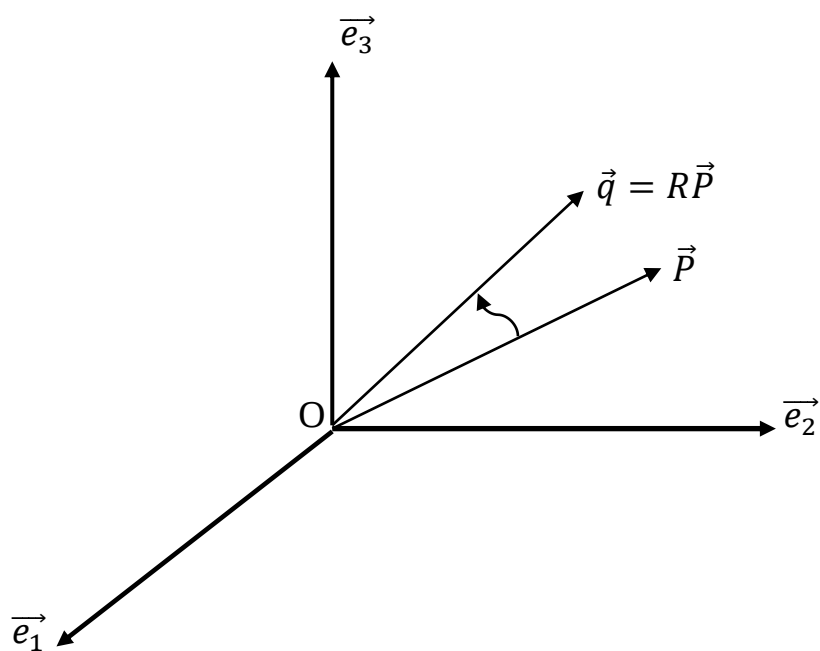




II- REPRESENTATION MATRICIELLE D'UN GROUPE DE SYMETRIE

1) Matrice associée d'un déplacement

Soit l'espace physique comportant un repère ou base orthonormée $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$. On considère un déplacement R autour de l'origine O qui amène un point P repéré par le vecteur $\vec{P}$ en Q repéré par le vecteur $\vec{Q}$.



Les vecteurs de base $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ se transforment en $(R\vec{e}_1, R\vec{e}_2, R\vec{e}_3)$. Ceux-ci peuvent se décomposer comme suit :

$$R\vec{e}_1 = r_{11}\vec{e}_1 + r_{12}\vec{e}_2 + r_{13}\vec{e}_3$$

$$R\vec{e}_2 = r_{21}\vec{e}_1 + r_{22}\vec{e}_2 + r_{23}\vec{e}_3$$

$$R\vec{e}_3 = r_{31}\vec{e}_1 + r_{32}\vec{e}_2 + r_{33}\vec{e}_3$$

Ces trois relations se condensent en une seule sous la forme :

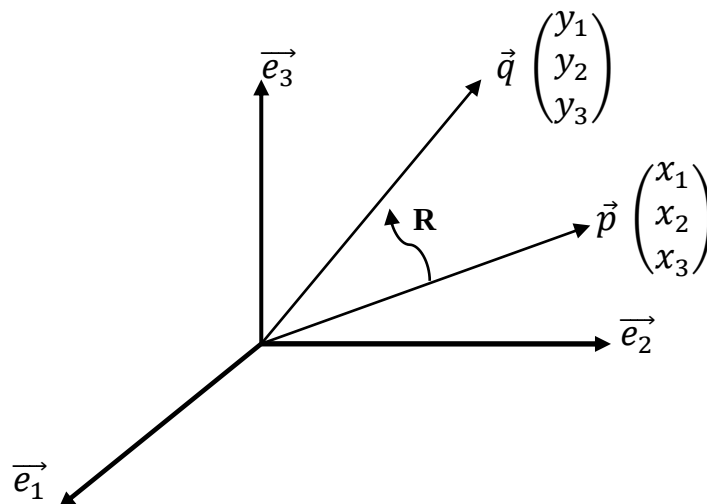
$$\begin{array}{ccc} (R\vec{e}_1, R\vec{e}_2, R\vec{e}_3) & = & (\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3) \begin{pmatrix} r_{11} & r_{21} & r_{31} \\ r_{12} & r_{22} & r_{32} \\ r_{13} & r_{23} & r_{33} \end{pmatrix} \\ \downarrow & & \downarrow \quad \downarrow \\ B^{\text{II}} \text{ (nouvelle base)} & B^{\text{I}} \text{ (base ancienne)} & R_{ij} : \text{matrice de transformation} \end{array}$$

De façon générale, on obtient :

$$B^{\text{II}} = B^{\text{I}} \cdot R_{ij}$$

2) Déplacement d'un vecteur dans un repère fixe

Il s'agit de chercher les composantes (y_1, y_2, y_3) du vecteur déplacé $\vec{q} = R \vec{p}$ dans le repère fixe $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$. On précise que dans le repère déplacé $(R\vec{e}_1, R\vec{e}_2, R\vec{e}_3)$, les composantes de $\vec{q}$ sont les mêmes que celles de $\vec{p}$ dans $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$.



