

Symétries en théorie de la structure électronique : application de la théorie des groupes

Emmanuel Fromager



Institut de Chimie de Strasbourg - Laboratoire de Chimie Quantique -
Université de Strasbourg /CNRS

ECPM, Strasbourg, France.

Motivations

- Les orbitales moléculaires ainsi que leurs énergies sont obtenues dans la méthode de Hückel par **diagonalisation** de la matrice hamiltonienne $[\hat{h}]$.
- Cette dernière est construite dans la base des orbitales atomiques normées dont **on néglige le recouvrement** (la métrique est égale à la matrice identité).
- **Rappel** : cette approche repose sur l'application de la méthode des variations où les fonctions $\{\Phi_I(\mathbf{r})\}_{I=1,2,\dots,M}$ sont les orbitales atomiques.
- Cas simple : la molécule d'hydrogène H_A-H_B

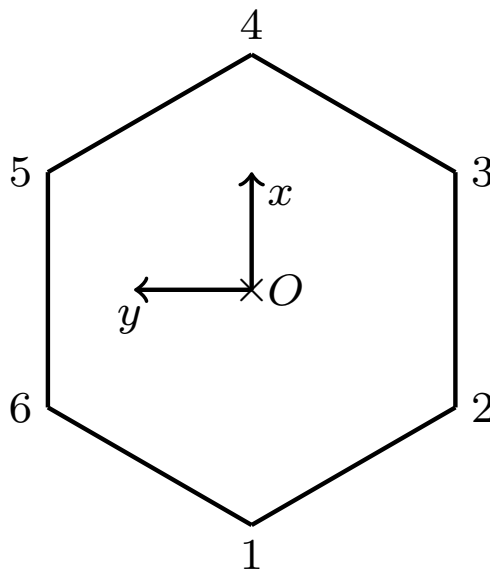
Les deux orbitales atomiques sont les orbitales $1s$ centrées sur chaque hydrogène ($1s_A$ et $1s_B$) et

$$[\hat{h}] = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix}$$

... simple à diagonaliser ...

Motivations

- Cas plus compliqué : les électrons π dans le **benzène** (voir TD)



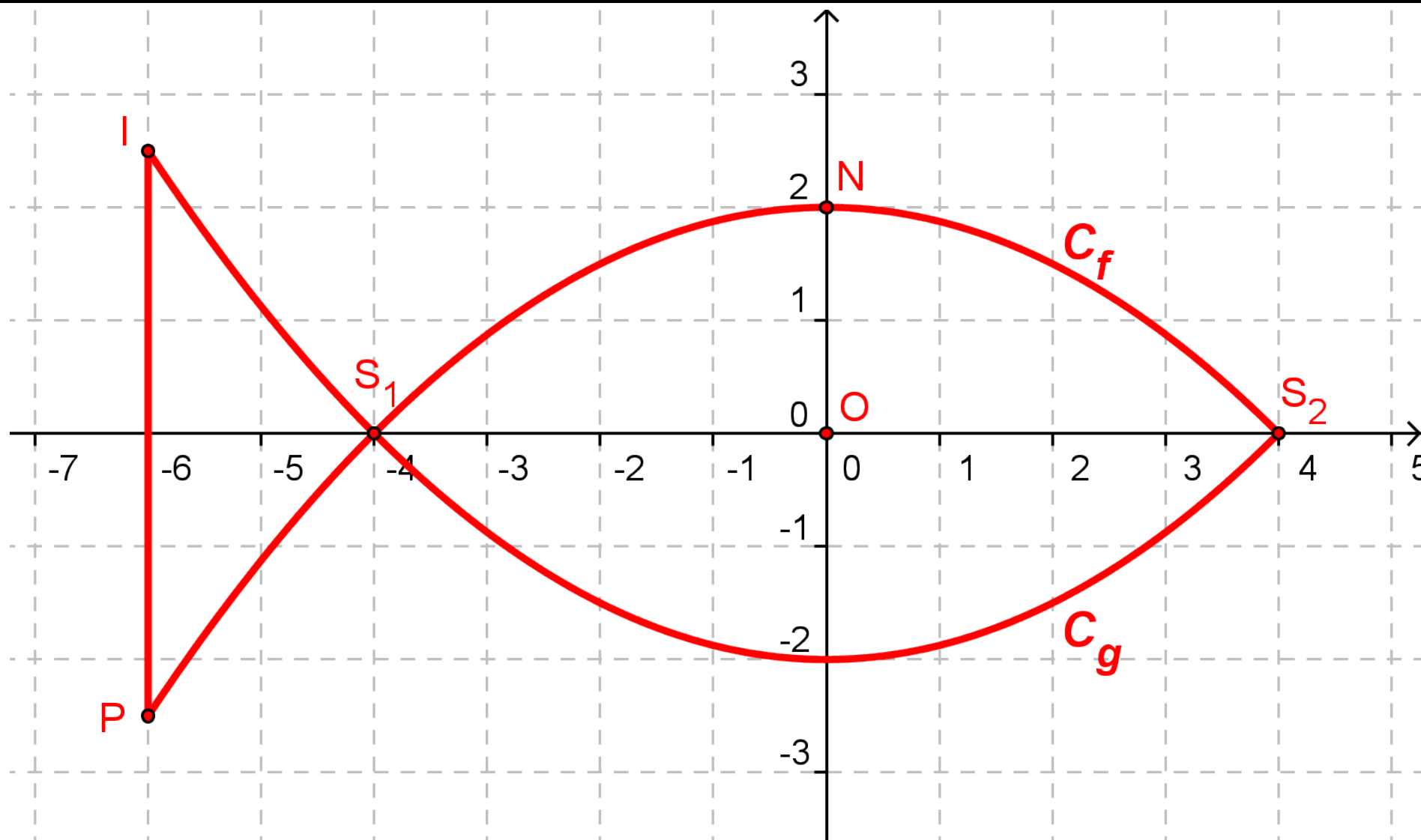
- Dans ce cas on considère uniquement les orbitales atomiques $2p_z$ localisées sur chaque carbone.
- Pour chaque carbone j ($j = 1, 2, \dots, 6$), on note p_j l'orbitale $2p_z$ associée et on pose $\alpha = \langle p_j | \hat{h} | p_j \rangle$.
- Dans la méthode de Hückel, les termes de couplage $\langle p_i | \hat{h} | p_j \rangle$ ($i \neq j$) valent β si i et j sont voisins, **zéro sinon**.

