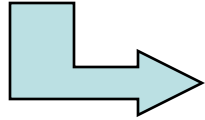


POURQUOI la théorie des groupes ?

Des molécules de « forme » équivalente peuvent partager des propriétés équivalentes (exemple les modes vibrationnels actifs par spectroscopie Raman)



La structure géométrique d'une molécule est relié entre autre à sa structure électronique

La spectroscopie et la chimie quantique : calcul d'éléments de matrices reliées à l'hamiltonien, d'intégrales de recouvrement de fonction d'ondes, ...etc

- La théorie des groupes permet de déterminer sans les calculer si **des intégrales sont attendues nulles ou pas.**
- La symétrie permet de trier, **nommé les états électroniques** en fonction de leurs propriétés. Le langage de la théorie des groupes est devenu le langage des spectroscopistes
- Ainsi on peut prédéterminer sans calcul **SEULEMENT en REGARDANT LA SYMETRIE d'une MOLECULE :**
 - la présence de moments dipolaires permanents
 - l'activité optique
 - la construction et classification des orbitales moléculaires
 - les règles de sélection de transition
 - le degré de dégénérescence des états

Bouquins de référence =
Molecular symmetry and
spectroscopy P.R. Bunker
Spectra of atoms and
molecules by P. Bernath

PLAN

Symétrie – partie 1

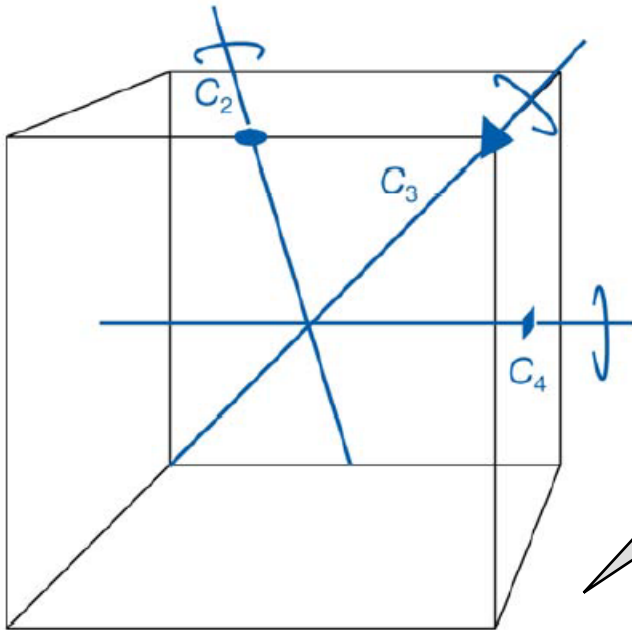
Attention tout ce qui est traité maintenant est dans le référentiel moléculaire

- Opération et éléments de symétrie
- Définition d'un groupe
- Exemple du C_{3v} : représentation matricielle et table de multiplication
- Rappel sur la matrice de rotation
- La liste des groupes de symétrie et quelques exemples
- La pseudo rotation ou rotation impropre
- Les intégrales de transition
- Le caractère de l'opérateur de symétrie
- L'ordre du groupe de symétrie et classe de symétrie
- Définition visuelle de la représentation irréductible.
- Représentations irréductibles et quelle utilité ?
- Théorème d'orthogonalité
- Représentation Irréductible du groupe C_{3v}
- Représentation réductible sur une base irréductible
- Symboles de Mulliken et applications



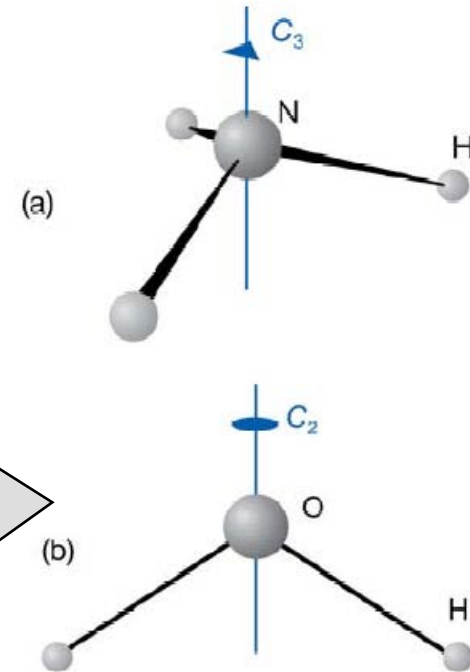
Qu'est-ce que la symétrie ?

- Niveau de symétrie** : Une sphère est plus symétrique qu'un cube.....ou encore NH_3 est plus symétrique que H_2O . Pourquoi ? # nombre d'éléments de symétrie.



Pour retrouver la même orientation du cube:
-rotation par $n \times 90^\circ$ autour de C_4
- $n \times 120^\circ$ autour de C_3
Pour la sphère = nombre d'axe infini avec des angles infinis

NH_3
-rotation par $n \times 120^\circ$ autour de C_3
 H_2O
- $n \times 180^\circ$ autour de C_2



Pourquoi NH_3 est pyramidal ?...voir appendice A.

et alors ?...rationalisons !



Opération de symétrie et élément de symétrie

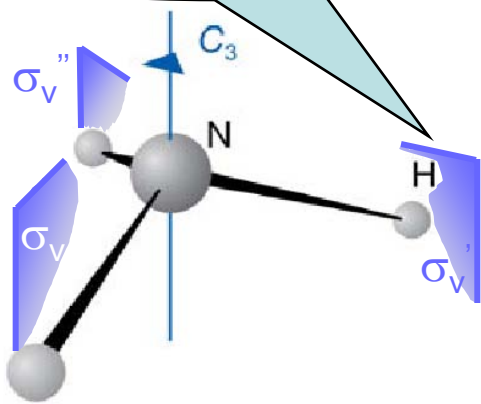
Définition : une opération de symétrie sur un objet A est une opération qui laisse l'objet A inchangé

Dans le transparent précédent, l'opération de symétrie était la **rotation**. Mais il y a aussi la **réflexion**, l'**inversion** et aussi la **rotation impropre**.....et bien sur comme pour tout objet mathématique, l'opération qui ne fait rien, soit l'**identité**

Reprenons l'exemple de NH_3 .

σ est la lettre grecque de **spiegel** en Allemand pour **miroir**

On parle de transformations **isométriques**



Ce qui laisse NH_3 inchangé :

- rotation de 120° autour de l'axe C_3 : $360/120=3$ ou encore $2\pi/3$ $C_{n=3}$
- Rotation dans le sens des aiguilles d'une montre C_n^+ et inverse C_n^- (ou $2C_n$)
- réflexion par rapport au plan **vertical** σ_v (si il était horizontal σ_h , σ_d diédral)..... σ
- l'identité. E

NB: C_1 =rotation de $2\pi = E$

Définition : à chaque opération de symétrie correspond une élément de symétrie qui définit l'opération. **Attention :** ne pas confondre les deux.

Pour NH_3 les éléments de symétrie sont : l'axe C_3 pour la rotation C_3 , les plans verticaux σ_v , σ_v' , σ_v'' pour la réflexion σ .



Définition d'un groupe

En posant $E, R, S, T...$ des opérations de symétrie, si on a à la fois.....

- l'identité E est une opération de symétrie
- (RS) est une opération de symétrie $RS=T$
- La multiplication des opérations de symétrie est **associative** $(RS)T=R(ST)$
- l'opération inverse $(S)^{-1}$ est aussi une opération de symétrie telle que $S(S)^{-1}=E$

Le groupe est dit
fermé

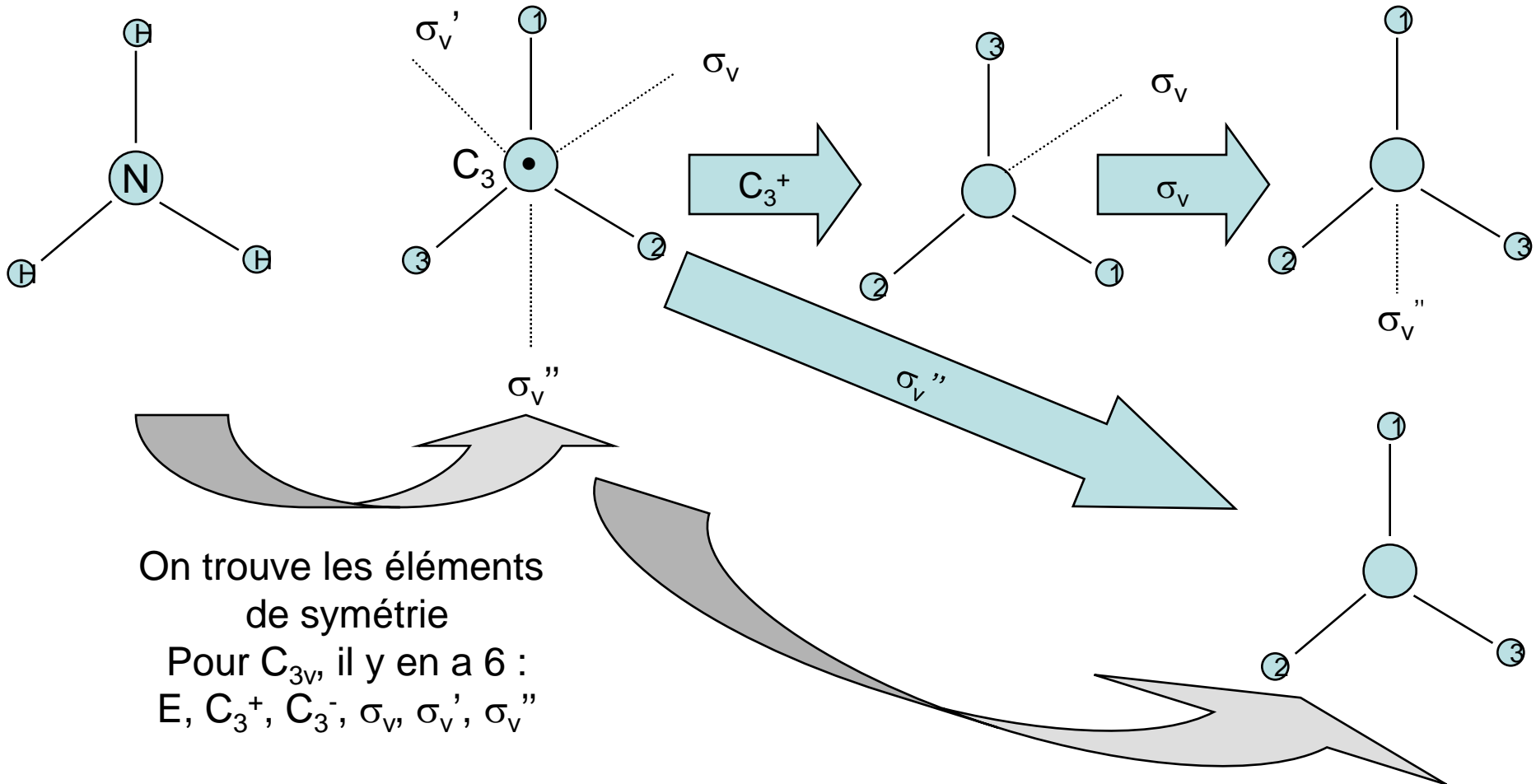
.....alors les opérations de symétrie ($E, R, S, T...$) définissent un **groupe**.

Ainsi si une molécule appartient au groupe de symétrie ζ , toutes « mathématiques » propres à ce groupe peut lui être appliquées pour étudier ses propriétés.

On parle de transformation ponctuelle (« c'est des points qu'on déplace ») ou de transformations dépendant de paramètres continus



Application à C_{3v}toujours NH_3



On trouve les éléments de symétrie
 Pour C_{3v} , il y en a 6 :
 $E, C_3^+, C_3^-, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$

Exemple de la propriété **b-RS=T**

$$\sigma_v \times C_3^+ = \sigma_v''$$



Représentation matricielle

- Nommons chaque orbitale s de la molécule NH₃ par (s_N, s₁, s₂, s₃)
- L'identité E dans cette base matricielle {M} est :

Attention si on changeait la base ces matrices seraient différentes

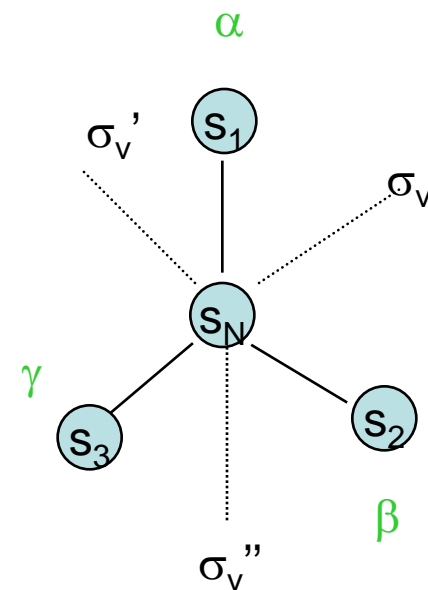
$$M(E) \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = (s_N, s_1, s_2, s_3) = \begin{matrix} \alpha & \beta & \gamma \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} \begin{matrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{matrix}$$

- Pour σ_v :

$$M(\sigma_v) \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = (s_N, s_2, s_1, s_3) = \begin{matrix} \alpha & \beta & \gamma \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}$$

- Pour C₃⁺

$$M(C_3^+) \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = (s_N, s_3, s_1, s_2) = \begin{matrix} \alpha & \beta & \gamma \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}$$

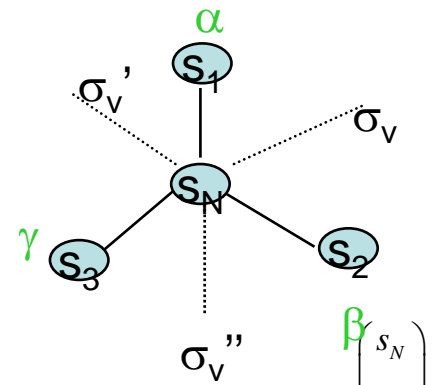


Une représentation d'un groupe de symétrie peut être définie par l'ensemble des matrices {M} d'opérations de symétrie....nous verrons plus loin que ce n'est pas aussi simple !!!

Table de multiplication du groupe C_{3v}

- Ainsi on retrouve le résultat précédent :

$$M(\sigma_v)M(C_3^+) \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_N & 0 & 0 & 0 \\ 0 & s_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_3 \\ 0 & 0 & s_2 & 0 \end{pmatrix} = (s_N, s_1, s_3, s_2) = M(\sigma_v'') \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}$$



- On peut construire la table matricielle (ou **table de multiplication**) du groupe C_{3v}

	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^+	C_3^+	C_3^-	E	σ_v'	σ_v''	σ_v
C_3^-	C_3^-	E	C_3^+	σ_v''	σ_v	σ_v'
σ_v	σ_v	σ_v''	σ_v'	E	C_3^-	C_3^+
σ_v'	σ_v'	σ_v	σ_v''	C_3^+	E	C_3^-
σ_v''	σ_v''	σ_v'	σ_v	C_3^-	C_3^+	E

premier

second

On notera que $C_3^+ \sigma_v \neq \sigma_v C_3^+$
 et que $(ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$
 ce n'est pas commutatif !!!
 Le groupe est dit non-abélien



Regardons le groupe C_{2v} : H_2O

∴ Les opérations de symétrie de la molécule d'eau:

L'opération identité y sera toujours

- L'identité E

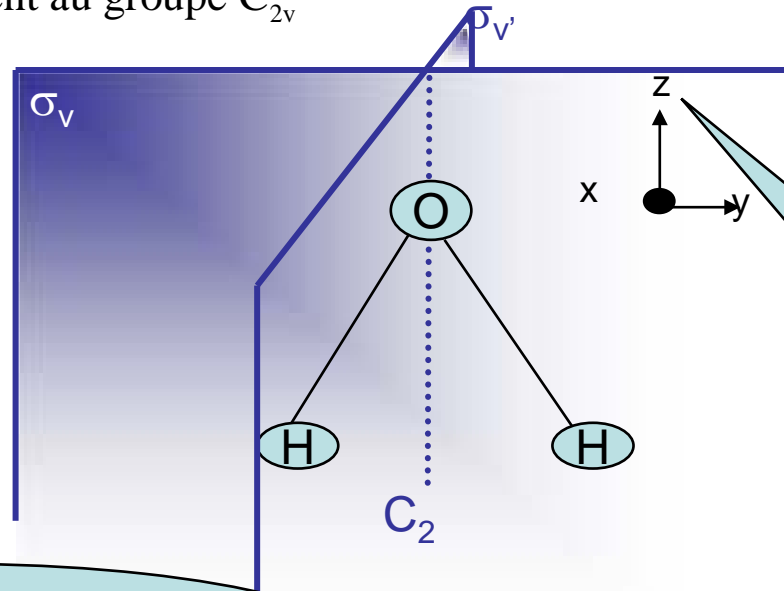
- C_2 (180° autour de l'axe C_2 ne change pas la molécule - axe C_2 =axe z)

- Reflexion par rapport au plan σ_v (plan moléculaire ou encore σ_{zy}) et

- σ_v' (plan perpendiculaire au plan moléculaire passant par l'axe C_2 -ou encore σ_{zx})

∴ La définition du groupe C_{nv} : groupe d'opérations impliquant des rotations C_n et n réflexions **verticaux**.

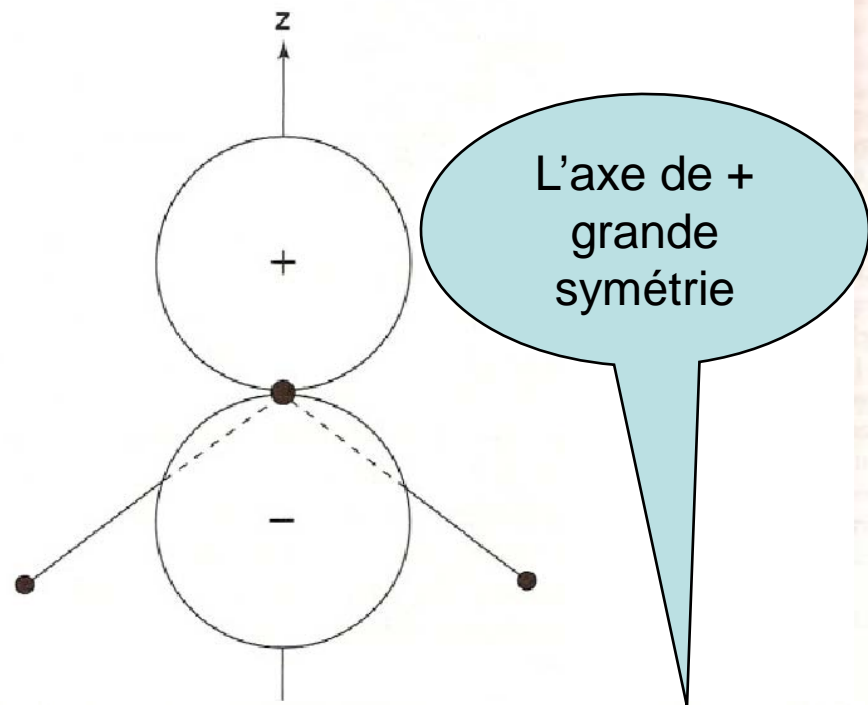
La molécule H_2O appartient au groupe C_{2v}



