TD2

Allène, groupe D_{2d} :

D_{2d}	E	$2\,S_4$	C_2	$2\,C_2'$	$2\,\sigma_d$	< R >	< p >	<—d—>
A_1	1	1	1	1	1	...	...	....T
A_2	1	1	1	−1	−1	..T	...	.....
B_1	1	−1	1	1	−1	...	...	T....
B_2	1	−1	1	−1	1	...	..T	.T...
E	2	0	−2	0	0	TT.	TT.	..TT.

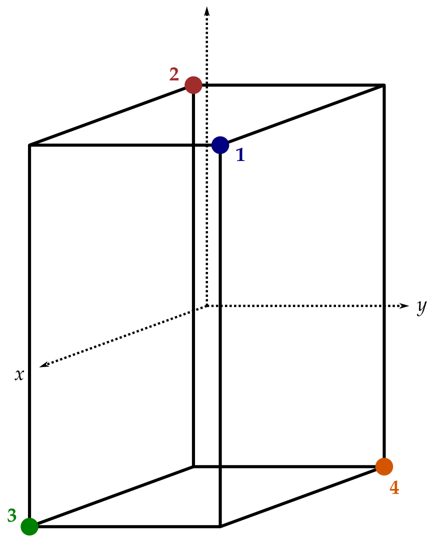

Tableau 1 – Table du groupe D_{2d} et représentation schématique de l'allène.

1 Représentation dans une base de $\mathbb{R}^3$

1. L'origine doit forcément être placée au niveau du centre de gravité de la molécule car il doit être inchangé par toutes les opérations de symétrie possibles.

2. On cherche les matrices de chacune des opérations de symétrie. On place l'axe de rotation principale sur l'axe z.

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

$$\tag{2}$$

Il s'agit de la matrice de rotation d'un angle $\theta = \pi$ autour de l'axe z :

$$C_2 = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3}$$

Il s'agit de la combinaison d'une rotation de $\theta = \pm\pi/2$ autour de l'axe z et de l'inversion par rapport au plan Oxy :

$$C_4 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad C_4^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{4}$$

$$S_4^1 = \sigma_z \times C_4 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{5}$$

$$S_4^{-1} = \sigma_z \times C_4^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{6}$$

En plaçant l'allène à l'intérieur d'un parallélépipède rectangle (pavé), les axes C_2 sont les axes Ox et Oy, les matrices correspondantes sont donc :

$$C'_{2,y} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & 0 & -\sin(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad C'_{2,x} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{7}$$

Les opérations σ_d sont les symétries par rapport au plan bisecteur du pavé. Pour ceux qui arrivent à voir ce qu'il se passe, il est possible d'écrire la matrice d'inversion directement : cela échange les coordonnées x et y ainsi que leur signe. Sinon, on peut se dire qu'il faut faire une rotation de $\pi/4$ selon z, (cela ramène les plans sur les nouveaux axes) puis faire l'inversion par rapport à chacun des plans, pour faire ensuite la rotation dans l'autre sens. Cela correspond à faire un changement de base dans lequel les plans d'inversions sont portés par les repères de l'axe. La matrice pour faire la rotation dans l'autre sens est l'opération inverse (comme on travaille sur des matrices unitaires, leur inverse est leur transposée), c'est aussi une rotation d'angle $-\pi/4$.

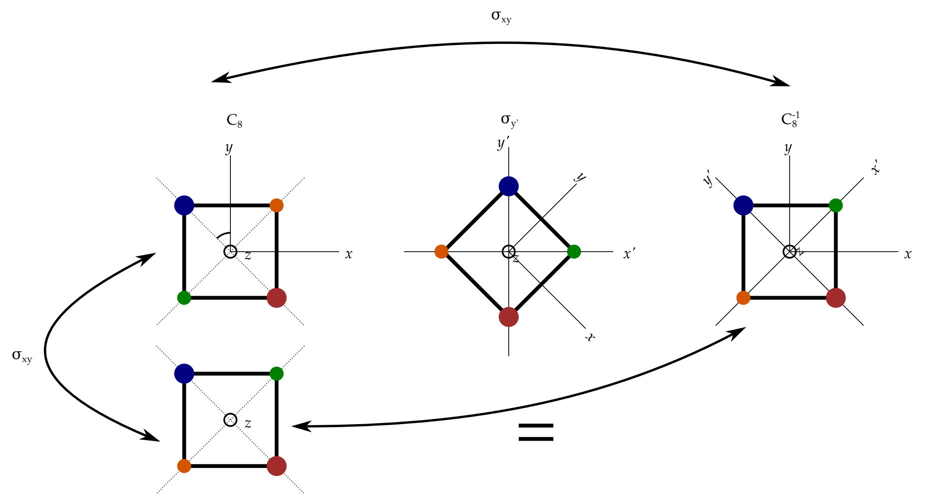

Figure 1 – Équivalence pour la symétrie par rapport au plan bissecteur des axes x et y : on peut le voir comme une opération directe ou comme la composition d'opération de matrice simples à exprimer.

