

Chapitre 5

Théorie des groupes de symétries

Le concept de symétrie est fondamental dans les sciences comme la physique et la chimie. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux symétries spatiales que présentent beaucoup de molécules. L'exploitation de ces symétries permet par exemple de simplifier les calculs de chimie quantique et prédire a priori certaines propriétés physico-chimiques et spectroscopiques de ces molécules. La théorie des groupes de symétries est la théorie mathématique qui permet de décrire et d'exploiter de façon systématique ces symétries.

5.1 Groupes de symétries spatiales

5.1.1 Opérations de symétrie spatiale d'une molécule

Une opération de symétrie spatiale d'une molécule est une transformation géométrique qui laisse inchangée la molécule. On a deux types d'opérations élémentaires de symétrie spatiale pour une molécule :

- les rotations autour d'un axe C d'un angle α , notées $C(\alpha)$;
- les réflexions par rapport à un plan σ , notées par la même lettre σ .

Dans le cas fréquent d'une rotation où l'angle (en radian) est une fraction de 2π , c'est-à-dire $\alpha = 2\pi/n$ avec n entier non nul, on note la rotation C_n .

Les réflexions sont aussi appelées symétries par rapport à un plan, et le plan en question est parfois appelé miroir.

Exemple 1 : Considérons la molécule H_2O dans sa géométrie d'équilibre (figure 5.1). Il y a 4 opérations de symétrie :

- l'identité (c'est-à-dire une rotation d'angle $\alpha = 0$), notée E , qui laisse les 3 atomes inchangés ;
- la rotation d'axe z et d'angle $\alpha = 2\pi/2$, notée C_2 , qui laisse inchangé l'atome O et qui échange les 2 atomes H équivalents ;
- la réflexion par rapport au plan xOz , notée σ_v , qui laisse les 3 atomes inchangés ;
- la réflexion par rapport au plan yOz , notée σ'_v , qui laisse inchangé l'atome O et qui échange les 2 atomes H équivalents.

Par convention, on choisit l'axe z suivant l'axe de rotation et l'axe z est pensé comme la direction « verticale ». Les miroirs σ_v et σ'_v qui contiennent l'axe z sont donc des miroirs « verticaux », ce qui est indiqué par l'indice « v ».

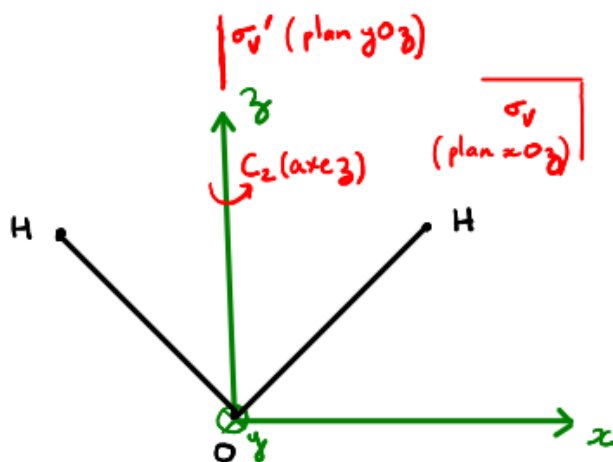


FIGURE 5.1 – Opérations de symétrie de la molécule H_2O dans sa géométrie d'équilibre.

Exemple 2 : Considérons la molécule NH_3 dans sa géométrie d'équilibre (figure 5.2). Il y a 6 opérations de symétrie :

- l'identité, notée E , qui laisse les 4 atomes inchangés ;
- la rotation d'axe z et d'angle $\alpha = 2\pi/3$, notée C_3 , qui laisse inchangé l'atome N et qui échange les 3 atomes H équivalents en effectuant un tiers de tour ;
- la rotation d'axe z et d'angle $\alpha = 2 \times 2\pi/3$, notée C_3^2 , qui laisse inchangé l'atome N et qui échange les 3 atomes H équivalents en effectuant deux tiers de tour ;
- la réflexion par rapport au plan vertical contenant la liaison NH_a et bissecteur des liaisons NH_b et NH_c , notée σ_v , qui laisse les atomes N et H_a inchangés et qui échange les atomes équivalents H_b et H_c ;
- la réflexion par rapport au plan vertical contenant la liaison NH_b et bissecteur des liaisons NH_a et NH_c , notée σ'_v , qui laisse les atomes N et H_b inchangés et qui échange les atomes équivalents H_a et H_c ;
- la réflexion par rapport au plan vertical contenant la liaison NH_c et bissecteur des liaisons NH_a et NH_b , notée σ''_v , qui laisse les atomes N et H_c inchangés et qui échange les atomes équivalents H_a et H_b .

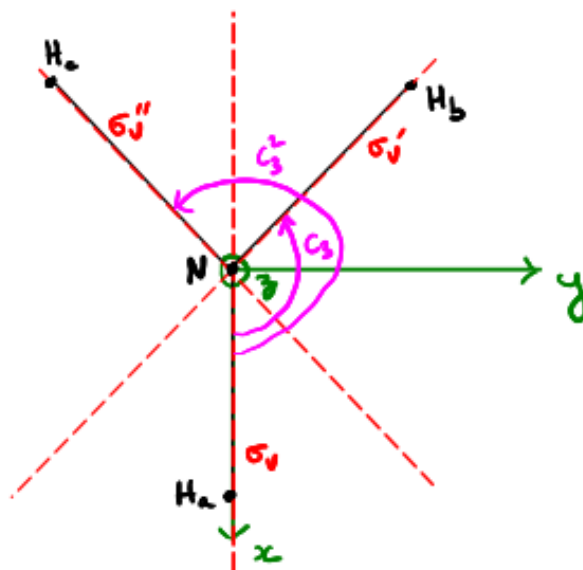


FIGURE 5.2 – Opérations de symétrie de la molécule NH_3 dans sa géométrie d'équilibre.

5.1.2 Groupe de symétries spatiales d'une molécule

Quand on applique une opération de symétrie S , suivie d'une autre opération de symétrie R , on dit que l'on « compose » ou que l'on « multiplie » ces deux opérations de symétrie et l'opération globale, que l'on écrit RS , est aussi une opération de symétrie. Par ailleurs, pour une opération de symétrie R , l'opération inverse, notée R^{-1} , est aussi une opération de symétrie. En mathématiques, cela signifie que l'ensemble des opérations de symétrie d'une molécule forme une structure algébrique appelée « groupe ».

Définition 38. (*Groupe*). Un groupe \mathcal{G} est un ensemble muni d'une opération de « multiplication » satisfaisant les propriétés suivantes :

1. clôture par multiplication : pour tous $R, S \in \mathcal{G}$, on a $RS \in \mathcal{G}$;
2. existence d'un élément neutre : il existe un élément neutre E , appelé identité, tel que, pour tout $R \in \mathcal{G}$, on a $RE = ER = R$;
3. existence d'inverses : pour tout $R \in \mathcal{G}$, il existe un élément inverse $R^{-1} \in \mathcal{G}$ tel que $R^{-1}R = RR^{-1} = E$;
4. associativité : pour tous $R, S, T \in \mathcal{G}$, on a $(RS)T = R(ST)$.