Motivations

— La matrice hamiltonienne s'écrit donc dans la base $\{p_j\}_{j=1,2,\dots,6}$

$$[\hat{h}] = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix}$$

... diagonalisable à la main :-/ ...



<http://algorithmes.blogspot.fr/2011/04/poisson-davril-mathematique-cest-du.html>

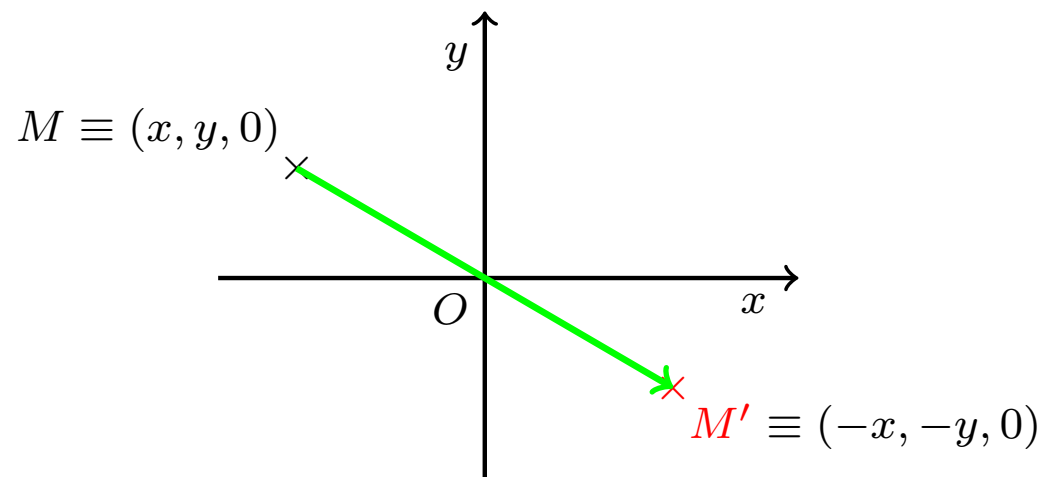
Opérations de symétrie dans l'espace et opérateur associé en mécanique quantique

— Soit R une opération de symétrie dans \mathbb{R}^3 :

$$\text{point } M \text{ en } \mathbf{r} \equiv (x, y, z) \quad \xrightarrow{R} \quad \text{point } M' \text{ en } \mathbf{r}' = R(\mathbf{r}) \equiv (x', y', z')$$

— Exemple : **inversion** i par rapport à l'origine O du repère,

$$\text{point } M \text{ en } \mathbf{r} \equiv (x, y, z) \quad \xrightarrow{i} \quad \text{point } M' \text{ en } i(\mathbf{r}) = -\mathbf{r} \equiv (-x, -y, -z)$$



Opération de symétrie dans l'espace et opérateur associé en mécanique quantique

- On rappelle qu'en théorie de Schrödinger, l'état quantique $|\Psi\rangle$ d'un électron se décompose dans la base des états "position" comme suit,

$$|\Psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle,$$

où $\Psi(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde spatiale d'un électron que l'on appellera simplement **orbitale** dans la suite.