$$\sigma_{xy} = C_{8,z} \times \sigma_{y'} \times C_{8,z}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{8}$$

$$C_{8,z} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad C_{8,z}^{-1} = {}^{t}C_{8,z} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{9}$$

$$\sigma_{y'} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{10}$$

De manière analogue l'autre plan interverti les coordonnées x et y :

$$\sigma_{xy'} = C_{8,z} \times \sigma_{x'} \times C_{8,z}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{11}$$

On a donc :

$$E^{xyz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad C_2^{xyz} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad S_4^{1,xyz} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad S_4^{-1,xyz} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{12}$$

$$C_{2,y}^{'xyz} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad C_{2,x}^{'xyz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \sigma_{xy'}^{xyz} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \sigma_{xy}^{xyz} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{13}$$

2 Représentation dans une base de fonction

2.1 Orbitales 1s

1. Non, il n'est pas possible de n'utiliser qu'une seule orbitale car **un pré-requis absolu et toujours nécessaire est d'avoir une base stable par l'ensemble des opérations de symétrie.** Ici, si on prend l'orbitale $1s_1$ (figure 1), si on applique C_2, elle devient $1s_2$, si on applique $C'_{2,y}$, elle devient $1s_4$ et si on applique $C'_{2,x}$, elle devient $1s_3$. Donc $(1s_1, 1s_2, 1s_3, 1s_4)$ est une base stable dans laquelle on peut travailler. Il est peut être possible de trouver des bases de dimensions plus petite qui soient stables, mais il va falloir être malin pour les faire apparaître.
2. On peut commencer par écrire les matrices de chaque opération dans cette base. Il faut ici remarquer que les matrices des opérateurs auront forcément la taille de la base ! Donc nous allons travailler sur des matrices 4×4 vu qu'on ne travaille plus dans l'espace des coordonnées mais dans un espace de fonctions.

Méthode n° 1 Cette méthode est la méthode « mathématique » avec les matrices des opérateurs dans la première base qu'est (s_1, s_2, s_3, s_4) puis on va faire un changement de base pour se placer dans la deuxième base proposée par l'énoncé. Elle demande un peu moins de vision dans l'espace, mais plus de calculs par la suite pour faire le changement de base.

Étape n° 1 : Il faut commencer regarder l'action des opérateurs sur chaque vecteur de la base (tableau 2).

	E	C_2	S_4^1	S_4^{-1}	$C'_{2,y}$	$C'_{2,x}$	$\sigma_{xy'}$	σ_{xy}
s_1	s_1	s_2	s_4	s_3	s_3	s_4	s_1	s_2
s_2	s_2	s_1	s_3	s_4	s_4	s_3	s_2	s_1
s_3	s_3	s_4	s_1	s_2	s_1	s_2	s_4	s_3
s_4	s_4	s_3	s_2	s_1	s_2	s_1	s_3	s_4

Tableau 2 – Actions des opérations sur chaque vecteur de la base.

Cela permet d'avoir les matrices associées à chacune des opérations dans la base $\{s\} = (1s_1, 1s_2, 1s_3, 1s_4)$:

$$E^{\{s\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad C_2^{\{s\}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad S_4^{\{s\}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{14}$$

$$S_4^{-1,\{s\}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad C_{2y}^{'\{s\}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad C_{2x}^{'\{s\}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{15}$$

$$\sigma_{xy'}^{\{s\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_{xy}^{\{s\}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{16}$$

Étape n° 2 : On fait le changement de base.

Comme suggéré, on va maintenant ré-écrire les matrices des opérateurs dans la nouvelle base proposée. Pour simplifier les calculs, on va plutôt travailler sur une base orthonormée.

$$t_1 = \frac{1}{2}(s_1 + s_2 + s_3 + s_4) \tag{17}$$

$$t_2 = \frac{1}{2}(s_1 + s_2 - s_3 - s_4) \tag{18}$$

$$t_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_1 - s_2) \tag{19}$$

$$t_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_3 - s_4) \tag{20}$$

La matrice de passage dans la base est donc P et comme la matrice est unitaire et réelle, son inverse P^{-1} est sa transposée :

$$P = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \qquad P^{-1} = {}^tP = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \tag{21}$$

Remarque : Ici, on a fait une légère approximation : on a supposé que les 4 orbitales s_i forment une base orthonormée pour écrire la matrice de passage et son inverse directement, ce qui n'est pas totalement exact.