Le nombre d'éléments dans le groupe s'appelle l'« ordre » du groupe et sera noté g .

L'opération de multiplication d'un groupe n'est pas forcément commutative, c'est-à-dire qu'on n'a pas forcément $RS = SR$. Si l'opération de multiplication est commutative, on dit que le groupe est commutatif ou abélien.

Exemple 1 : L'ensemble des opérations de symétrie spatiale de la molécule H_2O forme un groupe qui s'appelle le groupe C_{2v} :

$$C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'\}.$$

Le groupe contient 4 éléments, il s'agit donc d'un groupe d'ordre 4. La table de multiplication de ce groupe est :

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	$EE = E$	$EC_2 = C_2$	$E\sigma_v = \sigma_v$	$E\sigma'_v = \sigma'_v$
C_2	$C_2E = C_2$	$C_2C_2 = E$	$C_2\sigma_v = \sigma'_v$	$C_2\sigma'_v = \sigma_v$
σ_v	$\sigma_vE = \sigma_v$	$\sigma_vC_2 = \sigma'_v$	$\sigma_v\sigma_v = E$	$\sigma_v\sigma'_v = C_2$
σ'_v	$\sigma'_vE = \sigma'_v$	$\sigma'_vC_2 = \sigma_v$	$\sigma'_v\sigma_v = C_2$	$\sigma'_v\sigma'_v = E$

Cette table de multiplication montre que le produit de deux éléments du groupe donne bien encore un élément du groupe (propriété 1) et que l'identité E agit bien comme l'élément neutre (propriété 2). De plus, chaque élément possède bien un élément inverse (propriété 3) puisqu'il s'avère que chaque élément est son propre inverse : $E^{-1} = E$, $C_2^{-1} = C_2$, $\sigma_v^{-1} = \sigma_v$ et $\sigma'_v^{-1} = \sigma'_v$. On pourrait vérifier également l'associativité de la multiplication (propriété 4). Donc C_{2v} est bien un groupe.

Par ailleurs, on voit avec la table de multiplication que C_{2v} est un groupe commutatif.

Exemple 2 : L'ensemble des opérations de symétrie spatiale de la molécule NH_3 forme un groupe qui s'appelle le groupe C_{3v} :

$$C_{3v} = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v\}.$$

Le groupe contient 6 éléments, il s'agit donc d'un groupe d'ordre 6. La table de multiplication de ce groupe est :

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
E	$EE = E$	$EC_3 = C_3$	$EC_3^2 = C_3^2$	$E\sigma_v = \sigma_v$	$E\sigma'_v = \sigma'_v$	$E\sigma''_v = \sigma''_v$
C_3	$C_3E = C_3$	$C_3C_3 = C_3^2$	$C_3C_3^2 = E$	$C_3\sigma_v = \sigma'_v$	$C_3\sigma'_v = \sigma''_v$	$C_3\sigma''_v = \sigma_v$
C_3^2	$C_3^2E = C_3^2$	$C_3^2C_3 = E$	$C_3^2C_3^2 = C_3$	$C_3^2\sigma_v = \sigma''_v$	$C_3^2\sigma'_v = \sigma_v$	$C_3^2\sigma''_v = \sigma'_v$
σ_v	$\sigma_vE = \sigma_v$	$\sigma_vC_3 = \sigma''_v$	$\sigma_vC_3^2 = \sigma'_v$	$\sigma_v\sigma_v = E$	$\sigma_v\sigma'_v = C_3^2$	$\sigma_v\sigma''_v = C_3$
σ'_v	$\sigma'_vE = \sigma'_v$	$\sigma'_vC_3 = \sigma_v$	$\sigma'_vC_3^2 = \sigma''_v$	$\sigma'_v\sigma_v = C_3$	$\sigma'_v\sigma'_v = E$	$\sigma'_v\sigma''_v = C_3^2$
σ''_v	$\sigma''_vE = \sigma''_v$	$\sigma''_vC_3 = \sigma'_v$	$\sigma''_vC_3^2 = \sigma_v$	$\sigma''_v\sigma_v = C_3^2$	$\sigma''_v\sigma'_v = C_3$	$\sigma''_v\sigma''_v = E$

Cette table de multiplication montre que le produit de deux éléments du groupe donne bien encore un élément du groupe (propriété 1) et que l'identité E agit bien comme l'élément neutre (propriété 2). De plus, chaque élément possède bien un élément inverse (propriété 3) : $E^{-1} = E$, $C_3^{-1} = C_3^2$, $(C_3^2)^{-1} = C_3$, $\sigma_v^{-1} = \sigma_v$, $\sigma'_v^{-1} = \sigma'_v$ et $\sigma''_v^{-1} = \sigma''_v$. On pourrait vérifier également l'associativité de la multiplication (propriété 4). Donc C_{3v} est bien un groupe.

Par ailleurs, on voit avec la table de multiplication que C_{3v} n'est pas un groupe commutatif (par exemple, $C_3\sigma_v = \sigma'_v$ n'est pas égal à $\sigma_vC_3 = \sigma''_v$).

On peut simplifier la description des groupes non-commutatifs en introduisant le concept de classes d'équivalence.

Définition 39. (*Éléments équivalents et classes d'équivalence d'un groupe*). Deux éléments R et R' d'un groupe \mathcal{G} sont dits « équivalents » (ou « conjugués ») s'il existe un élément S de \mathcal{G} tel que $R' = S^{-1}RS$. On peut alors décomposer le groupe comme la réunion disjointe de « classes d'équivalence ». Chaque classe d'équivalence est un

ensemble contenant tous les éléments qui sont équivalents entre eux.

Pour un groupe \mathcal{G} commutatif, on a $R' = S^{-1}RS = S^{-1}SR = R$, ce qui veut dire que chaque élément R est seul dans sa classe d'équivalence.

Exemple 1 : Le groupe $C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$ étant commutatif, chaque élément est seul dans sa classe d'équivalence et il y a donc 4 classes d'équivalence.

Exemple 2 : Pour le groupe $C_{3v} = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v\}$, il y a 3 classes d'équivalence :

- l'identité E qui est seule dans sa classe ;
- les deux rotations C_3 et C_3^2 qui sont deux éléments équivalents (par exemple, on a $\sigma_v^{-1}C_3\sigma_v = C_3^2$) ;
- les trois réflexions σ_v, σ'_v et σ''_v qui sont trois éléments équivalents (par exemple, on a $C_3^{-1}\sigma_v C_3 = \sigma'_v$).

On arrive donc à une structure en 3 classes d'équivalence du groupe C_{3v} :

$$C_{3v} = \left\{ \underbrace{E}_E, \underbrace{C_3, C_3^2}_{2C_3}, \underbrace{\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v}_{3\sigma_v} \right\},$$

où chaque classe d'équivalence est indiquée par le nombre d'éléments de la classe et un seul élément représentant de cette classe ($E, 2C_3, 3\sigma_v$).

