

Fiches méthodes en théorie des groupes

Le but de ce document est de fournir un maximum de conseils pratiques pour l'application de la théorie des groupes. Il est initialement destiné aux étudiants en L3 de l'ENS de Lyon, mais pourra servir à toute personne cherchant à utiliser la théorie des groupes sous une forme quelconque. En effet, dans tous les cas, il est toujours préférable de savoir utiliser autant que possible les symétries car cela engendre des gains qui peuvent être colossaux sur les temps de calcul.

Comme il s'agit d'un document pratique, les formules utilisées ne sont pas démontrées (pour cela, il faut se tourner vers un ouvrage théorique comme « Group Theory and Chemistry » de Bishop). J'ai cherché à illustrer sur un unique exemple ni trop trivial ni trop complexe : un complexe bipyramide trigonal. Ainsi, la ou les méthodes sont expliquées avant d'être appliquées sur cet exemple particulier.

Qui dit théorie des groupes veut également dire tables.. Parmi celles que j'utilise le plus fréquemment :

- Sur internet : http://gernot-katzers-spice-pages.com/character_tables/index.html des tables gratuites et très complètes en ligne, avec un outil pour faire la décomposition en somme de RI automatiquement, la nomenclature n'est pas toujours respectée à la lettre.
- L'ouvrage «Point-Group Theory Tables» de Simon Altmann et Peter Herzig. Extrêmement complètes (il manque tout de même les groupes infinis $C_{\infty h}$ et $D_{\infty h}$. Il y a en particulier tous les groupes doubles, les tables de produit, les tables de descente en symétrie – il est rare d'avoir autant d'informations. Il me semble avoir détecté une erreur dans D_{10h} , mais à part ça... c'est une source d'information très précieuse. C'est disponible gratuitement à cette adresse <https://phaidra.univie.ac.at/view/o:104731>
- Pour des tables qui incluent les molécules linéaires, il est possible d'aller consulter l'ouvrage « Physical Chemistry » de Atkins et de Paula.
- Le site <https://symotter.org/> qui est une source inépuisable d'inspiration et est extrêmement pratique pour visualiser les opérations de symétrie sur une quantité improbable de molécules!
- Le site <https://ir.cheminfo.org/> pour voir les modes normaux de vibrations (diagonalisant l'hamiltonien), cela ne donne pas les modes adaptés de symétrie mais peut aider à vérifier ses résultats.

Je tiens à remercier chaleureusement Vincent Krakowiack pour les riches discussions sur le sujet ainsi que tous les enseignants du département de chimie de l'ENS de Lyon avec qui j'ai pu également pu en discuter, ainsi que Paul Fleurat-Lessard et Vincent Robert.

Ce document est mis à disposition sous licence CC-BY-NC-SA.

Table des matières

1	Déterminer le groupe ponctuel de symétrie d'une molécule	5
1.1	Méthode	5
1.2	Application	5
2	Déterminer la représentation d'une opération dans une base donnée	6
2.1	Méthode	6
2.2	Application	6
2.2.1	Matrices des opérateurs pour les coordonnées cartésiennes	6
2.2.2	Matrices des opérateurs pour les orbitales s des ligands	7
3	Déterminer la table de produit d'un groupe	8
3.1	Méthodes	8
3.2	Application	8
4	Déterminer les caractères d'une représentation	9
4.1	Méthodes	9
4.1.1	Méthode n° 1 : méthode directe	9
4.1.2	Méthode n° 2 : produit direct	9
4.2	Application	9
4.2.1	Méthode n° 1 : Base des orbitales s des ligands	9
4.2.2	Méthode n° 2 : Base des orbitales d sur les positions des ligands	10
5	Décomposer une représentation réductible en somme de représentations irréductibles	11
5.1	Méthodes	11
5.1.1	Méthode n° 1 : appliquer la formule de décomposition	11
5.1.2	Méthode n° 2 : Méthode basée sur l'intuition	11
5.1.3	Méthode n° 3 : Travailler dans un sous-groupe	11
5.2	Application	12
5.2.1	Méthode n° 1 : Décomposition de $\Gamma_{d, \text{ligands}}$ sur E'	12
5.2.2	Méthode n° 2 : Décomposition de Γ_{s_4, s_5}	12
5.2.3	Méthode n° 2 : Décomposition de Γ_{s_1, s_2, s_3}	12
6	Calculer le produit direct de deux représentations	13
6.1	Méthodes	13
6.1.1	Méthode n° 1 : le faire à la main	13
6.1.2	Méthode n° 2 : utiliser une table de produit	13
6.2	Application	13
6.2.1	Méthode n° 1 : $A'_2 \otimes A''_1$	14
6.2.2	Méthode n° 1 : $E' \otimes E''$	14
6.2.3	Méthode n° 2 : pour $A'_2 \otimes A''_1$ et $E' \otimes E''$	14
7	Décomposer un produit direct en partie symétrique et antisymétrique	15
7.1	Méthode	15
7.2	Application	15
7.2.1	Fonction quadratiques cartésiennes	15

8 Projeter un vecteur de base pour obtenir une base d'une représentation irréductible	16
8.1 Méthodes	16
8.1.1 Méthode n° 1 : utiliser la formule de projection	16
8.1.2 Méthode n° 2 : utiliser les colonnes de droite	16
8.1.3 Méthode n° 3 : utiliser son expérience	16
8.2 Application	17
8.2.1 Méthode n° 1 : orbitales s de symétrie E'	17
8.2.2 Méthode n° 2 : orbitales s de symétrie E'	17
8.2.3 Méthode n° 3 : orbitales s de symétrie E'	18
8.2.4 Méthode n° 1 : orbitales d de symétrie A'_2	18
9 Faire une descente en symétrie	19
9.1 Méthodes	19
9.1.1 Méthode n° 1 : le faire à la main	19
9.1.2 Méthode n° 2 : utiliser une table de descente en symétrie	19
9.2 Application	19
9.2.1 Méthode n° 1 : Descente vers D_3	19
9.2.2 Méthode n° 1 : Descente vers C_{2v}	20
9.2.3 Méthode n° 2	20
10 Obtenir les caractères des modes normaux de vibration	21
10.1 Méthode	21
10.2 Application	21
11 Obtenir un mode de vibration adapté de symétrie	22
11.1 Méthodes	22
11.1.1 Méthode n° 1 : dans une base de coordonnées internes	22
11.1.2 Méthode n° 2 : dans une base cartésienne	22
11.2 Application	22
11.2.1 Méthode n° 1 : vibrations d'élongation	22
11.2.2 Méthode n° 1 : distorsions angulaires	23
11.2.3 Méthode n° 1 : distorsions angulaires hors du plan	23
11.2.4 Méthode n° 2 : modes normaux de symétrie A''_2	24
12 Trouver la représentation irréductible associée à un objet adapté de symétrie	25
12.1 Méthode	25
12.2 Application	25
12.2.1 Orbitale p de symétrie	25
12.2.2 Modes normaux de symétrie	25
13 Savoir si une intégrale sera nulle par symétrie ou non	27
13.1 Méthodes	27
13.1.1 Méthode n° 1 : présence de la représentation toute symétrique dans le produit complet	27
13.1.2 Méthode n° 2 : présence de la symétrie de l'opérateur dans le produit partiel	27
13.2 Application	27
13.2.1 Méthode n° 1 : transition dipolaire électrique d'un état A'_1 vers un état E'	27
13.2.2 Méthode n° 1 : transition optique d'un état A''_1 vers un état A''_2	28
13.2.3 Méthode n° 2 : transition optique d'un état A''_1 vers un état A''_2	28
13.2.4 Méthode n° 2 : transition Raman d'un état E' vers un état E''	28