- On associe à l'opération de symétrie R un **opérateur quantique** \hat{R} agissant comme suit sur l'état "position \mathbf{r} " :

$$\hat{R}|\mathbf{r}\rangle = |R(\mathbf{r})\rangle$$

- Plus généralement, l'opérateur \hat{R} (qui est **linéaire**) agit sur un état quantique quelconque $|\Psi\rangle$ comme suit,

$$\hat{R}|\Psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}) \hat{R}|\mathbf{r}\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}) |R(\mathbf{r})\rangle$$

Opération de symétrie dans l'espace et opérateur associé en mécanique quantique

En faisant le changement de variables $\mathbf{r}' = R(\mathbf{r})$, on obtient

$$\hat{R}|\Psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}' \Psi(R^{-1}(\mathbf{r}')) |\mathbf{r}'\rangle$$

soit

$$\hat{R}|\Psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \hat{\mathcal{R}}\Psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$$

où

$$\hat{\mathcal{R}}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(R^{-1}(\mathbf{r}))$$

← opération de symétrie appliquée à une orbitale $\Psi(\mathbf{r})$!

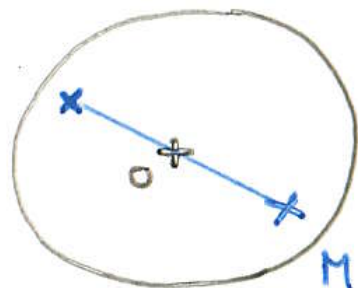
- Exemple : dans un atome, l'inversion par rapport au noyau transforme une orbitale s en elle-même et une orbitale p en son opposée.