$$\vec{P} = x_1 \vec{e}_1 + x_2 \vec{e}_2 + x_3 \vec{e}_3 = (\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

Alors $\vec{q}$ s'écrit : $\vec{q} = y_1 \vec{e}_1 + y_2 \vec{e}_2 + y_3 \vec{e}_3$ [composantes de $\vec{q}$ dans $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$]

$$= x_1 (R\vec{e}_1) + x_2 (R\vec{e}_2) + x_3 (R\vec{e}_3) \text{ [composantes de } \vec{q} \text{ dans } (R\vec{e}_1, R\vec{e}_2, R\vec{e}_3)]$$

Par identification, on aura :

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

$$X \longrightarrow \vec{p}$$

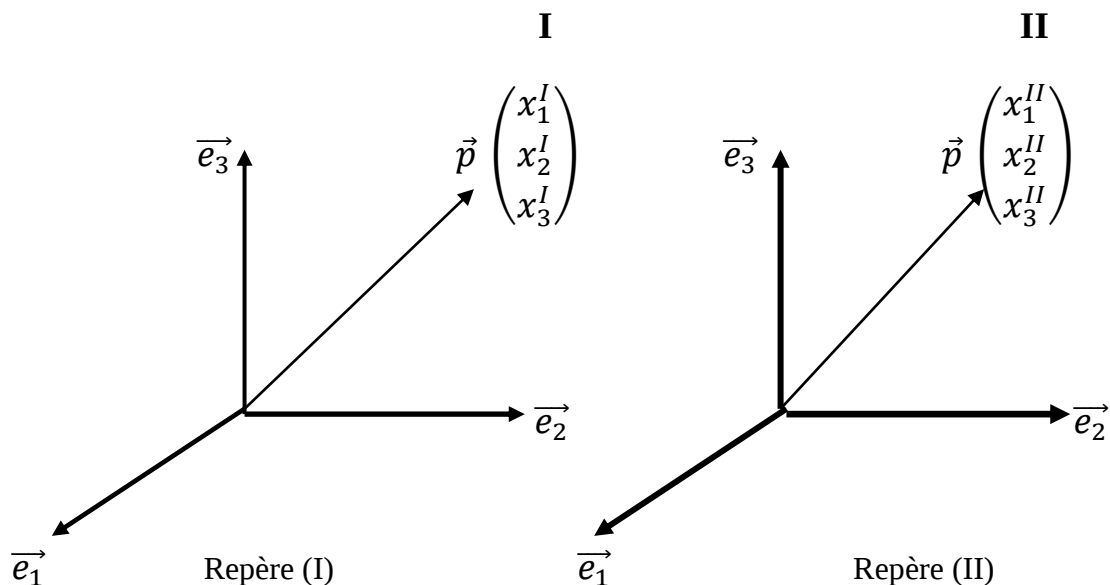
$$Y \longrightarrow \vec{q}$$

Si l'on pose X et Y respectivement comme les vecteurs colonnes des coordonnées de $\vec{p}$ et $\vec{q}$, la relation ci-dessus (des matrices) se présente sous la forme réduite suivante :

$$Y = R X$$

3) Changement d'axes

Dans ce cas, le déplacement R est supposé déplacer le repère et non le vecteur. Soit donc X^I et X^{II} les vecteurs colonnes des coordonnées de $\vec{p}$ dans B^I et B^{II} .



L'invariance de $\vec{p}$ s'écrit :

- Dans R^I : $\vec{p} = (\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3) \begin{pmatrix} x_1^I \\ x_2^I \\ x_3^I \end{pmatrix}$
- Dans R^{II} : $\vec{p} = (\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3) R_{ij} \begin{pmatrix} x_1^{II} \\ x_2^{II} \\ x_3^{II} \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} x_1^I \\ x_2^I \\ x_3^I \end{pmatrix} = R_{ij} \begin{pmatrix} x_1^{II} \\ x_2^{II} \\ x_3^{II} \end{pmatrix}$