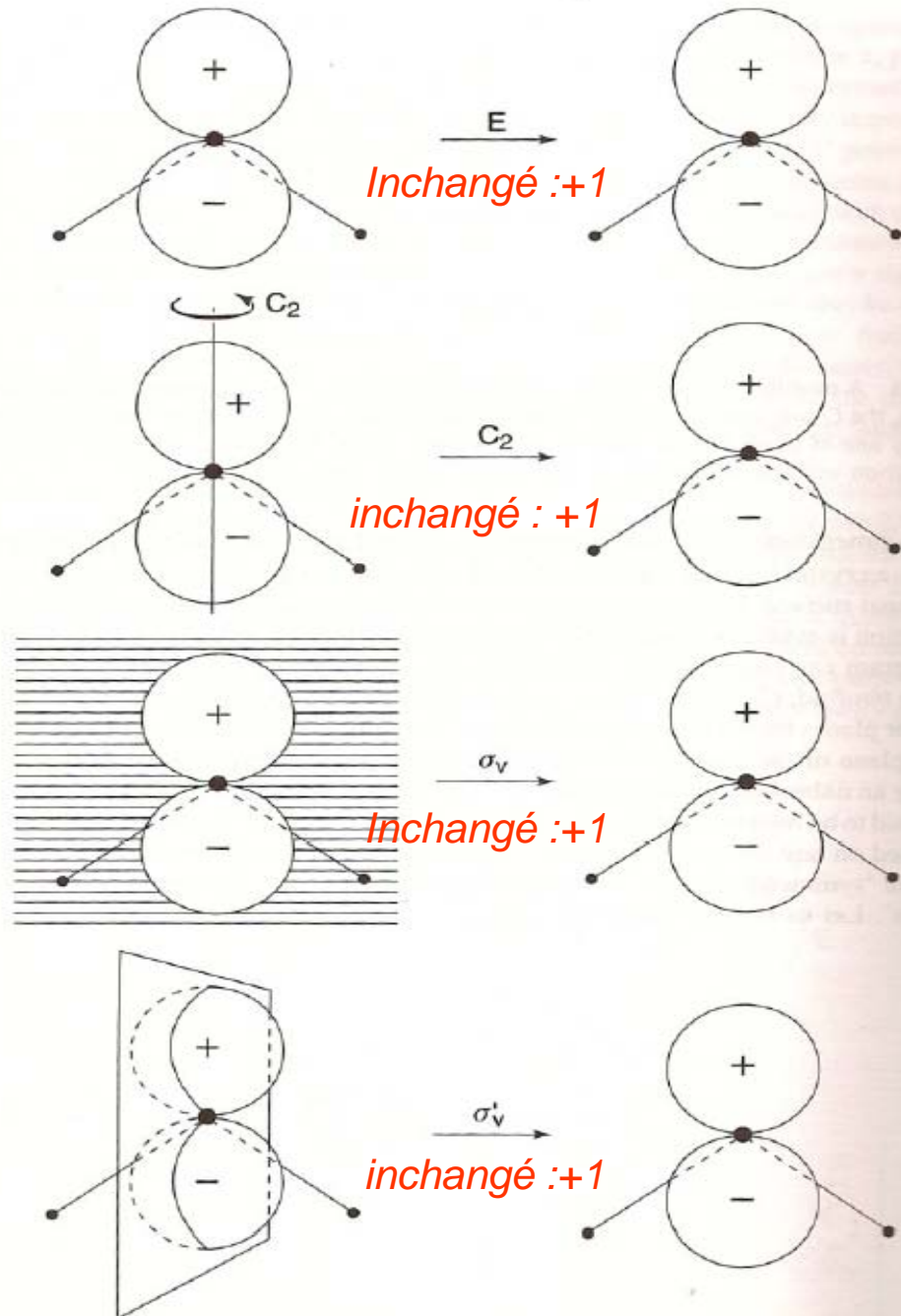
Tjs l'axe z le long de l'axe rotationnel de plus grande symétrie, puis y et enfin x

TD sur l'oxyde d'éthylène : C_2H_4O ...appendice B

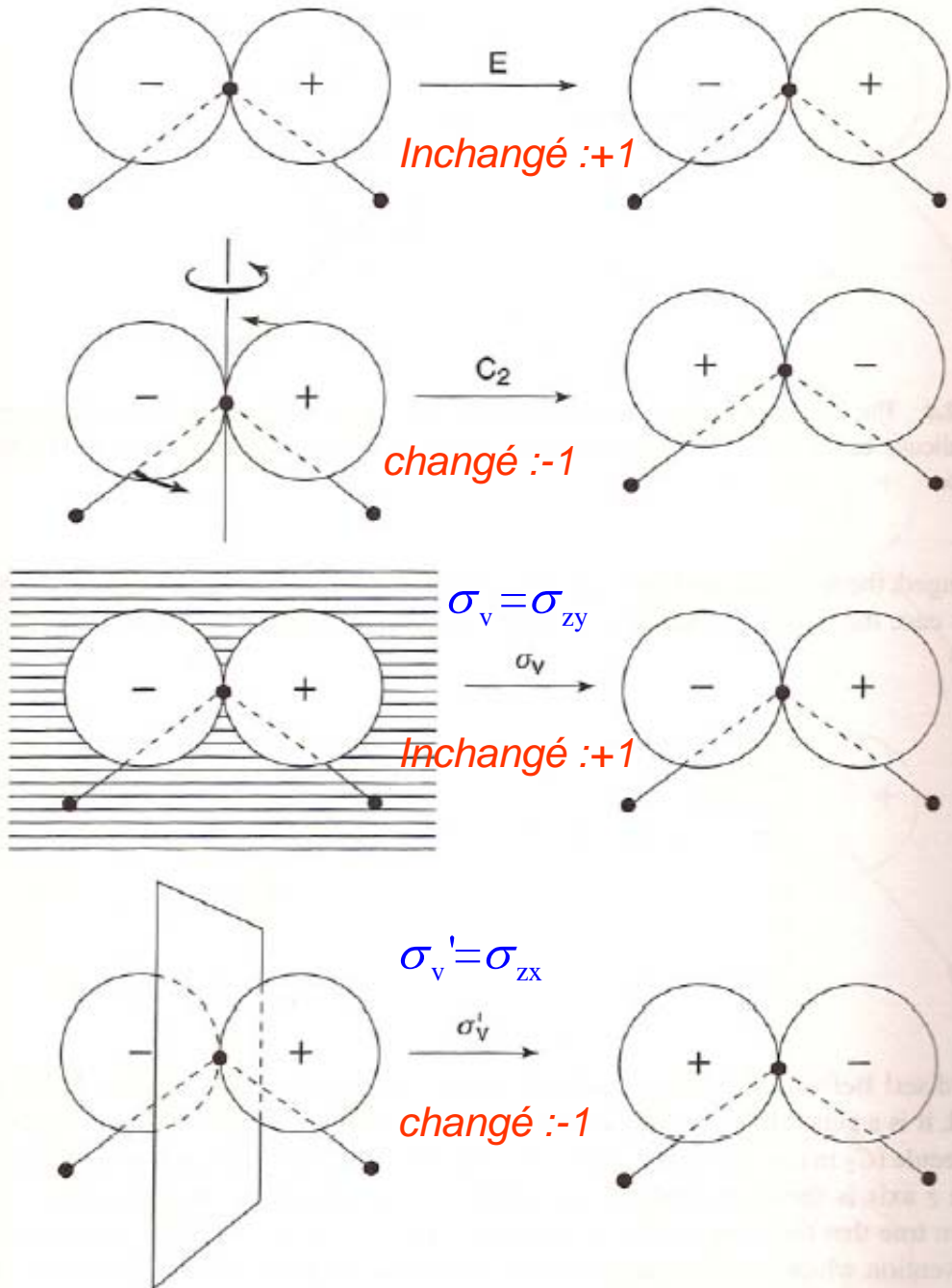
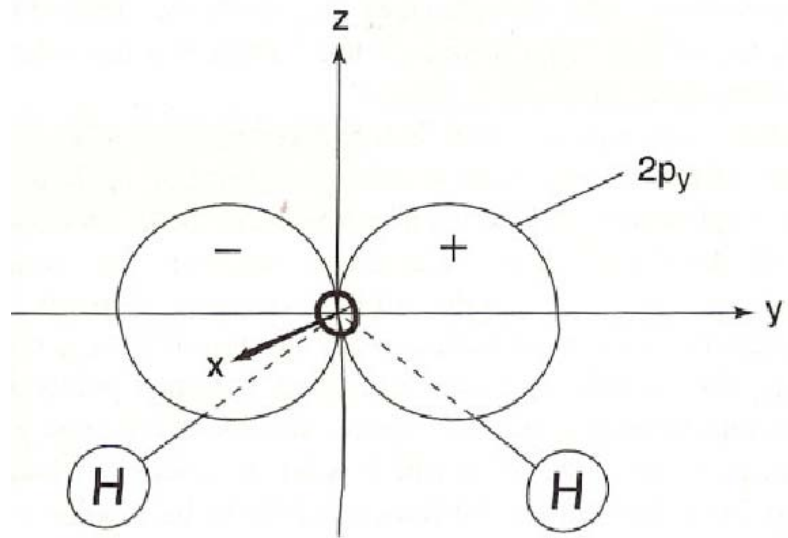
Orbitale p_z de l'oxygène dans H_2O



Symmetry operation	Effect on the oxygen $2p_z$ orbital
E	1
C_2	1
σ_v	1
σ'_v	1



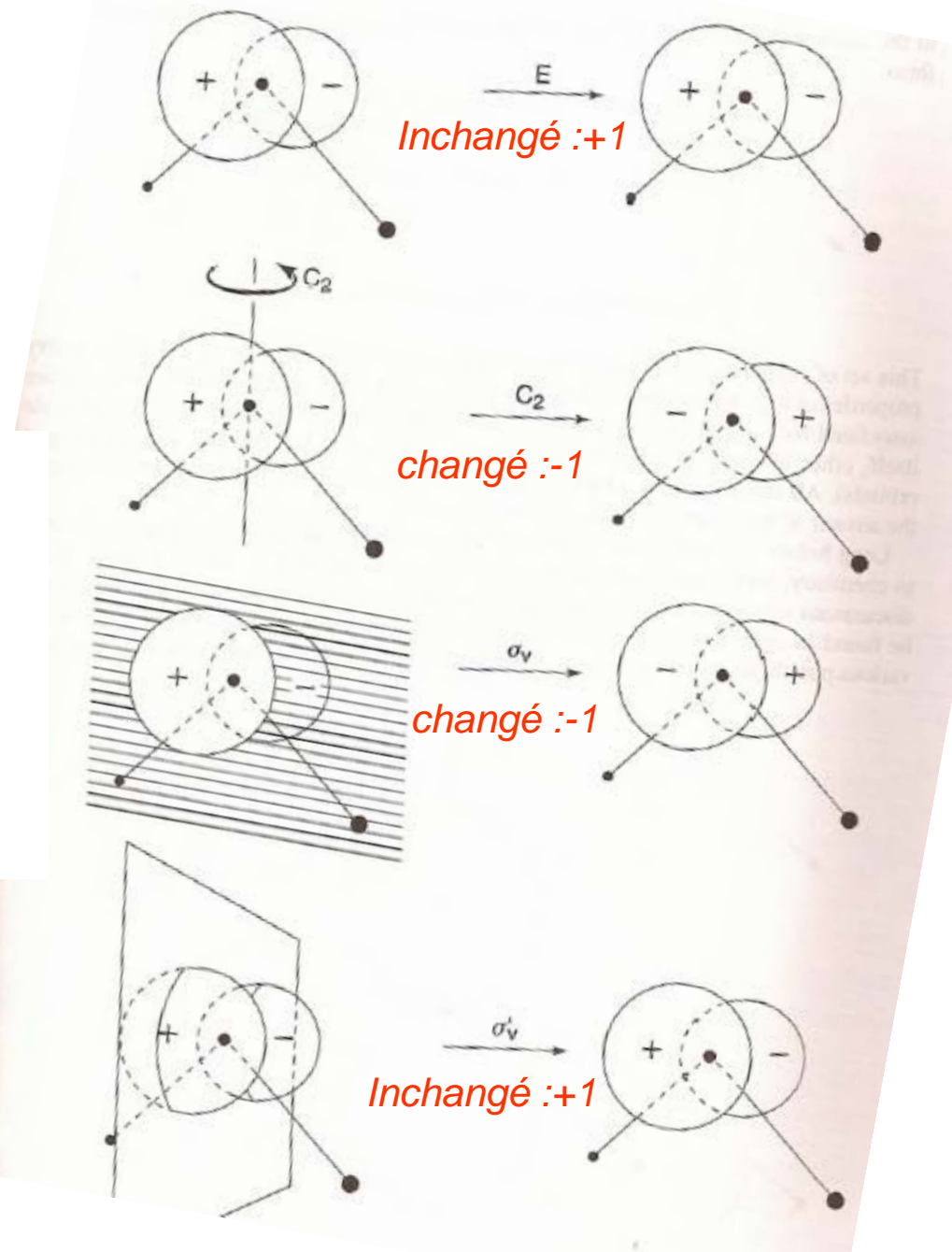
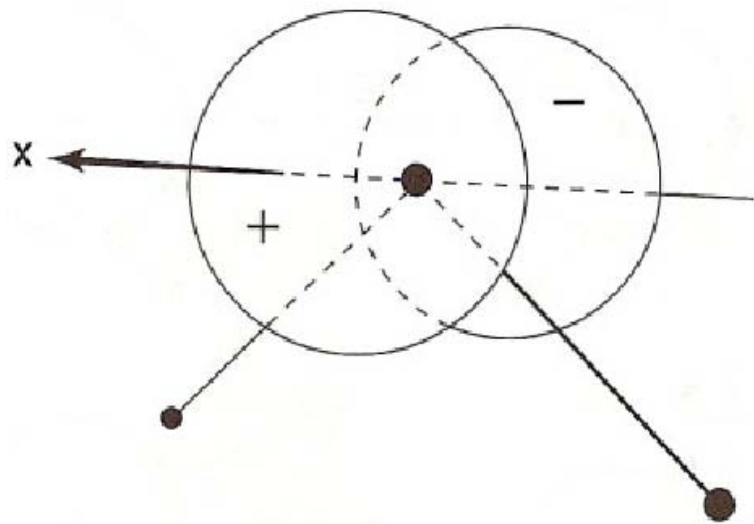
Orbitale p_y de l'oxygène dans H_2O



Symmetry operation	Effect on the oxygen $2p_y$ orbital
E	1
C_2	-1
σ_v	1
σ'_v	-1

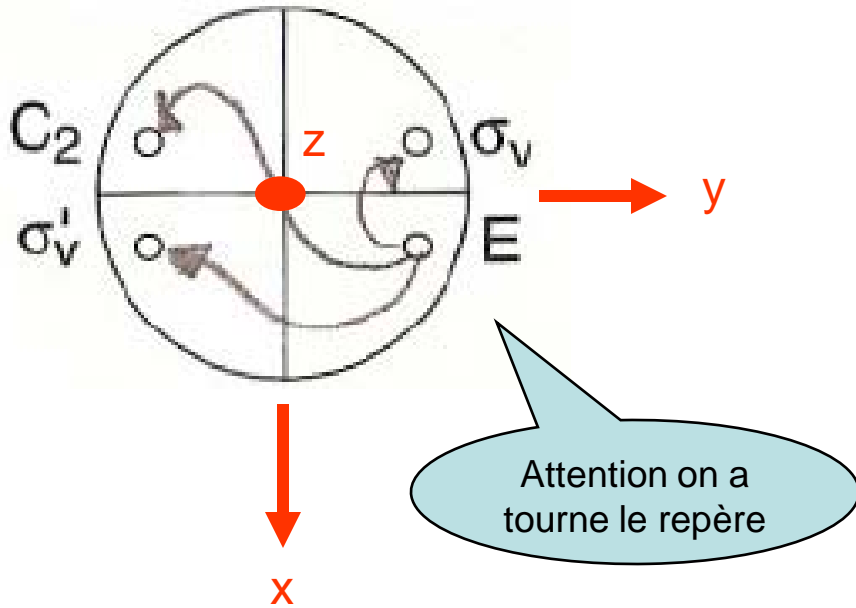
apres pyregardons px

Orbitale p_x de l'oxygène dans H_2O

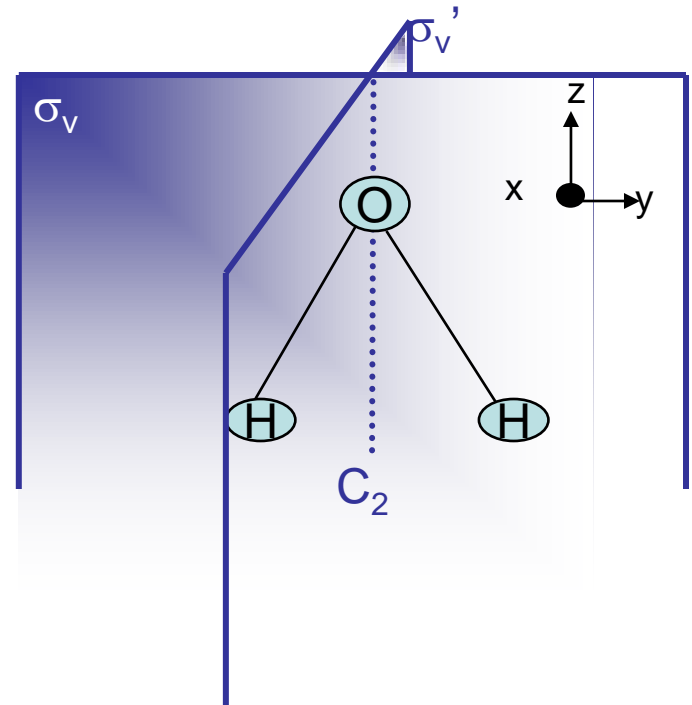


Symmetry operation	Effect on the oxygen $2p_x$ orbital
E	1
C_2	-1
σ_v	-1
σ'_v	1

Projection du groupe C_{2v}

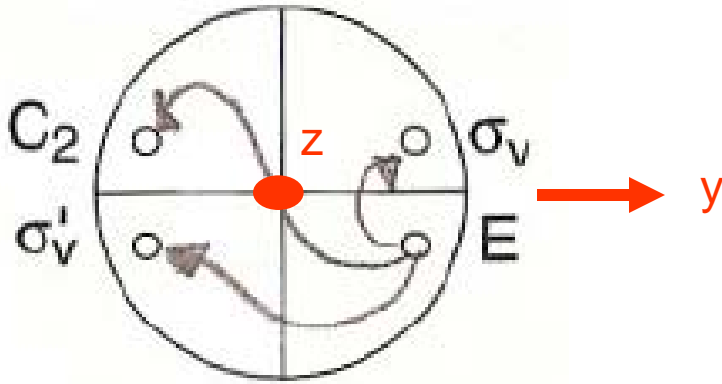


Exopération miroir /plan $zy=\sigma_v$
 Exopération miroir /plan $zx=\sigma_v'$
 Exopération rotation de π /axe $z=C_2$

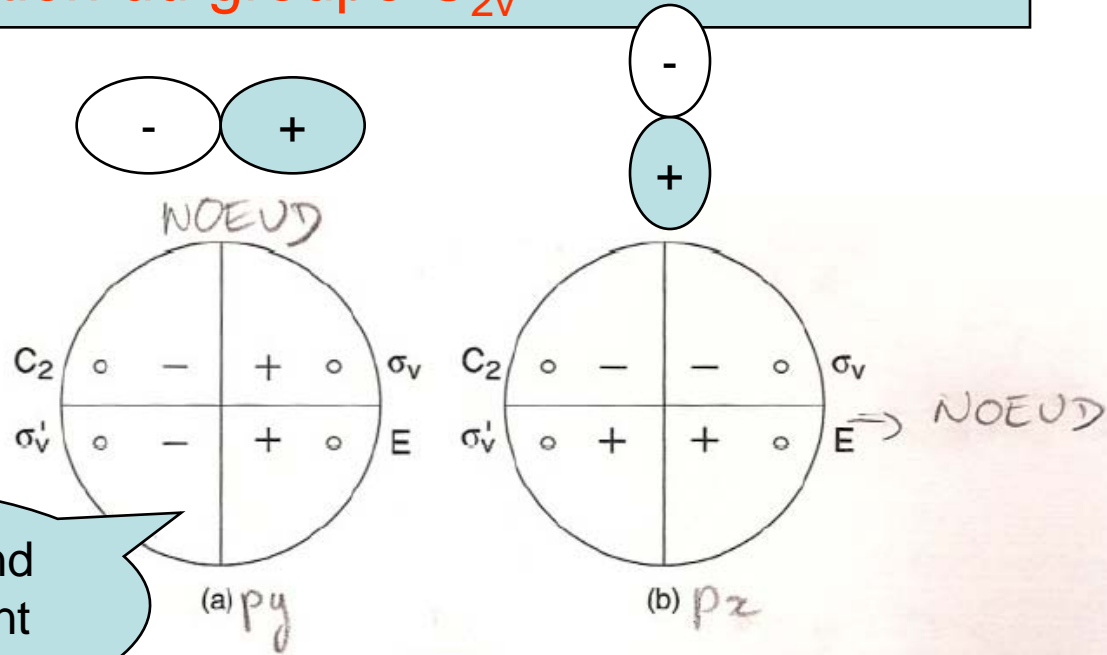


On va lire directement sur les quadrant du cercle l'effet des opérations sur l'orbitale !