14 Quelques trucs intéressants à savoir	29
14.0.1 Forme des tables	29
14.0.2 Caractères	29
14.0.3 Classes	29
14.0.4 Formule des rotations	29
14.0.5 Groupes doubles	29

1 Déterminer le groupe ponctuel de symétrie d'une molécule

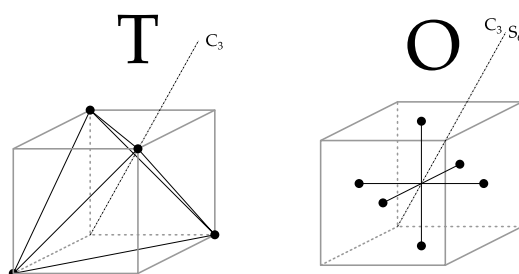
1.1 Méthode

- Il faut suivre le tableau de détermination des groupes ponctuels de symétrie (figure 1).

Figure 1 – à faire

Astuces et remarques

- Attention aux rotations impropres S_n qui sont en général difficiles à voir (groupe en D_{nd})
- Pour le groupe T (tétraèdre), il faut mieux placer les atomes sur les sommets d'un cube. Les axes C_3 sont alors selon la diagonale du cube.
- Pour les groupes O (octaèdre), il faut le placer encore au milieu d'un cube et les axes C_3 sont encore une fois selon la diagonale du cube.



1.2 Application

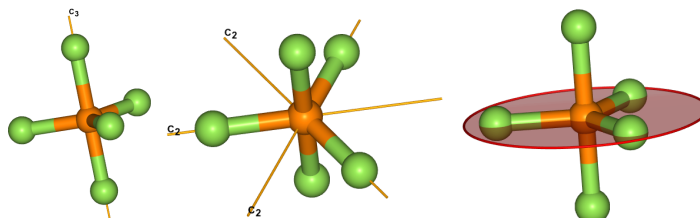


Figure 2 – Opérations de symétries utilisées pour déterminer le groupe.

La molécule possède :

- La molécule n'est pas linéaire;
- Un axe C_3 (mais pas plus);
- 3 axes C_2 perpendiculaire à l'axe C_3
- un plan σ_h perpendiculaire à l'axe C_3

La molécule est donc D_{3h} .

Pour s'entraîner sur d'autres molécules à repérer des opérations de symétrie : [Symotter challenge](#)

2 Déterminer la représentation d'une opération dans une base donnée

2.1 Méthode

Pour chacun des vecteurs de base, il faut regarder ce qu'il devient par chacune des opérations de symétrie. La base étant forcément stable, toutes les matrices sont systématiquement carrées.

Astuces et remarques

- On a ***toujours*** intérêt à travailler dans une somme de petites bases plutôt qu'une seule énorme base.

2.2 Application

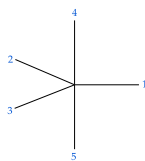


Figure 3 – Numérotation des atomes pour l'exemple.

2.2.1 Matrices des opérateurs pour les coordonnées cartésiennes

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3 = \begin{pmatrix} -0,5 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3^{-1} = \begin{pmatrix} -0,5 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$C_2^{(1)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad C_2^{(2)} = \begin{pmatrix} 0,5 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -0,5 & -0 \\ -0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad C_2^{(3)} = \begin{pmatrix} 0,5 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -0,5 & 0 \\ -0 & -0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$\sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad S_3 = \begin{pmatrix} -0,5 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad S_3^{-1} = \begin{pmatrix} -0,5 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\sigma_v^{(1)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v^{(2)} = \begin{pmatrix} 0,5 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v^{(3)} = \begin{pmatrix} 0,5 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

2.2.2 Matrices des opérateurs pour les orbitales s des ligands

Dans la base (s_1, \dots, s_5) . Par exemple, pour l'opération S_3 , s_1 se retrouve en position 2, s_2 en position 3, s_3 en position 1, s_4 en position 5 et s_5 en position 4. D'où la matrice pour l'opération S_3 .

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$C_2^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$\sigma_v^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7)$$

3 Déterminer la table de produit d'un groupe

3.1 Méthodes

Pour chacune des opérations, il faut voir à quelle opération correspond le produit des deux opérations. Il est possible de raisonner :

- avec les éléments de symétrie invariants;
- en numérotant les atomes afin de trouver une opération du groupe faisant une opération équivalente
- en prenant un point à une position quelconque de l'espace (non placé sur un élément de symétrie) et en regardant comment il est transformé par chacune des opérations.
- en écrivant les matrices des opérateurs dans la base des coordonnées cartésiennes et en faisant le produit pour identification.

Astuces et remarques

- Il s'agit d'un carré latin (sudoku) : chaque opération du groupe apparaît une seule et unique fois par ligne et par colonne. Il est donc possible de s'aider de cette propriété une fois qu'un suffisamment grand nombre de produits sont déterminés.
- La première ligne et la première colonne qui correspondent à $E \times R_i = R_i \times E = R_i$ est triviale.
- Le produit d'une opération propre et d'une opération impropre donne une opération impropre.
- Le produit de deux opérations propres (ou impropres) donne une opération propre.
- Le carré des opérations est généralement facile à déterminer.
- La composition de deux rotations le long de l'axe principal donne une rotation le long de l'axe principal.
- Les opérations ne commutent pas forcément.

3.2 Application

Pour le groupe D_{3h} , il y a 12 opérations. On effectue d'abord l'opération en colonne puis celle en ligne.