Soit $x^I = R x^{II}$ ou $x^{II} = R^{-1} x^I$

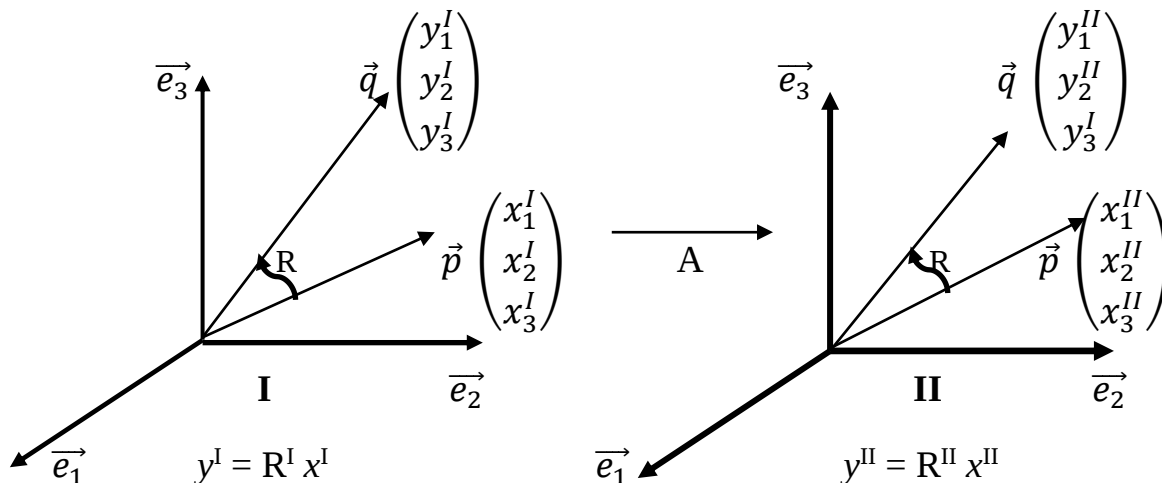
Ainsi les nouvelles coordonnées sont obtenues par la matrice inverse de celle de changement de base. Dans ce cas précis, il s'agit d'un déplacement :

$$R^{-1} = R^+ \implies x^{II} = R^+ x^I \quad (R^+ \text{ étant la matrice transposée}).$$

4) Matrices semblables

La matrice R qui correspond à l'opération R dépend du repère choisi. Soient donc deux repères auxquels sont associés les bases B^I et B^{II} , reliées par le changement de base défini par la matrice A . Il s'agit d'exprimer la matrice R dans ces 2 repères.

Dans ce cas $R^I = \text{base I ou repère I}$ et $R^{II} = \text{base II ou repère II}$. L'opération R fait passer du vecteur $\vec{p}$ au vecteur $\vec{q}$.



On démontre que $y^I = A y^{II} \implies y^{II} = A^{-1} y^I = A^{-1} R^I x^I$

Par ailleurs $x^I = A x^{II}$ d'où $y^{II} = A^{-1} R^I A x^{II}$ or $y^{II} = R^{II} x^{II}$

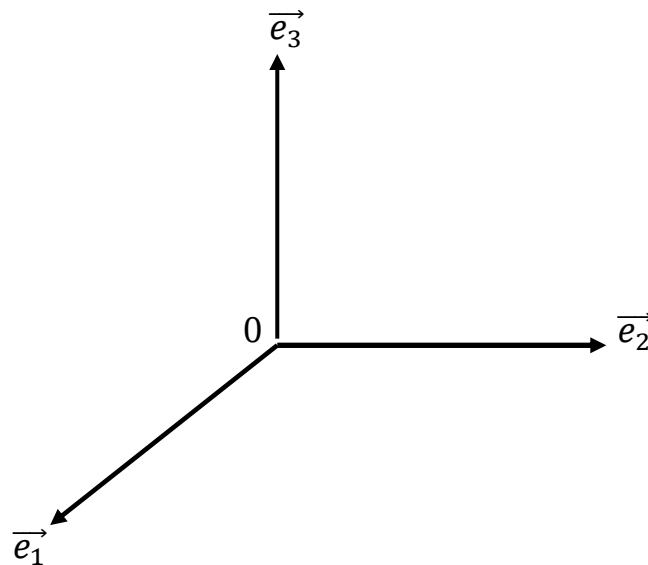
Par identification, : $R^{II} = A^{-1} R^I A$. C'est la **relation de similitude de conjugaison**. Dans ce cas précis, R^{II} est la transformée de similitude de R^I par A .

Les matrices R^I et R^{II} sont appelées **matrices semblables**.

5) Matrices des opérations de symétrie sur la base de l'espace physique

Il s'agit d'établir les matrices correspondantes aux différentes opérations des groupes ponctuels de symétrie. Les repères sont choisis de telle sorte que les matrices soient particulièrement simples. La matrice R est établie en examinant l'effet de R sur $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$: $R e = e$.

a) Matrice associée à l'opération identité E



$$\vec{e}_1 \xrightarrow{(E)} R\vec{e}_1 = \vec{e}_1 = \vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$

$$\vec{e}_2 \xrightarrow{(E)} R\vec{e}_2 = \vec{e}_2 = 0\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$

$$\vec{e}_3 \xrightarrow{(E)} R\vec{e}_3 = \vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + \vec{e}_3$$

$$(\overrightarrow{Re_1}, \overrightarrow{Re_2}, \overrightarrow{Re_3}) = (\overrightarrow{e_1}, \overrightarrow{e_2}, \overrightarrow{e_3}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

