

Symétrie

3.1 Groupes

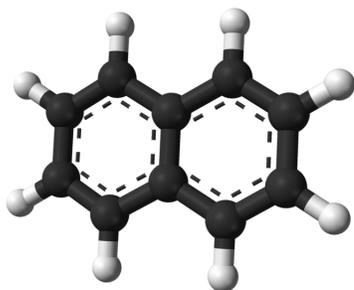
Déterminer si les ensembles suivants sont des groupes.

1. Les nombres entiers \mathbb{Z} sous l'opération *addition* : $(\mathbb{Z}, +)$.
2. Les nombres entiers \mathbb{Z} sous l'opération *multiplication* : (\mathbb{Z}, \times) .
3. Les nombres rationnels \mathbb{Q}^* sous l'opération *multiplication* : (\mathbb{Q}^*, \times) .

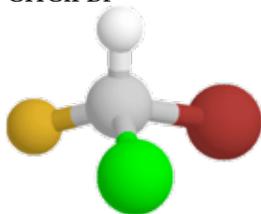
3.2 Symétrie ponctuelle

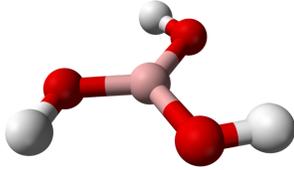
À l'aide de la notation de Schoenflies, identifier les groupes auxquels les molécules suivantes appartiennent.

1. CO_2
2. bicyclo[4.4.0]deca-1,3,5,7,9-pentene



3. CHClFBr

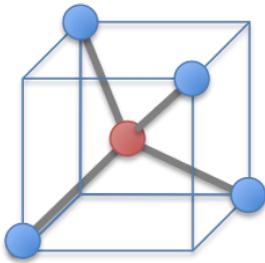


4. B(OH)₃

5. 1,1-difluoroéthylène
6. *cis*-1,2-difluoroéthylène
7. *trans*-1,2-difluoroéthylène

3.3 Molécule inconnue

Déterminer le groupe ponctuel de la molécule suivante. Indice : Il y a cinq classes.



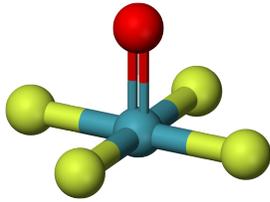
3.4 Produit de représentation

Déterminer le résultat des produits suivants et décomposer le résultat en une somme d'irreps.

1. $C_{2v} : A_2 \times B_1 \times B_2$
2. $C_{3v} : A_1 \times A_2 \times E$
3. $C_{6v} : B_2 \times E_1$
4. $O : T_1 \times T_2 \times E$

3.5 XeOF₄

Comme toutes les molécules formées d'un gaz noble, la molécule de XeOF₄ représentée ci-dessous est très réactive.



1. Déterminer les opérations de symétrie.
2. Regrouper ces opérations en classes.
3. Calculer la table des caractères.
4. Calculer la table de multiplication des irreps.
5. Déterminer les transitions dipolaires permises impliquant le niveau fondamental.
6. Déterminer la plus grande dégénérescence possible.

3.6 État final d'une transition dipolaire électrique

Déterminer l'irrep de l'état final,

1. si l'état initial d'une molécule de symétrie C_{2v} est A_1 .
2. si l'état initial d'une molécule de symétrie C_{2v} est B_1 .
3. si l'état initial de la molécule O_2 est Σ_g^- .
4. si l'état initial de la molécule CO_2 est Σ_u^- et absorbe une radiation polarisée selon l'axe de la molécule.

3.7 État final d'une transition dipolaire magnétique

Déterminer l'état final,

1. si l'état initial d'une molécule de symétrie C_{2v} est A_1
2. si l'état initial d'une molécule de symétrie C_{2v} est B_1
3. si l'état initial de la molécule O_2 est Σ_g^-

Indice : Le champ magnétique d'une onde électromagnétique interagit avec le moment magnétique angulaire et de spin d'un électron. L'opérateur dipolaire magnétique se transforme comme l'opérateur moment angulaire.

3.8 Moment dipolaire permanent

Le moment dipolaire d'une molécule se calcule à l'aide de l'équation suivante

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \int \psi^* \boldsymbol{\mu} \psi dV.$$

Sachant que $\boldsymbol{\mu}$ se transforme comme (x, y, z) et que la fonction d'onde d'un niveau fondamental se transforme comme A_1 , déterminer à l'aide des tables de caractère si les molécules suivantes possèdent un moment dipolaire permanent. Si oui, donner en la direction.