Remarque : Dans ce chapitre, on s'intéresse uniquement aux symétries d'objets isolés comme des molécules. On parle alors de « groupes ponctuels de symétrie ». On n'abordera pas les symétries des cristaux périodiques (ce qui nécessiterait de considérer les translations en plus des rotations et des réflexions). Dans le cas des cristaux, on parle de « groupes d'espace de symétrie ».

5.1.3 Principaux groupes de symétries spatiales des molécules

Les principaux groupes ponctuels de symétries spatiales des molécules sont :

- Les groupes non-axiaux : C_1, C_s, C_i
- Les groupes C_n : C_2, C_3, C_4, C_5, C_6
- Les groupes C_{nv} : $C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{5v}, C_{6v}$
- Les groupes C_{nh} : $C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{5h}, C_{6h}$
- Les groupes D_n : D_2, D_2, D_4, D_5, D_6
- Les groupes D_{nh} : $D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{5h}, D_{6h}$
- Les groupes D_{nd} : $D_{2d}, D_{3d}, D_{4d}, D_{5d}, D_{6d}$
- Les groupes S_n : S_4, S_6, S_8, S_{10}
- Les groupes spéciaux : T_d, O_h, I_h
- Les groupes continus : $C_{\infty v}, D_{\infty h}$

Pour une description de ces groupes et des exemples de molécules ayant ces groupes de symétries, voir par exemple les sites :

<https://fr.webqc.org/symmetry.php>

https://fr.wikipedia.org/wiki/Symétrie_moléculaire

Dans ces groupes, on peut trouver les opérations de symétrie spatiale suivantes :

- E : l'identité

- C_n : une rotation d'angle $2\pi/n$
- C_n^k : une rotation d'angle $k \times 2\pi/n$
- σ_v : une réflexion verticale (contenant l'axe de rotation principal)
- σ_h : une réflexion horizontale (perpendiculaire à l'axe de rotation principal)
- σ_d : une réflexion diagonale (contenant l'axe de rotation principal mais orientée différemment par rapport à σ_v)
- $i = \sigma_h C_2$: l'inversion par rapport au centre
- $S_n = \sigma_h C_n$: une rotation impropre d'angle $2\pi/n$
- $S_n^k = \sigma_h C_n^k$: une rotation impropre d'angle $k \times 2\pi/n$
- C'_2 : une rotation C_2 perpendiculaire à l'axe de rotation principal

En recherchant les principales opérations de symétrie d'une molécule, on peut identifier de manière assez systématique son groupe ponctuel de symétries.

5.2 Représentations linéaires d'un groupe de symétries

5.2.1 Définition d'une représentation linéaire

Définition 40. (*Représentation linéaire d'un groupe*). Soit $\mathcal{G} = \{R_1, R_2, \dots, R_g\}$ un groupe d'ordre g . Une « représentation linéaire » Γ du groupe \mathcal{G} dans un espace vectoriel \mathcal{E} est un ensemble de g transformations linéaires (une pour chaque élément du groupe) de \mathcal{E} dans \mathcal{E} ayant la même table de multiplication du groupe \mathcal{G} . Concrètement, pour un espace vectoriel \mathcal{E} de dimension n où l'on a choisi une base $B = \{b_1, b_2, \dots, b_n\}$ de \mathcal{E} , chaque transformation linéaire peut être représentée par une matrice carrée de taille $n \times n$, et une représentation linéaire Γ du groupe \mathcal{G} correspond alors à un ensemble de g matrices carrées (réelles ou complexes) de taille $n \times n$, notées $\Gamma_{R_1}, \Gamma_{R_2}, \dots, \Gamma_{R_g}$ (une matrice pour chaque élément du groupe),

$$\Gamma = \{\Gamma_{R_1}, \Gamma_{R_2}, \dots, \Gamma_{R_g}\},$$

et ces matrices ont la même table de multiplication du groupe \mathcal{G} , c'est-à-dire, pour tous $R, S, T \in \mathcal{G}$, $RS = T \implies \Gamma_R \Gamma_S = \Gamma_T$. La dimension n de l'espace vectoriel \mathcal{E} s'appelle aussi « dimension de la représentation linéaire Γ ».

L'idée d'une représentation linéaire d'un groupe est donc de remplacer chaque élément abstrait R du groupe \mathcal{G} par un objet plus concret Γ_R qui est une matrice représentant comment l'opération de symétrie R agit dans l'espace vectoriel \mathcal{E} .

Pour trouver les matrices d'une représentation linéaire Γ , on peut penser à chaque opération de symétrie R du groupe comme agissant sur chaque vecteur de base pour générer une nouvelle base :

$$B = \{b_1, b_2, \dots, b_n\} \xrightarrow{R} B' = \{b'_1, b'_2, \dots, b'_n\}.$$

La matrice Γ_R correspond alors à la matrice de taille $n \times n$ de ce changement de base, c'est-à-dire que les colonnes de la matrice Γ_R sont les composantes sur l'ancienne base B

des vecteurs de la nouvelle base B' :

$$\Gamma_R = \begin{pmatrix} \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \end{pmatrix} \begin{matrix} b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{matrix} \\ b'_1 \quad b'_2 \quad \cdots \quad b'_n$$

Attention, les matrices ainsi obtenues dépendent du choix initial de la base B de l'espace vectoriel \mathcal{E} . Un autre choix de base conduit à des matrices différentes mais on considérera qu'il s'agit toujours de la même représentation linéaire Γ .

Il existe une infinité de représentations linéaires possibles d'un groupe. Par exemple, pour déterminer les orbitales moléculaires d'une molécule, nous nous intéresserons dans la Section 5.2.6 à la représentation linéaire du groupe de symétries de cette molécule dans l'espace vectoriel engendré par les orbitales atomiques. Mais pour bien comprendre l'idée d'une représentation linéaire et des concepts associés, il convient de commencer avec une première représentation plus simple : la représentation dans l'espace physique à trois dimensions, $\mathcal{E} = \mathbb{R}^3$, avec la base habituelle $B = \{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\}$. Pour déterminer cette représentation, on doit trouver comment chaque vecteur de base se transforme par chaque opération de symétrie R du groupe,

$$\{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\} \xrightarrow{R} \{\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}'\}$$

puis écrire la matrice Γ_R de taille 3×3 correspondant à cette transformation de base

$$\Gamma_R = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \begin{matrix} \vec{i} \\ \vec{j} \\ \vec{k} \end{matrix} \\ \vec{i}' \quad \vec{j}' \quad \vec{k}'$$