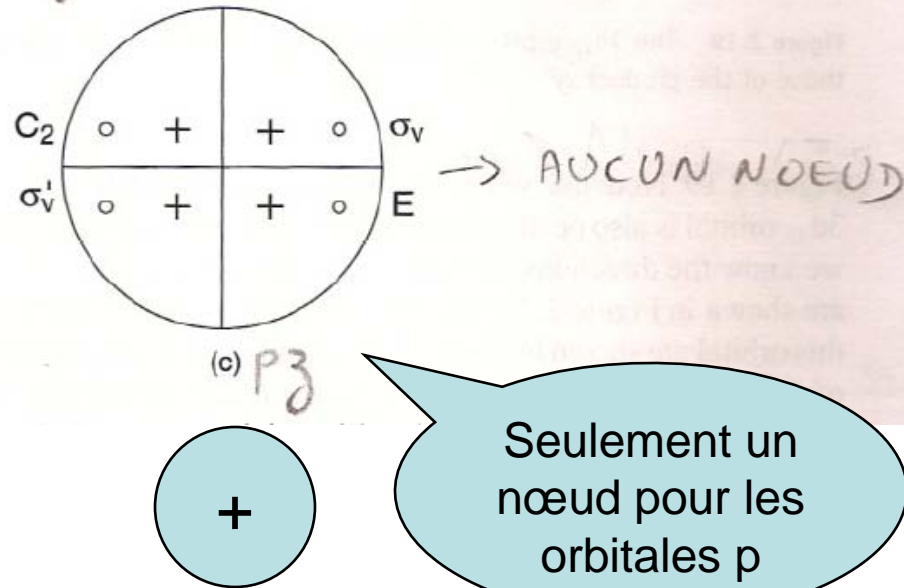
Projection du groupe C_{2v}



Le +/- correspond à un changement de phase



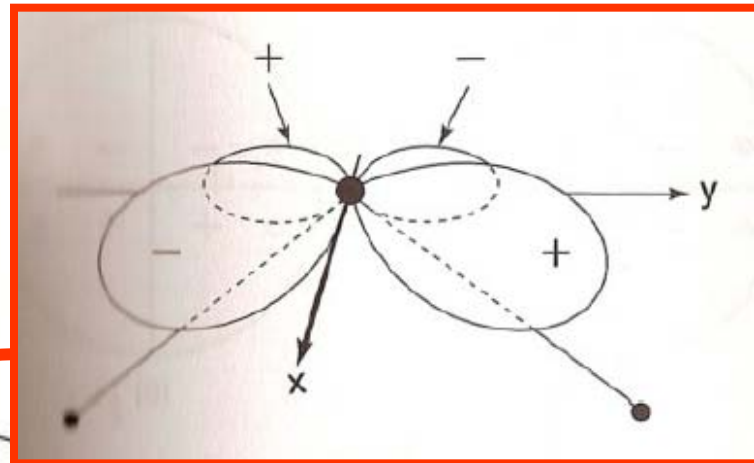
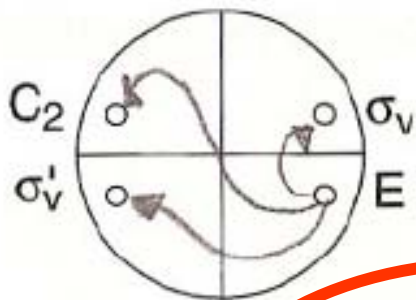
	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
E	1	1	1
C_2 (rotation le long de z)	-1	-1	1
σ_v (plan le long de y)	-1	1	1
σ'_v (plan le long de x)	1	-1	1



Seulement un nœud pour les orbitales p

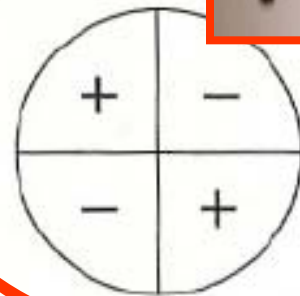
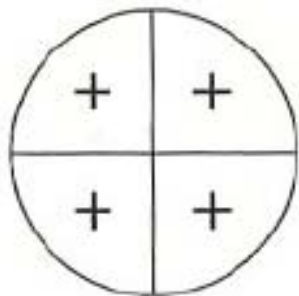


L' orbitale $3d_{xy}$



SANS NOEUD

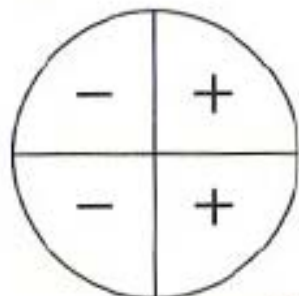
P_z



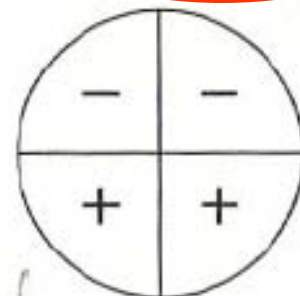
?

Onde $3d_{xy}$
2 noeuds

P_y



noeud

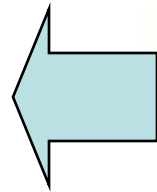
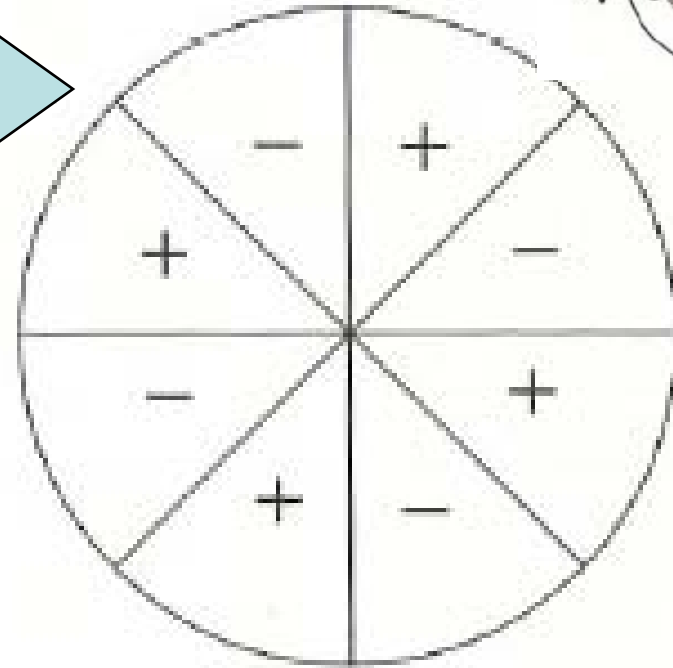
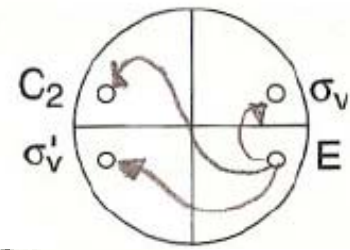


P_x

NOEUD

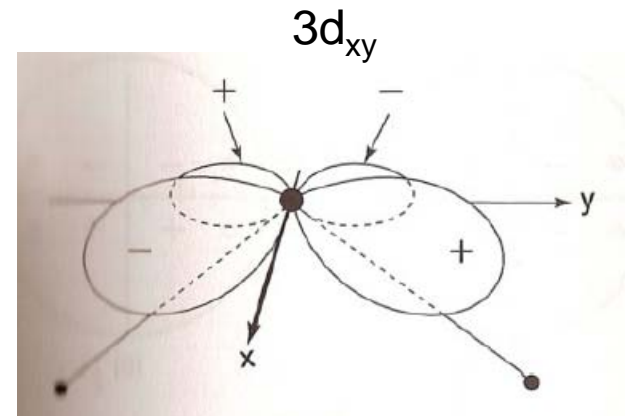
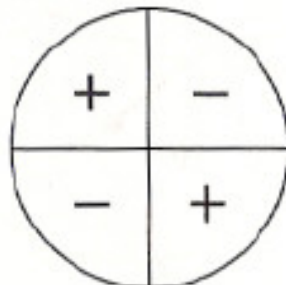
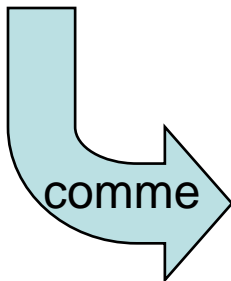
D'autres projections ?

Par exemple



Chaque opération a pour résultat :

E	1
C_2 (rotation le long de z)	1
σ_v (plan le long de y)	-1
σ_v' (plan le long de x)	-1

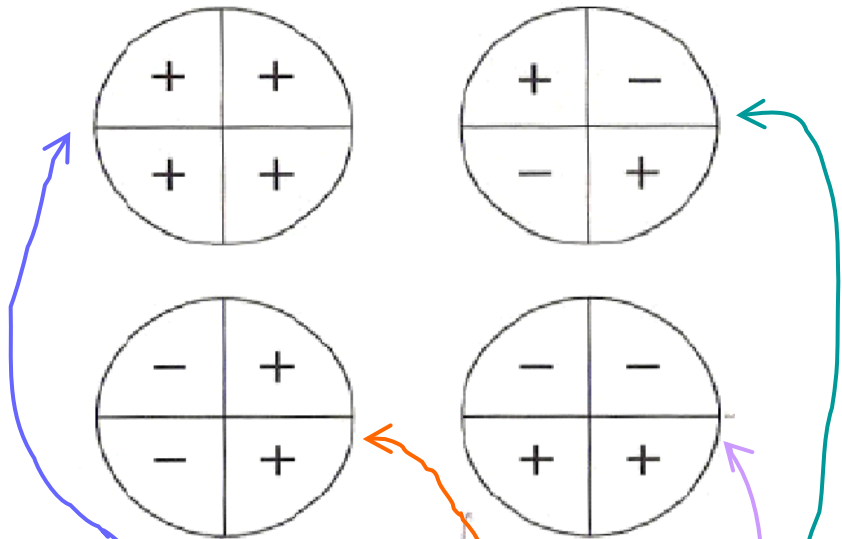




Avant d'aller plus loin....

Juste pour vous faire pressentir ce qui va venir

Imaginons que pour C_{2v} , cela soit une base (ceci reste encore à démontrer)



Appendice C

Table des multiplications de C_{2v}

Table 2.1

C_{2v}	First operation			
	E	C_2	σ_v	σ'_v
Second operation				
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

Appendice B

Remplacer par exemple $E=30$, $C_2=2$, $\sigma_v=-10$, $\sigma'_v=-5$ ainsi en prenant par exemple la 1^{ère} ligne on a :

- $E \times E = 30 \times 30 = 900 \neq 30$

- $E \times C_2 = 30 \times 2 = 60 \neq 2$

- $E \times \sigma_v = 30 \times (-10) = -400 \neq -10$ etc...

mais si maintenant on prend :

$E=1$, $C_2=1$, $\sigma_v=1$, $\sigma'_v=1$...ca marche

$E=1$, $C_2=1$, $\sigma_v=-1$, $\sigma'_v=-1$...ca marche

$E=1$, $C_2=-1$, $\sigma_v=1$, $\sigma'_v=-1$...ca marche

$E=1$, $C_2=-1$, $\sigma_v=-1$, $\sigma'_v=1$...ca marche

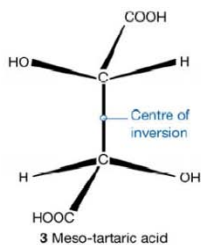


Les autres groupes de symétrie : définitions

Diatomiques homonucléaires : $D_{\infty h}$

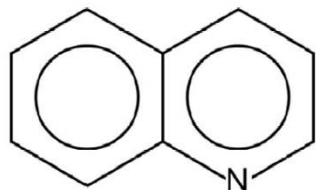
Diatomiques hétéronucléaires : $C_{\infty v}$

Sphère : K_h



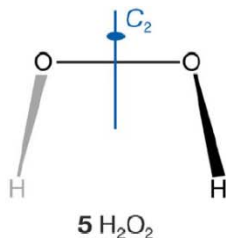
C_i

Un seul point
D'inversion



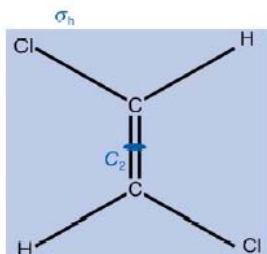
C_s

Un seul plan
De symétrie

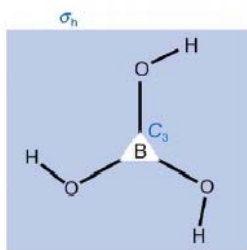


C_2

Un seul axe
de symétrie



C_{2h}



C_{3h}

Finite rotation groups having only C_n^k operators

C_n

Rotation-reflection groups having only S_{2n}^k operators

$S_{2n}; S_2 \equiv C_i$

Group of operators of the group C_n plus n -dihedral C_2 operators

$D_n; D_2$

Group of operators of the group D_n plus the σ_h operator**

$D_{nh}; D_{2h}$

Group of operators of the group D_n plus $n\sigma_d$ operators**

$D_{nd}; D_{2d}$

Group of operators of the group C_n plus $n\sigma_v$ operators

C_{nv}

Group of operators of the group of C_n plus the σ_h operator**

$C_{nh}; C_{1h} \equiv C_s$

Group of rotation operators of a tetrahedron

T

Group of operators of T plus the inversion operator i

T_h

Full group of operators of a tetrahedron

T_d

Group of operators for the rotations of an octahedron
(isomorphous with T_d)

O

Full group of operators of an octahedron
(Group of operators of O plus the inversion operator i)

O_h

Full group of operators for an icosahedron

I_h

Group of operators for an asymmetric linear molecule

$C_{\infty v}$

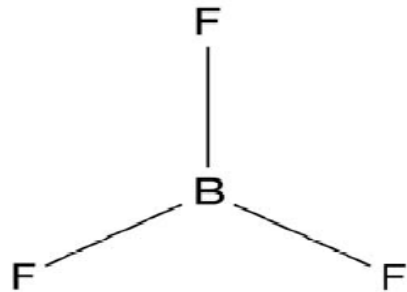
Group of operators for a symmetric linear molecule
(the group of operators of $C_{\infty v}$ plus the inversion operator i)**

$D_{\infty h}$

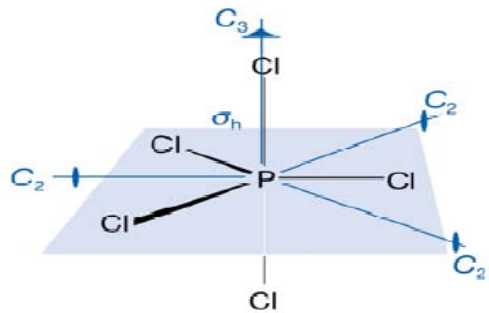
Alternative definitions: Some of the point groups may be defined in an alternative fashion as direct product groups with the i -operator, e.g., for n odd $C_n \times i = S_{2n}$. The C_{nh} groups are also generated by $C_n \times \sigma_h = C_{nh}$ or for n even by $C_n \times i = C_{nh}$

Les autres groupes de symétrie

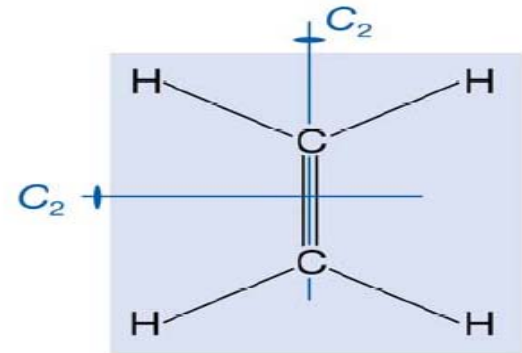
BF₃ : molécule plan
 $2C_3 + \sigma_h + 3C_2 = D_{3h}$



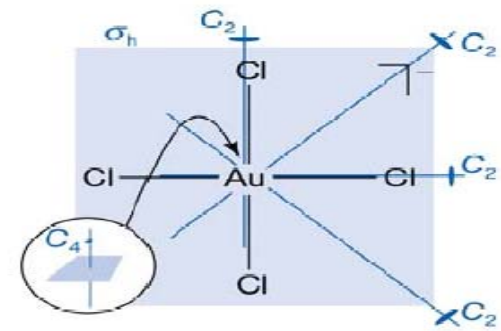
8 Boron trifluoride, BF₃



10 Phosphorus pentachloride, PCl₅ (D_{3h})



9 Ethene, CH₂=CH₂ (D_{2h})



11 Tetrachloroaurate(III), [AuCl₄]⁻ (D_{4h})

L'opération de symétrie S_n (« rotation-réflexion » ou encore pseudo-rotation) est l'opération $\sigma_h \times C_n$ avec C_n et σ_h qui ne sont pas des opérations de symétrie propres de la molécule, mais par contre $\sigma_h \times C_n$ l'est !

Petit rappel pour la matrice de Rotation

- Prenons l'axe z en tant qu'axe de rotation (d'ailleurs c'est tjs l'axe de plus grande symétrie) et prenons comme base la base cartésienne (x,y,z). Une rotation θ_1 autour de l'axe z devient :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_1 & \sin \theta_1 & 0 \\ -\sin \theta_1 & \cos \theta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

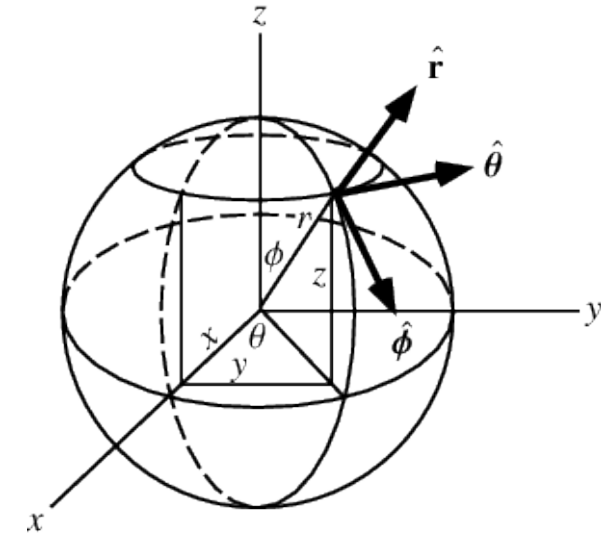
Démonstration en passant par les coordonnées sphériques:

$$\begin{cases} z = r \sin \varphi \\ x = \rho \cos \theta \\ y = \rho \sin \theta \end{cases} \text{ avec } \rho = r \cos \varphi$$

Une rotation de θ_1 (**ATTENTION** dans le sens des aiguilles d'une montre) autour de z revient à faire :

$$\begin{cases} z' = r \sin \varphi = z \text{ et } \rho = r \cos \varphi \\ x' = \rho \cos(\theta - \theta_1) = \rho (\cos \theta \cos \theta_1 + \sin \theta \sin \theta_1) = x \cos \theta_1 + y \sin \theta_1 \\ y' = \rho \sin(\theta - \theta_1) = \rho (-\cos \theta \sin \theta_1 + \sin \theta \cos \theta_1) = -x \sin \theta_1 + y \cos \theta_1 \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_1 & \sin \theta_1 & 0 \\ -\sin \theta_1 & \cos \theta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$



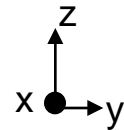
Notons que C_{n+1} est de plus grande symétrie que C_n

La pseudo-rotation ou rotation impropre S_n

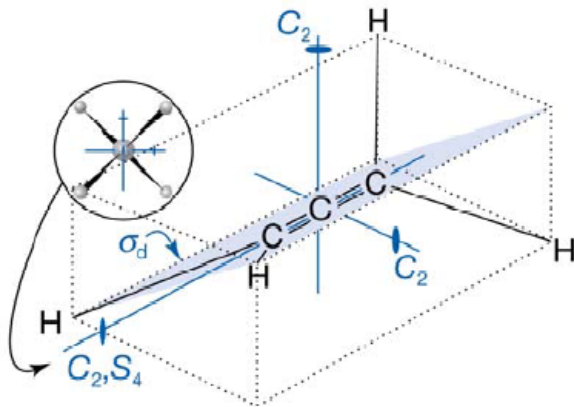
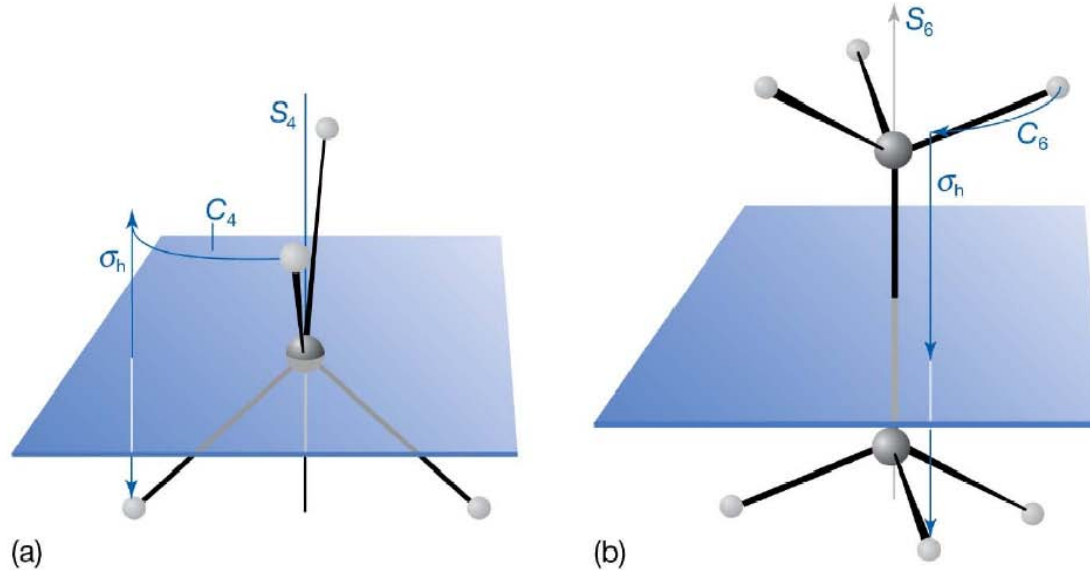
Comme pour le rotation, prenons l'axe z comme axe de rotation et le plan xy comme plan de réflexion. Nous avons vu qu'une pseudo rotation est définie comme $\sigma_h \times C_n$. En matricielle sur une base (x,y,z) , cela donne :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}}_{M(\sigma_h = \sigma_{xy})} \underbrace{\begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{M(C_n)} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