D_{3h}	E	C_3	C_3^{-1}	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	σ_h	S_3	S_3^{-1}	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
E	E	C_3	C_3^{-1}	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	σ_h	S_3	S_3^{-1}	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
C_3	C_3	C_3^{-1}	E	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	S_3	S_3^{-1}	σ_h	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
C_3^{-1}	C_3^{-1}	E	C_3	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	S_3^{-1}	σ_h	S_3	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$
$C_2^{(1)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	E	C_3	C_3^{-1}	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	σ_h	S_3	S_3^{-1}
$C_2^{(2)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	C_3^{-1}	E	C_3	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	S_3^{-1}	σ_h	S_3
$C_2^{(3)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	C_3	C_3^{-1}	E	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	S_3	S_3^{-1}	σ_h
σ_h	σ_h	S_3	S_3^{-1}	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	E	C_3	C_3^{-1}	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$
S_3	S_3	S_3^{-1}	σ_h	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	C_3	C_3^{-1}	E	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$
S_3^{-1}	S_3^{-1}	σ_h	S_3	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	C_3^{-1}	E	C_3	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$
$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	σ_h	S_3	S_3^{-1}	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	E	C_3	C_3^{-1}
$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	S_3^{-1}	σ_h	S_3	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	C_3^{-1}	E	C_3
$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	S_3	S_3^{-1}	σ_h	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	C_3	C_3^{-1}	E

4 Déterminer les caractères d'une représentation

4.1 Méthodes

4.1.1 Méthode n° 1 : méthode directe

1. Vérifier la stabilité de la base ou d'un sous-ensemble par toutes les opérations de symétrie;
2. Pour l'ensemble des objets de la base, regarder ceux qui ont une projection non nulle sur eux-même après opération ($\langle \psi_i | \hat{R} \psi_i \rangle$) puis prendre la somme pour toutes les fonctions pour avoir la trace.

4.1.2 Méthode n° 2 : produit direct

Lorsque on a un problème qui correspond au fait d'attacher des objets de symétrie particulière aux atomes.

1. Vérifier la stabilité de la base ou d'un sous-ensemble par toutes les opérations de symétrie;
2. Il faut déterminer les caractères associés à chacune des positions atomiques pour avoir la représentation correspondante Γ_{atomes} ;
3. Déterminer la représentation associée à chaque objet attaché Γ_{objets} aux différentes positions atomiques (souvent Γ_{xyz} pour les MNV ou les orbitales p)
4. Obtenir la représentation Γ_{full} en faisant le produit $\chi_{\text{full}}(\hat{R}) = \chi_{\text{atomes}}(\hat{R}) \times \chi_{\text{objets}}(\hat{R})$

Astuces et remarques

- La méthode n° 1 est quasiment systématiquement nécessaire pour déterminer la représentation associée aux atomes invariants de la molécule.
- On a **toujours** intérêt à travailler dans une somme de petites bases plutôt qu'une seule énorme base.
- *Remarque* : Si on fait l'opération sur les ψ_i individuellement, on peut avoir des représentations non réductibles car chaque ψ_i ne vérifie pas forcément la règle de stabilité!
- Le caractère est le même pour toutes les opérations d'une classe, donc il suffit de le calculer pour une unique opération de la classe.

4.2 Application

4.2.1 Méthode n° 1 : Base des orbitales s des ligands

1. La base des 5 orbitales s est bien stable par toutes les opérations du groupe.
On en profite pour remarquer qu'en fait il y a deux sous-espaces stables : celui des orbitales s_1 à s_3 et celui des orbitales s_4 et s_5 . On peut donc travailler dans des sous-espaces ce qui est préférable.
2. — (5) Pour E : toutes les orbitales sont inchangées .
— (2) Pour C_3 , s_4 et s_5 sont inchangées .
— (1) Pour C_2 , seule l'orbitale s appartenant à l'atome sur l'axe est inchangée;
— (3) Pour σ_h toutes les orbitales dans le plan sont inchangées (s_1, s_2, s_3);
— (0) Pour S_3 , toutes les orbitales sont échangées .
— (3) Pour σ_v , les orbitales s_4, s_5 et celle appartenant au plan sont inchangées

	D _{3h}	E	2 C ₃	3 C' ₂	σ _h	2 S ₃	3 σ _v
Γ _s = Γ _{ligands}		5	2	1	3	0	3
Γ _{ligands,1,2,3}		3	0	1	3	0	1
Γ _{ligands,4,5}		2	2	0	0	0	2

Remarque : On peut remarquer que les caractères correspondent à la somme des éléments sur la diagonale (ou trace) des matrices vues en 2.2.2.

Remarque : Si on ne vérifie pas que la base est stable, on peut finir avec une représentation qui ne correspond à aucune combinaison de représentation irréductible. Par exemple, si on essaye de déterminer Γ_{s₁}, on trouve :

	D _{3h}	E	2 C ₃	3 C' ₂	σ _h	2 S ₃	3 σ _v
Γ _{s₁}		1	0	0,0,1	1	0	1,0,0

Le caractère se met à dépendre de l'opération considérée et si on regarde la table, il n'y a aucune représentation irréductible compatible (aucune représentation irréductible de dimension 1 n'a comme caractère 0 pour l'opération C₃). *C'est parce que s₁ ne forme pas une base stable par toutes les opérations de symétrie.* D'où l'importance de toujours commencer par vérifier que la base est stable!

4.2.2 Méthode n° 2 : Base des orbitales d sur les positions des ligands

1. La base est bien stable par toutes les opérations de symétrie.
2. Γ_{atomes} a été déterminé précédemment avec la méthode n° 1.
3. Γ_{objets} est la somme des caractères associés aux orbitales d, une lecture de la table indique qu'il s'agit de A'₁ ⊕ E' ⊕ E''. Il faut donc additionner les caractères de chacune des lignes correspondantes.
4. Γ_{full} est la multiplication des deux lignes précédentes

	D _{3h}	E	2 C ₃	3 C' ₂	σ _h	2 S ₃	3 σ _v
Γ _{ligands}		5	2	1	3	0	3
Γ _{objets} = Γ _d		5	-1	1	1	1	1
Γ _{full}		25	-2	1	3	0	3

5 Décomposer une représentation réductible en somme de représentations irréductibles

5.1 Méthodes

5.1.1 Méthode n° 1 : appliquer la formule de décomposition

C'est la méthode qui marche toujours même si elle est fastidieuse.

$$a_\mu = \frac{1}{h} \sum_i g_i \chi_\mu(R_i)^* \chi(R_i) \quad (8)$$

où :

- \sum_i correspond à la sommation sur chacune des classes du groupe (colonnes)
- g_i est le nombre d'opérations dans la classe
- $\chi_\mu(R_i)^*$ est le caractère associé à la représentation irréductible μ sur laquelle on cherche à décomposer ($\mu = A_1, E, T_1$, etc)
- $\chi(R_i)$ est le caractère de la représentation que l'on cherche à décomposer.
- h est le nombre total d'opérations dans le groupe : $h = \sum_i g_i$

5.1.2 Méthode n° 2 : Méthode basée sur l'intuition

Cette méthode n'a des chances d'aboutir que dans des cas simple et si la dimension de la représentation à réduire n'est pas trop grande.