1. CO₂
2. C₂H₄
3. bicyclo[4.4.0]deca-1,3,5,7,9-pentene
4. CHClFBr
5. B(OH)₃
6. 1,1-difluoroéthylène
7. *cis*-1,2-difluoroéthylène
8. *trans*-1,2-difluoroéthylène

3.9 Le groupe SO(2)

Le groupe SO(2), *special orthogonal* pour un espace à deux dimensions, est composé de l'ensemble des rotations dont l'axe est perpendiculaire à cet espace. Ce groupe est isomorphe avec les matrices de rotation,

$$R(\phi) = \begin{bmatrix} \cos(\phi) & -\sin(\phi) \\ \sin(\phi) & \cos(\phi) \end{bmatrix}$$

1. Démontrer que cet ensemble de matrices forme un groupe.
2. Déterminer les éléments conjugués et la structure des classes.
3. Déterminer s'il s'agit d'un groupe abélien.
4. À l'aide du premier lemme de Shur, démontrer que la représentation $R(\phi)$ est réductible.
5. Bloc-diagonaliser $R(\phi)$ et donner deux représentations irréductibles

Solutions

3.1

1. Oui.
2. Non, il n'y a pas d'inverse.
3. Oui.

3.2

1. $D_{\infty h}$. Étant donné que S_{ϕ} inclut $S_1 = \sigma_h$ et $S_2 = I$, il existe une certaine redondance. Par convention ou usage, on garde I et on omet σ_h
2. D_{2h}
3. C_1
4. C_{3h}
5. C_{2v}
6. C_{2v}
7. C_{2h}

3.3

Il s'agit de la molécule de méthane dont le groupe est T_d . Les opérations de symétrie sont illustrées sur le site symmetry.otterbein.edu/tutorial/methane.html

3.4

1. A_1
2. E
3. E_2
4. $A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_2$

3.5

1. Les opérations de symétrie sont $E, C_4, C_4^{-1}, C_2, \sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma'_{v1}, \sigma'_{v2}$. Les plans σ_v et σ'_v contiennent l'axe C_4 , mais les σ_v sectionnent les atomes de fluor alors que les σ'_v passent entre les atomes de fluor.
2. Avec un peu d'intuition, on détermine que

$$C_4^{-1} = \sigma_{v1}^{-1} C_4 \sigma_{v1} \quad (3.1)$$

$$\sigma_{v2} = C_4^{-1} \sigma_{v1} C_4 \quad (3.2)$$

$$\sigma'_{v2} = C_4^{-1} \sigma_{v1}' C_4 \quad (3.3)$$

$$(3.4)$$

Nous avons la structure de classes suivante : $E, 2C_4, C_2, 2\sigma_v, 2\sigma'_v$. Ce group est C_{4v} .

3. Nous allons utiliser à quelques reprises la relation de décomposition du produit de deux classes. Ceci nous permet de rapidement déterminer si certains caractères prennent des valeurs complexes.

$h=8$ et nous avons 5 classes. La structure de la table des caractères est la suivante,

| C_{4v} | E | C_2 | $2C_4$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma'_v$ |
|----------|-----|-------|--------|-------------|--------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| l_2 | | | | | |
| l_3 | | | | | |
| l_4 | | | | | |
| l_5 | | | | | |

où nous avons ajouté la représentation infidèle est présente par défaut.

- (b) En appliquant le 2e PTO sur la classe E ,

$$1^2 + X^{(l_2)}(E)^2 + X^{(l_3)}(E)^2 + X^{(l_4)}(E)^2 + X^{(l_5)}(E)^2 = 8$$

Comme ces caractères doivent être réels, positifs et différents de zéro, la seule solution possible est $1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2 = 8$. Nous avons alors,

| C_{4v} | E | C_2 | $2C_4$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma'_v$ |
|----------|-----|-------|--------|-------------|--------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| l_2 | 1 | | | | |
| l_3 | 1 | | | | |
| l_4 | 1 | | | | |
| l_5 | 2 | | | | |