$$\psi(\vec{r})$$



$$\hat{i}\psi(\vec{r})$$

M' en \vec{r}

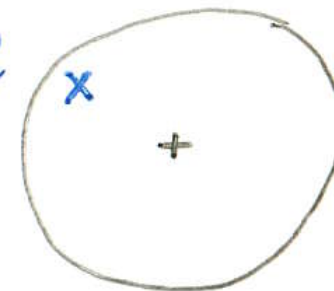


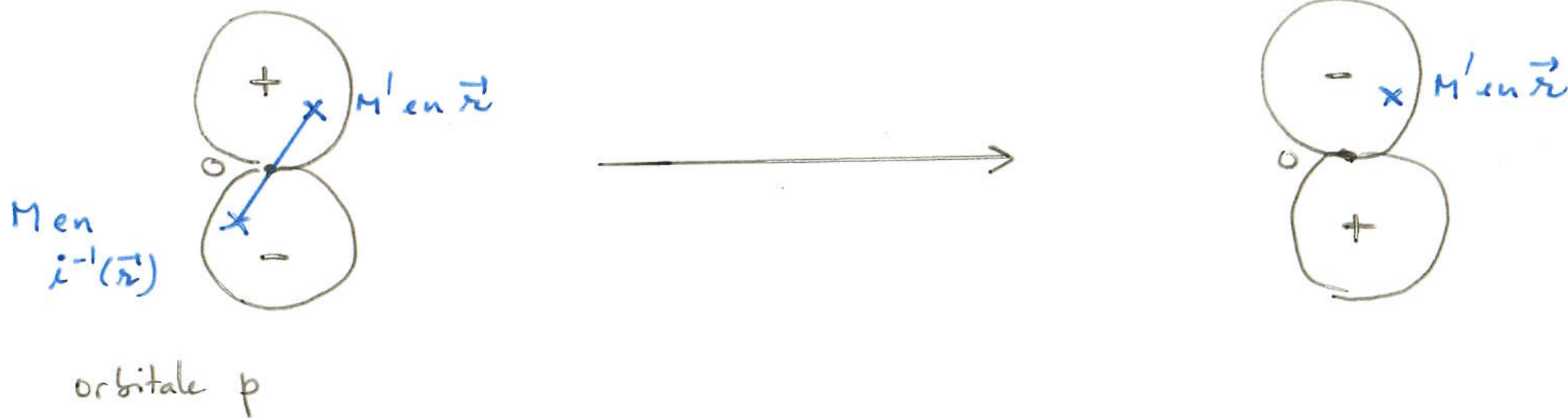
M en $i^{-1}(\vec{r})$

orbitale s



M' en \vec{r}





Diagonalisation par blocs de représentations irréductibles

- Étape 1 : **choix** de la base d'**orbitales atomiques**. La représentation obtenue est notée Γ .
- Étape 2 : détermination du **groupe de symétries** ponctuelles de la molécule considérée.
- Étape 3 : détermination de la **table de caractères** pour la représentation Γ .
- Étape 4 : réduction de la représentation Γ en **représentations irréductibles** $\{\Gamma_i\}_{i=1,\dots}$.
- Étape 5 : détermination d'une base (non-orthonormée) de chaque représentation irréductible Γ_i par la **méthode des projecteurs** \rightarrow **orbitales de symétrie**.
- Étape 6 : **Orthonormalisation**^{(1),(2)} de cette base pour chaque représentation irréductible Γ_i .
- Étape 7 : si la représentation irréductible Γ_i a une dimension supérieure à 1 ou si elle apparaît plusieurs fois, **diagonalisation** de la matrice hamiltonienne $[\hat{h}]$ dans l'espace associé à $\Gamma_i \rightarrow$ **orbitales moléculaires**.

$$^{(1)} \text{Normalisation : } |\Psi\rangle \rightarrow \frac{|\Psi\rangle}{\sqrt{\langle\Psi|\Psi\rangle}}$$

$$^{(2)} \text{Orthogonalisation de deux états : } |\Psi\rangle, |\Psi'\rangle \rightarrow |\Psi\rangle, |\Psi'\rangle - \frac{\langle\Psi|\Psi'\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} |\Psi\rangle$$

Exemple : H₂ en D_{2h}

- Orbitales atomiques : $\Gamma = \{1s_A, 1s_B\}$.
- On choisit D_{2h} comme groupe de symétries ponctuelles (l'origine du repère est le milieu du segment $H_A H_B$ et l'axe z est l'axe de la molécule). Sa table de caractères s'écrit :

	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ (xy)	σ (xz)	σ (yz)
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

<http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-d2h.html>

Exemple : H₂ en D_{2h}

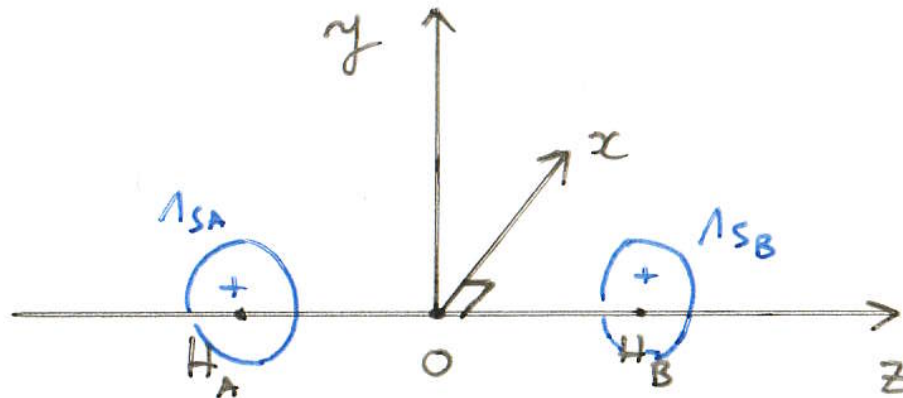
— Table de caractères :

	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ(xy)	σ(xz)	σ(yz)
Γ	2	2	0	0	0	0	2	2

En effet, par exemple,

$$\hat{C}_2(z)1s_A = 1s_A, \quad \hat{C}_2(z)1s_B = 1s_B \quad \rightarrow \quad [\hat{C}_2(z)] = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \rightarrow \quad \chi(C_2(z)) = 1 + 1 = 2$$

$$\hat{\sigma}(xy)1s_A = 1s_B, \quad \hat{\sigma}(xy)1s_B = 1s_A \quad \rightarrow \quad [\hat{\sigma}(xy)] = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \rightarrow \quad \chi(\sigma(xy)) = 0 + 0 = 0$$



Exemple : H₂ en D_{2h}

— Décomposition en représentations irréductibles ("irrep" en anglais) :

$$\Gamma = \bigoplus_{i}^{\text{irrep}} a_i \Gamma_i = a_1 \Gamma_1 \oplus a_2 \Gamma_2 \oplus \dots$$

où

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\Gamma_i}(R) \chi_{\Gamma}(R)$$

h : **ordre** du groupe (nombre total d'opérations de symétrie dans le groupe)

$\chi_{\Gamma_i}(R)$: **caractère** de l'opération de symétrie R pour l'irrep Γ_i ,

$\chi_{\Gamma}(R)$: **caractère** de l'opération de symétrie R pour la représentation Γ .