- Si on repère que la représentation est combinaison linéaire des représentations irréductibles, la combinaison indique le nombre de chacune des RI.

5.1.3 Méthode n° 3 : Travailler dans un sous-groupe

En général, cette méthode est utile pour les groupes D_{nh} où il est possible de travailler dans le sous groupe D_n .

- Identifier un sous groupe
- Travailler dans le sous-groupe qui possède moins de représentations irréductibles, donc la décomposition y est plus simple. (Le sous groupe doit normalement au moins avoir des représentations irréductibles de même dimension que le groupe de départ).
- Repasser au groupe complet.

Astuces

1. La décomposition doit toujours donner une valeur a_μ **entière** et positive. Si ce n'est pas le cas, alors c'est soit que la représentation à réduire est fausse (reprendre à l'étape précédente), soit que la formule a été mal appliquée (en général, un oubli de g_i).
2. La somme des dimensions des RI est forcément égale à $\chi(E)$, il faut donc systématiquement vérifier que l'on a bien conservé la dimension du sous-espace. (Et on peut donc s'arrêter dès que la dimension totale de la décomposition est égale à celle de la représentation que l'on décompose)
3. Si pour une opération $\chi(R_i) = \pm \chi(E)$, alors il n'est nécessaire de décomposer que sur les RI qui vérifient $\chi_\mu(R_i) = \pm \chi_\mu(E)$. Cette astuce est généralement utile pour les groupes présentant un centre d'inversion ou un plan σ_h (mais peut servir dans d'autres cas).
4. Il est en général plus simple de commencer par la représentation toute symétrique (avec uniquement des 1 pour caractères) puis de traiter les RI de dimensions supérieure à 1 car elles ont souvent des caractères nuls.

5.2 Application

D _{3h}	1 E	2 C ₃	3 C' ₂	1 σ _h	2 S ₃	3 σ _v	
Γ _{ligands,s}	5	2	1	3	0	3	
Γ _{s₁, s₂, s₃}	3	0	1	3	0	1	
Γ _{s₄, s₅}	2	2	0	0	0	2	
Γ _{d,ligands}	25	-2	1	3	0	3	
A' ₁	1	1	1	1	1	1	z ²
A' ₂	1	1	-1	1	1	-1	R _z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y) (xy, x ² - y ²)
A'' ₁	1	1	1	-1	-1	-1	
A'' ₂	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R _x , R _y) (zx, yz)

5.2.1 Méthode n° 1 : Décomposition de Γ_{d,ligands} sur E'

On applique la méthode n° 1 car ici, la dimension est trop élevée pour avoir une décomposition simple

$$a_{E'} = \frac{1}{12} (1 \times 2 \times 25 + 2 \times -1 \times -2 + 3 \times 0 \times 1 + 1 \times 2 \times 3 + 2 \times -1 \times 0 + 3 \times 0 \times 3) \quad (9)$$

$$= \frac{1}{12} (50 + 4 + 6) = 5 \quad (10)$$

En répétant sur toutes les RI possibles, on trouve :

$$\Gamma_{d,ligands} = 3 A'_1 \oplus A'_2 \oplus 5 E' \oplus A''_1 \oplus 2 A''_2 \oplus 4 E'' \quad (11)$$

5.2.2 Méthode n° 2 : Décomposition de Γ_{s₄, s₅}

Ici, la dimension est petite, on peut essayer de trouver une combinaison directement. On peut utiliser une astuce car $\chi(C_3) = \chi(\sigma_v) = \chi(E)$. La décomposition ne se fera donc que sur des RI qui ont des caractères égaux à celui pour l'opération E pour ces opérations : A'₁ et A''₂. On tente la combinaison A'₁ ⊕ A''₂ pour voir qu'effectivement :

$$\Gamma_{s_4, s_5} = A'_1 \oplus A''_2 \quad (12)$$

5.2.3 Méthode n° 2 : Décomposition de Γ_{s₁, s₂, s₃}

La même astuce en utilisant le fait que $\chi(\sigma_h) = \chi(E)$ nous indique qu'il faut décomposer uniquement sur les représentation en «'» pour voir immédiatement que :

$$\Gamma_{s_1, s_2, s_3} = A'_1 \oplus E' \quad (13)$$

On en déduit :

$$\Gamma_s = 2 A'_1 \oplus E' \oplus A''_2 \quad (14)$$

Remarque : À l'étape précédente, en ayant travaillé sur deux sous-espaces de plus petite dimension, cela a permis de simplifier l'application de la méthode n° 2 via certaines astuces – qui n'était pas aussi facilement applicable directement sur Γ_s.

6 Calculer le produit direct de deux représentations

6.1 Méthodes

6.1.1 Méthode n° 1 : le faire à la main

Il faut faire le produit élément par élément des caractères, par contre, si jamais il s'agit du produit de deux couples de fonction identiques, la partie antisymétrique peut être nulle. Si les deux RI sont de dimension supérieure à un, alors, il est potentiellement nécessaire de re-décomposer le produit en somme de RI. La méthode marche également si on fait un produit de représentations réductibles.

$$\chi_{\mu \otimes \nu}(R) = \chi_{\mu}(R) \times \chi_{\nu}(R) \quad (15)$$

6.1.2 Méthode n° 2 : utiliser une table de produit

Il suffit de lire la table, si jamais il y a des crochets ou parenthèse, cela indique les composantes antisymétriques qui sont nulles s'il s'agit du produit direct de fonctions identiques. La méthode n'est applicable que ... si on a accès à la table de produit correspondant au groupe qui nous intéresse.