En particulier, pour une rotation $C(\alpha)$ d'axe z et d'angle α , et pour une réflexion $\sigma_v(\beta)$ par rapport à un plan contenant l'axe z et faisant un angle β avec l'axe x , cela donne les matrices suivantes :

$$\Gamma_{C(\alpha)} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \Gamma_{\sigma_v(\beta)} = \begin{pmatrix} \cos(2\beta) & \sin(2\beta) & 0 \\ \sin(2\beta) & -\cos(2\beta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Exemple 1 : Pour le groupe $C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$, on trouve les transformations des vecteurs de base (avec le choix des axes de la figure 5.1) :

$$\{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\} \xrightarrow{E} \{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\},$$

$$\{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\} \xrightarrow{C_2} \{-\vec{i}, -\vec{j}, \vec{k}\},$$

$$\{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\} \xrightarrow{\sigma_v} \{\vec{i}, -\vec{j}, \vec{k}\},$$

$$\{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\} \xrightarrow{\sigma'_v} \{-\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\}.$$

Les matrices représentant ces transformations sont donc :

$$\Gamma_E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \Gamma_{C_2} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \Gamma_{\sigma_v} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \Gamma_{\sigma'_v} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

La matrice Γ_E est toujours la matrice identité. On aurait aussi pu trouver directement la matrice Γ_{C_2} en remplaçant α par π dans la matrice générale de rotation $\Gamma_{C(\alpha)}$, et les matrices Γ_{σ_v} et $\Gamma_{\sigma'_v}$ en remplaçant β par 0 et $\pi/2$ dans la matrice générale de réflexion $\Gamma_{\sigma_v(\beta)}$. On pourrait vérifier que les 4 matrices $\{\Gamma_E, \Gamma_{C_2}, \Gamma_{\sigma_v}, \Gamma_{\sigma'_v}\}$ ont bien la même table de multiplication du groupe C_{2v} . Il s'agit bien d'une représentation linéaire Γ du groupe C_{2v} .

Exemple 2 : Pour le groupe $C_{3v} = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v\}$, les matrices de transformation dans l'espace physique à trois dimensions sont (avec le choix des axes de la figure 5.2) :

$$\Gamma_E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \Gamma_{C_3} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \Gamma_{C_3^2} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\Gamma_{\sigma_v} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \Gamma_{\sigma'_v} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \Gamma_{\sigma''_v} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Les matrices Γ_{C_3} et $\Gamma_{C_3^2}$ sont obtenues en remplaçant α par $2\pi/3$ et $4\pi/3$ dans la matrice générale de rotation $\Gamma_{C(\alpha)}$, et les matrices Γ_{σ_v} , $\Gamma_{\sigma'_v}$ et $\Gamma_{\sigma''_v}$ en remplaçant β par 0, $2\pi/3$ et $4\pi/3$ dans la matrice générale de réflexion $\Gamma_{\sigma_v(\beta)}$. On pourrait vérifier que les 6 matrices $\{\Gamma_E, \Gamma_{C_3}, \Gamma_{C_3^2}, \Gamma_{\sigma_v}, \Gamma_{\sigma'_v}, \Gamma_{\sigma''_v}\}$ ont bien la même table de multiplication du groupe C_{3v} . Il s'agit bien d'une représentation linéaire Γ du groupe C_{3v} .

5.2.2 Décomposition d'une représentation linéaire

Définition 41. (*Décomposition d'une représentation linéaire*). Soit $\mathcal{G} = \{R_1, R_2, \dots, R_g\}$ un groupe d'ordre g et Γ une représentation linéaire de \mathcal{G} dans un espace vectoriel \mathcal{E} de dimension n . S'il existe une base $B = \{b_1, b_2, \dots, b_n\}$ de \mathcal{E} tel que toutes les matrices Γ_R de la représentation linéaire $\Gamma = \{\Gamma_{R_1}, \Gamma_{R_2}, \dots, \Gamma_{R_g}\}$ aient la même structure diagonale par blocs,

$$\Gamma_R = \begin{pmatrix} \boxed{\Gamma_R^1} & & & & \\ & \boxed{\Gamma_R^2} & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \boxed{\Gamma_R^m} & \\ 0 & & & & 0 \end{pmatrix},$$

où $\Gamma_R^1, \Gamma_R^2, \dots, \Gamma_R^m$ sont des matrices carrées, alors on dit que la représentation Γ est réductible. On peut alors décomposer la représentation Γ en m (sous-)représentations de dimensions plus petites, $\Gamma^1 = \{\Gamma_{R_1}^1, \Gamma_{R_2}^1, \dots, \Gamma_{R_g}^1\}$, $\Gamma^2 = \{\Gamma_{R_1}^2, \Gamma_{R_2}^2, \dots, \Gamma_{R_g}^2\}$, ..., $\Gamma^m = \{\Gamma_{R_1}^m, \Gamma_{R_2}^m, \dots, \Gamma_{R_g}^m\}$ et on écrit :

$$\Gamma = \Gamma^1 \oplus \Gamma^2 \oplus \dots \oplus \Gamma^m.$$

Si les représentations $\Gamma^1, \Gamma^2, \dots, \Gamma^m$ ne peuvent plus être réduites, on dit que ce sont des représentations irréductibles (RI).

Le symbole \oplus s'appelle une « somme directe ». On dit donc aussi que la représentation Γ est décomposée en somme directe de représentations irréductibles.

Parmi les représentations irréductibles $\Gamma^1, \Gamma^2, \dots, \Gamma^m$ provenant de la décomposition d'une représentation Γ , il est possible qu'une même représentation irréductible apparaisse plusieurs fois. On écrit alors le plus souvent la décomposition de Γ en termes de représentations irréductibles uniques RI_1, RI_2, RI_3, \dots et en spécifiant le nombre de fois que chacune d'entre elles apparaît dans la décomposition $m_{RI_1}, m_{RI_2}, m_{RI_3}, \dots$, c'est-à-dire :

$$\Gamma = m_{RI_1} RI_1 \oplus m_{RI_2} RI_2 \oplus m_{RI_3} RI_3 \oplus \dots$$

Exemple 1 : Pour le groupe C_{2v} , les matrices de la représentation linéaire Γ dans l'espace physique à trois dimensions ont toutes la même structure diagonale :

$$\Gamma_E = \left(\begin{array}{c|c|c} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right), \Gamma_{C_2} = \left(\begin{array}{c|c|c} -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right), \Gamma_{\sigma_v} = \left(\begin{array}{c|c|c} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right), \Gamma_{\sigma'_v} = \left(\begin{array}{c|c|c} -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right).$$

On en déduit que la représentation Γ se décompose en trois sous-représentations,

$$\Gamma = \Gamma^x \oplus \Gamma^y \oplus \Gamma^z,$$

où Γ^x est la représentation dans le sous-espace vectoriel engendré par le vecteur \vec{i} , Γ^y est la représentation dans le sous-espace vectoriel engendré par le vecteur \vec{j} et Γ^z est la représentation dans le sous-espace vectoriel engendré par le vecteur \vec{k} . Ce sont toutes des représentations de dimension 1 (matrices à un seul élément) et donc forcément irréductibles :

$$\Gamma_E^x = (1), \Gamma_{C_2}^x = (-1), \Gamma_{\sigma_v}^x = (1), \Gamma_{\sigma'_v}^x = (-1),$$

$$\Gamma_E^y = (1), \Gamma_{C_2}^y = (-1), \Gamma_{\sigma_v}^y = (-1), \Gamma_{\sigma'_v}^y = (1),$$

$$\Gamma_E^z = (1), \Gamma_{C_2}^z = (1), \Gamma_{\sigma_v}^z = (1), \Gamma_{\sigma'_v}^z = (1).$$