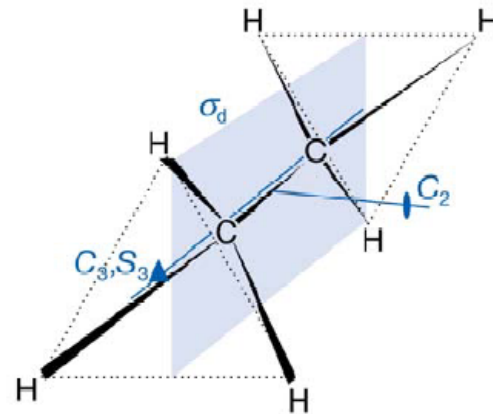
$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}}_{M(S_n)} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$



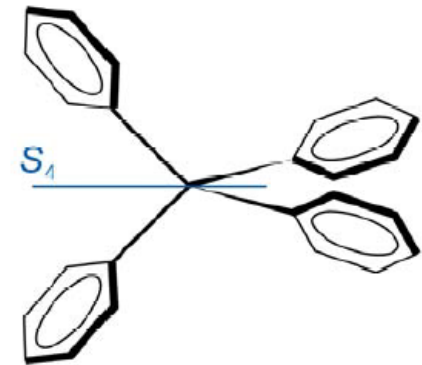
Des exemples de symétrie S_n



12 Allene, C_3H_2 (D_{2d})



13 Ethane, CH_3CH_3 (D_{3d})

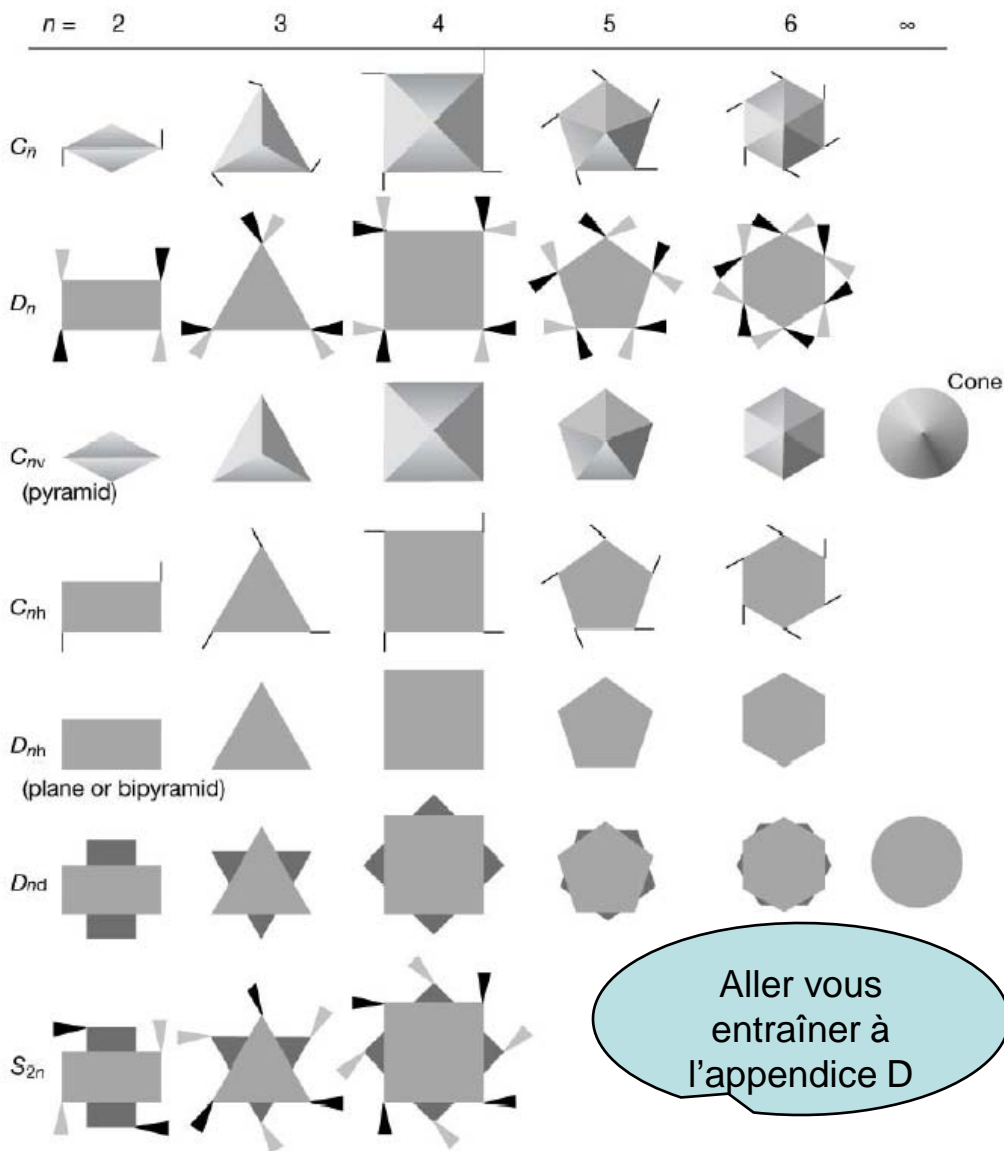
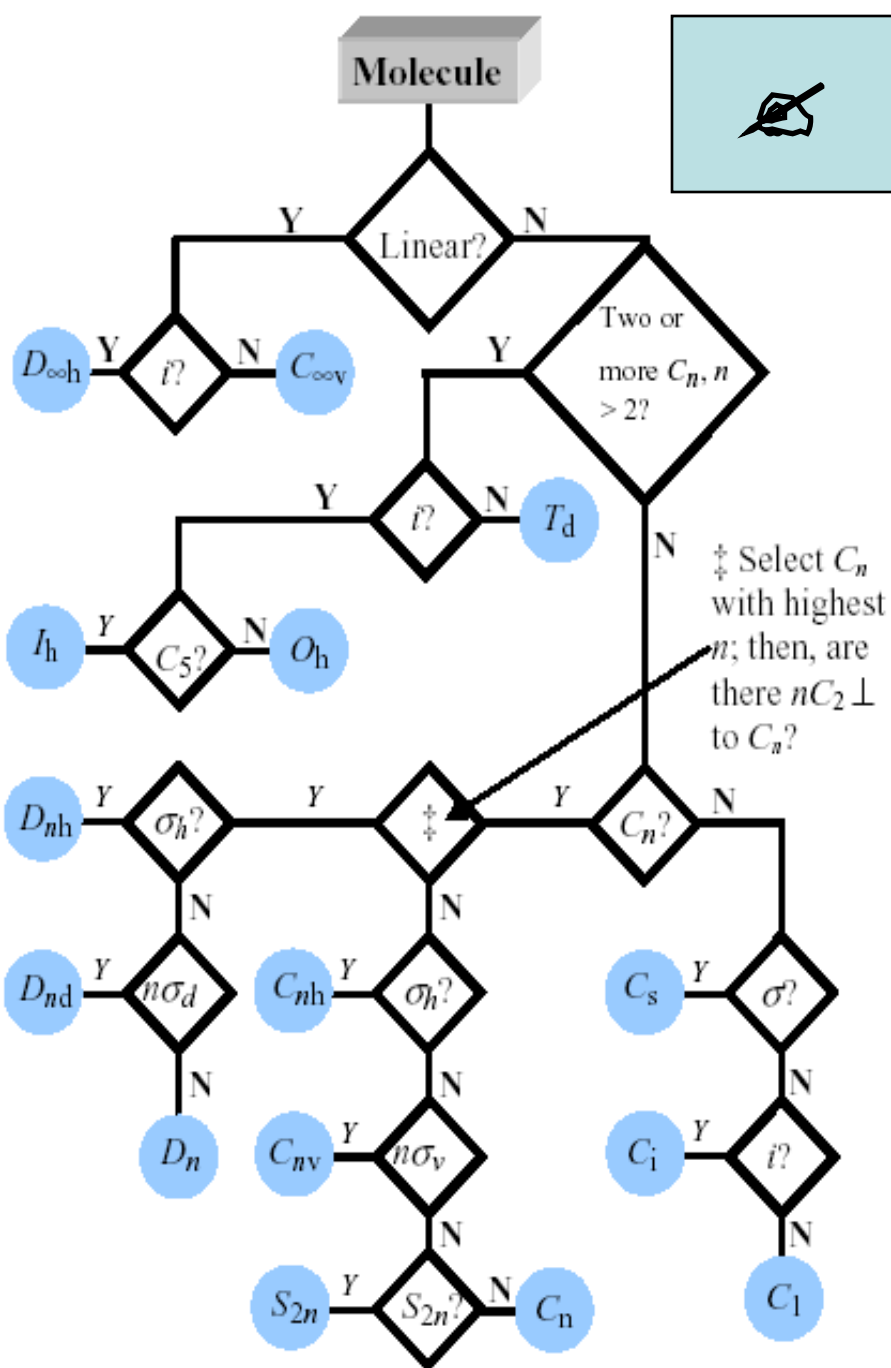


14 Tetraphenylmethane, $C(C_6H_5)_4$ (S_4)

L'élément de symétrie σ_d : plan vertical transverse à deux axes C_2 tous deux perpendiculaires à l'axe principal



Comment classifier ?



Exemple : La transition vibronique

La probabilité d'une transition dipolaire électronique moléculaire = probabilité de porter la molécule dans un état vibrationnel et électronique initiale $|\varepsilon'v'\rangle$ vers un autre état vibrationnel et électronique $|\varepsilon v\rangle$(d'où son nom de **transition vibronique**) si cette opération est possible (par exemple par absorption d'un photon d'un champs électrique $\vec{\xi}$) alors la distribution de charge dans la molécule est modifiée lors de la transition. Cette transition électronique moléculaire revient à changer le moment dipolaire électrique de la molécule et ceci se passe par l'opérateur moment dipolaire électrique de transition dont la définition est la suivante:

$$\vec{\mu} = -e \underbrace{\sum_i \vec{r}_i}_{\text{tous les électrons}} + e \underbrace{\sum_j Z_j \vec{R}_j}_{\text{tous les noyaux}} = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N$$

Rappelons que nous avons pour l'Hamiltonien propre à la molécule $H\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r})$. Si on peut limiter la description des **états propres** à la vibration et l'électronique $|\varepsilon v\rangle$, alors les énergies propres sont $\langle \varepsilon v | H | \varepsilon v \rangle = E$.

Si l'approximation de Born Oppenheimer est valide on peut décomposer cette énergie en :

$$E = E_e + E_v$$

avec E_e = énergie électronique et E_v = énergie vibrationnelle

Pour l'**Hamiltonien d'interaction dipolaire électrique** :

$$H_{\text{int}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{\xi}$$

En supposant qu'il y aura toujours une molécule dont le moment dipolaire sera aligné à la polarisation du champs électrique, on peut simplifier par

$$H_{\text{int}} = -\mu \xi$$



Les intégrales de transition

avec l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde propre

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_\varepsilon(\vec{R}, \vec{r}) \psi_\nu(\vec{R})$$

Déterminer si la transition vibronique $|\varepsilon\nu\rangle \xleftarrow{\xi} |\varepsilon'\nu'\rangle$ par l'absorption d'un photon est possible ou pas revient à calculer l'intégrale :

$$\langle \varepsilon\nu | H_{\text{int}} | \varepsilon'\nu' \rangle = -\xi \langle \varepsilon\nu | \mu | \varepsilon'\nu' \rangle = -\xi \iint \psi_\varepsilon^*(\vec{R}, \vec{r}) \psi_\nu^*(\vec{R}) (\mu_e + \mu_N) \psi_{\varepsilon'}(\vec{R}, \vec{r}) \psi_{\nu'}(\vec{R}) d\nu_N d\nu_e$$

$$\langle \varepsilon\nu | H_{\text{int}} | \varepsilon'\nu' \rangle = -\xi \mu_{\varepsilon\varepsilon'} \langle \nu | \nu' \rangle$$

En supposant que μ_e varie peu en fonction de la position des noyaux

$$\mu_{\varepsilon\varepsilon'} = \int \psi_\varepsilon^*(\vec{R}, \vec{r}) \mu_e \psi_{\varepsilon'}(\vec{R}, \vec{r}) d\nu_e \text{ et}$$

$$\langle \nu | \nu' \rangle = \int \psi_\nu^*(\vec{R}) \psi_{\nu'}(\vec{R}) d\nu_N$$

intégrale de recouvrement vibrationnel ou facteur Franck-Condon

*TD : démontrer
Pourquoi μ_N disparaît.
Voir appendice E*

Définie par une symétrie α

Définie par une symétrie β

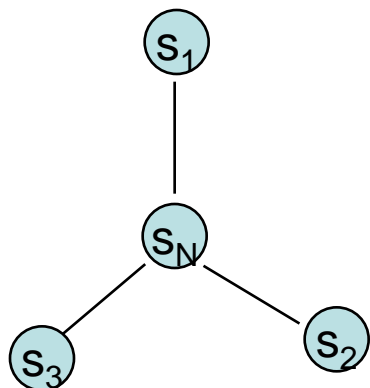
Définie par une symétrie γ

En connaissant le groupe de symétrie de la molécule, plus la symétrie des états Vibroniques $|\varepsilon'\nu'\rangle$, $|\varepsilon\nu\rangle$ ainsi que celle de μ_e , est ce possible **sans calculer l'intégrale** de savoir si $\mu_{\varepsilon\varepsilon'}$ est **nul ou pas ? OUI si on sait faire $\alpha \times \beta \times \gamma$**



J'ai un peu trop simplifiée....

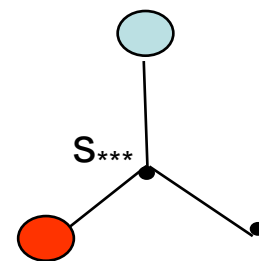
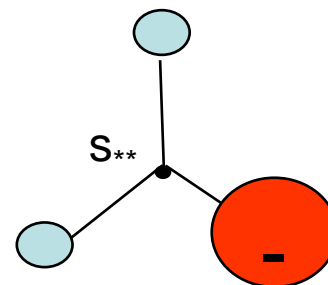
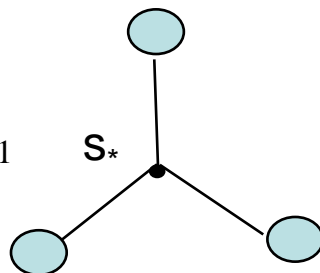
- N'oubliez pas que ce que nous cherchons à faire est de prédire si $\mu_{\epsilon\epsilon'} = \alpha \cdot \beta \cdot \gamma = 0$ ou pas en utilisant **uniquement** les symétries !!!
- Principal problème de ce qui a précédé : la base (s_N, s_1, s_2, s_3) de la molécule NH_3 a été choisie arbitrairementj'aurais très bien pu choisir $(s_N, s_*, s_{**}, s_{***})$ telle que :



$$s_* = s_1 + s_2 + s_3$$

$$s_{**} = -2s_2 + s_3 + s_1$$

$$s_{***} = s_1 - s_3$$



Les matrices $\{M\}$ de C_3^+ , C_3^- , σ_v , σ_v' , σ_v'' s'expriment différemment !!! Donc quand plus haut nous énoncions «**Une représentation d'un groupe de symétrie peut être définie par l'ensemble des matrices $\{M\}$ d'opérations de symétrie** »....ça dépendrait de la base!!! Notons que leurs **traces par contre** restent identiques (à démontrer - voir appendice F). La trace de la matrice D de l'opération O_k est appelée **caractère $\chi(O_k)$** . Nous devons donc trouver des **représentations irréductibles** de la base *ou plutôt du groupe de symétrie*.

Vous noterez que dans une même symétrie les caractères de rotation sont tous identiques et il en est de même pour les réflexions (à démontrer - voir appendice G)



Classes de symétrie

On a vu pour le groupe de symétrie C_{3v} que $M(\sigma_v)M(C_3^+) = M(\sigma_v')$... donc ne peut-on pas réduire le nombre de matrices d'opérateur de telle sorte qu'à partir de **ce nombre minimal** on représente tout ? On avait :

	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^+	C_3^+	C_3^-	E	σ_v'	σ_v''	σ_v
C_3^-	C_3^-	E	C_3^+	σ_v''	σ_v	σ_v'
σ_v	σ_v	σ_v''	σ_v'	E	C_3^-	C_3^+
σ_v'	σ_v'	σ_v	σ_v''	C_3^+	E	C_3^-
σ_v''	σ_v''	σ_v'	σ_v	C_3^-	C_3^+	E

Si on gardait seulement E , C_3^+ , σ_v on pourrait générer les 3 opérateurs manquants C_3^- , σ_v' , σ_v'' . En fait on regroupe les opérateurs par **classe**, en utilisant la définition suivante : si deux opérations de symétrie **P et Q** appartiennent à la même classe, alors **$M(P) = M(R^{-1})M(Q)M(R)$** . Ainsi pour le groupe de symétrie C_{3v} on a 3 classes : **E , C_3 , et σ_v** (démontrer cela - Appendice H)

C'est le nombre d'éléments distincts d'un groupe

Si le groupe de symétrie est défini par h opérations O_k , **h est l'ordre du groupe** (la dimension du groupe de symétrie). Pour le groupe de symétrie C_{3v} , $h=6$.

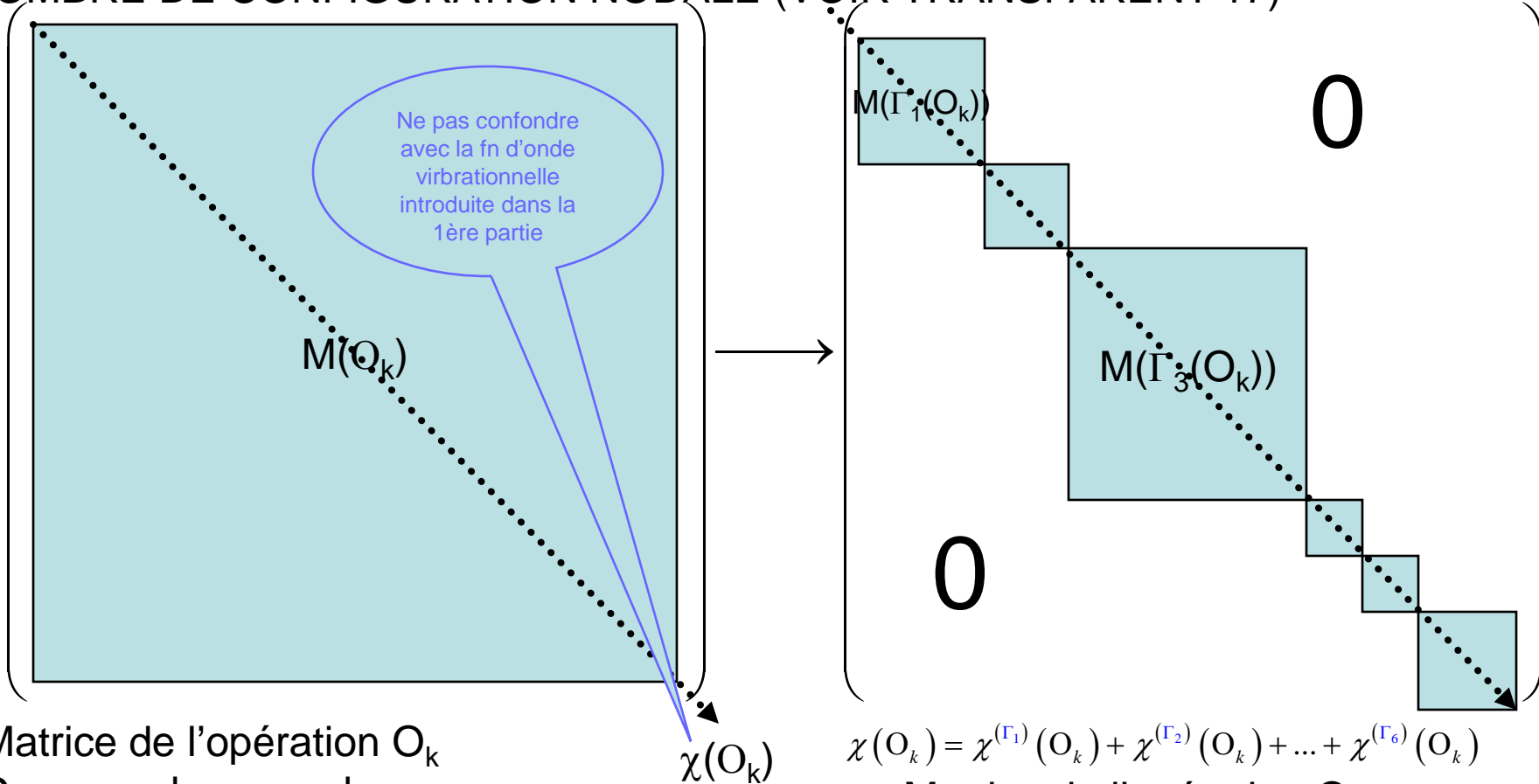
On verra plus loin que le caractère χ des opérations O_k de symétrie est une valeur très utilisée : en fait ceci est principalement dû au fait que le caractère d'une matrice ne dépend pas de la base choisie (cf appendice f)!