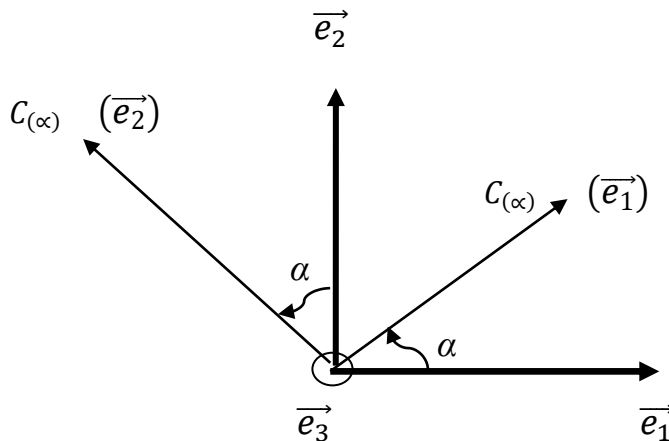
$$(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

La matrice (E) est la matrice identité de $\mathbb{R}^3$. Elle est liée à la base choisie.

NB : la somme des éléments diagonaux est égale à la dimension de la matrice :

Σ éléments diagonaux = dimension de la matrice.

b) Rotation d'un angle α autour d'un axe $\overrightarrow{e_3}$: $C_{(\alpha)}$



Tous les vecteurs de vecteurs déplacés se décomposent comme suit :

$$C_{(\alpha)}(\overrightarrow{e_1}) = \cos \alpha (\overrightarrow{e_1}) + \sin \alpha (\overrightarrow{e_2}) + 0 (\overrightarrow{e_3})$$

$$C_{(\alpha)}(\overrightarrow{e_2}) = -\sin \alpha (\overrightarrow{e_1}) + \cos \alpha (\overrightarrow{e_2}) + 0 (\overrightarrow{e_3})$$

$$C_{(\alpha)}(\overrightarrow{e_3}) = 0(\overrightarrow{e_1}) + 0 (\overrightarrow{e_2}) + (\overrightarrow{e_3})$$

D'où la matrice suivante :

$$(C_{(\alpha)}(\overrightarrow{e_1}), C_{(\alpha)}(\overrightarrow{e_2}), C_{(\alpha)}(\overrightarrow{e_3})) = (\overrightarrow{e_1}, \overrightarrow{e_2}, \overrightarrow{e_3}) \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Sigma \text{ éléments diagonaux} = \chi = 2 \cos \alpha + 1.$$

Application :

$$C_{(\pi)} = C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi = -1$$

c) Rotation impropre $S_{(\alpha)}$: $S_{(\alpha)} \equiv \sigma_h C_{(\alpha)}$

La réflexion qui suit la rotation $C_{(\alpha)}$ conduit à la matrice :

$$S_{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

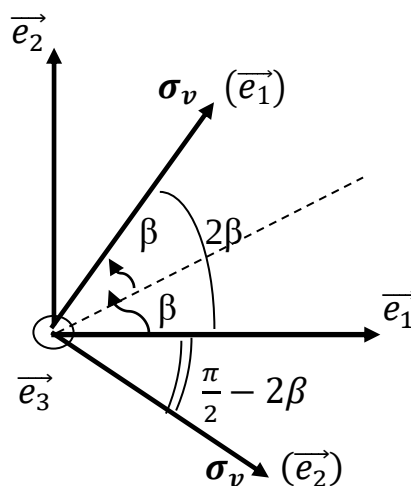
Application :

$$S_2 = i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi = -3.$$

d) Matrice associée à une symétrie par rapport à un plan

Le plan choisi est σ_v qui contient $\vec{e}_3$. Par la suite σ_v fait un angle β avec $\vec{e}_3$.

$$(\widehat{\sigma_v, \vec{e}_3}) = \beta$$



$$\sigma_v(\vec{e}_1) = \cos 2\beta(\vec{e}_1) + \sin 2\beta(\vec{e}_2) + 0(\vec{e}_3)$$

$$\sigma_v(\vec{e}_2) = \sin 2\beta(\vec{e}_1) - \cos 2\beta(\vec{e}_2) + 0(\vec{e}_3)$$