Exemple 2 : Pour le groupe C_{3v} , les matrices de la représentation linéaire Γ dans l'espace physique à trois dimensions ont toutes la même structure diagonale par blocs :

$$\Gamma_E = \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right), \Gamma_{C_3} = \left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \hline \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right), \Gamma_{C_3^2} = \left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \hline -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right),$$

$$\Gamma_{\sigma_v} = \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right), \Gamma_{\sigma'_v} = \left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \hline -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right), \Gamma_{\sigma''_v} = \left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \hline \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right).$$

On en déduit que la représentation Γ se décompose en deux sous-représentations,

$$\Gamma = \Gamma^{x,y} \oplus \Gamma^z,$$

où $\Gamma^{x,y}$ est la représentation dans le sous-espace vectoriel engendré par les vecteurs \vec{i} et \vec{j} , et Γ^z est la représentation dans le sous-espace vectoriel engendré par le vecteur \vec{k} . La représentation $\Gamma^{x,y}$ est de dimension 2 (matrices 2×2)

$$\Gamma_E^{x,y} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \Gamma_{C_3}^{x,y} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \Gamma_{C_3^2}^{x,y} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

$$\Gamma_{\sigma_v}^{x,y} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \Gamma_{\sigma'_v}^{x,y} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \Gamma_{\sigma''_v}^{x,y} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

et il se trouve qu'elle est irréductible. La représentation Γ^z est de dimension 1 et donc forcément irréductible

$$\Gamma_E^z = (1), \Gamma_{C_3}^z = (1), \Gamma_{C_3^2}^z = (1), \Gamma_{\sigma_v}^z = (1), \Gamma_{\sigma'_v}^z = (1), \Gamma_{\sigma''_v}^z = (1).$$

5.2.3 Caractères d'une représentation linéaire

Définition 42. (*Caractères d'une représentation linéaire*). Soit $\mathcal{G} = \{R_1, R_2, \dots, R_g\}$ un groupe d'ordre g et $\Gamma = \{\Gamma_{R_1}, \Gamma_{R_2}, \dots, \Gamma_{R_g}\}$ une représentation linéaire de dimension n de \mathcal{G} . Le « caractère », noté χ_R^Γ , de la matrice Γ_R est la trace de cette matrice (c'est-à-dire la somme des éléments diagonaux) :

$$\chi_R^\Gamma = \text{Tr}[\Gamma_R].$$

On note χ^Γ le vecteur ayant pour composantes les caractères de toutes les matrices de la représentation linéaire Γ :

$$\chi^\Gamma = \left(\chi_{R_1}^\Gamma, \chi_{R_2}^\Gamma, \dots, \chi_{R_g}^\Gamma \right).$$

Dans le cas le plus général, un caractère χ_R^Γ peut être un nombre complexe. Le vecteur χ^Γ est donc un vecteur de l'espace vectoriel \mathbb{C}^g .

Si on choisit une base différente de l'espace vectoriel de la représentation linéaire, les matrices Γ_R sont différentes mais leurs traces sont les mêmes. Le caractère χ_R^Γ ne dépend donc pas de la base choisie pour écrire les matrices de la représentation linéaire.

Donnons plusieurs propriétés des caractères :

- Le caractère de l'opération identité E est toujours égal à la dimension n de la représentation Γ : $\chi_E^\Gamma = \text{Tr}[\Gamma_E] = n$.
- Les caractères de deux opérations de symétrie équivalentes R et R' sont égaux : $\chi_{R'}^\Gamma = \chi_R^\Gamma$. Il suffit donc de calculer le caractère pour un seul élément de chaque classe d'équivalence.
- Si l'on a une représentation Γ décomposée en sous-représentations $\Gamma^1, \Gamma^2, \dots, \Gamma^m$,

$$\Gamma = \Gamma^1 \oplus \Gamma^2 \oplus \dots \oplus \Gamma^m,$$

alors le vecteur caractère χ^Γ est la somme des vecteurs caractères des sous-représentations $\chi^{\Gamma^1}, \chi^{\Gamma^2}, \dots, \chi^{\Gamma^m}$,

$$\chi^\Gamma = \chi^{\Gamma^1} + \chi^{\Gamma^2} + \dots + \chi^{\Gamma^m}.$$

Exemple 1 : Pour le groupe C_{2v} , la représentation linéaire Γ dans l'espace physique à trois dimensions a pour vecteur caractère :

$$\chi^\Gamma = (3, -1, 1, 1).$$

On a vu que Γ peut être décomposée en trois représentations irréductibles, $\Gamma = \Gamma^x \oplus \Gamma^y \oplus \Gamma^z$, dont les vecteurs caractères sont :

$$\chi^{\Gamma^x} = (1, -1, 1, -1), \chi^{\Gamma^y} = (1, -1, -1, 1), \chi^{\Gamma^z} = (1, 1, 1, 1).$$

On a bien $\chi^\Gamma = \chi^{\Gamma^x} + \chi^{\Gamma^y} + \chi^{\Gamma^z}$.

Exemple 2 : Pour le groupe C_{3v} , la représentation linéaire Γ dans l'espace physique à trois dimensions a pour vecteur caractère :

$$\chi^\Gamma = (3, 0, 0, 1, 1, 1).$$

On a vu que Γ peut être décomposée en deux représentations irréductibles, $\Gamma = \Gamma^{x,y} \oplus \Gamma^z$, dont les vecteurs caractères sont :

$$\chi^{\Gamma^{x,y}} = (2, -1, -1, 0, 0, 0) \text{ et } \chi^{\Gamma^z} = (1, 1, 1, 1, 1, 1).$$

On a bien $\chi^\Gamma = \chi^{\Gamma^{x,y}} + \chi^{\Gamma^z}$.

L'utilité du vecteur caractère $\chi^\Gamma = (\chi_{R_1}^\Gamma, \chi_{R_2}^\Gamma, \dots, \chi_{R_g}^\Gamma)$ est qu'il caractérise la représentation Γ de manière plus simple que la donnée des g matrices $\Gamma_{R_1}, \Gamma_{R_2}, \dots, \Gamma_{R_g}$. On l'utilise pour identifier les représentations irréductibles d'un groupe et pour décomposer systématiquement une représentation Γ en représentations irréductibles.