Astuces

- pour une opération donnée, si la RI a une symétrie particulière par rapport à cette opération, on a les règles de multiplication suivantes :

Opération	produit symétrique		produit antisymétrique	
générique	$S \otimes S = S$	$A \otimes A = S$	$S \otimes A = A$	$A \otimes S = A$
inversion	$g \otimes g = g$	$u \otimes u = g$	$g \otimes u = u$	$u \otimes g = u$
σ_h	$' \otimes ' = '$	$'' \otimes '' = '$	$' \otimes '' = ''$	$'' \otimes ' = ''$
C_n	$A \otimes A = A$	$B \otimes B = A$	$A \otimes B = B$	$B \otimes A = B$

Tableau 1 – Règles générale pour le produit

6.2 Application

D_{3h}	1 E	2 C_3	3 C_2'	1 σ_h	2 S_3	3 σ_v	
A_1'	1	1	1	1	1	1	z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x,y) (xy, $x^2 - y^2$)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y) (zx, yz)
$A_2' \otimes A_1''$	1	1	-1	-1	-1	1	
$E' \otimes E''$	4	1	0	-4	-1	0	

6.2.1 Méthode n° 1 : $A'_2 \otimes A''_1$

Le produit ligne à ligne permet d'identifier directement le fait que

$$A'_2 \otimes A''_1 = A''_2 \quad (16)$$

Le produit est lui aussi irréductible. On vérifie qu'on vérifie bien les règles données tableau 1.

6.2.2 Méthode n° 1 : $E' \otimes E''$

Une fois le produit ligne à ligne effectué, on voit que le produit est réductible. Les règles vues tableau 1 nous indiquent que l'on doit chercher uniquement des représentations «''» (confirmé par l'astuce n° 3 vue en section 5.1.3 vu que $\chi(\sigma_h) = -\chi(E)$). En utilisant la méthode n° 2 de la section 5.1.3, on peut s'apercevoir simplement que :

$$E' \otimes E'' = A''_1 \oplus A''_2 \oplus E'' \quad (17)$$

6.2.3 Méthode n° 2 : pour $A'_2 \otimes A''_1$ et $E' \otimes E''$

Il n'y a ici qu'à regarder la table de produit qui donne directement le résultat. Le produit étant commutatif, généralement, seule la diagonale supérieure est donnée.

D_{3h}	A'_1	A'_2	E'	A''_1	A''_2	E''
A'_1	A'_1	A'_2	E'	A''_1	A''_2	E''
A'_2		A'_1	E'	A''_2	A''_1	E''
E'			$A'_1 \oplus \{A'_2\} \oplus E'$	E''	E''	$A''_1 \oplus A''_2 \oplus E''$
A''_1				A'_1	A'_2	E'
A''_2					A'_1	E'
E''						$A'_1 \oplus \{A'_2\} \oplus E'$

Tableau 2 – Table de produit pour D_{3h} .

7 Décomposer un produit direct en partie symétrique et antisymétrique

Attention, cela ne concerne que les produits pour lesquels on regarde le produit de deux représentations identiques (réductibles ou non).

7.1 Méthode

1. Calculer le produit (section 6)
2. Calculer le caractère associé à l'opération \hat{R}^2 correspondant à l'opération R effectuée deux fois de suite.
3. Appliquer la formule pour avoir la partie symétrique ou antisymétrique :

$$[\chi^2](R) = \frac{1}{2} \left((\chi(R))^2 + \chi(R^2) \right) \quad \text{partie symétrique} \quad (18)$$

$$\{\chi^2\}(R) = \frac{1}{2} \left((\chi(R))^2 - \chi(R^2) \right) \quad \text{partie antisymétrique} \quad (19)$$

7.2 Application

7.2.1 Fonction quadratiques cartésiennes

On va regarder $\Gamma_{xyz} \otimes \Gamma_{xyz}$ puis trouver la composante symétrique et antisymétrique.

D _{3h}		1 E	2 C ₃	3 C' ₂	1 σ _h	2 S ₃	3 σ _v	
Γ _{xyz} = E' ⊕ A'' ₂		3	0	-1	1	-2	1	
Γ _{xyz⊗xyz}		9	0	1	1	4	1	étape 1 : (χ(R)) ²
R ²		E	C ₃	E	E	C ₃	E	
Γ _{xyz} (R ²)		3	0	3	3	0	3	étape 2 : χ(R ²)
Γ _{xyz⊗xyz,sym}		6	0	2	2	2	2	étape 3
Γ _{xyz⊗xyz,asym}		3	0	-1	-1	2	-1	

Il faut ensuite redécomposer les deux représentations :

$$\Gamma_{xyz\otimes xyz,sym} = 2 A'_1 \oplus E' \oplus E'' \quad (20)$$

$$\Gamma_{xyz\otimes xyz,asym} = A'_2 \oplus E'' \quad (21)$$

8 Projeter un vecteur de base pour obtenir une base d'une représentation irréductible

8.1 Méthodes

8.1.1 Méthode n° 1 : utiliser la formule de projection

On utilise la formule de projection pour projeter l'objet χ_j sur la RI Γ_i :

$$\hat{p}_{\Gamma_i, \chi_j} \propto \sum_{\hat{R} \in G} \chi_{\Gamma_i}^*(R) \times \hat{R}\chi_j \quad (22)$$

$$(23)$$

où :

- $\sum_{\hat{R} \in G}$ est la somme sur **chacune** des opérations de symétrie du groupe, il y a donc autant d'élément dans la somme que d'opérations dans le groupe (donc en général plus que de classes);
- $\chi_{\Gamma_i}^*(R)$ est le caractère de la RI sur laquelle on projette pour l'opération considérée;
- $\hat{R}\chi_j$ correspond à l'élément en lequel χ_j a été transformé par l'action de l'opération de symétrie \hat{R} . Vu que la base globale est stable, c'est forcément un des élément de la base $\{\chi_k\}$.

8.1.2 Méthode n° 2 : utiliser les colonnes de droite

Il est possible d'utiliser les colonnes de droite pour anticiper l'allure de l'orbitale finale : il faut que l'objet ait les même symétries que l'élément indiqué (plan nodaux, centre d'inversion, etc)

8.1.3 Méthode n° 3 : utiliser son expérience

Avec l'habitude, l'allure des orbitales de symétrie découle souvent de choses déjà rencontrées précédemment (c'est l'expérience!). Par exemple, des exemples classiques d'orbitales adaptées de symétrie pour des géométries triangulaires ou carrées sont données figure 4.