$$\sigma_v(\vec{e}_3) = 0(\vec{e}_1) + 0(\vec{e}_2) + (\vec{e}_3)$$

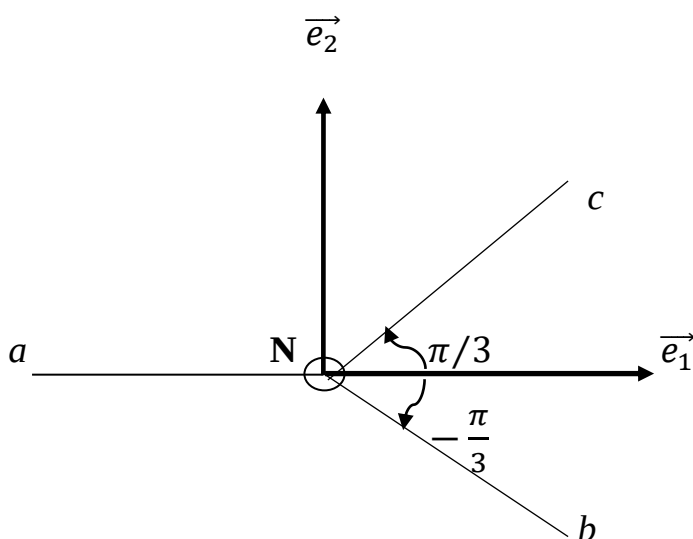
$$\sigma_v = \begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

e) Symétrie par rapport à σ_h

Si le plan contient $\vec{e}_1$ et $\vec{e}_2$ telle que σ_h est identifié à ce plan, les vecteurs $\vec{e}_1$ et $\vec{e}_2$ demeurent inchangés alors que $\vec{e}_3$ change de sens.

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

6) **Application** : NH_3



- $(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

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

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

- Les plans verticaux :

$$\sigma_a : \beta = 0 = (\widehat{\sigma_a}, \vec{e}_1) \implies \sigma_a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_b : \beta = -\frac{\pi}{3} \implies \sigma_b = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_c : \beta = \frac{\pi}{3} \implies \sigma_b = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

L'ensemble des matrices représentant les opérations de symétrie d'un groupe forme une représentation du groupe ponctuel de symétrie notée Γ .

Récapitulons :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Toutes les matrices de Γ sont diagonales par bloc. Elles sont formées d'un bloc 2×2 et d'un bloc 1×1 . Ces matrices opèrent sur les espaces disjoints de base respectifs $(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$ et $(\vec{e}_3)$. Par conséquent, la représentation Γ est dite **réductible** en deux représentations différentes $\Gamma_1 \oplus \Gamma_2$.

7) Trace d'une matrice

a) Définition

Somme des éléments diagonaux. Notée χ . C'est aussi le caractère de la représentation ou encore la dimension de la matrice associée à l'opération de symétrie.

Opérations de symétrie de même classe, même valeur de χ .

Possible alors de dresser une **partie de la table de caractères** de C_{3v} .

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
Γ_1	2	-1	0
Γ_2	1	1	1
Γ	3	0	1

b) Propriétés de la trace d'une matrice

- La trace d'une matrice se conserve dans une transformation de similitude.
- La trace d'un produit de matrice est indépendante de l'ordre du produit :

CHAPITRE III : REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES ET

HYBRIDATIONS DANS LES MOLECULES

I- THEOREMES FONDAMENTAUX (OU THEOREMES DE WIGNER)

Sont relatifs aux caractères des représentations irréductibles d'un groupe de symétrie. Soit un groupe comportant h (= ordre) éléments de symétrie, i (classes) ;

soit $l_1, l_2, l_3, \dots$ les dimensions des représentations irréductibles ; chaque classe i contenant h_i éléments ;

soit $\chi_{(R)}$ le caractère de l'opération de R dans la i ème représentation.

1) Enoncés des théorèmes

* Théorème 1

Le nombre de représentations irréductibles d'un groupe de symétrie est égal à la classe de ce groupe.

Exemple : NH_3 ; $i = 3$ = nombre d'opérations de symétrie distinctes.

* Théorème 2

La somme des carrés des dimensions d'une représentation irréductible est égale à l'ordre du groupe : $\sum_i l_i^2 = h$

Pour NH_3 , $h = 6$.

* Théorème 3

Dans tous groupe, il existe une et une seule représentation irréductible monodimensionnelle et entièrement (totalement) symétrique.

$$\chi_{(R)} = 1 \quad \Gamma_2 = \begin{vmatrix} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

Exemple : Pour NH_3 on a :

* Théorème 4

La somme des carrés des caractères d'une représentation irréductible est égale à l'ordre du groupe. $\sum_R [\chi_{i(R)}]^2 = h$

Exemple : NH₃

$1 \times (1)^2 + 2 \times (1)^2 \times 3 \times (1)^2 = 6$. Γ_2 est donc une R.I. Il en est de même pour Γ_1 (**à vérifier**)

*Théorème 5

Les vecteurs dont les composantes sont les caractères de deux représentations irréductibles sont orthogonaux.

$$\sum_R \chi_{i(R)} \cdot \chi_{j(R)} = h \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ h & \text{si } i = j \end{cases} \quad \text{avec } \delta_{ij} : \text{Notation de Kronecker}$$

2) Application :

Etablissons une partie de la table des caractères de C_{3v}

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	a	b
Γ_3	2	c	d
Γ	3	0	1

Problème : Déterminer a, b, c, d.

Application des théorèmes fondamentaux.