5.2.4 Tables de caractères

Pour chaque groupe de symétries \mathcal{G} , on peut établir une table de caractères qui donne les caractères $\chi_{R_j}^{\text{RI}_i}$ pour toutes les représentations irréductibles RI_i possibles du groupe et pour toutes les opérations de symétrie R_j de ce groupe. La forme générale d'une telle table de caractères est la suivante :

\mathcal{G}	R_1	R_2	\dots	R_g
RI_1	$\chi_{R_1}^{\text{RI}_1}$	$\chi_{R_2}^{\text{RI}_1}$	\dots	$\chi_{R_g}^{\text{RI}_1}$
RI_2	$\chi_{R_1}^{\text{RI}_2}$	$\chi_{R_2}^{\text{RI}_2}$	\dots	$\chi_{R_g}^{\text{RI}_2}$
RI_3	$\chi_{R_1}^{\text{RI}_3}$	$\chi_{R_2}^{\text{RI}_3}$	\dots	$\chi_{R_g}^{\text{RI}_3}$
\vdots				

En pratique, comme les caractères d'opérations de symétrie équivalents sont égaux, au lieu de lister toutes les opérations de symétrie du groupe, on ne liste que les classes d'équivalence d'opérations de symétrie. Par ailleurs, suivant le groupe considéré, les représentations irréductibles $\text{RI}_1, \text{RI}_2, \text{RI}_3, \dots$ ont des noms standard.

Exemple 1 : Le groupe C_{2v} a quatre représentations irréductibles possibles, toutes de dimensions 1, appelées A_1, A_2, B_1 et B_2 . La table de caractères de ce groupe est :

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y

En utilisant ces nouvelles notations, on voit que les représentations irréductibles précédemment trouvées en décomposant la représentation dans l'espace physique à 3 dimensions correspondent à : $\Gamma^x = B_1$, $\Gamma^y = B_2$ et $\Gamma^z = A_1$. Cette information est indiquée dans la dernière colonne de la table, qui permet de savoir la représentation irréductible associée à chaque vecteur de base d'axe x , y ou z .

Exemple 2 : Le groupe C_{3v} a trois représentations irréductibles possibles, deux de dimensions 1 appelées A_1 et A_2 , et une de dimension 2 appelée E (à ne pas confondre avec l'opération identité E). La table de caractères de ce groupe est :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	(x, y)

En utilisant ces nouvelles notations, on voit que les représentations irréductibles précédemment trouvées en décomposant la représentation dans l'espace physique à 3 dimensions correspondent à : $\Gamma^{x,y} = E$ et $\Gamma^z = A_1$. Cette information est indiquée dans la dernière colonne de la table.

Théorème 16. (*Propriétés des tables de caractères*). Pour un groupe donné, la table de caractères a les propriétés suivantes :

1. Il y a toujours une représentation irréductible de dimension 1 dite « totalement symétrique » avec tous les caractères égaux à 1.
2. Le nombre de représentations irréductibles n_{RI} est égal au nombre de classes d'équivalence n_{classes}

$$n_{\text{RI}} = n_{\text{classes}}.$$

3. La somme des carrés des dimensions de toutes les représentations irréductibles (c'est-à-dire la somme des carrés de la première colonne de la table) est égale à l'ordre du groupe g (le nombre total d'opérations de symétrie)

$$\sum_{i=1}^{n_{\text{RI}}} (\chi_E^{\text{RI}_i})^2 = g.$$

4. Les vecteurs caractères des représentations irréductibles (c'est-à-dire les lignes de la table) sont orthonormaux au sens où

$$\frac{1}{g} \sum_{j=1}^g (\chi_{R_j}^{\text{RI}_i})^* \chi_{R_j}^{\text{RI}_{i'}} = \delta_{i,i'}.$$

Dans la dernière équation, la somme sur j est sur toutes les opérations de symétrie du groupe. En pratique, comme les tables de caractères regroupent les opérations de symétrie d'une même classe d'équivalence, il est utile de donner cette même formule exprimée avec une somme sur les classes d'équivalence \mathcal{C}_j du groupe :

$$\frac{1}{g} \sum_{j=1}^{n_{\text{classes}}} g_j (\chi_{\mathcal{C}_j}^{\text{RI}_i})^* \chi_{\mathcal{C}_j}^{\text{RI}_{i'}} = \delta_{i,i'},$$

où g_j est le nombre d'opérations de symétrie dans la classe d'équivalence \mathcal{C}_j .

Exemple : On peut vérifier sur les tables de caractères des groupes C_{2v} et C_{3v} que les propriétés du théorème 16 sont bien vérifiées.

5.2.5 Formule de décomposition systématique d'une représentation linéaire

Théorème 17. (*Formule de décomposition d'une représentation linéaire*). Soit $\mathcal{G} = \{R_1, R_2, \dots, R_g\}$ un groupe d'ordre g et $\Gamma = \{\Gamma_{R_1}, \Gamma_{R_2}, \dots, \Gamma_{R_g}\}$ une représentation linéaire de \mathcal{G} . La décomposition de la représentation Γ en représentations irréductibles uniques s'écrit :

$$\Gamma = m_{\text{RI}_1} \text{RI}_1 \oplus m_{\text{RI}_2} \text{RI}_2 \oplus m_{\text{RI}_3} \text{RI}_3 \oplus \dots,$$

où m_{RI_i} est le nombre de fois que la représentation irréductible RI_i apparaît dans la décomposition et est donné par

$$m_{\text{RI}_i} = \frac{1}{g} \sum_{j=1}^g \left(\chi_{R_j}^{\text{RI}_i} \right)^* \chi_{R_j}^{\Gamma}.$$

Le vecteur caractère de la représentation Γ est en effet donné par :

$$\chi^{\Gamma} = m_{\text{RI}_1} \chi^{\text{RI}_1} + m_{\text{RI}_2} \chi^{\text{RI}_2} + m_{\text{RI}_3} \chi^{\text{RI}_3} + \dots.$$

Si on insère cette expression de χ^{Γ} dans $(1/g) \sum_{j=1}^g \left(\chi_{R_j}^{\text{RI}_i} \right)^* \chi_{R_j}^{\Gamma}$ et qu'on utilise l'orthonormalité des caractères (propriété 4 du théorème 16), on peut vérifier qu'on arrive bien à l'expression de m_{RI_i} donnée dans le théorème 17.

Comme précédemment, on peut donner aussi la version de l'expression de m_{RI_i} avec une somme sur les classes d'équivalence \mathcal{C}_j du groupe :

$$m_{\text{RI}_i} = \frac{1}{g} \sum_{j=1}^{n_{\text{classes}}} g_j \left(\chi_{\mathcal{C}_j}^{\text{RI}_i} \right)^* \chi_{\mathcal{C}_j}^{\Gamma}.$$

Exemple 1 : Pour le groupe C_{2v} , on a vu que la représentation linéaire Γ dans l'espace physique à trois dimensions a pour vecteur caractère $\chi^{\Gamma} = (3, -1, 1, 1)$. À l'aide de la table de caractères, on peut calculer les nombres de fois que chaque représentation irréductible apparaît dans la décomposition :

$$m_{A_1} = \frac{1}{4} (1 \times 3 + 1 \times (-1) + 1 \times 1 + 1 \times 1) = 1,$$

$$m_{A_2} = \frac{1}{4} (1 \times 3 + 1 \times (-1) + (-1) \times 1 + (-1) \times 1) = 0,$$

$$m_{B_1} = \frac{1}{4} (1 \times 3 + (-1) \times (-1) + 1 \times 1 + (-1) \times 1) = 1,$$

$$m_{B_2} = \frac{1}{4} (1 \times 3 + (-1) \times (-1) + (-1) \times 1 + 1 \times 1) = 1.$$