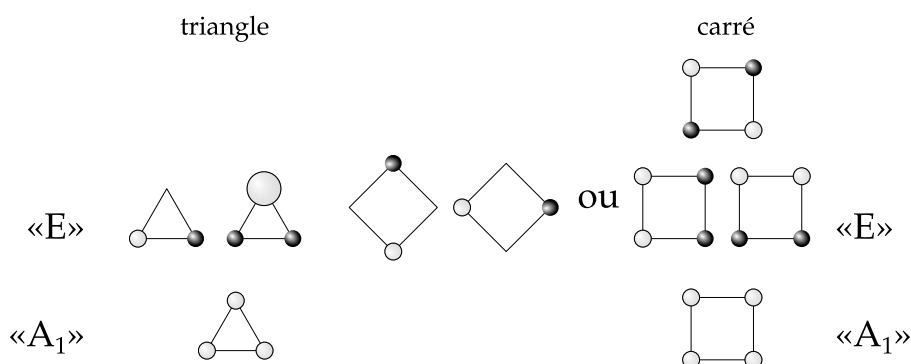


Figure 4 – Quelques orbitales classiques pour des motifs triangle et carré, les étiquettes varient en fonction du groupe considéré.

Astuces et remarques

- Il faut avoir in fine autant d'objets linéairement indépendants que la dimension du sous-espace, ainsi, pour une représentation E, il faudra au moins appliquer deux fois la formule de projection pour avoir deux vecteurs linéairement indépendants.

- La formule de projection peut donner un vecteur nul, dans ce cas, il faut projeter un autre vecteur jusqu'à obtenir un vecteur non nul;
- Les vecteurs obtenus par la formule de projection ne sont pas forcément orthogonaux entre eux. On peut faire l'orthogonalisation par tout moyen à notre disposition (Gram-Schmidt, Bloch, Des Cloizeaux, etc..)

8.2 Application

8.2.1 Méthode n° 1 : orbitales s de symétrie E'

On reprend la numérotation de la figure 3.

D _{3h}	E	2 C ₃	3 C' ₂	σ _h	2 S ₃	3 σ _v
$\hat{R}s_4$	s ₄	s ₄ , s ₄	s ₅ , s ₅ , s ₅	s ₅	s ₅ , s ₅	s ₄ , s ₄ , s ₄
$\hat{R}s_1$	s ₁	s ₂ , s ₃	s ₁ , s ₂ , s ₃	s ₁	s ₂ , s ₃	s ₁ , s ₂ , s ₃
E'	2	-1	0	2	-1	0

$$p_{E',s_1} \propto 2 \times s_1 + (-1) \times (s_2 + s_3) + 0 \times (s_1 + s_2 + s_3) + 2 \times s_1 + (-1) \times (s_2 + s_3) + 0 \times (s_1 + s_2 + s_3) \quad (24)$$

$$\propto 2s_1 - s_2 - s_3 \quad (25)$$

$$p_{E',s_2} \propto 2s_2 - s_3 - s_1 \quad (26)$$

$$p_{E',s_3} \propto 2s_3 - s_1 - s_2 \quad (27)$$

$$p_{E',s_4} \propto 0 \quad (28)$$

Les représentations spatiales dans le plan Oxy sont données figure 5.

- Parmi p_{E',s_1} , p_{E',s_2} et p_{E',s_3} , seules deux forment une base de vecteurs non colinéaires.
- Si on prend comme base p_{E',s_1} et p_{E',s_2} : les deux orbitales ne sont pas orthogonales, c'est alors seulement qu'on retombe sur des orbitales analogues à celles données figure 4.
- p_{E',s_4} est nul (c'est lié au fait qu'il appartienne à un sous espace qui ne contient pas de RI E'), il faut en pratique continuer avec la projection d'un autre objet.

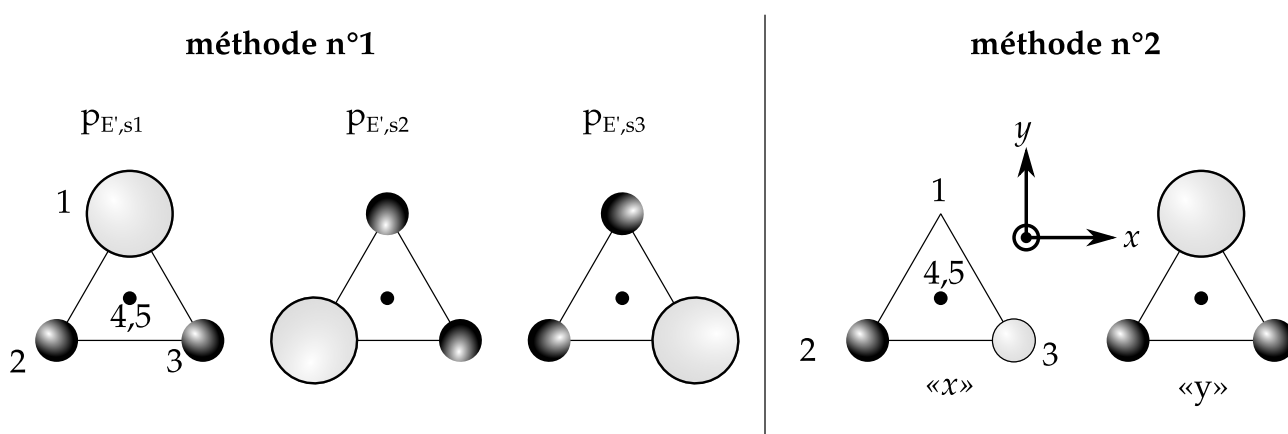


Figure 5 – Orbitales de symétrie obtenues pour les orbitales s des ligands.

8.2.2 Méthode n° 2 : orbitales s de symétrie E'

la lecture des colonnes à droite indique que des orbitales p_x et p_y ont cette symétrie, on peut donc facilement proposer les orbitales représentées figure 5. L'orbitale «x» est simple (positif pour

les x positifs, négatif pour les x négatifs et nul dans le plan nodal) pour l'orbitale « y » c'est plus difficile de prévoir que le poids relatif doit être 2 : 1 c'est là où l'habitude et la méthode n° 3 peuvent aider.

8.2.3 Méthode n° 3 : orbitales s de symétrie E'

On peut ré-utiliser directement les résultats de la figure 4 en adaptant juste l'étiquette de symétrie au groupe ponctuel de symétrie dans lequel on travaille.

8.2.4 Méthode n° 1 : orbitales d de symétrie A'_2

Un autre cas plus difficile : trouver une unique orbitale adaptée de symétrie A'_2 : la méthode n° 2 ne peut pas marcher car il n'y a pas d'indications dans les colonnes de droite (avec des tables plus complètes, on a au mieux qu'elle doit avoir la symétrie d'une orbitale f de type $y(3x^2 - y^2)$... ce qui ne parle pas forcément à tout le monde). Pour déterminer $\hat{R}\chi_j$, il est ici plus simple de le faire visuellement. En pratique, on peut voir à posteriori qu'il s'agit de la combinaison adaptée de symétrie des orbitales d_{xy} tournées de 120° les unes par rapport aux autres sur chacun des ligands.