Théorème 1 : $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$

Théorème 2 : $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$

Pour Γ_1 $(2)^2 + 2(-1)^2 + 3(0)^2 = 6$ Γ_1 est une R.I.

Théorème 3 choix de Γ_1 :

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
1	1	1

Théorème 4 $\Gamma_2 : 1(1)^2 + 2(a)^2 + 3(b)^2$

$$\Gamma_3 : 1(2)^2 + 2(c)^2 + 3(d)^2$$

Théorème 5 $\Gamma_1 \perp \Gamma_2 : 1(1 \times 1) + 2(1 \times a) + 3(1 \times b) = 0$

$$\Gamma_1 \perp \Gamma_3 : 1(1 \times 2) + 2(1 \times c) + 3(1 \times d) = 0$$

4 inconnues, alors 4 équations suffisent

Théorème 4 $\begin{cases} 1 + 2a^2 + 3b^2 = 6 & (1) \\ 4 + 2c^2 + 3d^2 = 6 & (2) \end{cases}$

Théorème 5 $\begin{cases} 1 + 2a + 3b = 0 & (3) \\ 2 + 2c + 3d = 0 & (4) \end{cases}$

$$a, b, c, d \in \mathbb{Z}$$

D'après la résolution des équations, **on trouve aisément**: $a = 1$ $b = -1$ $c = -1$ $d = 0$

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0
Γ	3	0	1

3) Décomposition des représentations réductibles en représentations irréductibles

Problème : Décomposer une matrice en représentations irréductibles.

Soit. Γ une combinaison linéaire telle que :

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \dots + \Gamma_i$$

$$\Gamma = \sum_i a_i \Gamma_i \text{ avec } a_i = \frac{1}{h} \sum_R [\chi_{(R)} \chi_{i(R)}]$$

En application, on a : $\Gamma = a_1 \Gamma_1 + a_2 \Gamma_2 + a_3 \Gamma_3$

$$a_1 = \frac{1}{6} [1(3 \times 1) + 2(0 \times 1) + 3(1 \times 1)] = 1$$

$$a_2 = \frac{1}{6} [1(3 \times 1) + 2(0 \times 1) + 3(1 \times -1)] = 0$$

$$a_3 = \frac{1}{6} [1(3 \times 2) + 2(0 \times -1) + 3(1 \times 0)] = 1$$

$\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3$ Représentation de Bethe

Vérification : A 2 niveaux :

- La somme des dimensions des représentations irréductibles doit être égale aux caractères de Γ selon l'opération identité : $\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 = 3 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3$
- En faisant la somme colonne par colonne de Γ_1 et Γ_3 puis Γ_2 et Γ_3 , on remarque que $\Gamma_2 \oplus \Gamma_3$ ne vérifie pas. Seule $\Gamma_1 \oplus \Gamma_3$ convient.

II- TABLES DE CARACTERES

1- Présentation

Il y a 4 parties

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	-1	R_x	
E	2	-1	0	$(x,y)(P_x,P_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$
(II)		(I)		(III)	(IV)

2- Description

Dans la partie (I) :

Dans la partie (I) sont notés les caractères irréductibles $\chi_i (R)$

Dans la partie (II) :

Symboles des représentations irréductibles représentés par la notation de MULLIKEN. (A_1 , A_2 , E....)

Représentations irréductibles monodimensionnelles désignées par les lettres A ou B. Les Représentations bidimensionnelles $\rightarrow$ E.

Représentations tridimensionnelles $\rightarrow$ T ou F.

Représentations uni ou monodimensionnelles symétriques par rapport à l'axe de symétrie C_n désignées par A c-à-d si $\chi_{(C_n)} = 1 \rightarrow A$.

Si antisymétriques par rapport à C_n on aura ; $C_n \rightarrow B$ c-à-d $\chi_{(C_n)} = -1$

Si $\chi_{(C_2 \perp C_n)} = 1 \rightarrow A_1$ ou B_1

Si $\chi_{(C_2 \perp C_n)} = -1 \rightarrow A_2$ ou B_2

Au cas où il n'y a pas d'axe C_2 perpendiculaire à C_n , on raisonne par rapport à σ_v .

- Si $\chi_{(\sigma_v)} = 1 \rightarrow A_1$ ou B_1
- Si $\chi_{(\sigma_v)} = -1 \rightarrow A_2$ ou B_2

Dans le cas de σ_h :

- Si $\chi_{(\sigma_h)} = 1 \rightarrow$ ' ,
- Si $\chi_{(\sigma_h)} = -1 \rightarrow$ ''

Pour les C_i :

- Si $\chi_{(C_i)} = 1 \rightarrow$ g en indice de l'écriture
- Si $\chi_{(C_i)} = -1 \rightarrow$ u en indice

Dans la partie (III) :

On y trouve les symboles x , y , z puis R_x , R_y , R_z . x , y , z représentent les coordonnées transformées par la représentation irréductible écrite en face. R_x , R_y , R_z indiquent qu'un mouvement de rotation autour de la molécule autour d'un axe (o,x,y,z) du trièdre de référence présente la même symétrie que la représentation i

Dans la partie (IV) :

Figurent les produits carrés et binaires des coordonnées.