La matrice de chacun des opérateurs X dans la nouvelle base est donc :

$$X^{\{t\}} = P^{-1} X^{\{s\}} P \tag{22}$$

où $X^{\{t\}}$ est la matrice de X dans la base (t_1, t_2, t_3, t_4) et $X^{\{s\}}$ est la matrice de X dans la base (s_1, s_2, s_3, s_4). C'est la partie fastidieuse qu'on peut laisser à .. python [a].

$$E^{\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_2^{\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad S_4^{\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{23}$$

$$S_4^{-1,\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad C_{2y}^{\prime\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad C_{2x}^{\prime\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{24}$$

$$\sigma_{xy'}^{\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \sigma_{xy}^{\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{25}$$

a. https://github.com/MartinVerot/pyTh-a-Gr/blob/master/TD2/python/Classes-D2d.py

Méthode nº 2 La méthode nº 1 est calculatoire et en deux étapes (Mais pas totalement inutile! on s'en re-servira un petit peu après.) Il est plutôt possible de travailler directement sur les orbitales t_1, t_2, t_3, t_3 dans une méthode analogue à celle utilisée pour construire le tableau 2. Cette méthode est plus directe (on n'applique que la première étape de la méthode nº 1) mais demande un peu plus de vision dans l'espace. *C'est donc la méthode nº 2 qui est le plus souvent utilisée par la suite.*

On peut s'aider de la figure 4 pour voir comment est transformé chaque vecteur de base, le signe est donné par la couleur de l'orbitale.

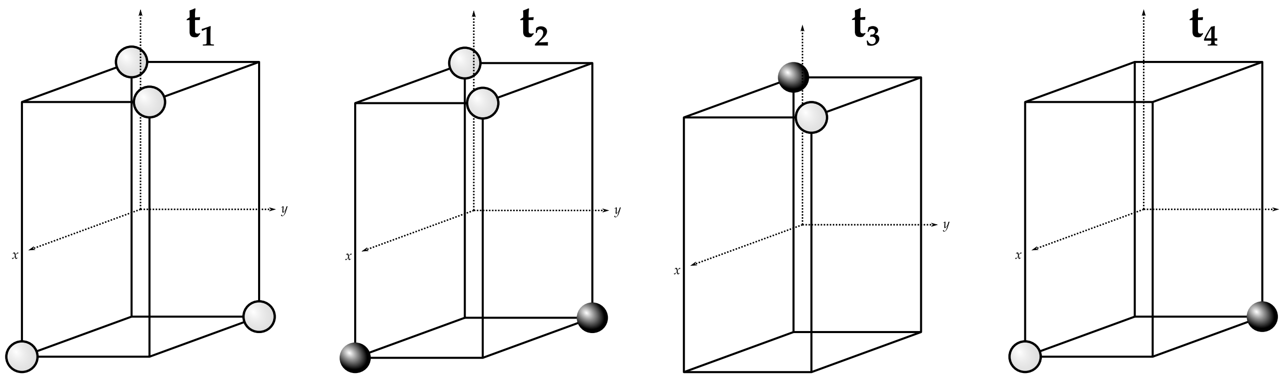

Figure 2 – Vecteurs de base dans la base {t}.

	E	C_2	S_4^1	S_4^{-1}	$C'_{2,y}$	$C'_{2,x}$	$\sigma_{xy'}$	σ_{xy}
t_1	t_1	t_1	t_1	t_1	t_1	t_1	t_1	t_1
t_2	t_2	t_2	$-t_2$	$-t_2$	$-t_2$	$-t_2$	t_2	t_2
t_3	t_3	$-t_3$	$-t_4$	t_4	$-t_4$	t_4	t_3	$-t_3$
t_4	t_4	$-t_4$	t_3	$-t_3$	$-t_3$	t_4	$-t_4$	t_4

Tableau 3 – Actions des opérations sur chaque vecteur de la base.

Cela permet d'écrire le résultat qui est ... le même que pour la méthode nº 1!

$$E^{\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad C_2^{\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad S_4^{\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{26}$$

$$S_4^{-1,\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad C_{2y}^{'\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad C_{2x}^{'\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{27}$$

$$\sigma_{xy'}^{\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \sigma_{xy}^{\{t\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{28}$$

Commentaires importants sur le résultat Les résultats précédents montrent que le choix de la base {t} a des propriétés particulières que n'a pas du tout la base {s} :

— les bases (t_1), (t_2) et (t_3, t_4) sont stables par tous les opérateurs. Cela permet de décomposer les matrics initialement à 4 dimensions en 2 matrices de dimension 1 plus 1 matrice de dimension 2. (On économise le calcul de beaucoup de zéros!)