Caractère =
trace
matrice

Définition visuelle d'une représentation irréductible

Diagonaliser au plus les opérations

UNE REPRESENTATION IRREDUCTIBLE N'EST RIEN DE PLUS QUE LE NOMBRE DE CONFIGURATION NODALE (VOIR TRANSPARENT 17)



Matrice de l'opération O_k
 Dans une base quelconque
 La trace de cette matrice est $\chi(O_k)$

$\chi(O_k) = \chi^{(\Gamma_1)}(O_k) + \chi^{(\Gamma_2)}(O_k) + \dots + \chi^{(\Gamma_6)}(O_k)$
 Matrice de l'opération O_k
 en représentations irréductibles

Dans une représentation irréductible, les matrices sont unitaires et orthogonales les unes aux autres....voir définition sur le dernier transparent

Représentations Irréductibles du groupe de symétrie

La liste des opérations de symétrie dans une représentation irréductible pour le groupe de symétrie C_{3v} deviendrait en ne gardant que les traces des opérations :

	$1E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	$\chi^{(\Gamma_1)}(E)$	$\chi^{(\Gamma_1)}(C_3)$	$\chi^{(\Gamma_1)}(\sigma_v)$
Γ_2	$\chi^{(\Gamma_2)}(E)$	$\chi^{(\Gamma_2)}(C_3)$	$\chi^{(\Gamma_2)}(\sigma_v)$
Γ_3	$\chi^{(\Gamma_3)}(E)$	$\chi^{(\Gamma_3)}(C_3)$	$\chi^{(\Gamma_3)}(\sigma_v)$

avec $g_E = 1, g_{C_3} = 2, g_{\sigma_v} = 3$

chaque Γ_l est une représentation irréductible correspondant à un ensemble de matrices

$\{\mathbf{M}(\Gamma_l(P_k))\}$ où chaque matrice $\mathbf{M}(\Gamma_l(P_k))$ représente une opération de trace $\chi^{(\Gamma_l)}(P_k)$

chaque Γ_l a un caractère de symétrie qui sont

les symboles de Mulliken...

...on en déduit les tables de caractères

...les représentation irréductibles nous permettent de nommer les états moléculaires

La difficulté est de trouver un ensemble complet de représentations linéairement indépendantes $\{\Gamma_l\}$ qui permet de décrire tout l'espace du groupe de symétrie...

NB : on va continuer avec l'exemple de C_{3v}

Ceci découle du théorème d'orthogonalité (que nous ne démontrerons pas) dont nous allons énoncer les principes (transparent 34)



Pourquoi des représentations irréductibles ?

- Un système est défini par son Hamiltonien. L'Hamiltonien $H=T+V$ où T est l'opérateur cinétique et V l'opérateur d'énergie potentielle. H a certaines propriétés de symétrie. Par exemple le Laplacien est invariant par réflexion et par rotations dès que l'origine est prise en $(x=0,y=0,z=0)$. En gros le Laplacien a la symétrie d'une sphère et donc appartient au groupe de symétrie K_h . Lorsqu'on a deux opérateurs (ici T et V), c'est celui de plus basse symétrie qui domine. Ainsi la symétrie de l'Hamiltonien est seulement défini par la symétrie du potentiel V . Le groupe de symétrie auquel appartient H est déterminé par la **symétrie de V** , qui lui-même est déterminé par la **position des noyaux (soit la géométrie de la molécule)**
- Sous l'action d'une quelconque opération de ce groupe de symétrie, l'Hamiltonien reste inchangé et également ses valeurs propres, soit encore son énergie. En effet toute opération de symétrie rend le système identique à lui-même → ceci ne peut pas changer l'ensemble des forces et potentiel qui définissent cette molécule → ceci ne peut donc modifier l'énergie. Par conséquent les modes vibrationnels, rotationnels et plus généralement les **fonctions d'onde doivent rester identiques**. Les représentations irréductibles sont des sous-ensembles du groupe de symétrie partageant les mêmes propriétés vis-à-vis des classes de symétrie.

Pourquoi des représentations irréductibles ?

- **En mécanique quantique** : si les opérateurs pour deux observables A et B commutent, alors il est possible de trouver un ensemble commun de fonctions propres **orthogonales**. Mathématiquement cela donne : si $[A,B]=AB-BA=0$, alors on peut trouver un ensemble de fonctions Ψ tel que $A\Psi=a\Psi$ ainsi que $B\Psi=b\Psi$.
- *Application 1*: si les deux observables sont l'énergie totale (issue de l'Hamiltonien) et le carré du moment angulaire total (J^2), on a effectivement $[H,J^2]=0$. On a $H\phi_J=E\phi_J$ et $J^2\phi_J=E_J\phi_J$. J est un bon nombre quantique.
- *Application 2*: Puisque le potentiel V reste inchangé par les opérations O_k qui définissent le groupe de symétrie alors on a $O_k H\Psi = H O_k \Psi$ ou encore $[O_k, H]=0$. Ceci implique donc que nous pouvons trouver un ensemble de fonctions $\{\Psi\}$ tel que $H\Psi=E\Psi$ et aussi $O_k \Psi = a\Psi$. Les fonctions d'onde Ψ sont alors classées par rapport à l'ensemble des opérations de symétrie $\{O_k\}$. Ces fonctions d'onde ont alors les mêmes propriétés de symétrie que les représentations irréductibles. Par exemple si la molécule a un centre de symétrie i, on a : $H\Psi=E\Psi$ et **$i\Psi=\pm\Psi$. Donc les fonctions d'onde propres à l'Hamiltonien sont paires ou impaires.**

Pourquoi des représentations irréductibles ?

- *Application 2*: Puisque le potentiel V reste inchangé par les opérations O_k qui définissent le groupe de symétrie alors on a $O_k H \Psi = H O_k \Psi$ ou encore $[O_k, H]=0$. Ceci implique donc que nous pouvons trouver un ensemble de fonctions $\{\Psi\}$ tel que $H\Psi=E\Psi$ et aussi $O_k \Psi = a\Psi$. Les fonctions d'onde Ψ sont alors classées en par rapport à l'ensemble des opérations de symétrie $\{O_k\}$. Ces fonctions d'onde ont alors les mêmes propriétés de symétrie que les représentations irréductibles.
- si on a un ensemble de fonctions d'onde $\{\Psi_1, \Psi_2 \dots \Psi_n\}$ **dégénérées**, alors $H \Psi_1 = E \Psi_1, H \Psi_2 = E \Psi_2 \dots H \Psi_n = E \Psi_n$. Cet ensemble de fonctions **orthogonales** $\{\Psi_1, \Psi_2 \dots \Psi_n\}$ définit un espace à n dimension et l'action d'une opération de symétrie peut s'écrire comme :

$$O_k \Psi_i = \sum_j \Psi_j M_{ij} (O_k)$$

ou encore on peut définir une nouvelle fonction qui est :

$$\Psi' = \sum_j c_j \Psi_j \text{ avec } \Psi' = O_k \Psi_i \text{ et } c_j = M_{ij} (O_k)$$

Ψ' est aussi une solution de l'équation de Schrödinger et de l'Hamiltonien avec un énergie E . On peut ainsi trouver **n fonctions d'onde dégénérés qui vont « suivre » les opérations de symétrie selon les représentations irréductibles.**

On parle alors de **représentations réductibles**.



Théorème d'orthogonalité

- Avec h l'ordre, l_i la dimension des matrices de la représentation irréductible Γ_i , et $\{O_k\}$ les opérations du groupe de symétrie, le théorème d'orthogonalité est le suivant :

$$\sum_k M_{mn}(\Gamma_i(O_k))M_{m'n'}^*(\Gamma_j(O_k)) = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

soit

$$\sum_k M_{mn}(\Gamma_i(O_k))M_{mn}^*(\Gamma_i(O_k)) = \frac{h}{l_i}$$

De cela il découle que :

$$1^\circ - \sum_i (l_i)^2 = h$$

$$2^\circ - \sum_k [\chi^{(\Gamma_i)}(O_k)]^2 = h$$

$$3^\circ - \sum_k \chi^{(\Gamma_i)}(O_k) \chi^{(\Gamma_j)}(O_k) = 0 \text{ quand } i \neq j$$

4° – les opérations appartenant à une même classe et à une même représentation ont le même caractère

5° – Le nombre de représentation irréductible d'un groupe est égal au nombre de classe du groupe

Preuve partielle
Appendice J

Appendice K

Appendice L

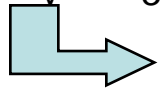
Appendice H PUIS G

Propriété 2° : Opérations sur les lignes de la table de caractère. Mais on a la même chose sur les colonnes....propriétés d'orthonormalité

Appendice M

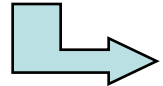
Application pour le groupe $C_{3v} = \text{partie 1}$

- Comme nous avons déjà vu les classes de symétrie de C_{3v} sont : E, C_3 , σ_v . C_{3v} est fait de **3 classes** de symétrie



La règle 5° nous dit donc qu'il y a **3 représentations irréductibles** Γ_i définies chacune par des matrices de dimension l_i .

- L'ordre de C_{3v} est **$h=6$**



La règle 1° nous dit $(l_1)^2 + (l_2)^2 + (l_3)^2 = h = 6$

Ceci impose que les matrices de représentations irréductibles sont de taille **1, 1 et 2** pour obtenir 6. On les nommera respectivement $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$.

Nous allons maintenant retrouver les propriétés de ces représentations irréductibles ou encore reconstruire la table des caractères.

On parle de scalaire... bien sur!

- Comme dans tous les groupes de symétries, il y aura toujours une représentation irréductible **de dimension $l_1=1$** , que nous nommerons Γ_1 telle que

$$\chi^{(\Gamma_1)}(O_k) = 1 \quad \forall k$$

C'est la représentation de plus grande symétrie

et on continue...

Application pour le groupe $C_{3v} = \text{partie 2}$

- Donc on a :

Rappel
 $C_{3v} : h=6$
 $l_1=1$
 $l_2=1$
 $l_3=1$

	$1E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	$\chi^{(\Gamma_2)}(E)$	$\chi^{(\Gamma_2)}(C_3)$	$\chi^{(\Gamma_2)}(\sigma_v)$
Γ_3	$\chi^{(\Gamma_3)}(E)$	$\chi^{(\Gamma_3)}(C_3)$	$\chi^{(\Gamma_3)}(\sigma_v)$

Dégénérescence
 $= g_c$

- La règle 3° nous donne :
 (voir appendice L)

$$\sum_{C=1}^n g_c \chi^{(\Gamma_j)}(O_p) \chi^{(\Gamma_i)}(O_p) = h \delta_{ij}$$

Donc pour Γ_1 en C_{3v} on a : $1 \times 1^2 + 2 \times 1^2 + 3 \times 1^2 = 6 \dots$ tout est OK

- Maintenant on cherche une seconde représentation irréductible Γ_2 également de dimension 1. Donc les traces ne peuvent être égales qu'à ± 1 . De plus Γ_2 doit être orthogonale à Γ_1 .

Car les matrices doivent être unitaires

$\chi^{(\Gamma_2)}(E)$ est toujours positif. Donc $\chi^{(\Gamma_2)}(E) = 1$

Règle 4° = les traces d'opérations dans une même classe et une même représentation ont le même caractère. Donc pour obtenir deux autres composantes +1 pour en avoir au total trois en +1, le seul choix est la classe de symétrie C_3 puisqu'elle seule a seulement 2 composantes.



Application pour le groupe $C_{3v} = \text{partie 3}$

- Donc on a maintenant :

	$1E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	$\chi^{(\Gamma_3)}(E)$	$\chi^{(\Gamma_3)}(C_3)$	$\chi^{(\Gamma_3)}(\sigma_v)$

Noté que l'identité aura toujours la dimension des matrices

- Comme déjà discuté, Γ_3 est de dimension $l_3=2$. On sait que :

$\chi^{(\Gamma_3)}(E)=2$ et maintenant il faut trouver $\chi^{(\Gamma_3)}(C_3)$ et $\chi^{(\Gamma_3)}(\sigma_v)$.

On utilise maintenant la Règle $3^\circ = \sum_k \chi^{(\Gamma_j)}(O_k) \chi^{(\Gamma_i)}(O_k) = 0$ si $i \neq j$

ou encore en passant par les classes : $\sum_{C=1}^3 g_C \chi^{(\Gamma_j)}(O_C) \chi^{(\Gamma_i)}(O_C) = 0$ si $i \neq j$

par exemple on aurait : $1 \times \chi^{(\Gamma_1)}(E) \chi^{(\Gamma_3)}(E) + 2 \times \chi^{(\Gamma_1)}(C_3) \chi^{(\Gamma_3)}(C_3) + 3 \times \chi^{(\Gamma_1)}(\sigma_v) \chi^{(\Gamma_3)}(\sigma_v) = 0$

et idem pour (Γ_2) . Connaissant $\chi^{(\Gamma_3)}(E)$ et en reprenant le tableau de caractère plus haut, ceci donne :

$$\begin{cases} 2 + 2 \times \chi^{(\Gamma_3)}(C_3) + 3 \times \chi^{(\Gamma_3)}(\sigma_v) = 0 \\ 2 + 2 \times \chi^{(\Gamma_3)}(C_3) - 3 \times \chi^{(\Gamma_3)}(\sigma_v) = 0 \end{cases}$$

soit encore :

$$\begin{cases} 2 + 2 \times \chi^{(\Gamma_3)}(C_3) = 0 \\ \chi^{(\Gamma_3)}(\sigma_v) = 0 \end{cases} \quad \text{ainsi} \quad \begin{cases} \chi^{(\Gamma_3)}(C_3) = -1 \\ \chi^{(\Gamma_3)}(\sigma_v) = 0 \end{cases}$$



Tableau de caractère de C_{3v}

	$1E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

C'est tjs la +
grde sym. En
1ere ligne

on a bien $\sum_{C=1}^3 g_C \left(\chi^{(\Gamma_i)}(O_C) \right)^2 = h (= 6)$

Maintenant toute représentation **réductible** Γ d'opérations O_k peut s'écrire comme une matrice décomposée en bloc de matrices le long de la diagonale, où chaque bloc appartient à une représentation irréductible. Puisque l'on sait déjà que le caractère des matrices ne change pas par transformation, on a l'équation suivante pour l'opération O_k :

$$\chi^{(\Gamma)}(O_k) = \sum_i a_i \chi^{(\Gamma_i)}(O_k)$$

C'est une simple décomposition dans la base

En multipliant de part et d'autre de l'équation par $\sum_k \chi^{(\Gamma_j)}(O_k)$ on a :

$$\sum_k \chi^{(\Gamma_j)}(O_k) \chi^{(\Gamma)}(O_k) = \sum_k \sum_i a_i \chi^{(\Gamma_j)}(O_k) \chi^{(\Gamma_i)}(O_k) = \sum_i a_i \underbrace{\sum_k \chi^{(\Gamma_j)}(O_k) \chi^{(\Gamma_i)}(O_k)}_{=h\delta_{ij} \text{ Règle 3}^\circ \text{ appendice M}}$$

$$\sum_k \chi^{(\Gamma_j)}(O_k) \chi^{(\Gamma)}(O_k) = h a_j$$

ATTENTION vous allez utiliser cette décomposition d'une représentation réductible en irréductible PARTOUT!!

On va appliquer cela...

Représentation réductible



Les traces de vos matrices dans la base que vous avez choisie mais qui ne respecte pas la symétrie

Donc prenons la représentation réductible Γ_4 et essayons de retrouver les a_i qui permettent de reconstruire cette matrice à partir des représentations irréductibles : soit $\Gamma_4 = a_1\Gamma_1 \oplus a_2\Gamma_2 \oplus a_3\Gamma_3$, on aura aussi $\chi^{\Gamma_4}(O_k) = a_1\chi^{\Gamma_1}(O_k) + a_2\chi^{\Gamma_2}(O_k) + a_3\chi^{\Gamma_3}(O_k)$

Exemple

	1E	2C ₃	3σ _v
Γ ₁	1	1	1
Γ ₂	1	1	-1
Γ ₃	2	-1	0
Γ ₄	7	1	-3

irréductible

réductible

$$\sum_c g_c \chi^{(\Gamma_j)}(O_c) \chi^{\Gamma_4}(O_c)$$

d'après le transparent précédent on a : $a_j = \frac{\sum_c g_c \chi^{(\Gamma_j)}(O_c) \chi^{\Gamma_4}(O_c)}{h}$

Ceci donne :

$$\begin{cases} a_1 = \frac{7 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 2 + (-3) \times 1 \times 3}{6} = 0 \\ a_2 = \frac{7 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 2 + (-3) \times (-1) \times 3}{6} = 3 \\ a_3 = \frac{7 \times 2 \times 1 + 1 \times (-1) \times 2 + (-3) \times 0 \times 3}{6} = 2 \end{cases}$$

Ainsi on peut récrire pour Γ_4 :

	1E	2C ₃	3σ _v
Γ ₂	1	1	-1
Γ ₂	1	1	-1
Γ ₂	1	1	-1
Γ ₃	2	-1	0
Γ ₃	2	-1	0
Γ ₄	7	1	-3

on a bien $\chi^{\Gamma_4}(O_k) = \sum_j a_j \chi^{(\Gamma_j)}(O_k)$



Le vocabulaire : symboles de Mulliken

- En fait au lieu d'utiliser $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3 \dots$ etc, une nomenclature s'est développée....Ce sont les symboles de Mulliken dont nous allons décrire les principaux :
 - Toutes les représentations avec
 - ($l_i=1$) sont nommées A ou B;
 - Si symétrique par rapport à la rotation $\chi(C_n)=1 \rightarrow A$
 - Si antisymétrique par rapport à la rotation $\chi(C_n)=-1 \rightarrow B$
 - ($l_i=2$) sont nommées E;
 - ($l_i=3$) sont nommées F;
 - Pour A et B :
 - Si symétrique par rapport à un axe C_2 perpendiculaire à l'axe principale de symétrie ou encore en l'absence de cet axe, symétrie / un plan vertical \rightarrow en indice 1
 - Si antisymétrique \rightarrow en indice 2
 - Pour toutes les représentations :
 - Prime : si symétrique au plan horizontal σ_h
 - Double prime : si antisymétrique
 - Pour les groupes avec un centre d'inversion :
 - Indice g : pour les fonctions symétriques par rapport au centre d'inversion
 - Indice u : pour les fonctions antisymétriques.

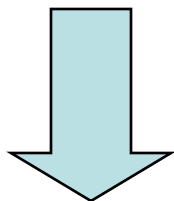
g pour gerade et
u pour ungerade

Application des symboles de Mulliken = Table de caractère de C_{3v}

	$1E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

➤ $l(\Gamma_1) = l(\Gamma_2) = 1$. Γ_1 et Γ_2 sont des matrices de dimension 1
 → Γ_1 et Γ_2 sont de symétries A ou B

➤ ces 2 représentations sont symétriques par rapport à la rotation autour des 2 axes C_3 → elles sont de symétrie A



➤ il n'y a pas d'axe perpendiculaire à l'axe principal, par contre il y a des plans de symétrie σ_v .

Γ_1 est symétrique/ σ_v → symétrie A_1
 Γ_2 est antisymétrique/ σ_v → symétrie A_2 .

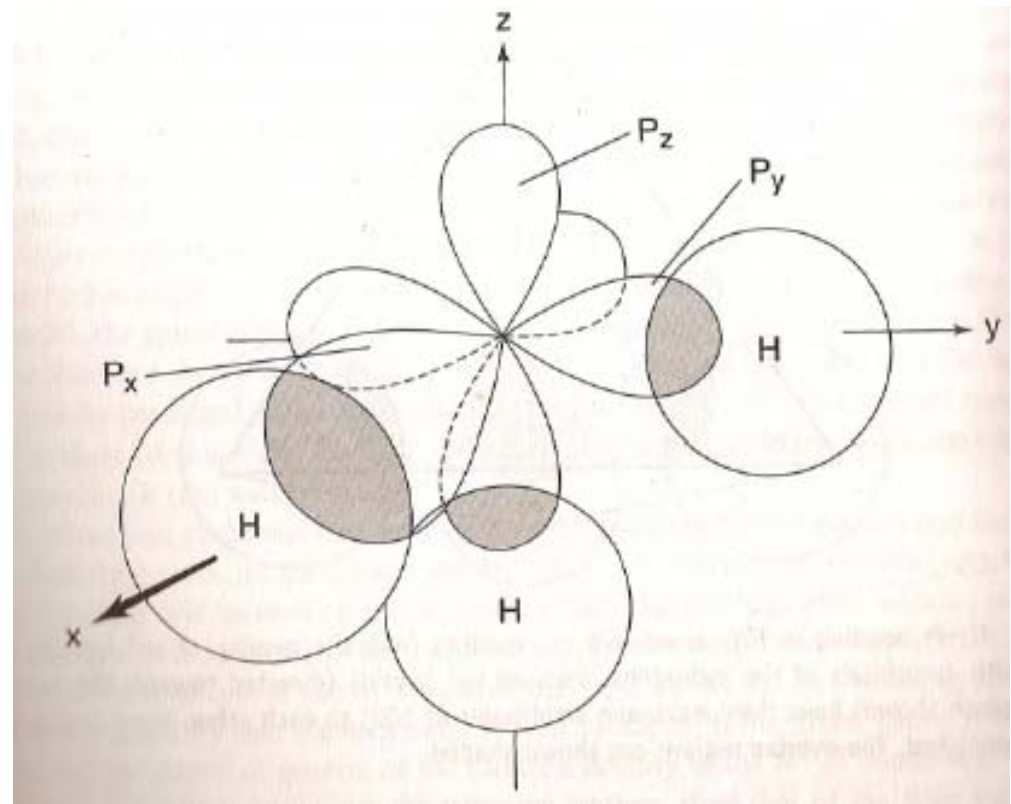
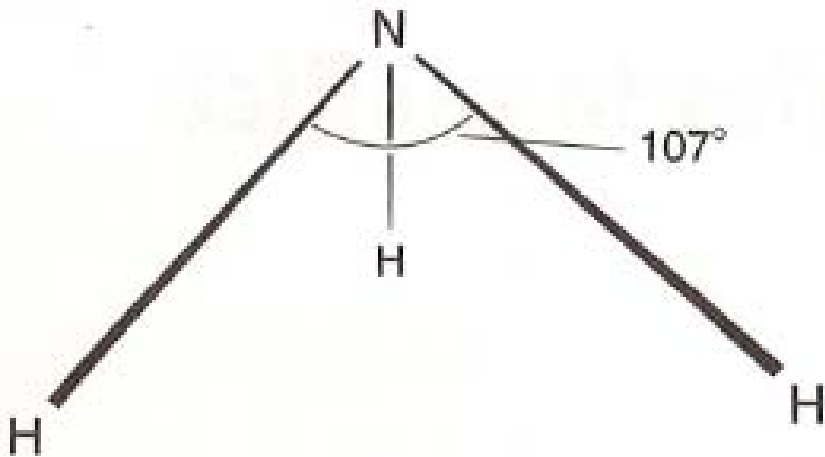
C'est tjs la + grande symétrie

	$1E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

➤ $l(\Gamma_3) = 2$, Γ_3 sont des matrices de dimension 2 → symétrie E

Ne pas confondre le E de Mulliken avec le E=opération d'identité

Appendice A : pourquoi NH_3 est pyramidal ?