Notations abrégées des orbitales atomiques (s , p , d) ayant la même symétrie que la représentation écrite en face.

z^2 signifie que l'orbitale atomique ayant servi à cette représentation est d_{z^2}

De même pour xy , yz , xz , on a : d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}

$$x^2 - y^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$$

$$x, y, z \rightarrow P_x, P_y, P_z$$

Les symboles x , y , z représentent en outre les translations T_x , T_y , T_z si les orbitales s ($x^2 + y^2 + z^2$), $d_{z^2}(z^2)$, $d_{x^2-y^2}(x^2 - y^2)$ d'un atome ont toute la symétrie de la représentation irréductible (Γ_i).

x^2 , y^2 , z^2 indique que toute combinaison linéaire des orbitales atomiques x^2 , y^2 , z^2 a la même symétrie que (Γ_i).

Par ailleurs, si s et z^2 ont la même symétrie, $\rightarrow x^2 + y^2$, z^2 .

En outre si seules s existent, on écrira $x^2 + y^2 + z^2$ (dans l'espace)

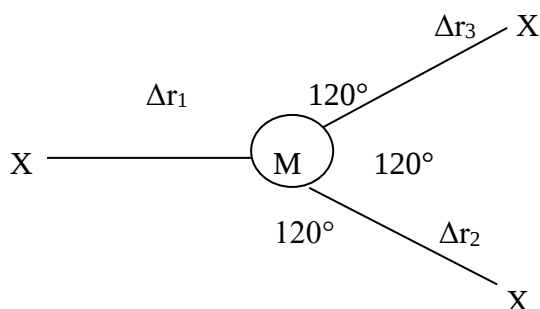
Remarque : l'abréviation $2z^2 - x^2 - y^2 \rightarrow (d_{z^2})$ quelques rares fois.

III- HYBRIDATIONS

Problème : Rechercher avec quelle orbitale atomique l'atome central va constituer les orbitales moléculaires hybrides (OM) selon la figure géométrique spatiale.

Exemple : Etat d'hybridation d'un atome central dans un édifice MX_3 . (molécule plane)

1) Détermination des caractères des opérations de symétrie de la représentation réductible ($\Gamma_{i(R)}$)



Rechercher avec quelle orbitale (atomique), M va constituer 3 OM hybrides formant un angle de 120° l'un par rapport à l'autre. En pratique, les déformations d'une molécule sont repérées par les coordonnées dites internes (allongements Δr_1 , Δr_2 , Δr_3 .) Les coordonnées forment une base de représentation.

Il suffit de savoir comment cette base peut-être transformée par les différentes opérations de symétrie ?

Les matrices opérant sur les coordonnées internes équivalentes s'écrivent facilement. Soit elles les laissent inchangées (1), soit elles les permutent en d'autres (0). Ainsi leurs éléments sont égaux. Les éléments de symétrie D_{3h} sont donnés par la table de caractères :

- Pour E :

$$\begin{aligned} E(\Delta r_1) &= \Delta r_1' = \Delta r_1 \\ E(\Delta r_2) &= \Delta r_2' = \Delta r_2 \\ E(\Delta r_3) &= \Delta r_3' = \Delta r_3 \end{aligned} \implies \begin{bmatrix} \Delta r_1' \\ \Delta r_2' \\ \Delta r_3' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \end{bmatrix} \quad \chi(E) = 3$$

- Pour C_3

$$\begin{aligned} C_3(\Delta r_1) &= \Delta r_1' = \Delta r_2 \\ C_3(\Delta r_2) &= \Delta r_2' = \Delta r_3 \\ C_3(\Delta r_3) &= \Delta r_3' = \Delta r_1 \end{aligned} \implies \begin{bmatrix} \Delta r_1' \\ \Delta r_2' \\ \Delta r_3' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \end{bmatrix} \quad \chi(C_3) = 0$$

- Pour C_2

$$\begin{aligned} C_2(\Delta r_1) &= \Delta r_1' = \Delta r_1 \\ C_2(\Delta r_2) &= \Delta r_2' = \Delta r_3 \\ C_2(\Delta r_3) &= \Delta r_3' = \Delta r_2 \end{aligned} \implies \begin{bmatrix} \Delta r_1' \\ \Delta r_2' \\ \Delta r_3' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \end{bmatrix} \quad \chi(C_2) = 1$$

- Pour $\sigma_h \implies$ même matrice que (E)
- Pour $\sigma_v \implies$ même matrice que C_2
- Pour S_3 on effectue le produit des matrices de C_3 et σ_h ($S_3 = \sigma_h C_2$).