— t_1 et t_2 sont directement des vecteurs propres de tous les opérateurs! Dans ces deux sous-espaces, on a donc fait une diagonalisation simultanée de .. 6 matrices! Il est possible de donner les valeurs propres associées à ces deux vecteurs pour chaque opération, il s'agit également de la trace de la matrice dans chaque sous espace :

	E	C_2	S_4^1	S_4^{-1}	$C'_{2,y}$	$C'_{2,x}$	$\sigma_{xy'}$	σ_{xy}
t_1	1	1	1	1	1	1	1	1
t_2	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1

Tableau 4 – Valeurs propres (et donc traces) associées à chaque vecteur pour les différents opérateurs dans les sous-espaces correspondants.

— t_3 et t_4 ne diagonalisent pas les 6 matrices en même temps (malheureusement). Par contre, des combinaisons linéaires de ces vecteurs peuvent diagonaliser chacun des opérateurs pris séparément.

2.2 Orbitales 2p

1. On peut regarder si certaines orbitales p (ou groupes d'orbitales p) forment une base stable.

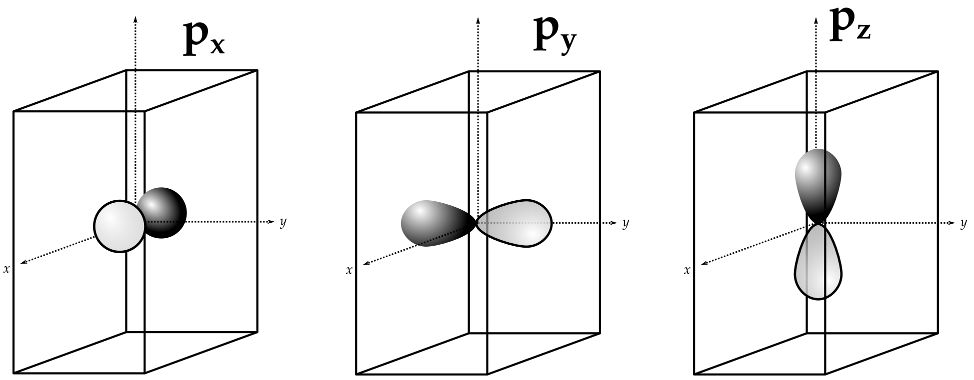

Figure 3 – Vecteurs de base dans la base p_x, p_y, p_z.

	E	C_2	S_4^1	S_4^{-1}	$C'_{2,y}$	$C'_{2,x}$	$\sigma_{xy'}$	σ_{xy}
p_z	p_z	p_z	$-p_z$	$-p_z$	$-p_z$	$-p_z$	p_z	p_z
p_x	p_x	$-p_x$	p_y	$-p_y$	$-p_x$	p_x	$-p_y$	p_y
p_y	p_y	$-p_y$	$-p_x$	p_x	p_y	$-p_y$	$-p_x$	p_x

Tableau 5 – Actions des opérations sur chaque vecteur de la base.

Les bases p_z et (p_x,p_y) sont stables, on peut donc travailler indépendamment sur ces deux sous espaces.

Sur la base p_z, les matrices des opérateurs sont :

$$E^{p_z} = \begin{pmatrix}1\end{pmatrix} \qquad C_2^{p_z} = \begin{pmatrix}1\end{pmatrix} \qquad S_4^{p_z} = \begin{pmatrix}-1\end{pmatrix} \qquad S_4^{-1,p_z} = \begin{pmatrix}-1\end{pmatrix} \tag{29}$$

$$C_{2y}^{\prime p_z} = \begin{pmatrix}-1\end{pmatrix} \qquad C_{2x}^{\prime p_z} = \begin{pmatrix}-1\end{pmatrix} \qquad \sigma_{xy'}^{p_z} = \begin{pmatrix}1\end{pmatrix} \qquad \sigma_{xy}^{p_z} = \begin{pmatrix}1\end{pmatrix} \tag{30}$$

Sur la base (p_x, p_y) :

$$E^{p_{xy}} = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} \qquad C_2^{p_{xy}} = \begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \qquad S_4^{p_{xy}} = \begin{pmatrix}0 & -11 & 0\end{pmatrix} \tag{31}$$

$$S_4^{-1,p_{xy}} = \begin{pmatrix}0 & 1\\ -1 & 0\end{pmatrix} \qquad C_{2y}^{\prime p_{xy}} = \begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} \qquad C_{2x}^{\prime p_{xy}} = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{32}$$

$$\sigma_{xy'}^{p_{xy}} = \begin{pmatrix}0 & -1\\ -1 & 0\end{pmatrix} \qquad \sigma_{xy}^{p_{xy}} = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix} \tag{33}$$

La matrice de chaque opérateur dans la base (p_x, p_y, p_z) s'écrit :

$$X^{p_{xyz}} = \left(\begin{array}{c|c} X^{p_{xy}} & 0 \\ \hline 0 & X^{p_z} \end{array}\right) \qquad E^{p_{xyz}} = \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right) \qquad C_2^{p_{xyz}} = \left(\begin{array}{cc|c} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right) \tag{34}$$

$$S_4^{p_{xyz}} = \left(\begin{array}{cc|c} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & -1 \end{array}\right) \qquad \text{etc...} \tag{35}$$