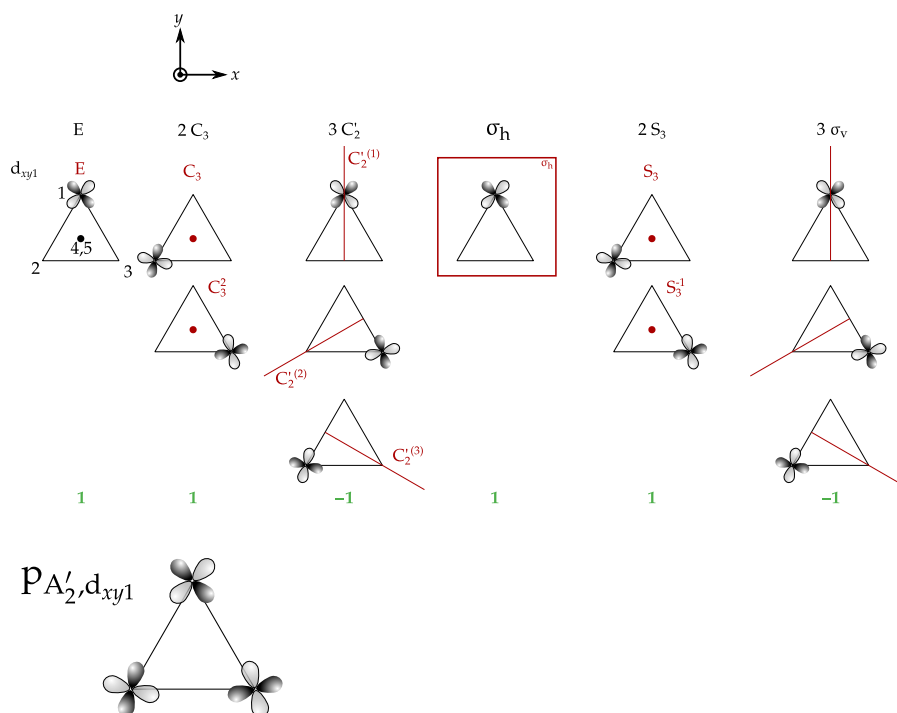


Figure 6 – Application de la méthode n° 1 dans un cas plus difficile.

9 Faire une descente en symétrie

9.1 Méthodes

9.1.1 Méthode n° 1 : le faire à la main

1. Identifier quelles sont les opérations conservées et celles qui sont perdues dans le sous-groupe;
2. Rayer toutes les colonnes des opérations perdues dans le sous-groupe;
3. S'il y a lieu redécomposer la nouvelle représentation.

9.1.2 Méthode n° 2 : utiliser une table de descente en symétrie

1. Identifier quelles sont les opérations conservées et celles qui sont perdues dans le sous-groupe;
2. Lire la colonne correspondante pour voir le devenir de chacune des RI dans le sous-groupe.

9.2 Application

9.2.1 Méthode n° 1 : Descente vers D_3

On perd les opérations σ_h , S_3 et σ_v .

D_{3h}	1 E	2 C_3	3 C'_2	1 σ_h	2 S_3	3 σ_v
$\Gamma_{\text{atomes,s}}$	5	2	1	3	0	3
$\Gamma_{\text{d,ligands}}$	25	-2	1	3	0	3
A'_1	1	1	1	1	1	1
A'_2	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-2	1	0

En lisant la décomposition de chacune des RI dans la table de D_3 , on en déduit :

$$A'_i, A''_i \Rightarrow A_i \quad (29)$$

$$E', E'' \Rightarrow E \quad (30)$$

$$(31)$$

On peut également faire la même démarche avec une représentation réductible pour obtenir $\Gamma_{\text{d,ligands}}$ par exemple.

La décomposition dans le sous-groupe ou l'application de la descente en symétrie donne :

$$\Gamma_{\text{d,ligands}}^{D_{3h}} = 3 A'_1 \oplus A'_2 \oplus 5 E' \oplus A''_1 \oplus 2 A''_2 \oplus 4 E'' \quad (32)$$

$$\Gamma_{\text{d,ligands}}^{D_3} = 4 A_1 \oplus 3 A_2 \oplus 9 E \quad (33)$$

9.2.2 Méthode n° 1 : Descente vers C_{2v}

Ici, on ne garde qu'un axe C_2 , un plan σ_h et un plan σ_d . Ici, se pose ensuite la question du choix des axes conservés : l'axe z étant celui portant l'opération C_n avec n le plus grand. Il y a donc un changement de repère qui accompagne la descente en symétrie. En fonction de l'assignation, cela peut avoir des répercussions sur la descente en symétrie.

En effet, dans le groupe C_{2v} , il est possible de faire coïncider σ_h soit avec σ_{xz} , soit avec σ_{yz} . (et vice-versa pour σ_v)

D_{3h}	1 E	2 C_3	3 C'_2	1 σ_h	2 S_3	3 σ_v	C_{2v}	1 E	2 C_2	1 σ_{yz}	1 σ_{xz}
A'_1	1	1	1	1	1	1	A_1	1	1	1	1
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	A_2	1	1	-1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0	B_1	1	-1	-1	1
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	B_2	1	-1	1	-1
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1					
E''	2	-1	0	-2	1	0					

Pour le choix $\sigma_h \equiv \sigma_{yz}$ et $\sigma_v \equiv \sigma_{xz}$:

$$A'_1 \Rightarrow A_1 \quad (34)$$

$$A'_2 \Rightarrow B_2 \quad (35)$$

$$E' \Rightarrow A_1 \oplus B_2 \quad (36)$$

$$A''_1 \Rightarrow A_2 \quad (37)$$

$$A''_2 \Rightarrow B_1 \quad (38)$$

$$E'' \Rightarrow A_2 \oplus B_1 \quad (39)$$

Pour le choix $\sigma_h \equiv \sigma_{xz}$ et $\sigma_v \equiv \sigma_{yz}$:

$$A'_1 \Rightarrow A_1 \quad (40)$$

$$A'_2 \Rightarrow B_1 \quad (41)$$

$$E' \Rightarrow A_1 \oplus B_1 \quad (42)$$

$$A''_1 \Rightarrow A_2 \quad (43)$$

$$A''_2 \Rightarrow B_2 \quad (44)$$

$$E'' \Rightarrow A_2 \oplus B_2 \quad (45)$$

En fonction du choix effectué, cela échange les étiquettes B_1 et B_2 .