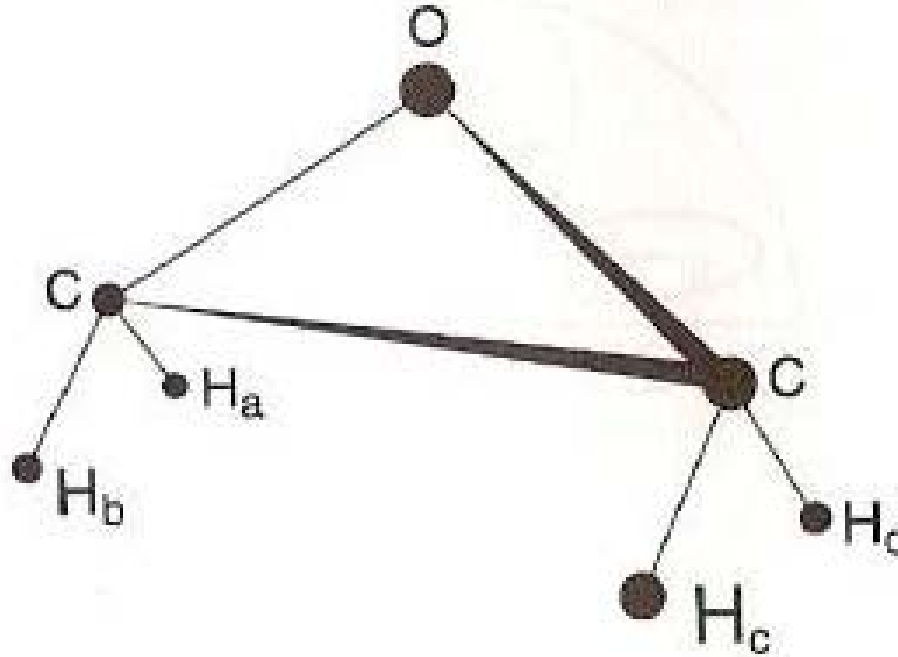


Azote = 7 électrons

	s(2)	p(6)	d(10)
1K	2		
2L	2	3	

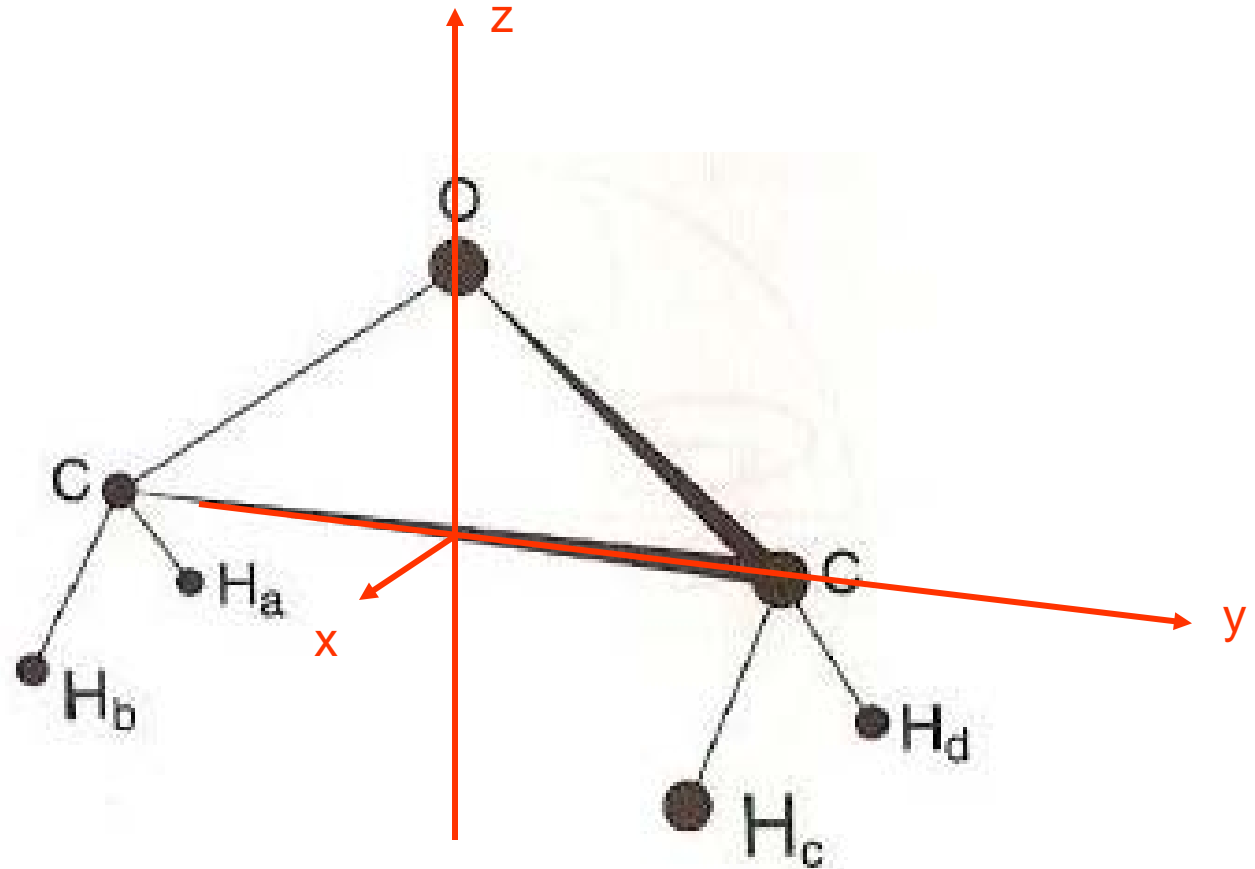
p_x, p_y, p_z

Appendice B : l'oxide d'éthylène et la table de multiplication



1. Placer les axes (x,y,z)
2. Trouver les éléments de symétrie (sans vous inquiéter pour le moment des indices a,b,c,d des atomes d'hydrogène)
3. Voir ce que fait chaque opération de symétrie en prenant en compte maintenant les indices a,b,c,d
4. Reconstruire la table de multiplication en vous aidant cette fois des indices a,b,c,d (comme transparent 8 pour le groupe C_{2v})

Appendice B : l'oxide d'éthylène et groupe C_{2v}



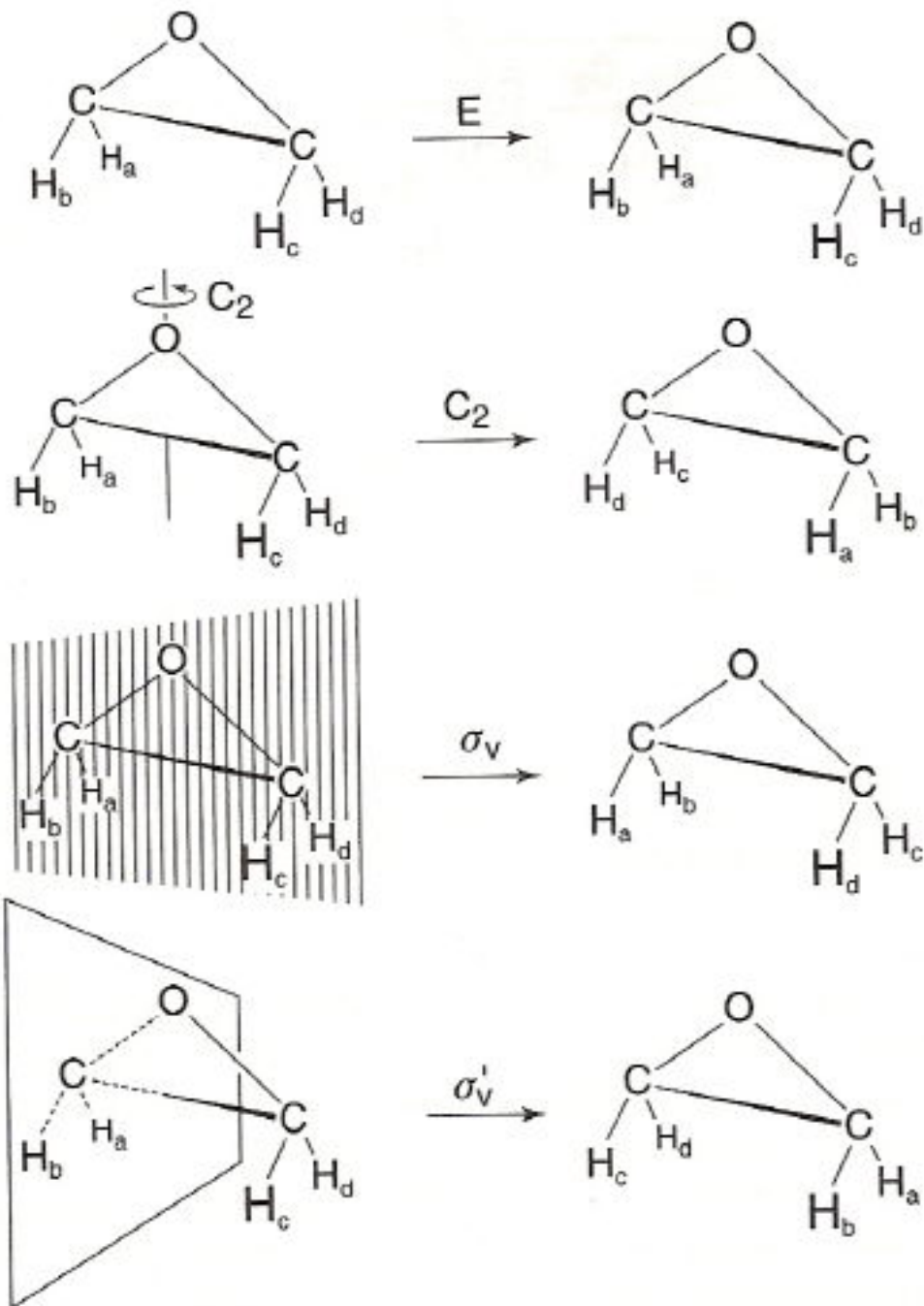
Éléments de symétrie qui laisse inchangé la molécules (si on ne tient pas compte des indices de l'Hydrogène):

- rotation de π autour de l'axe z : C_2
- plan miroir zy : σ_v
- plan miroir zx : σ_v'
- L'identité : E

Molécule qui appartient au groupe C_{2v}

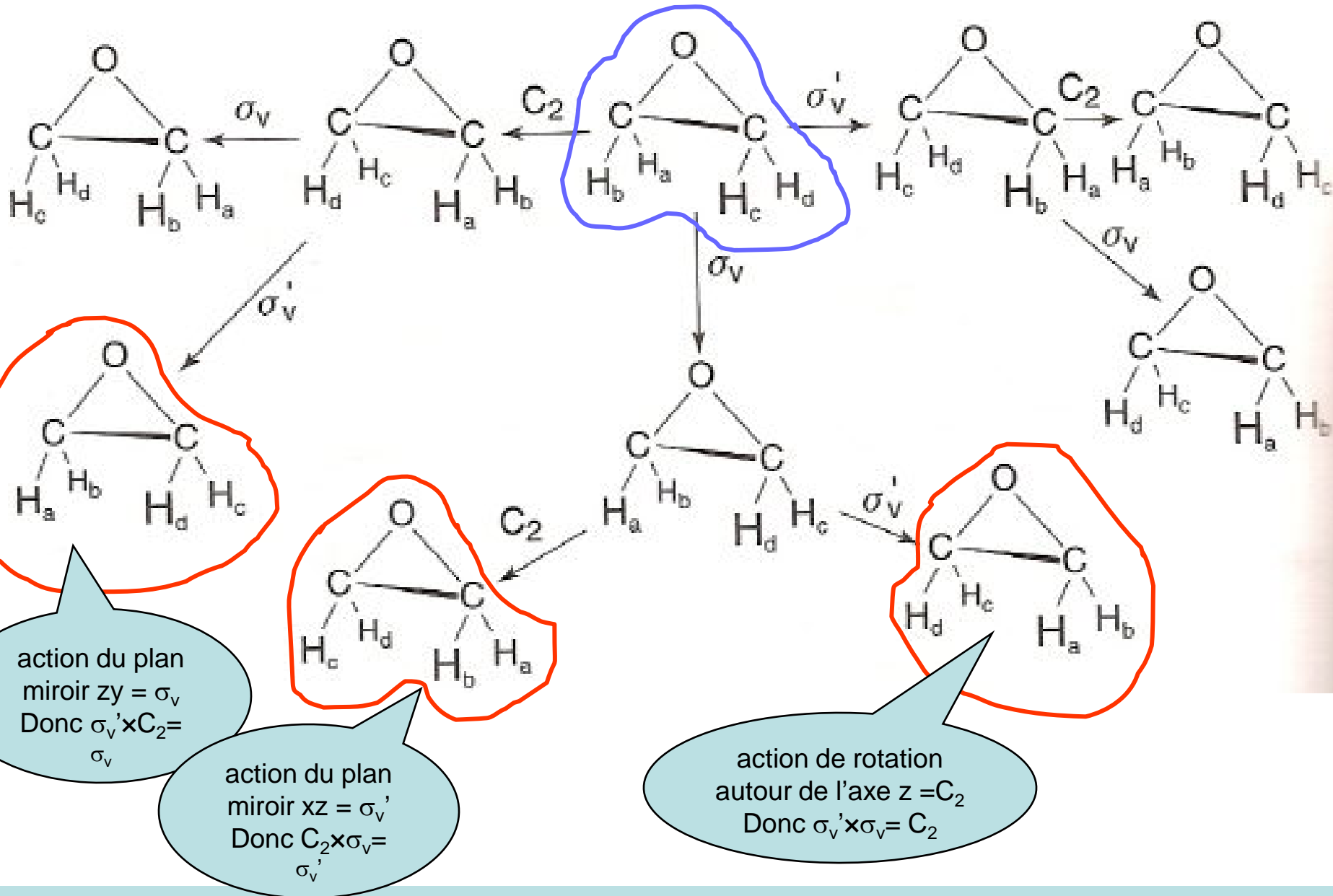
Appendice B : effet des opérations de symétrie

En tenant compte des indices des atomes d'hydrogène.



et maintenant en combinant les différentes opérations pour reconstruire la table

Appendice B : Table de multiplication du groupe C_{2v}



mis en table cela donne

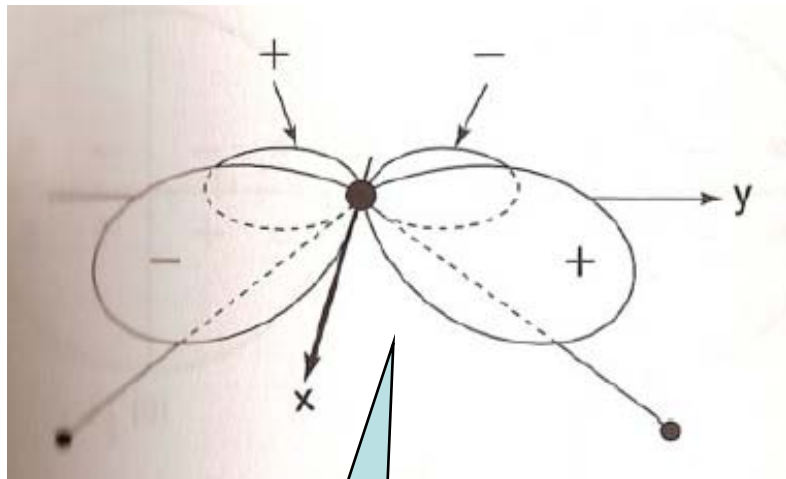
Appendice B : Table de multiplication

Table 2.1

C_{2v}	First operation			
	E	C_2	σ_v	σ'_v
Second operation				
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

Appendice C : les orbitales 3d

- Voici les orbitales...amusez vous a reconstruire les opérations de symétrie à partir de la projection, puis en conclure le tableau.



$3d_{xy}$

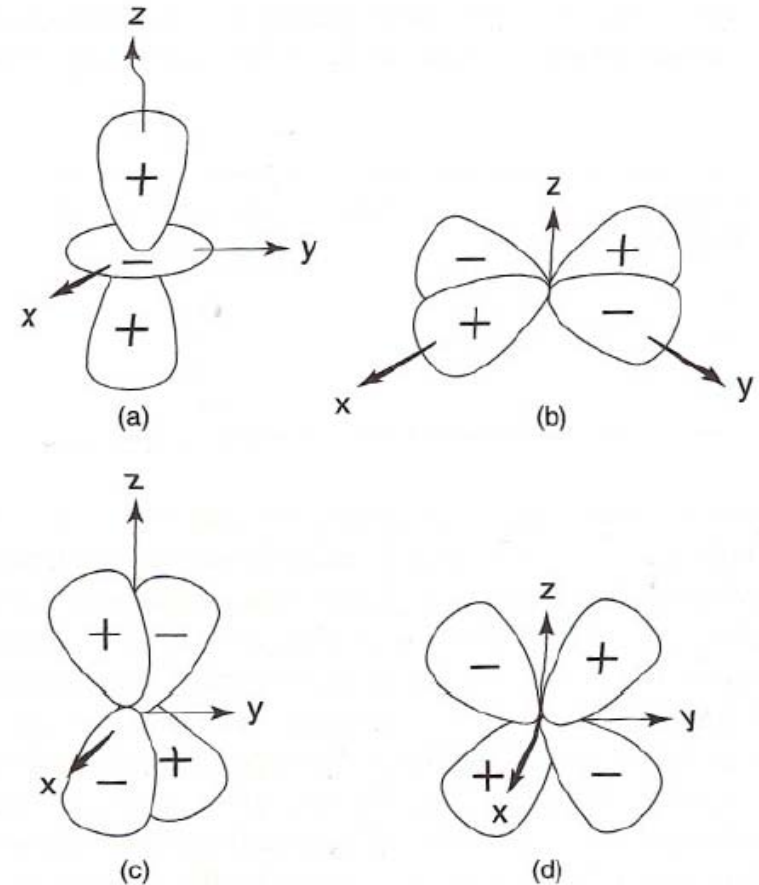
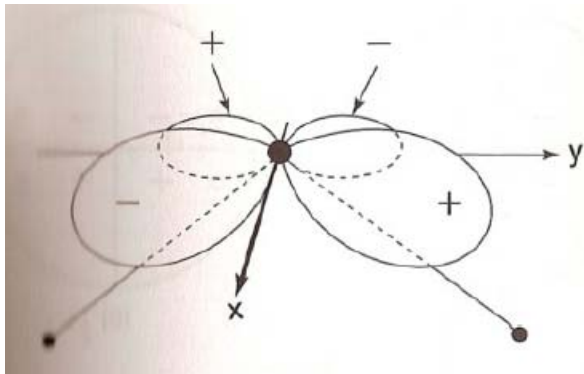