2.3 Dans la base des harmoniques sphériques

Ici, la méthode n° 2 est plus difficile car les harmoniques sphériques sont des fonctions complexes (donc difficiles à voir en 3D), c'est la méthode n° 1 qui est la plus facile. Pour l'écrire dans la base des harmoniques sphériques (p_{-1}, p_0, p_1) il faut faire un changement de base :

$$p_x = \frac{p_1 + p_{-1}}{\sqrt{2}} \qquad\qquad p_1 = \frac{p_x + \mathrm{i}p_y}{\sqrt{2}} \tag{36}$$

$$p_y = \frac{p_1 - p_{-1}}{\sqrt{2}\mathrm{i}} \qquad\qquad p_{-1} = \frac{p_x - \mathrm{i}p_y}{\sqrt{2}} \tag{37}$$

$$p_z = p_0 \qquad\qquad p_0 = p_z \tag{38}$$

La matrice de passage P et son inverse P^{-1} (donc sa matrice adjointe : $P^{-1} = \overline{{}^tP}$) :

$$P = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}\mathrm{i}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}\mathrm{i}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad P^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}} & -\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{39}$$

Vu qu'on a exprimé les nouveaux vecteurs dans l'ancienne base :

$$X^{p_{1,-1,0}} = P X^{p_{xyz}} P^{-1} \tag{40}$$

Sinon, on peut aussi appliquer les matrices à p_0, p_1, p_{-1} puis les projeter sur la nouvelle base pour établir la matrice dans la nouvelle base :

$$S_4 p_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -i \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\mathrm{i}p_1 \tag{41}$$

$$S_4 p_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \mathrm{i}p_{-1} \tag{42}$$

Donc S_4 a la matrice

$$S_4^{p_{1,-1,0}} = \begin{pmatrix} -\mathrm{i} & 0 & 0 \\ 0 & \mathrm{i} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{43}$$

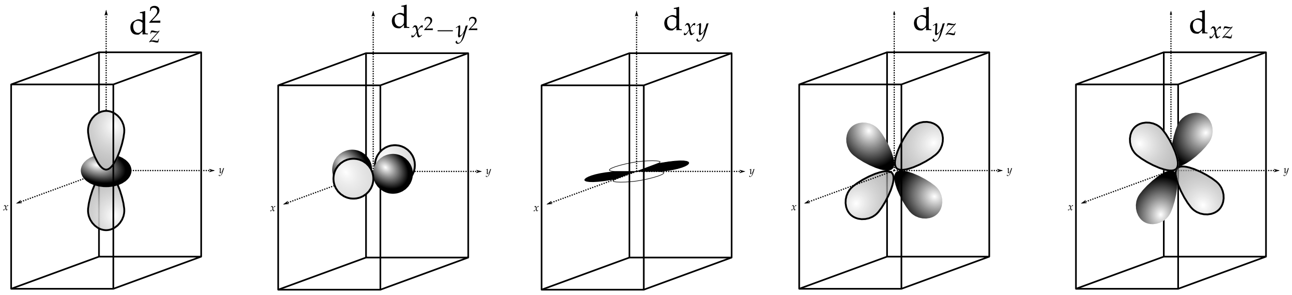

Figure 4 – Vecteurs de base dans la base des orbitales d.

	E	C_2	S_4^1	S_4^{-1}	$C'_{2,y}$	$C'_{2,x}$	$\sigma_{xy'}$	σ_{xy}
d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}	d_{z^2}
$d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$-d_{x^2-y^2}$	$-d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$-d_{x^2-y^2}$	$-d_{x^2-y^2}$
d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}	$-d_{xy}$	$-d_{xy}$	$-d_{xy}$	$-d_{xy}$	d_{xy}	d_{xy}
d_{yz}	d_{yz}	$-d_{yz}$	$-d_{xz}$	d_{xz}	$-d_{yz}$	d_{yz}	$-d_{xz}$	d_{xz}
d_{xz}	d_{xz}	$-d_{xz}$	d_{yz}	$-d_{yz}$	d_{xz}	$-d_{xz}$	$-d_{yz}$	d_{yz}

Tableau 6 – Actions des opérations sur chaque vecteur de la base.

2.4 Orbitales d

Il est possible de travailler dans 4 sous-groupes différents : (d_{z^2}), $(d_{x^2-y^2})$, (d_{xy}), (d_{yz}, d_{xz})

Dont on peut déduire les matrices des opérateurs dans la base. (*En fonction des signes choisis pour les lobes des orbitales, les colonnes associées à* S_4^1 *et* S_4^{-1} *ainsi que* $\sigma_{xy'}, \sigma_{xy}$ *peuvent être interverties.*)

3 Caractères de représentations

Il suffit de sommer les termes diagonaux des matrices des opérateurs dans chaque base. Cela correspond également à regarde la projection des vecteurs après opération sur eux-même.