- (c) À partir du produit $C_2 C_2 = E$, la règle de décomposition du produit de deux classes donne

$$\left(\chi^{(l)(C_2)} \right)^2 = d_l \chi^{(l)}(E)$$

Ce qui nous donne la table suivante,

| C_{4v} | E | C_2 | $2C_4$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma'_v$ |
|----------|-----|---------|--------|-------------|--------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| l_2 | 1 | ± 1 | | | |
| l_3 | 1 | ± 1 | | | |
| l_4 | 1 | ± 1 | | | |
| l_5 | 2 | ± 2 | | | |

- (d) En appliquant le 2e PTO sur le produit des classes E et C_2 , on détermine le signe des caractères de la classe C_2 .

| C_{4v} | E | C_2 | $2C_4$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma'_v$ |
|----------|-----|-------|--------|-------------|--------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| l_2 | 1 | 1 | | | |
| l_3 | 1 | 1 | | | |
| l_4 | 1 | 1 | | | |
| l_5 | 2 | -2 | | | |

- (e) Si nous appliquons dès maintenant les PTOs pour déterminer
 À partir du produit $(C_4, C_4^{-1})(C_4, C_4^{-1}) = 2E + 2C_2$, la règle de décomposition du produit de deux classes donne,

$$2\chi^{(l)}(2C_4)2\chi^{(l)}(2C_4) = d_l \left(2\chi^{(l)}(E) + 2\chi^{(l)}(C_2) \right)$$

$$2 \left(\chi^{(l)}(2C_4) \right)^2 = d_l \left(\chi^{(l)}(E) + \chi^{(l)}(C_2) \right)$$

Pour l_2, l_3 et l_4 , $d_l = 1$ et cette équation dévient,

$$\left(\chi^{(l)}(2C_4) \right)^2 = 1$$

$$\chi^{(l)}(2C_4) = \pm 1$$

Pour l_5 , $d_l = 2$ et cette équation dévient,

$$\left(\chi^{(l_5)}(2C_4) \right)^2 = 0$$

$$\chi^{(l_5)}(2C_4) = 0$$

La table est alors,

| C_{4v} | E | C_2 | $2C_4$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma'_v$ |
|----------|-----|-------|---------|-------------|--------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| l_2 | 1 | 1 | ± 1 | | |
| l_3 | 1 | 1 | ± 1 | | |
| l_4 | 1 | 1 | ± 1 | | |
| l_5 | 2 | -2 | 0 | | |

- (f) En appliquant le 2e PTO sur le produit des classes E et $2C_4$, on détermine le signe des caractères de la classe $2C_4$. Il y aura un "+1" et deux "-1".

| C_{4v} | E | C_2 | $2C_4$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma'_v$ |
|----------|-----|-------|--------|-------------|--------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| l_2 | 1 | 1 | 1 | | |
| l_3 | 1 | 1 | -1 | | |
| l_4 | 1 | 1 | -1 | | |
| l_5 | 2 | -2 | 0 | | |

- (g) À l'aide du 1er PTO impliquant A_1 et l_2 ,

$$1 + 1 + 2 + 2X^{(l)}(\sigma_v) + 2X^{(l)}(\sigma_d) = 0$$

$$X^{(l)}(\sigma_v) + X^{(l)}(\sigma_d) = -2,$$

La seule solution possible est $X^{(l)}(\sigma_v) = X^{(l)}(\sigma_d) = -1$, puisque ce caractère représente une matrice de transformation isométrique. Ainsi,

| C_{4v} | E | C_2 | $2C_4$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma'_v$ |
|----------|-----|-------|--------|-------------|--------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| l_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| l_3 | 1 | 1 | -1 | | |
| l_4 | 1 | 1 | -1 | | |
| l_5 | 2 | -2 | 0 | | |

- (h) Maintenant, à l'aide des deux PTO, on détermine aisément les caractères manquants,

| C_{4v} | E | C_2 | $2C_4$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma'_v$ |
|----------|-----|-------|--------|-------------|--------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| l_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| l_3 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| l_4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| l_5 | 2 | -2 | 0 | 0 | 0 |

- (i) Finalement, nous appliquons la notation de Mulliken et nous avons,

| C_{4v} | E | C_2 | $2C_4$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma'_v$ |
|----------|-----|-------|--------|-------------|--------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| B_1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| B_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| E | 2 | -2 | 0 | 0 | 0 |