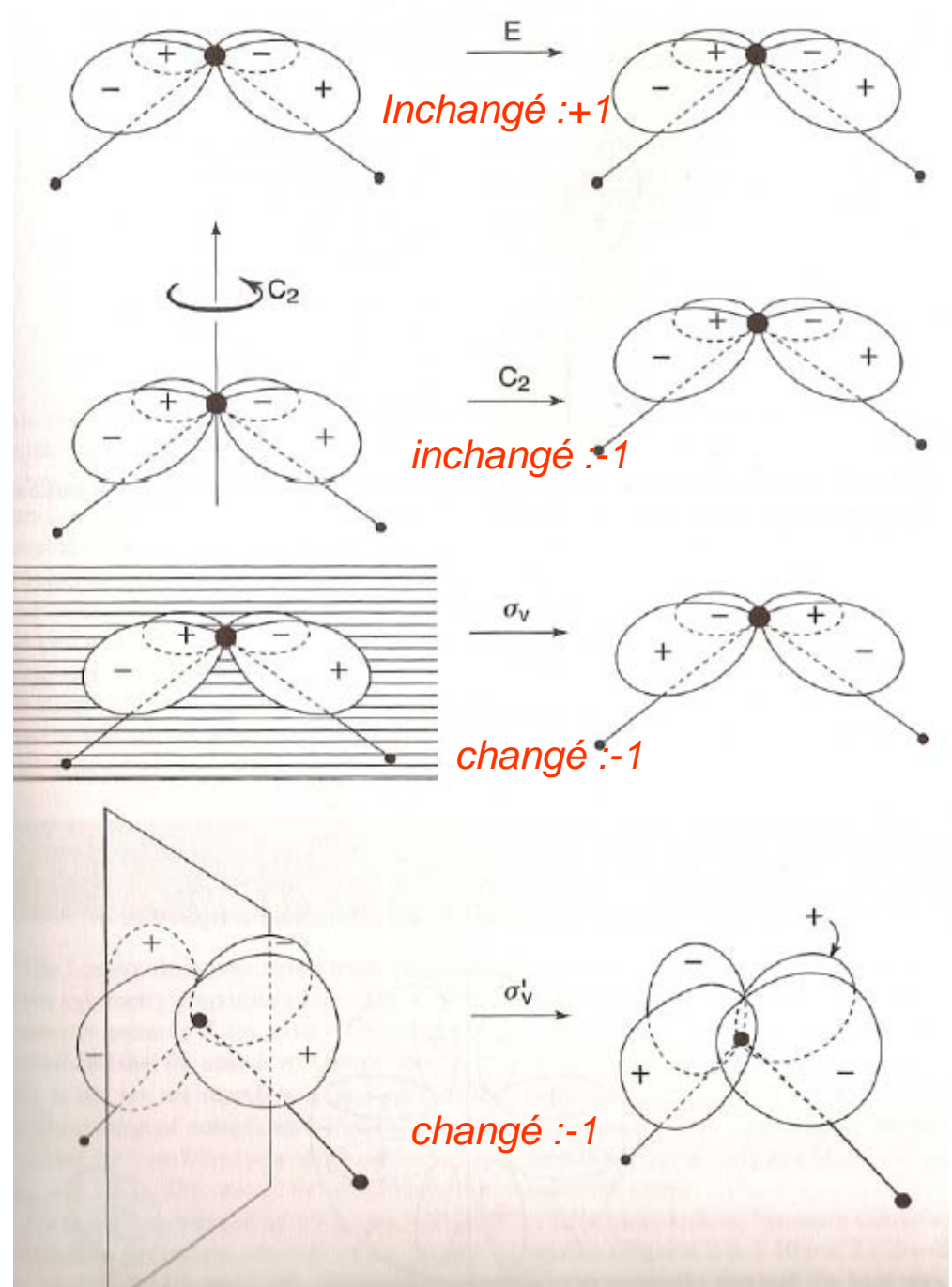
Figure 2.24 The oxygen $3d_{z^2}$ (a), $3d_{x^2-y^2}$ (b), $3d_{zx}$ (c) and $3d_{yz}$ (d) orbitals

NB : degré de dégénérescence des orbitales d = $10=5*2$ (pour le spin)...on a bien 5 orbitales 3d dessinées...

Pour la $3d_{xy}$

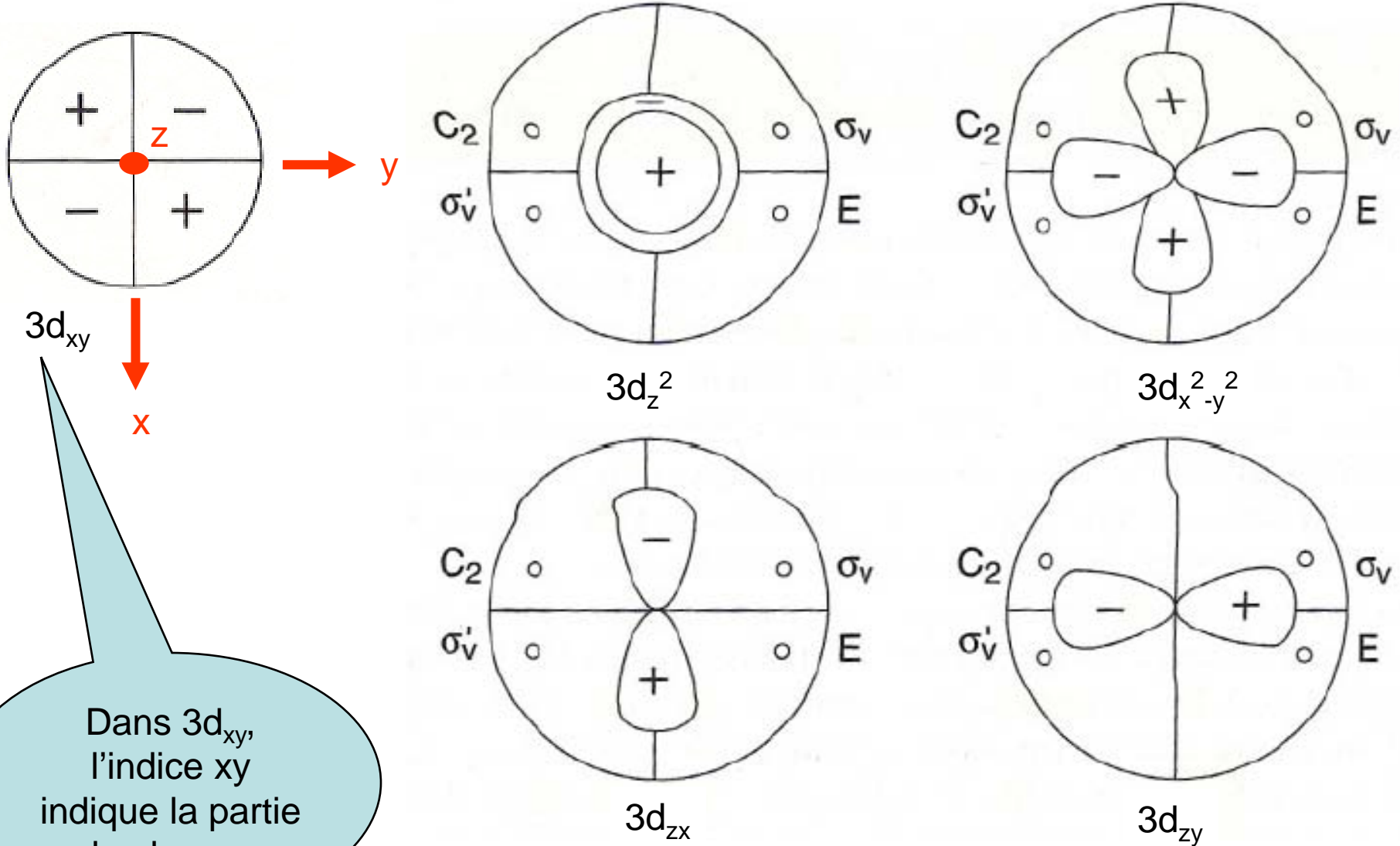


	$3d_{xy}$
E	1
C_2 (rotation le long de z)	1
σ_v (plan le long de y)	-1
σ_v' (plan le long de x)	-1



et pour les 4 autres...

Appendice C : les orbitales 3d...solution



Dans $3d_{xy}$,
l'indice xy
indique la partie
de phase +

Appendice C : le concept de base...

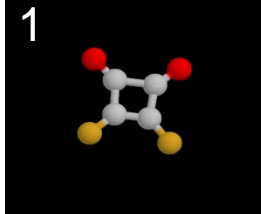
	$3d_{zx}$	$3d_{zy}$	$3d_z^2$	$3d_{x^2-y^2}$	$3d_{xy}$
E	1	1	1	1	1
C_2 (rotation le long de z)	-1	-1	1	1	1
σ_v (plan le long de x)	-1	1	1	1	-1
σ_v' (plan le long de y)	1	-1	1	1	-1

	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
E	1	1	1
C_2 (rotation le long de z)	-1	-1	1
σ_v (plan le long de x)	-1	1	1
σ_v' (plan le long de y)	1	-1	1

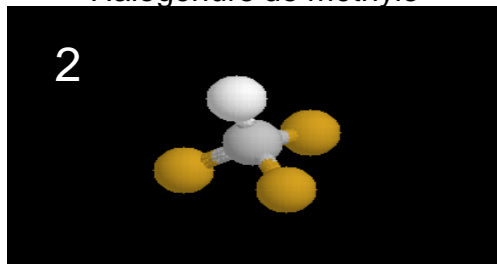
Comme si avec les représentations construites à partir de p_x , p_y , p_z et $3d_{xy}$ on arrivait à tout représenter les motifs de nœuds possibles en C_{2v} !!!

Appendice D : retrouver le groupe de symétrie des molécules suivantes

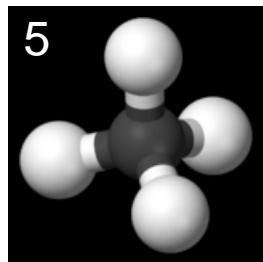
$C_4O_2F_2$
Squaric acid difluoride



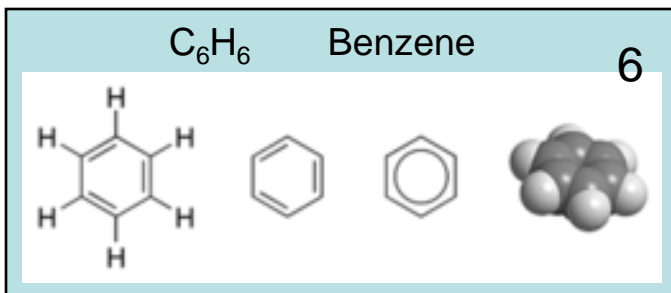
CH_3X (X=Br, I, F, Cl)
Halogénure de méthyle



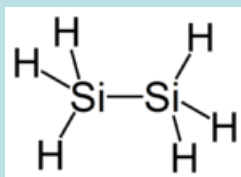
Methane CH_4



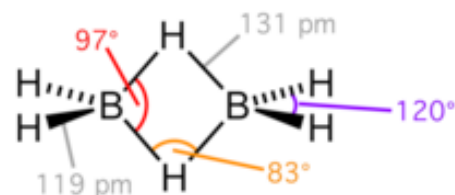
C_6H_6 Benzene



8
 Si_2H_6
disilane

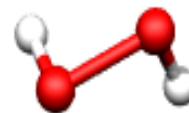


7 Diborane B_2H_6



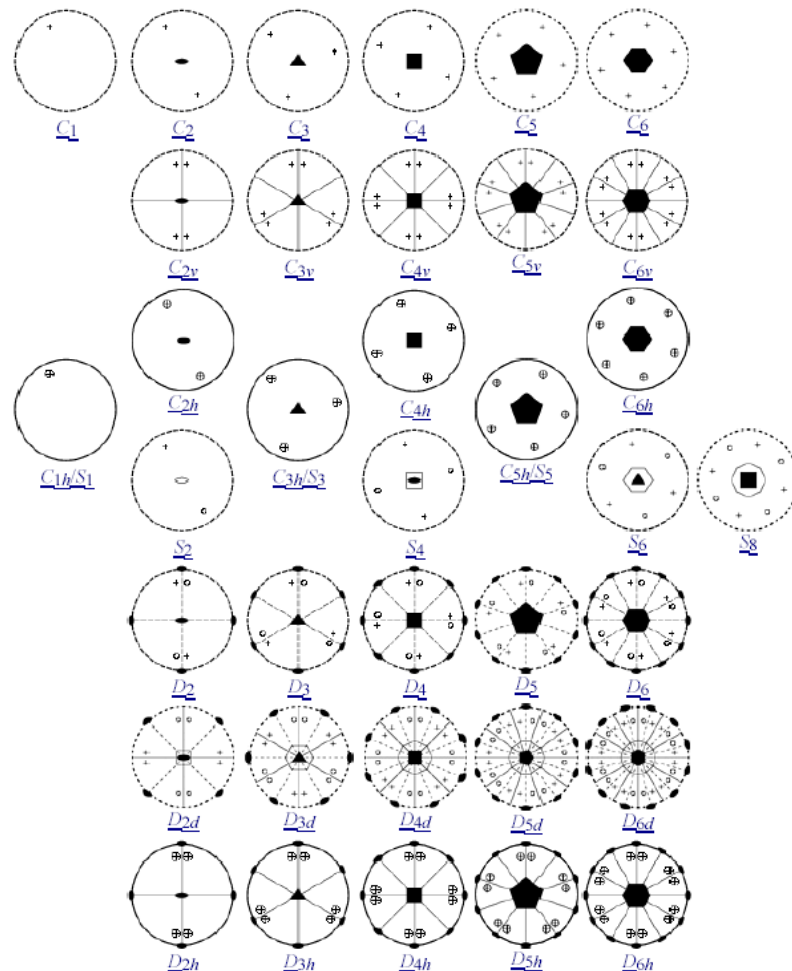
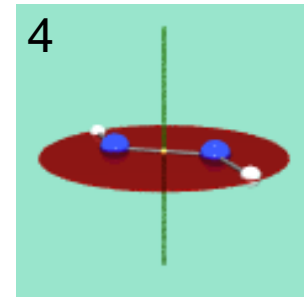
H_2O_2
Peroxyde d'hydrogène

3



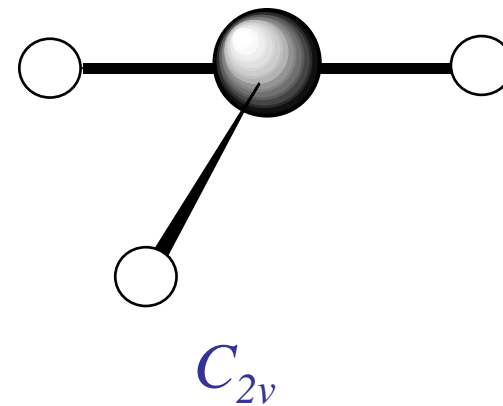
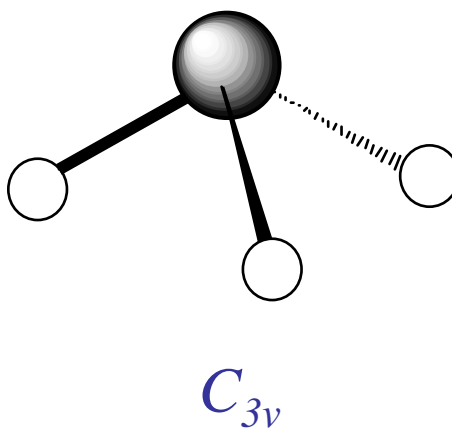
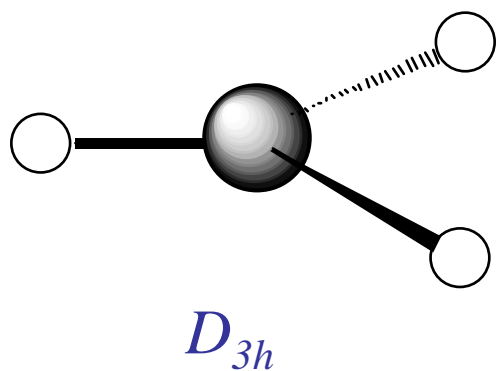
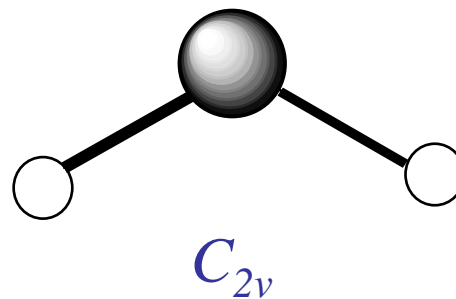
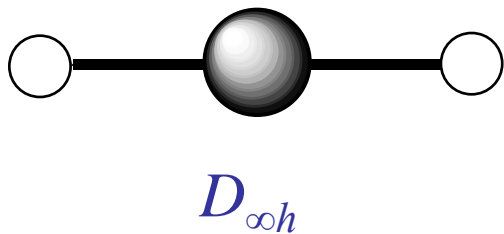
Si_2O_2

4

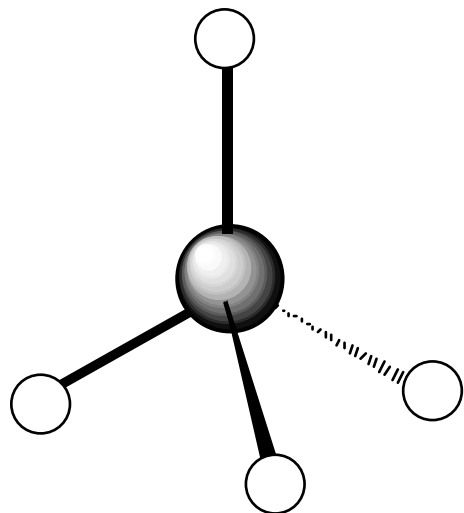


1: C_{2v} , 2: C_{3v} , 3: C_2 , 4: C_{2h} , 5: T_d , 6: D_{6h} , 7: D_{2h} , 8: D_{3d}

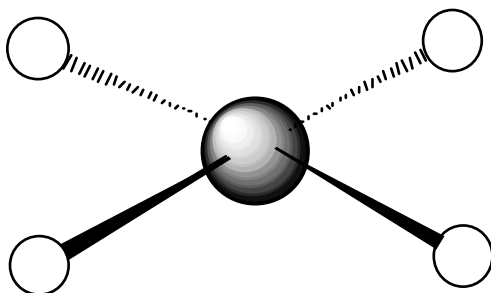
The point groups of common molecular shapes



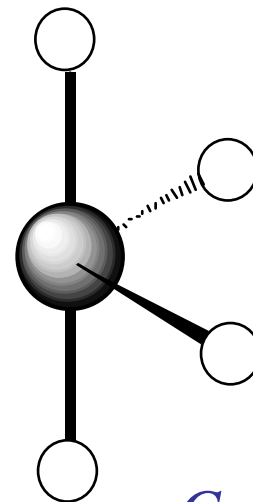
The point groups of common molecular shapes



T_d

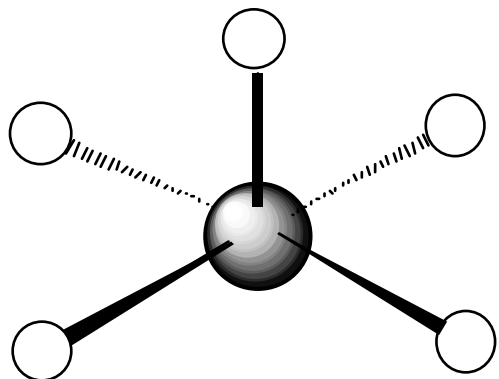


D_{4h}

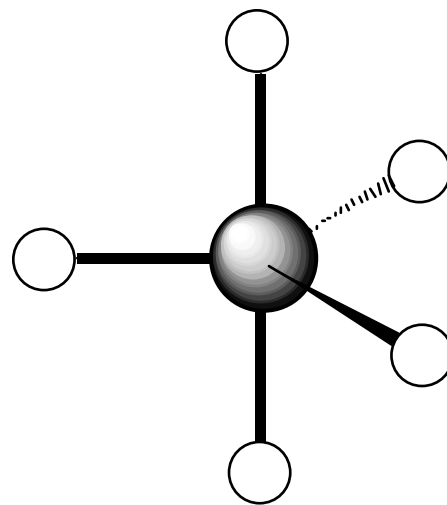


C_{2v}

The point groups of common molecular shapes

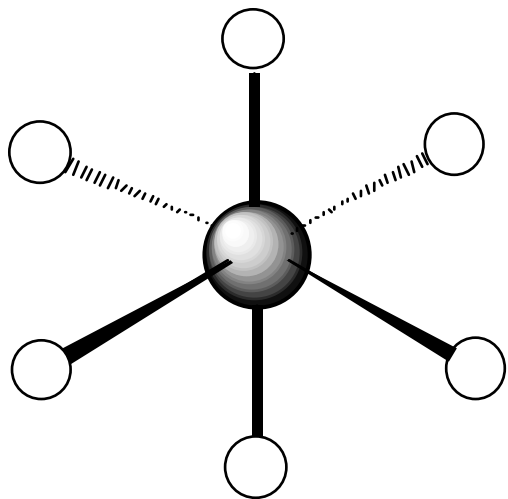


C_{4v}

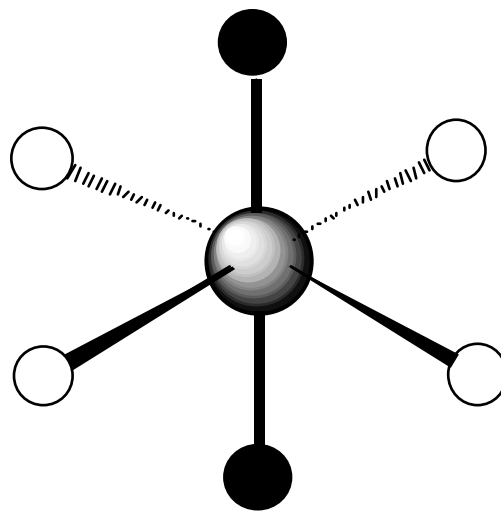


D_{3h}

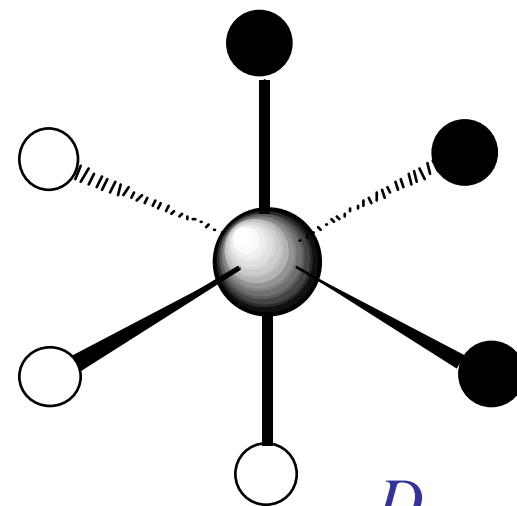
The point groups of common molecular shapes