Ici $h = 8$, $a_{A_g} = a_{B_{1u}} = \frac{1 \times 2 + 1 \times 2 + 1 \times 2 + 1 \times 2}{8} = 1$, a_i est nul pour les autres irreps.

D'où $\Gamma = A_g \oplus B_{1u}$.

Exemple : H₂ en D_{2h}

- **Méthode des projecteurs** : pour générer une base de chaque irrep Γ_i on prend une orbitale atomique Ψ de la représentation Γ et on la projette sur Γ_i comme suit :

$$\Psi_{\Gamma_i} = \hat{P}_{\Gamma_i} \Psi, \quad \hat{P}_{\Gamma_i} = \sum_R \chi_{\Gamma_i}(R) \hat{R}$$

L'orbitale ainsi obtenue s'appelle "orbitale de symétrie".

Remarque 1 : le choix de Ψ est **arbitraire**. Il peut arriver que la projection soit nulle (!). Il faut alors considérer une autre orbitale atomique de Γ ou éventuellement une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

Remarque 2 : Si la dimension de Γ_i (qui vaut $\chi_{\Gamma_i}(E)$) est **supérieure à 1**, ou si Γ_i apparaît **plusieurs fois**, il faudra appliquer la méthode des projecteurs à plusieurs orbitales atomiques afin de générer une base complète de l'espace associé à Γ_i .

Remarque 3 : les orbitales de symétrie ainsi obtenues ne sont *a priori* **pas** orthonormées. L'orthogonalité n'est garantie qu'entre orbitales de symétrie appartenant à deux irreps différentes.

Exemple : H₂ en D_{2h}

— Ici : A_g et B_{1u} sont de **dimension 1**.

— On choisit $\Psi = 1s_A$. Ainsi

$$\begin{aligned} \Psi_{A_g} = \hat{P}_{A_g}(1s_A) = & 1 \times \hat{E}(1s_A) + 1 \times \hat{C}_2(z)(1s_A) + 1 \times \hat{C}_2(y)(1s_A) + 1 \times \hat{C}_2(x)(1s_A) \\ & + 1 \times \hat{i}(1s_A) + 1 \times \hat{\sigma}(xy)(1s_A) + 1 \times \hat{\sigma}(xz)(1s_A) + 1 \times \hat{\sigma}(yz)(1s_A) \end{aligned}$$

D'où

$$\Psi_{A_g} = 1 \times 1s_A + 1 \times 1s_A + 1 \times 1s_B + 1 \times 1s_B + 1 \times 1s_B + 1 \times 1s_B + 1 \times 1s_A + 1 \times 1s_A$$

soit $\boxed{\Psi_{A_g} = 4(1s_A + 1s_B)}$

— **Normalisation** : comme $\langle 1s_A | 1s_A \rangle = \langle 1s_B | 1s_B \rangle = 1$ et $\langle 1s_A | 1s_B \rangle \approx 0$ (approximation de Hückel), il vient

$$1\sigma_g = \frac{\Psi_{A_g}}{\sqrt{\langle \Psi_{A_g} | \Psi_{A_g} \rangle}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B) \quad \leftarrow \text{orbitale liante !}$$

Exemple : H₂ en D_{2h}

— De même $\Psi_{B_{1u}} = \hat{P}_{B_{1u}}(1s_A) = 4(1s_A - 1s_B)$

d'où $1\sigma_u = \frac{\Psi_{B_{1u}}}{\sqrt{\langle \Psi_{B_{1u}} | \Psi_{B_{1u}} \rangle}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A - 1s_B) \leftarrow$ orbitale anti-liante !

— A_g et B_{1u} étant de dimension 1, les orbitales de symétries sont, dans ce cas particulier, les orbitales moléculaires.

— Calcul des énergies orbitales :

comme $\langle 1s_A | \hat{h} | 1s_A \rangle = \langle 1s_B | \hat{h} | 1s_B \rangle = \alpha$ et $\langle 1s_A | \hat{h} | 1s_B \rangle = \beta$, il vient

$$\varepsilon_{1\sigma_g} = \langle 1\sigma_g | \hat{h} | 1\sigma_g \rangle = \alpha + \beta \quad \text{et} \quad \varepsilon_{1\sigma_u} = \langle 1\sigma_u | \hat{h} | 1\sigma_u \rangle = \alpha - \beta$$