Puisque $(\sigma_h) = (E) \implies (S_3) = (C_3)$

Ainsi, on obtient :

D_{3h}	E	2 C_3	3 C_2	σ_h	2 S_3	3 σ_v
$\Gamma_{(\Delta_r)}$	3	0	1	3	0	1

$\Gamma_{(\Delta_r)}$ = Représentation réductible

Remarque : Au delà de la forme 3x3, matrices assez complexes. Alors l'utilisation du **théorème de Bates** est **recommandée** pour déterminer les caractères des opérations de symétrie de la représentation réductible.

2) Enoncé du théorème de Bates

Etant donné une base de représentations construite sur les OM hybrides, le caractère de chaque opération de symétrie est égal au nombre de liaisons ou de vecteurs qui ne sont pas modifié(e)s par ladite opération. Ainsi, on:

D_{3h}	E	2 C_3	3 C_2	σ_h	2 S_3	3 σ_v
χ	3	0	1	3	0	1

Remarque : Même χ que précédemment

3) Décomposition en représentations irréductibles

$$\Gamma = \sum_i a_i \Gamma_i$$

Dans la table des caractères pour D_{3h} on a : $A_1', A_2', E', A_1'', A_2''$ et E'' .

Calcul des a_i ($a_i \in \mathbb{Z}$)

$$a_1 = 1 ; a_2 = a_4 = a_5 = a_6 = 0$$

$$a_3 = 1 \quad \text{donc}$$

$\Gamma = A_1' \oplus E'$

4) Détermination des hybridations

Selon la table de caractères de D_{3h} :

$$A_1' \longrightarrow s, d_{z^2}$$

$$E' \longrightarrow (P_x, P_y) \text{ et } (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$$

Les combinaisons entraînent différentes hybridations possibles.

$$s, P_x, P_y \Longrightarrow sp^2$$

$$s, d_{x^2-y^2}, d_{xy} \Longrightarrow sd^2$$

$$d_{z^2}, P_x, P_y \Longrightarrow dp^2$$

$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy} \Longrightarrow d^3$$

Remarque :

La sélection des hybridations convenables tient compte de l'atome central (M) de la molécule. En effet, si **M appartient à la 2^{ème} période** du tableau périodique, les **hybridations contenant d** sont à **rejeter** car les atomes de la 2^{ème} période de la classification périodique ne présentent pas d'orbitale atomique d. Ici, la seule convenable dans notre cas est sp^2 .

Exemple : BF_3

Si en revanche l'atome central est au delà de la 2^{ème} période, toutes les hybridations possibles sont à prendre en compte.

5) Construction des Orbitales Moléculaires Hybrides (OMH)

D'une façon générale, les OMH sont considérées comme des combinaisons linéaires des OA.

Soient $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_i, \dots$ des OA et soient $\Phi_i, \dots, \Phi_k$ les OM hybrides. On peut écrire :

$$\Phi_i = a_i \phi_1 + b_i \phi_2 + C_i \phi_3 + \dots$$

$$\Phi_k = a_k \phi_1 + b_k \phi_2 + C_k \phi_3 + \dots$$

En coordonnées sphérique on a : $\Phi = R(r) Y(\Theta, \varphi)$

C'est-à-dire Φ dépend de (r, Θ, φ) avec

$$P_z = R(r) \cos \Theta$$

$$P_y = R(r) \sin \Theta \sin \varphi$$

$$\text{et } P_x = R(r) \sin \Theta \cos \varphi$$

Première préoccupation : déterminer les coefficients a_i .

Pour cela, **3 conditions** sont à satisfaire :

- a. Les coefficients doivent être ajustés de telle sorte que chacune des OMH se transforme en l'une ou en l'autre des OMH supposées équivalentes.

Exemple

$$\phi_i \xrightarrow{(R)} \phi_k : (R) \text{ opération de symétrie}$$

- b. Chaque OMH ϕ_i doit être normée c'est-à-dire $a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + \dots = 1$
- c. Il faut que chaque paire d'OMH soit orthogonale $\phi_i \perp \phi_k$
Donc $a_i a_k + b_i b_k + c_i c_k = 0$

Ces 3 conditions permettent de déterminer toutes les opérations des OM hybrides $\phi_i, \dots, \phi_k$.

CONCLUSION

La théorie des groupes appliquée à la chimie s'avère être un outil puissant :

- pour la détermination des groupes ponctuels de symétrie des molécules ou des objets ;
- pour la décomposition des représentations réductibles en représentations irréductibles ;
- pour la détermination des hybridations possibles au moyen des tables de caractères. Au delà des hybridations déterminées par la théorie de Gillespie, d'autres, insoupçonnées, sont obtenues au moyen de la théorie des groupes ;
- pour l'établissement des équations des orbitales moléculaires hybrides.

Finalement, la théorie des groupes est une technique fort utile pour comprendre, à des niveaux d'études supérieures, les vibrations moléculaires en spectroscopies Infrarouge et Raman.

FIN