O_h



D_{4h}



D_{3d}

Appendice E : moment dipolaire de transition

Déterminer si la transition vibronique $|\varepsilon v\rangle \xleftarrow{\xi} |\varepsilon' v'\rangle$ par l'absorption d'un photon est possible ou pas revient à calculer l'intégrale :

$$\langle \varepsilon v | H_{\text{int}} | \varepsilon' v' \rangle = -\xi \iint \psi_{\varepsilon}^* (\vec{R}, \vec{r}) \psi_{\varepsilon'} (\vec{R}, \vec{r}) (\mu_e + \mu_N) \psi_{\varepsilon'} (\vec{R}, \vec{r}) \psi_{v'} (\vec{R}) d\nu_N d\nu_e$$

avec

$$\mu_e = -e \underbrace{\sum_i r_i}_{\text{tous les électrons}} \quad \text{et} \quad \mu_N = e \underbrace{\sum_j Z_j R_j}_{\text{tous les noyaux}}$$

$$\langle \varepsilon v | H_{\text{int}} | \varepsilon' v' \rangle = -\xi \left\{ \iint \psi_{\varepsilon}^* (\vec{R}) (\psi_{\varepsilon}^* (\vec{R}, \vec{r}) \mu_e \psi_{\varepsilon'} (\vec{R}, \vec{r})) \psi_{v'} (\vec{R}) d\nu_N d\nu_e + \int \psi_{\varepsilon}^* (\vec{R}) \mu_N \psi_{v'} (\vec{R}) \left(\int \psi_{\varepsilon}^* (\vec{R}, \vec{r}) \psi_{\varepsilon'} (\vec{R}, \vec{r}) d\nu_e \right) d\nu_N \right\}$$

Mais si $|\varepsilon\rangle$ et $|\varepsilon'\rangle$ sont des états électroniques s propres de la molécule alors ils sont orthogonaux l'un à l'autre :

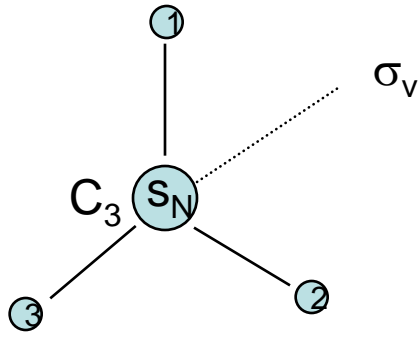
$$\left(\int \psi_{\varepsilon}^* (\vec{R}, \vec{r}) \psi_{\varepsilon'} (\vec{R}, \vec{r}) d\nu_e \right) = 0$$

$$\langle \varepsilon v | H_{\text{int}} | \varepsilon' v' \rangle = -\xi \mu_{\varepsilon\varepsilon'} \langle v | v' \rangle$$

En supposant que μ_e varie peu en fonction de la position des noyaux

$$\mu_{\varepsilon\varepsilon'} = \int \psi_{\varepsilon}^* (\vec{R}, \vec{r}) \mu_e \psi_{\varepsilon'} (\vec{R}, \vec{r}) d\nu_e \quad \text{et} \quad \underbrace{\langle v | v' \rangle = \int \psi_v^* (\vec{R}) \psi_{v'} (\vec{R}) d\nu_N}_{\text{intégrale de recouvrement vibrationnel ou facteur Franck-Condon}}$$

Appendice F : Les traces identiques quelque soit la base



$$M(\sigma_v) \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = (s_N, s_2, s_1, s_3) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}$$

$\chi(\sigma_v) = 2$

Et dans l'autre base :

$$\begin{pmatrix} s_* \\ s_{**} \\ s_{***} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & -2 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} \text{ ou encore } \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = A^{-1} \begin{pmatrix} s_* \\ s_{**} \\ s_{***} \end{pmatrix}$$

$$A^{-1} = \frac{\hat{A}}{\det A} \text{ et } M(\sigma_v(\text{new})) = A^{-1} M(\sigma_v) A$$

avec $\det A = a_{11}(a_{22}a_{33} - a_{32}a_{23}) + a_{12}(a_{23}a_{31} - a_{21}a_{33}) + a_{13}(a_{21}a_{32} - a_{31}a_{22}) = 2 + 2 + 2 = 6$ et

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} (a_{22}a_{33} - a_{32}a_{23}) & -(a_{21}a_{33} - a_{23}a_{31}) & (a_{21}a_{32} - a_{31}a_{22}) \\ -(a_{12}a_{33} - a_{32}a_{13}) & (a_{11}a_{33} - a_{31}a_{13}) & -(a_{11}a_{32} - a_{31}a_{12}) \\ (a_{12}a_{23} - a_{22}a_{13}) & -(a_{11}a_{23} - a_{21}a_{13}) & (a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 1 & -2 & 1 \\ 3 & 0 & -3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 3 \\ 2 & -2 & 0 \\ 2 & 1 & -3 \end{pmatrix}$$

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} 1/3 & 1/6 & 1/2 \\ 1/3 & -1/3 & 0 \\ 1/3 & 1/6 & -1/2 \end{pmatrix} \quad \text{vérification : } AA^{-1} = 1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_v) \begin{pmatrix} s_N \\ s_* \\ s_{**} \\ s_{***} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 1/6 & 1/2 \\ 0 & 1/3 & -1/3 & 0 \\ 0 & 1/3 & 1/6 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_* \\ s_{**} \\ s_{***} \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_v(\text{new})) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ ET DONC } \chi(\sigma_v) = 2$$

Appendice G : le caractère

Dans la symétrie C_{3v} (ex: NH_3), les réflexions par les plan verticaux sont de **caractères 2**

$$M(\sigma_v) \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}$$

$$\chi(\sigma_v) = 2$$

$$M(\sigma_v') \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}$$

$$\chi(\sigma_v') = 2$$

$$M(\sigma_v'') \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}$$

$$\chi(\sigma_v'') = 2$$

Tandis que les rotations sont de **caractère 1**

$$M(C_3^+) \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}$$

$$\chi(C_3^+) = 1$$

$$M(C_3^-) \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}$$

$$\chi(C_3^-) = 1$$

Appendice H : les classes de symétrie du groupe C_{3v}

$$M(C_3^+) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ vérifions que :}$$

$$M(C_3^+) = M(\sigma_v')^{-1} M(C_3^-) M(\sigma_v')$$

$$\det M(\sigma_v') = 1 * (1 * -1) = -1$$

$$M(\sigma_v')^{-1} = \frac{\hat{M}(\sigma_v')}{\det M(\sigma_v')} = - \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}^t = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_v')^{-1} M(C_3^-) M(\sigma_v') = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_v')^{-1} M(C_3^-) M(\sigma_v') = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = M(C_3^+)$$

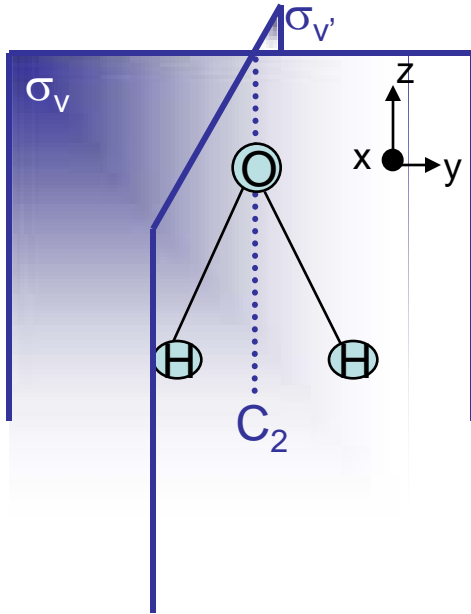
Donc C_3^+ et C_3^- appartiennent à une même classe qui est nommé C_3 .

Il en est de même pour σ_v , σ_v' , et σ_v'' qui appartiennent à la classe nommé σ_v

Les classes de la symétrie C_{3v} sont E, C_3 , σ_v



Appendice I : le groupe de symétrie C_{2v}



∴ Les opérations de symétrie de la molécule d'eau:

- L'identité E
- C_2 (180° autour de l'axe C_2 ne change pas la molécule - axe C_2 = axe z)
- Reflexion par rapport au plan σ_v (plan moléculaire ou encore σ_{zy}) et
- σ_v' (plan perpendiculaire au plan moléculaire passant par l'axe C_2 - ou encore σ_{zx})

∴ La définition du groupe C_{nv} : groupe d'opérations impliquant des rotations C_n et n réflexions verticaux.

La molécule H_2O appartient au groupe C_{2v}

∴ L'ordre du groupe C_{2v} h=4

∴ Au lieu de prendre les orbitales s sur chaque atome, nous allons prendre comme base (x,y,z) :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = M(E) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_v = \sigma_{zy}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad M(\sigma_v' = \sigma_{zx}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad M(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Les caractères des opérations dans cette base (x,y,z) sont $\chi(E) = 3$, $\chi(\sigma_v) = 1$, $\chi(\sigma_v') = 1$ et $\chi(C_2) = -1$

∴ Reconnaissance des classes

A priori si il y avait un classe elle regrouperait σ_v et σ_v' vérifions !

$$M(\sigma_v) \stackrel{?}{=} M^{-1}(C_2)M(\sigma_v')M(C_2)$$

$$M^{-1}(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}' = M(C_2) \dots \text{car matrice symétrique}$$

$$M^{-1}(C_2)M(\sigma_v')M(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \neq M(\sigma_v)$$

σ_v et σ_v' n'appartiennent pas à la même classe

NOMBRE DE CLASSE DU GROUPE DE SYMETRIE C_{2v} EST DE 4 avec E, C_2 , σ_v et σ_v'

	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

Appendice J : règle 1° du théorème d'orthogonalité

$$1^\circ - \sum_i (l_i)^2 = h$$

Nous allons démontrer que partiellement cette règle soit :

$$\sum_i (l_i)^2 \leq h$$

Dans la représentation irréductible Γ_i , les matrices des opérations O_k (soient les $M(\Gamma_i(O_k))$) sont toutes de dimension l_idonc il y a l_i^2 éléments de vecteur de dimension h .

Ces $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 + \dots$ vecteurs doivent être tous orthogonaux les uns aux autres.

Mais mathématiquement dans un espace de dimension h , on ne peut pas trouver plus que h vecteurs qui soient mutuellement orthogonaux. En conclusion :

$$\sum_i (l_i)^2 \leq h$$

Appendice K : règle 2° du TO

On veut démontrer :

$$2^\circ - \sum_k \left[\chi^{(\Gamma_i)}(\mathcal{O}_k) \right]^2 = h$$

à partir du théorème d'orthogonalité $\sum_k M_{mn}(\Gamma_i(\mathcal{O}_k)) M_{m'n'}^*(\Gamma_j(\mathcal{O}_k)) = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$,

si on pose $m=n$ et $m'=n'$ alors on a : $\sum_k M_{mm}(\Gamma_i(\mathcal{O}_k)) M_{m'm'}^*(\Gamma_j(\mathcal{O}_k)) = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} (\delta_{mm'})^2$

si maintenant on somme sur les m et les m' (sommation sur la diagonale)

$$\sum_{m'} \sum_m \sum_k M_{mm}(\Gamma_i(\mathcal{O}_k)) M_{m'm'}^*(\Gamma_j(\mathcal{O}_k)) = \sum_k \underbrace{\left(\sum_m M_{mm}(\Gamma_i(\mathcal{O}_k)) \right)}_{\text{trace de la matrice } D(\Gamma_i(\mathcal{O}_k))} \underbrace{\left(\sum_{m'} M_{m'm'}(\Gamma_j(\mathcal{O}_k)) \right)}_{\text{trace de la matrice } D(\Gamma_j(\mathcal{O}_k))} = \sum_k \chi^{(\Gamma_i)}(\mathcal{O}_k) \left(\chi^{(\Gamma_j)}(\mathcal{O}_k) \right)^*$$

ainsi

$$\sum_k \chi^{(\Gamma_i)}(\mathcal{O}_k) \left(\chi^{(\Gamma_j)}(\mathcal{O}_k) \right)^* = \sum_m \sum_{m'} \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} (\delta_{mm'})^2 = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \sum_m (\delta_{mm})^2$$

or δ_{ij} impose que $i=j$ et pour simplifier on suppose des éléments de matrice réels ainsi :

$$\sum_k \left(\chi^{(\Gamma_j)}(\mathcal{O}_k) \right)^2 = \frac{h}{l_i} \underbrace{\sum_m (\delta_{mm})^2}_{=l_i} = h$$

Appendice L : règle 3° du TO

$$3^\circ - \sum_k \chi^{(\Gamma_i)}(\mathbf{O}_k) \chi^{(\Gamma_j)}(\mathbf{O}_k) = 0 \text{ quand } i \neq j$$

à partir du théorème d'orthogonalité $\sum_k M_{mn}(\Gamma_i(\mathbf{O}_k)) M_{m'n'}^*(\Gamma_j(\mathbf{O}_k)) = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$,

en fixant $m=n=m'=n'$ on a :

$$\sum_k M_{mm}(\Gamma_i(\mathbf{O}_k)) M_{mm}^*(\Gamma_j(\mathbf{O}_k)) = 0 \text{ si } i \neq j$$

en sommant 2 fois sur m on a et pour simplifier on suppose des éléments de matrice réels :

$$\sum_m \sum_m \sum_k M_{mm}(\Gamma_i(\mathbf{O}_k)) M_{mm}^*(\Gamma_j(\mathbf{O}_k)) = \sum_k \sum_m M_{mm}^*(\Gamma_j(\mathbf{O}_k)) \underbrace{\left(\sum_m M_{mm}(\Gamma_i(\mathbf{O}_k)) \right)}_{=\chi^{(\Gamma_i)}(\mathbf{O}_k)} = \sum_k \chi^{(\Gamma_i)}(\mathbf{O}_k) \underbrace{\left(\sum_m M_{mm}^*(\Gamma_j(\mathbf{O}_k)) \right)}_{=\chi^{(\Gamma_j)}(\mathbf{O}_k)}$$

donc

$$\sum_k \chi^{(\Gamma_j)}(\mathbf{O}_k) \chi^{(\Gamma_i)}(\mathbf{O}_k) = 0 \text{ si } i \neq j$$

Appendice M : règle 5° du TO

- Ceci sera une démonstration incomplète où nous allons démontrer que le nombre de classe fixe une limite haute au nombre de représentations irréductibles.
- En combinant la règle 2° et la règle 3° :

$$2^\circ - \sum_k \left[\chi^{(\Gamma_i)}(O_k) \right]^2 = h \quad \text{ET} \quad 3^\circ - \sum_k \chi^{(\Gamma_j)}(O_k) \chi^{(\Gamma_i)}(O_k) = 0 \text{ si } i \neq j$$

on obtient $\sum_k \chi^{(\Gamma_j)}(O_k) \chi^{(\Gamma_i)}(O_k) = h \delta_{ij}$

Mais maintenant en tenant compte du nombre d'éléments dans chaque classe (rappel $g_E=1$, $g_{C_3}=2$, $g_{\sigma_v}=3$),

L'équation ci-dessus peut se réécrire en sommant sur les n classes définissant le groupe de symétrie au lieu des opérations, puisque chaque opération d'une même classe a le même caractère (règle 4°) :

$$\sum_{p=1}^n g_p \chi^{(\Gamma_j)}(O_p) \chi^{(\Gamma_i)}(O_p) = h \delta_{ij}$$

avec g_p la dimension de la classe p dont O_p est une des opérations. $\left(\text{Rappel : } \sum_{p=1}^n g_p = h \right)$

Cette dernière équation nous montre que les n composantes $\chi^{(\Gamma_i)}(O_p)$ dans la représentation irréductible Γ_i se comportent comme les n composantes d'un vecteur de dimension n . Les représentations irréductibles doivent être orthogonales les unes aux autres. Or mathématiquement dans un espace de dimension k , on ne peut pas trouver plus que k vecteurs tous orthogonaux les uns aux autres (c'est ce qui définit une base!).

Donc si n est le nombre de classe, on ne peut pas trouver plus que n représentations irréductibles.

Appendice N : tableau de caractère de C_{2v}

- Il y a 4 classes a C_{2v} : E, C_2 , σ_v et $\sigma_v' \rightarrow 4$ représentations irréductibles (règle 5°)
- L'ordre du groupe est $h=4 \rightarrow (l_1)^2 + (l_2)^2 + (l_3)^2 + (l_4)^2 = h=4$ (Règle 1°)

Seule solution possible $\rightarrow l_1=l_2=l_3=l_4=1$

Donc le groupe C_{2v} a quatre représentations irréductibles chacune de dimension 1.

- Pour Γ_1 :

	1E	1C ₂	1σ _v	1σ _v '
Γ ₁	1	1	1	1
Γ ₂	$\chi^{(\Gamma_2)}(E)$	$\chi^{(\Gamma_2)}(C_2)$	$\chi^{(\Gamma_2)}(\sigma_v)$	$\chi^{(\Gamma_2)}(\sigma_v')$
Γ ₃	$\chi^{(\Gamma_3)}(E)$	$\chi^{(\Gamma_3)}(C_2)$	$\chi^{(\Gamma_3)}(\sigma_v)$	$\chi^{(\Gamma_3)}(\sigma_v')$
Γ ₄	$\chi^{(\Gamma_4)}(E)$	$\chi^{(\Gamma_4)}(C_2)$	$\chi^{(\Gamma_4)}(\sigma_v)$	$\chi^{(\Gamma_4)}(\sigma_v')$

- Règle 2° : $\sum_k [\chi^{(\Gamma_i)}(O_k)]^2 = h = 4$ on a bien cela pour Γ_1 et on doit l'avoir aussi pour les autres représentations.

Ceci implique $\chi^{(\Gamma_i)}(O_k) = \pm 1$et tous orthogonaux l'un à l'autre pour respecter la règle 3°

	1E	1C ₂	1σ _v	1σ _v '
Γ ₁	1	1	1	1
Γ ₂	1	-1	-1	1
Γ ₃	1	1	-1	-1
Γ ₄	1	-1	1	-1

Le groupe C_{2v} au contraire du groupe C_{3v} est abélien....on peut faire les opérations dans n'importe quel sens....les groupes abéliens sont les groupe dont la table est constitué que de caractère +/-1

Rappel sur les matrices

Notation

Transposé \tilde{A}

Conjugué Hermitien A^\dagger

Matrice Unité E

Inverse A^{-1}

Matrice symétrique

Matrice Orthogonale

Matrice Hermitienne

Matrice Unitaire

Trace d'une matrice

Matrice diagonale

Kronecker

Définition

$$(\tilde{A})_{ij} = A_{ji}$$

$$(A^\dagger)_{ij} = A_{ji}^* = (\tilde{A})_{ij}^*$$

$$E_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j, E_{ij} = 1 \text{ si } i = j$$

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

$$\text{quand } A = \tilde{A}$$

$$\text{quand } A^{-1} = \tilde{A}$$

$$\text{quand } A = A^\dagger$$

$$\text{quand } A^{-1} = A^\dagger$$

$$\chi = \sum_i A_{ii}$$

$$A_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j$$

$$\delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j, \delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j$$

Rappel sur les matrices

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = ?$$

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{21}A_{21} + a_{22}A_{22} + a_{23}A_{23}$$

$$A_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij}$$

$$M_{23} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix}$$

Calcul de l'inverse d'une matrice A

- calculer le déterminant de A. Si celui-ci est non nul, la matrice A est inversible
- calculer la matrice des cofacteurs de A, c'est-à-dire la matrice dans laquelle chaque élément de A a été remplacé par son cofacteur
- transposer la matrice obtenue, c'est-à-dire que la ligne 1 devient la colonne 1, la ligne 2 devient la colonne 2, etc.
- diviser chaque terme de la matrice obtenue par le déterminant de A. Cette dernière matrice est A^{-1} .