La décomposition de la représentation Γ est donc :

$$\Gamma = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2.$$

Exemple 2 : Pour le groupe C_{3v} , on a vu que la représentation linéaire Γ dans l'espace physique à trois dimensions a pour vecteur caractère $\chi^\Gamma = (3, 0, 0, 1, 1, 1)$. À l'aide de la table de caractères, on peut calculer les nombres de fois que chaque représentation irréductible apparaît dans la décomposition :

$$m_{A_1} = \frac{1}{6} (1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 1) = 1,$$

$$m_{A_2} = \frac{1}{6} (1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times (-1) \times 1) = 0,$$

$$m_E = \frac{1}{6} (2 \times 3 + 2 \times (-1) \times 0 + 3 \times 0 \times 1) = 1.$$

La décomposition de la représentation Γ est donc :

$$\Gamma = A_1 \oplus E.$$

5.2.6 Application à la détermination des orbitales moléculaires

Nous allons voir comment la théorie des groupes de symétries permet d'aider à la détermination des orbitales moléculaires d'une molécule. On se place dans l'espace vectoriel (ou espace de Hilbert) $\mathcal{E} = \text{Vect}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$ engendré par n orbitales atomiques $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ d'une molécule. Chaque orbitale moléculaire ψ prend alors la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n,$$

où c_1, c_2, \dots, c_n sont des coefficients (réels ou complexes). Pour chaque orbitale moléculaire ψ , il faut donc a priori déterminer n coefficients, que l'on peut trouver en résolvant l'équation de Schrödinger. L'exploitation des symétries de la molécule simplifie ce problème car cela permet de déterminer certains coefficients sans même résoudre l'équation de Schrödinger.

Pour cela, on détermine la représentation linéaire Γ de dimension n du groupe de symétries de la molécule dans l'espace $\mathcal{E} = \text{Vect}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$. Chaque opération de symétrie R du groupe génère un changement de base dans l'espace \mathcal{E}

$$B = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n\} \xrightarrow{R} B' = \{\varphi'_1, \varphi'_2, \dots, \varphi'_n\}.$$

La matrice Γ_R correspond alors à la matrice de taille $n \times n$ de ce changement de base :

$$\Gamma_R = \begin{pmatrix} \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \end{pmatrix} \begin{matrix} \varphi_1 \\ \vdots \\ \varphi_n \end{matrix} \cdot \begin{matrix} \varphi'_1 & \varphi'_2 & \dots & \varphi'_n \end{matrix}$$

La décomposition de la représentation Γ en représentations irréductibles permet alors d'identifier les différentes symétries possibles des orbitales moléculaires et les combinaisons des orbitales atomiques correspondant à ces symétries.

Exemple 1 : On considère la molécule de H_2O dont le groupe de symétries est C_{2v} (voir figure 5.1). On veut déterminer les orbitales moléculaires que l'on peut former à partir des orbitales atomiques de valence suivantes :

- les orbitales $1s$ des deux atomes H, notées s_a et s_b ;
- l'orbitale $2s$ de l'atome O, notée s_O ;
- les trois orbitales $2p$ de l'atome O, notées p_x , p_y et p_z .

On se place donc dans l'espace vectoriel $\mathcal{E} = \text{Vect}(s_a, s_b, s_O, p_x, p_y, p_z)$ de dimension 6. À partir de la forme des orbitales atomiques (et le signe de chaque lobe), on peut déterminer comment chaque orbitale atomique se transforme par les opérations de symétrie du groupe C_{2v} ,

$$\{s_a, s_b, s_O, p_x, p_y, p_z\} \xrightarrow{R} \{s'_a, s'_b, s'_O, p'_x, p'_y, p'_z\},$$

ce qui est indiqué dans le tableau suivant :

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
s_a	s_a	s_b	s_a	s_b
s_b	s_b	s_a	s_b	s_a
s_O	s_O	s_O	s_O	s_O
p_x	p_x	$-p_x$	p_x	$-p_x$
p_y	p_y	$-p_y$	$-p_y$	p_y
p_z	p_z	p_z	p_z	p_z

Les 4 matrices de taille 6×6 de la représentation linéaire Γ dans l'espace \mathcal{E} sont donc :

$$\Gamma_E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} s_a \\ s_b \\ s_O \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{matrix}, \quad \Gamma_{C_2} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} s'_a \\ s'_b \\ s'_O \\ p'_x \\ p'_y \\ p'_z \end{matrix},$$

$$\Gamma_{\sigma_v} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Gamma_{\sigma'_v} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

La structure diagonale par blocs de ces matrices montre que la représentation Γ se décompose en sous-représentations

$$\Gamma = \Gamma^{s_a, s_b} \oplus \Gamma^{s_O} \oplus \Gamma^{p_x} \oplus \Gamma^{p_y} \oplus \Gamma^{p_z},$$

où Γ^{s_a, s_b} est la représentation de dimension 2 dans le sous-espace vectoriel engendré par les orbitales s_a et s_b , et Γ^{s_O} , Γ^{p_x} , Γ^{p_y} et Γ^{p_z} sont des représentations de dimension 1 dans les sous-espaces vectoriels engendrés respectivement par les orbitales s_O , p_x , p_y et p_z .

Commençons par les représentations de dimension 1. Avec le vecteur caractère de chacune de ces représentations (lisible dans les blocs de matrice de taille 1×1 ou directement dans le tableau donnant les transformées des orbitales), on peut déterminer à quelle représentation irréductible correspond chaque représentation :

$$\begin{aligned}\chi^{\Gamma^{s_0}} &= (1, 1, 1, 1) \implies \Gamma^{s_0} = A_1, \\ \chi^{\Gamma^{p_x}} &= (1, -1, 1, -1) \implies \Gamma^{p_x} = B_1, \\ \chi^{\Gamma^{p_y}} &= (1, -1, -1, 1) \implies \Gamma^{p_y} = B_2, \\ \chi^{\Gamma^{p_z}} &= (1, 1, 1, 1) \implies \Gamma^{p_z} = A_1.\end{aligned}$$

On dit que « l'orbitale s_0 se transforme suivant la représentation irréductible A_1 » ou plus simplement que « l'orbitale s_0 est de symétrie A_1 ». En fait, pour n'importe quel groupe de symétries, une orbitale de type s positionnée au centre du repère est toujours de symétrie correspondant à la représentation irréductible totalement symétrique du groupe.

De même, l'orbitale p_x est de symétrie B_1 , l'orbitale p_y est de symétrie B_2 et l'orbitale p_z est de symétrie A_1 . Pour n'importe quel groupe de symétries, les symétries d'orbitales p_x , p_y et p_z positionnées au centre du repère correspondent toujours aux symétries indiquées pour x , y et z dans la dernière colonne de la table de caractères.