4. La table des multiplications des irreps est

| C_{4v} | A_1 | A_2 | B_1 | B_2 | E |
|----------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| A_1 | A_1 | A_2 | B_1 | B_2 | E |
| A_2 | | A_1 | B_2 | B_1 | E |
| B_1 | | | A_1 | A_2 | E |
| B_2 | | | | A_2 | E |
| E | | | | | $E \times E$ |

Le caractère de $E \otimes E$ est $(4, 4, 0, 0, 0)$. En utilisant l'opérateur projection,

$$a_i^{(l)} = \frac{1}{h} \sum_{\mathcal{K}} g(\mathcal{K}) \chi_r(\mathcal{K}) * \chi_i(\mathcal{K}),$$

on obtient,

$$\begin{aligned} a^{(A_1)} &= \frac{1}{8}(4 + 4) = 1 \\ a^{(A_2)} &= 1 \\ a^{(B_1)} &= 1 \\ a^{(B_2)} &= 1 \\ a^{(E)} &= 0, \end{aligned} \tag{3.5}$$

Ainsi, $E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$

5. Il faut d'abord déterminer les propriétés de transformation d'un vecteur $\mathbf{r} = (x, y, z)$

$$\begin{aligned} E(x, y, z) &= (x, y, z) \\ C_2(x, y, z) &= (-x, -y, z) \\ C_4(x, y, z) &= (-y, x, z) \\ \sigma_{v_1}(x, y, z) &= (x, -y, z) \\ \sigma'_{v_1}(x, y, z) &= (y, x, z) \end{aligned}$$

Le caractère du triplet est donc $(3, -1, 1, 1, 1)$. L'opérateur moment dipolaire se décompose donc de la façon suivante,

$$a^{(a_1)} = \frac{1}{8}(3 - 1 + 2 + 2 + 2) = 1 \tag{3.6}$$

$$a^{(E)} = \frac{1}{8}(6 + 2) = 1 \tag{3.7}$$

On trouve ainsi que la représentation du moment dipolaire électrique est $A_1 \oplus E$. Plus spécifiquement, $\Gamma(z) = A_1$ et $\Gamma(x, y) = E$.

Les transitions permises impliquant le niveau fondamental, dont la représentation est A_1 , sont celles dont l'intégrant inclut A_1 ,

$$\begin{aligned} \Gamma(\psi_i) \otimes \Gamma(x, y, z) \otimes \Gamma(\psi_f) & \\ &= A_1 \otimes (A_1 \oplus E) \otimes \Gamma(\psi_f) \\ &= (A_1 \oplus E) \otimes \Gamma(\psi_f) \\ &= A_1 \otimes \Gamma(\psi_f) \oplus E \otimes \Gamma(\psi_f) \end{aligned}$$

Il y a deux façons d'obtenir un intégrant se transformant comme A_1

- (a) $\Gamma(\psi_f) = A_1$. La lumière est polarisée selon z et la fonction d'onde du niveau final se transforme comme A_1 .
 - (b) $\Gamma(\psi_f) = E$. La lumière est polarisée dans le plan xy et la fonction d'onde du niveau final se transforme comme E .
6. La plus grande dégénérescence possible dans un système de symétrie C_{4v} correspond à la dimension de la plus grande irrep. La dégénérescence maximale est donc de 2.

3.6

1. $A_1^{(z)}, B_1^{(x)}$ et $B_2^{(y)}$
2. $A_1^{(x)}, A_2^{(y)}$ et $B_1^{(z)}$
3. $\Pi_u^{(x,y)}$ et $\Sigma_u^{(z)}$
4. $\Sigma_g^{(z)}$

3.7

1. A_2, B_1 ou $B_2^{(y)}$
2. A_1, A_2 et B_2
3. Π_g et Σ_g^+

3.8

1. Non
2. Non
3. Non
4. Oui
5. Non
6. Oui, selon z
7. Oui, selon z
8. Non

3.9

1. Démontrons que les 4 critères sont respectés.

Groupe fermé

$$\begin{aligned}
 R(\phi_2)R(\phi_1) &= \begin{bmatrix} \cos \phi_2 & -\sin \phi_2 \\ \sin \phi_2 & \cos \phi_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \phi_1 & -\sin \phi_1 \\ \sin \phi_1 & \cos \phi_1 \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \cos(\phi_2 + \phi_1) & -\sin(\phi_2 + \phi_1) \\ \sin(\phi_2 + \phi_1) & \cos(\phi_2 + \phi_1) \end{bmatrix} \\
 &= R(\phi_2 + \phi_1) \\
 &= R(\phi_3)
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Comme tous les angles sont admissibles, les éléments forment un groupe fermé.