	E	C_2	S_4^1	S_4^{-1}	$C'_{2,y}$	$C'_{2,x}$	$\sigma_{xy'}$	σ_{xy}
Γ_{xyz}	3	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
Γ_s	4	0	0	0	0	0	2	2
Γ_t	4	0	0	0	0	0	2	2
Γ_p	3	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
Γ_d	5	1	−1	−1	1	1	1	1
Γ_{at}	4	0	0	0	0	0	2	2
Γ_{full}	12	0	0	0	0	0	2	2

Tableau 7 – Caractères des représentations pour les différentes bases (at) est la base des atomes ci-dessous, Γ^{full} est celle vue ci-dessous pour la spectroscopie IR.

On peut remarquer que :
- Le caractère pour E est toujours égal à la dimension de la base ;
- Les caractères sont inchangés pour des bases qui sont rotation l'une de l'autre (Γ_s et Γ_t)
- Les caractères pour chaque opérateur dans la même classe sont identiques (ici, les classes sont : E ; C_2 ; (S_4,S_4^{-1}) ; ($C'_{2,y}C'_{2,x}$) ;($\sigma_{xy'}$, σ_{xy})) [b] ;

b. https://github.com/MartinVerot/pyTh-a-Gr/blob/master/TD2/python/Classes-D2d.py

4 Bonus (spectroscopie vibrationnelle)

Maintenant, on cherche à regarder ce qu'il se passe pour chacune des bases orthonormées placées sur les atomes d'hydrogène. Comme il y a 4 × 3 axes, cela veut dire que maintenant, les matrices sont de dimension ... 12.

Méthode n° 1 (la plus directe, mais plus fastidieuse) Pour chacune des opérations et chaque fonction, il faut maintenant voir quelle est l'action de l'opération de symétrie correspondante, cela veut dire qu'il faut faire 12 × 8 = 96 « calculs » :

	E	$\mathrm{C_2}$	$\mathrm{S_4^1}$	$\mathrm{S_4^{-1}}$	$\mathrm{C'_{2,y}}$	$\mathrm{C'_{2,x}}$	$\sigma_{\mathrm{xy'}}$	σ_{xy}
$\mathrm{e_{x_1}}$	$\mathrm{e_{x_1}}$	$-\mathrm{e_{x_2}}$	$\mathrm{e_{y_4}}$	$-\mathrm{e_{y_3}}$	$-\mathrm{e_{x_3}}$	$\mathrm{e_{x_4}}$	$\mathrm{e_{y_1}}$	$-\mathrm{e_{y_2}}$
$\mathrm{e_{y_1}}$	$\mathrm{e_{y_1}}$	$-\mathrm{e_{y_2}}$	$-\mathrm{e_{x_4}}$	$\mathrm{e_{x_3}}$	$\mathrm{e_{y_3}}$	$-\mathrm{e_{y_4}}$	$\mathrm{e_{x_1}}$	$-\mathrm{e_{x_2}}$
$\mathrm{e_{z_1}}$	$\mathrm{e_{z_1}}$	$\mathrm{e_{z_2}}$	$-\mathrm{e_{z_4}}$	$-\mathrm{e_{z_3}}$	$-\mathrm{e_{z_3}}$	$-\mathrm{e_{z_4}}$	$\mathrm{e_{z_1}}$	$\mathrm{e_{z_2}}$
$\mathrm{e_{x_2}}$	$\mathrm{e_{x_2}}$	$-\mathrm{e_{x_1}}$	$\mathrm{e_{y_3}}$	$-\mathrm{e_{y_4}}$	$-\mathrm{e_{x_4}}$	$\mathrm{e_{x_3}}$	$\mathrm{e_{y_2}}$	$-\mathrm{e_{y_1}}$
$\mathrm{e_{y_2}}$	$\mathrm{e_{y_2}}$	$-\mathrm{e_{y_1}}$	$-\mathrm{e_{x_3}}$	$\mathrm{e_{x_4}}$	$\mathrm{e_{y_4}}$	$-\mathrm{e_{y_3}}$	$\mathrm{e_{x_2}}$	$-\mathrm{e_{x_1}}$
$\mathrm{e_{z_2}}$	$\mathrm{e_{z_2}}$	$\mathrm{e_{z_1}}$	$-\mathrm{e_{z_3}}$	$-\mathrm{e_{z_4}}$	$-\mathrm{e_{z_4}}$	$-\mathrm{e_{z_3}}$	$\mathrm{e_{z_2}}$	$\mathrm{e_{z_1}}$
$\mathrm{e_{x_3}}$	$\mathrm{e_{x_3}}$	$-\mathrm{e_{x_4}}$	$\mathrm{e_{y_1}}$	$-\mathrm{e_{y_2}}$	$-\mathrm{e_{x_1}}$	$\mathrm{e_{x_2}}$	$\mathrm{e_{y_4}}$	$-\mathrm{e_{y_3}}$
$\mathrm{e_{y_3}}$	$\mathrm{e_{y_3}}$	$-\mathrm{e_{y_4}}$	$-\mathrm{e_{x_1}}$	$\mathrm{e_{x_2}}$	$\mathrm{e_{y_1}}$	$-\mathrm{e_{y_2}}$	$\mathrm{e_{x_4}}$	$-\mathrm{e_{x_3}}$
$\mathrm{e_{z_3}}$	$\mathrm{e_{z_3}}$	$\mathrm{e_{z_4}}$	$-\mathrm{e_{z_1}}$	$-\mathrm{e_{z_2}}$	$-\mathrm{e_{z_1}}$	$-\mathrm{e_{z_2}}$	$\mathrm{e_{z_4}}$	$\mathrm{e_{z_3}}$
$\mathrm{e_{x_4}}$	$\mathrm{e_{x_4}}$	$-\mathrm{e_{x_3}}$	$\mathrm{e_{y_2}}$	$-\mathrm{e_{y_1}}$	$-\mathrm{e_{x_2}}$	$\mathrm{e_{x_1}}$	$\mathrm{e_{y_3}}$	$-\mathrm{e_{y_4}}$
$\mathrm{e_{y_4}}$	$\mathrm{e_{y_4}}$	$-\mathrm{e_{y_3}}$	$-\mathrm{e_{x_2}}$	$\mathrm{e_{x_1}}$	$\mathrm{e_{y_2}}$	$-\mathrm{e_{y_1}}$	$\mathrm{e_{x_3}}$	$-\mathrm{e_{x_4}}$
$\mathrm{e_{z_4}}$	$\mathrm{e_{z_4}}$	$\mathrm{e_{z_3}}$	$-\mathrm{e_{z_2}}$	$-\mathrm{e_{z_1}}$	$-\mathrm{e_{z_2}}$	$-\mathrm{e_{z_1}}$	$\mathrm{e_{z_3}}$	$\mathrm{e_{z_4}}$