Examinons maintenant la représentation Γ^{s_a, s_b} . En calculant la trace des blocs de matrice 2×2 , on trouve son vecteur caractère $\chi^{\Gamma^{s_a, s_b}} = (2, 0, 2, 0)$. On peut alors déterminer la décomposition de la représentation Γ^{s_a, s_b} en représentations irréductibles, soit en utilisant la méthode systématique de la Section 5.2.5 ou plus simplement en remarquant que $\chi^{\Gamma^{s_a, s_b}} = \chi^{A_1} + \chi^{B_1}$,

$$\chi^{\Gamma^{s_a, s_b}} = (2, 0, 2, 0) \implies \Gamma^{s_a, s_b} = A_1 \oplus B_1.$$

Cela signifie que, avec les deux orbitales atomiques s_a et s_b , on peut former une orbitale de symétrie A_1 et une orbitale de symétrie B_1 qui sont respectivement :

$$\phi_1 = s_a + s_b \quad \text{et} \quad \phi_2 = s_a - s_b.$$

En effet, ces orbitales se transforment comme indiqué dans le tableau suivant :

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
$\phi_1 = s_a + s_b$	$s_a + s_b = \phi_1$	$s_b + s_a = \phi_1$	$s_a + s_b = \phi_1$	$s_b + s_a = \phi_1$
$\phi_2 = s_a - s_b$	$s_a - s_b = \phi_2$	$s_b - s_a = -\phi_2$	$s_a - s_b = \phi_2$	$s_b - s_a = -\phi_2$

où l'on voit bien que l'orbitale ϕ_1 est de symétrie A_1 et que l'orbitale ϕ_2 est de symétrie B_1 .

En conclusion, nous avons donc trouvé la décomposition de la représentation totale Γ en représentations irréductibles :

$$\Gamma = 3A_1 \oplus 2B_1 \oplus B_2.$$

Les six orbitales atomiques s'organisent donc en trois symétries :

- trois orbitales atomiques de symétrie A_1 : s_0 , p_z , ϕ_1 ;
- deux orbitales atomiques de symétrie B_1 : p_x , ϕ_2 ;
- une orbitale atomique de symétrie B_2 : p_y .

Uniquement les orbitales atomiques d'une même symétrie se combinent entre elles pour former des orbitales moléculaires de cette symétrie. On aura donc :

- trois orbitales moléculaires de symétrie A_1 de la forme : $\psi = c_1s_0 + c_2p_z + c_3\phi_1$;
- deux orbitales moléculaires de symétrie B_1 de la forme : $\psi = c_1p_x + c_2\phi_2$;
- une orbitale moléculaire de symétrie B_2 : $\psi = p_y$.

Grâce à l'utilisation de la symétrie, il y a donc beaucoup moins de coefficients inconnus à déterminer.

Exemple 2 : On considère la molécule de NH_3 dont le groupe de symétries est C_{3v} (voir figure 5.2). On veut déterminer les orbitales moléculaires que l'on peut former à partir des orbitales atomiques de valence suivantes :

- les orbitales 1s des trois atomes H, notées s_a, s_b et s_c ;
- l'orbitale 2s de l'atome N, notée s_N ;
- les trois orbitales 2p de l'atome N, notées p_x, p_y et p_z .

On considère donc la représentation linéaire Γ dans l'espace vectoriel $\mathcal{E} = \text{Vect}(s_a, s_b, s_c, s_N, p_x, p_y, p_z)$ de dimension 7.

L'orbitale s_N étant positionnée au centre du repère, on sait qu'elle se transforme suivant la représentation irréductible totalement symétrique du groupe, c'est-à-dire la représentation Γ^{s_N} engendrée par l'orbitale s_N est la représentation irréductible A_1 :

$$\Gamma^{s_N} = A_1.$$

Les orbitales p_x, p_y et p_z étant positionnée au centre du repère, on sait que leurs symétries correspondent aux symétries indiquées pour x, y et z dans la dernière colonne de la table de caractères. La représentation Γ^{p_x, p_y} engendrée par les orbitales p_x et p_y est donc E et la représentation Γ^{p_z} engendrée par l'orbitale p_z est A_1 :

$$\Gamma^{p_x, p_y} = E \text{ et } \Gamma^{p_z} = A_1.$$

Il reste à déterminer les symétries des orbitales s_a, s_b et s_c . Les transformées de ses orbitales par les opérations de symétrie du groupe C_{3v} sont indiquées dans le tableau suivant :

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
s_a	s_a	s_b	s_c	s_a	s_c	s_b
s_b	s_b	s_c	s_a	s_c	s_b	s_a
s_c	s_c	s_a	s_b	s_b	s_a	s_c

Ce tableau permet d'écrire les matrices 3×3 de la représentation Γ^{s_a, s_b, s_c} dans le sous-espace vectoriel engendré par les orbitales s_a, s_b et s_c . En calculant la trace de chacune de ces matrices, on trouve son vecteur caractère $\chi^{\Gamma^{s_a, s_b, s_c}} = (3, 0, 0, 1, 1, 1)$. On peut alors déterminer la décomposition de la représentation Γ^{s_a, s_b, s_c} en représentations irréductibles, soit en utilisant la méthode systématique de la Section 5.2.5 ou plus simplement en remarquant que $\chi^{\Gamma^{s_a, s_b, s_c}} = \chi^{A_1} + \chi^E$,

$$\chi^{\Gamma^{s_a, s_b, s_c}} = (3, 0, 0, 1, 1, 1) \implies \Gamma^{s_a, s_b, s_c} = A_1 \oplus E.$$

Cela signifie que, avec les trois orbitales atomiques s_a, s_b et s_c , on peut former une orbitale ϕ_1 de symétrie A_1 et deux orbitales ϕ_2 et ϕ_3 de symétrie E. On peut montrer que l'on prendre les expressions suivantes pour ces orbitales :

$$\phi_1 = s_a + s_b + s_c, \quad \phi_2 = 2s_a - s_b - s_c \quad \text{et} \quad \phi_3 = s_b - s_c.$$

En conclusion, nous avons donc trouvé la décomposition de la représentation totale Γ en représentations irréductibles :

$$\Gamma = 3A_1 \oplus 2E.$$

Les sept orbitales atomiques s'organisent donc en deux symétries :

- trois orbitales atomiques de symétrie A_1 : s_N , p_z , ϕ_1 ;
- quatre orbitales atomiques de symétrie E : p_x , p_y , ϕ_2 , ϕ_3 .

Uniquement les orbitales atomiques d'une même symétrie se combinent entre elles pour former des orbitales moléculaires de cette symétrie. On aura donc :

- trois orbitales moléculaires de symétrie A_1 de la forme : $\psi = c_1s_N + c_2p_z + c_3\phi_1$;
- quatre orbitales moléculaires de symétrie E de la forme : $\psi = c_1p_x + c_2p_y + c_3\phi_2 + c_4\phi_3$;

La représentation irréductible E étant de dimension 2, les orbitales moléculaires de cette symétrie sont deux à deux dégénérées (c'est-à-dire qu'il y a toujours deux orbitales E de même énergie).