Associativité

Sous l'effet de l'opération multiplication, l'associativité est respectée.

Identité

$$R(0) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Inverse

Il existe un inverse pour chaque élément

$$\begin{aligned}
 R(\phi)^{-1} &= \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix}^{-1} \\
 &= \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \\
 &= R(-\phi)
 \end{aligned}$$

tel que $R(\phi)R(-\phi) = R(0)$

Les matrices $R(\phi)$ forment alors un groupe. La table de multiplication s'exprime la forme suivante,

| | | | | |
|-------------|-------------|----------------------|----------------------|----------|
| $SO(2)$ | E | $R(\phi_1)$ | $R(\phi_2)$ | ... |
| E | E | $R(\phi_1)$ | $R(\phi_2)$ | ... |
| $R(\phi_1)$ | $R(\phi_1)$ | $R(2\phi_1)$ | $R(\phi_1 + \phi_2)$ | ... |
| $R(\phi_2)$ | $R(\phi_2)$ | $R(\phi_1 + \phi_2)$ | $R(2\phi_2)$ | ... |
| \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \ddots |

- Existe-t-il une opération $R(\phi_3)$ tel que $R(\phi_2) = R(\phi_3)R(\phi_1)R(\phi_3)^{-1}$?
Puisque $R(\phi_3)R(\phi_1)R(\phi_3)^{-1} = R(\phi_3)R(\phi_1 - \phi_3) = R(\phi_1)$, cette opération n'existe pas et tous les éléments forment des classes distinctes.
- $R(\phi_2)R(\phi_1) = R(\phi_1)R(\phi_2)$ peut importe les valeurs de ϕ_1 et ϕ_2 . Il s'agit d'un groupe abélien. Rappel : pour les groupes abéliens, chaque élément forme une classe.

4. Déterminons s'il existe une matrice $M = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$ qui commute avec la représentation $R(\phi)$,

$$\begin{aligned}
 R(\phi)M &= MR(\phi) \\
 \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \\
 \begin{bmatrix} a \cos \phi - c \sin \phi & b \cos \phi - d \sin \phi \\ a \sin \phi + c \cos \phi & b \sin \phi + d \cos \phi \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} a \cos \phi + b \sin \phi & b \cos \phi - a \sin \phi \\ d \sin \phi + c \cos \phi & -c \sin \phi + d \cos \phi \end{bmatrix} \\
 \begin{bmatrix} -c \sin \phi & -d \sin \phi \\ a \sin \phi & b \sin \phi \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} b \sin \phi & -a \sin \phi \\ d \sin \phi & -c \sin \phi \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Ainsi, cette matrice M existe et prend la forme $M = \begin{bmatrix} a & b \\ -b & a \end{bmatrix}$. Comme b n'est pas nécessairement nul, nous concluons que cette représentation est réductible.

5. Puisque nous travaillons avec une représentation 2D, il suffira de diagonaliser la matrice $R(\phi)$. Nous obtenons la matrice diagonale $\begin{bmatrix} e^{i\phi} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi} \end{bmatrix}$. Les caractères des deux irreps sont simplement $e^{i\phi}$ et $e^{-i\phi}$. Nous connaissons alors trois irreps,

| $SO(2)$ | E | $R(\phi_1)$ | $R(\phi_2)$ | ... |
|----------|----------|-----------------|-----------------|----------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | ... |
| l_1 | 1 | $e^{i\phi_1}$ | $e^{i\phi_2}$ | ... |
| l'_1 | 1 | $e^{-i\phi_1}$ | $e^{-i\phi_2}$ | ... |
| l_2 | 1 | $e^{2i\phi_1}$ | $e^{2i\phi_2}$ | ... |
| l'_2 | 1 | $e^{-2i\phi_1}$ | $e^{-2i\phi_2}$ | ... |
| l_3 | 1 | $e^{3i\phi_1}$ | $e^{3i\phi_2}$ | ... |
| l'_3 | 1 | $e^{-3i\phi_1}$ | $e^{-3i\phi_2}$ | ... |
| \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \ddots |

Il est facile de vérifier que ces irreps sont orthogonales.