Tableau 8 – Actions des opérations sur chaque vecteur de la base.

On peut alors en déduire les matrices associées à chaque opération dans la base

$(e_{x_1}, e_{y_1}, e_{z_1}, e_{x_2}, e_{y_2}, e_{z_2}, e_{x_3}, e_{y_3}, e_{z_3}, e_{x_4}, e_{y_4}, e_{z_4})$, par exemple :

$$C_2^{\text{full}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{44}$$

$$C_{2,y}'^{\text{full}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{45}$$

Ça ne fait que 1152 éléments de matrice à écrire (144 par matrice pour 8 opérations). L'écriture est fastidieuse mais le tableau 8 montre qu'il n'y a que 96 éléments de matrice non nuls. Il y a donc beaucoup de zéros à écrire. (et le tableau 8 contient autant d'information que l'ensemble des matrices des opérateurs)

Méthode n° 2 (plus courte mais plus rusée) Plutôt que de travailler directement sur des matrices 12×12, il est possible de réduire le problème en deux problèmes plus simples :

1. un lié à la symétrie de chacun des atomes ;
2. l'autre lié à la symétrie de chacun des repères.

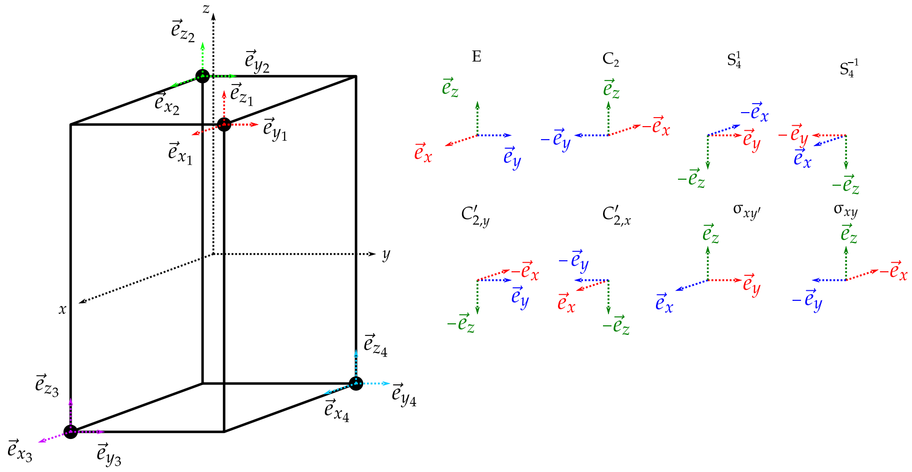

Figure 5 – Problème général à gauche, action de chacune des opérations sur les vecteurs de base à droite.

Le deuxième problème est facile à résoudre : chaque matrice associée à un repère est la même que celle donnée par les matrices (12) et (13). Ces matrices vont donc nous permettre de savoir sur quel type de vecteur (x, y, z) vont être projeté chacun des vecteurs de base et avec quel signe (donc tous les indices x, y, z et les signes $\pm$ du tableau 8).

Maintenant, il faut savoir sur les vecteurs de base associés à quel atome chacun des vecteur va être projeté (les indices $1, 2, 3, 4$) pour cela, on va faire comme pour le tableau 8 **mais pour les atomes**. On trouve alors des résultats totalement analogues à ceux vus pour les orbitales 1s.

	E	C_2	S_4^1	S_4^{-1}	$C'_{2,y}$	$C'_{2,x}$	$\sigma_{xy'}$	σ_{xy}
1	1	2	4	3	3	4	1	2
2	2	1	3	4	4	3	2	1
3	3	4	1	2	1	2	4	3
4	4	3	2	1	2	1	3	4

Tableau 9 – Actions des opérations sur chaque vecteur de la base.

Cela permet d'avoir les matrices associées à chacune des opérations :

$$E^{\text{at}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad C_2^{\text{at}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad S_4^{\text{at}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{46}$$

$$S_4^{-1,\text{at}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad C_{2y}'^{\text{at}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad C_{2x}'^{\text{at}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{47}$$

$$\sigma_{xy'}^{\text{at}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_{xy}^{\text{at}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{48}$$

ça ne fait « que » 128 éléments de matrice à écrire (avec beaucoup de zéros et sinon, forcément des 1) en plus des 28 déjà calculés.

Et maintenant, pour avoir les matrices totales, il faut remplacer les 1 dans chacune des matrices X^{at} par la matrice de la même opération dans la base x, y, z : X^{xyz} (et les zéros par des matrices nulles de dimension 3×3) :

$$E^{\text{full}} = \begin{pmatrix} E^{xyz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E^{xyz} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E^{xyz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E^{xyz} \end{pmatrix} \qquad C_2^{\text{full}} = \begin{pmatrix} 0 & C_2^{xyz} & 0 & 0 \\ C_2^{xyz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_2^{xyz} \\ 0 & 0 & C_2^{xyz} & 0 \end{pmatrix} \tag{49}$$

$$S_4^{\text{full}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & S_4^{1,xyz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_4^{1,xyz} \\ 0 & S_4^{1,xyz} & 0 & 0 \\ S_4^{1,xyz} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad S_4^{-1,\text{full}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & S_4^{-1,xyz} \\ 0 & 0 & S_4^{-1,xyz} & 0 \\ S_4^{-1,xyz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S_4^{-1,xyz} & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{50}$$

$$C_{2y}'^{\text{full}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & C_{2,y}'^{xyz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{2,y}'^{xyz} \\ C_{2,y}'^{xyz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_{2,y}'^{xyz} & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad C_{2x}'^{\text{full}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & C_{2,x}'^{xyz} \\ 0 & 0 & C_{2,x}'^{xyz} & 0 \\ 0 & C_{2,x}'^{xyz} & 0 & 0 \\ C_{2,x}'^{xyz} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{51}$$

$$\sigma_{xy'}^{\text{full}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xy'}^{xyz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{xy'}^{xyz} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma_{xy'}^{xyz} \\ 0 & 0 & \sigma_{xy'}^{xyz} & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_{xy}^{\text{full}} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{xy}^{xyz} & 0 & 0 \\ \sigma_{xy}^{xyz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{xy}^{xyz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma_{xy}^{xyz} \end{pmatrix} \tag{52}$$

On retrouve bien les mêmes matrices que celles trouvées en (44) et (45) ! Pour cela, on n'a « calculé » que 156 éléments de matrice et après on a tout mélangé.

Remarque : On aurait pu faire pareil dans l'autre sens en injectant X^{at} dans les matrices X^{xyz}. Par contre, dans ce cas là, les matrices serait obtenues dans la base :

$(e_{x_1}, e_{x_2}, e_{x_3}, e_{x_4}, e_{y_1}, e_{y_2}, e_{y_3}, e_{y_4}, e_{z_1}, e_{z_2}, e_{z_3}, e_{z_4})$

On aurait obtenu des matrices finales différentes mais uniquement parce qu'elle seraient exprimées dans une base différentes (obtenue par permutation), en réordonnant la base dans le même ordre, on verrait que les matrices ainsi obtenues sont bien identiques quel que soit le chemin suivi ! Bien qu'équivalentes, la démarche remplacer «at» dans «xyz» est un peu plus « tordue » à conceptualiser (au moins pour moi !).