9.2.3 Méthode n° 2

Il n'y a qu'à lire la colonne considérée. On peut voir que pour la descente en symétrie vers le groupe C_{2v} , c'est le choix $\sigma_h \equiv \sigma_{xz}$ et $\sigma_v \equiv \sigma_{yz}$ qui a été retenu parmi les deux possibles.

D_{3h}	C_{3h}	(C_{3v})	(C_{2v})	(D_3)	C_s	(C_s)	C_3	(C_2)
			C_2, σ_v, σ_h		σ_h	σ_v		
A'_1	A'	A_1	A_1	A_1	A'	A'	A	A
A'_2	A'	A_2	B_1	A_2	A'	A''	A	B
E'	${}^1E' \oplus {}^2E'$	E	$A_1 \oplus B_1$	E	$2A'$	$A' \oplus A''$	${}^1E \oplus {}^2E$	$A \oplus B$
A''_1	A''	A_2	A_2	A_1	A''	A''	A	A
A''_2	A''	A_1	B_2	A_2	A''	A'	A	B
E''	${}^1E'' \oplus {}^2E''$	E	$A_2 \oplus B_2$	E	$2A''$	$A' \oplus A''$	${}^1E \oplus {}^2E$	$A \oplus B$

10 Obtenir les caractères des modes normaux de vibration

10.1 Méthode

1. Il faut déterminer Γ_{atomes} : représentation des atomes invariants;
2. Il faut déterminer Γ_{xyz} : représentation des translation. Cela se fait généralement en lisant les colonnes de droite (x, y, z).
3. Faire le produit des deux représentations précédentes pour obtenir Γ_{full} ;
4. Décomposer Γ_{full} en somme de représentation irréductibles;
5. Retirer les représentation irréductibles $\Gamma_{\text{trans}} = \Gamma_{xyz}$ et Γ_{rot} ($R_{x,y,z}$ dans les colonnes de droite) associées aux translations et rotations d'ensemble de la molécule. On obtient alors $\Gamma_{\text{MNV}} = \Gamma_{\text{full}} - \Gamma_{\text{trans}} - \Gamma_{\text{rot}}$

Astuces et remarques

- **Attention** : Pour les molécules linéaires (groupes $C_{\infty h}$, $D_{\infty h}$), il ne faut *pas* retirer la représentation associée à la rotation selon z car cela ne correspond pas à une rotation d'ensemble de la molécule.
- La représentation finale doit être de dimension $3N - 6$ si la molécule est non-linéaire et $3N - 5$ si la molécule est linéaire (N étant le nombre d'atomes).

10.2 Application

	D _{3h}	1 E	2 C ₃	3 C' ₂	1 σ _h	2 S ₃	3 σ _v
étape 1	Γ _{atomes}	6	3	2	4	1	4
étape 2	Γ _{xyz} = A'' ₂ ⊕ E'	3	0	-1	1	-2	1
étape 3	Γ _{full} = Γ _{xyz} ⊗ Γ _{atomes}	18	0	-2	4	-2	4

$$4. \Gamma_{\text{full}} = 2 A'_1 \oplus A'_2 \oplus 4 E' \oplus 3 A''_2 \oplus 2 E''$$

5.

$$\Gamma_{\text{trans}} = \Gamma_{xyz} = A''_2 \oplus E' \quad (46)$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = A'_2 \oplus E'' \quad (47)$$

$$\Gamma_{\text{MNV}} = \Gamma_{\text{full}} - \Gamma_{\text{trans}} - \Gamma_{\text{rot}} = 2 A'_1 \oplus 3 E' \oplus 2 A''_2 \oplus E'' \quad (48)$$

On vérifie bien que la représentation est de dimension $12 = 3 \times 6 - 6$.

À l'étape 4, pour faire le produit, on peut éventuellement décomposer Γ_{atomes} puis utiliser la table de multiplication :

$$\Gamma_{\text{atomes}} = 3 A'_1 \oplus E' \oplus A''_2 \quad (49)$$

$$\Gamma_{xyz} = A''_2 \oplus E' \quad (50)$$

$$\Gamma_{\text{full}} = \Gamma_{\text{atomes}} \otimes \Gamma_{xyz} = (3 A'_1 \oplus E' \oplus A''_2) \otimes (A''_2 \oplus E') \quad (51)$$

$$= 3 \underbrace{A'_1 \otimes A''_2}_{=A''_2} \oplus 3 \underbrace{A'_1 \otimes E'}_{=E'} \oplus \underbrace{E' \otimes A''_2}_{=E''} \oplus \underbrace{E' \otimes E'}_{=A'_1 \oplus A'_2 \oplus E'} \oplus \underbrace{A''_2 \otimes A''_2}_{A'_1} \oplus \underbrace{A''_2 \otimes E'}_{E''} \quad (52)$$

$$= 2 A'_1 \oplus A'_2 \oplus 4 E' \oplus 3 A''_2 \oplus 2 E'' \quad (53)$$

Cela permet d'éviter une décomposition si on a accès à la table de produit.

11 Obtenir un mode de vibration adapté de symétrie

11.1 Méthodes

Il faut faire comme dans la fiche 8 mais cette fois ci pour des coordonnées de déplacement plutôt que des fonctions (de type orbitales atomiques).

11.1.1 Méthode n° 1 : dans une base de coordonnées internes

Cette méthode est en général plus simple et rapide à appliquer, avec une probabilité plus faible de tomber sur une translation ou une rotation globale de la molécule. On peut travailler en général selon différents types de transformations :

- les élongations/contraction des liaisons;
- les changements d'angle au sein d'un plan;
- les changements d'angle hors d'un plan;

Il faut faire attention : la dimension des modes normaux de vibration est $3N - 6$ (ou $3N - 5$), il faut donc veiller à ne pas prendre des coordonnées qui ne soient pas linéairement indépendantes. Avoir plus de coordonnée que de modes normaux de vibration correspond alors forcément à une situation où il y a des dépendances entre coordonnées.

Dans ce cas, il est souvent utile de trouver la représentation associée aux coordonnées internes choisies pour éviter des projections inutiles.

11.1.2 Méthode n° 2 : dans une base cartésienne

Il suffit d'appliquer directement la fiche 8 sur un vecteur de base du déplacement atomique.

Astuces et remarques

- Dans tous les cas, il faut vérifier que la projection trouvée ne correspond pas à une rotation ou une translation d'ensemble de la molécule (pour les RI appartenant à Γ_{trans} et Γ_{rot}). Si c'est le cas, il faut alors projeter un autre vecteur de base.

11.2 Application

11.2.1 Méthode n° 1 : vibrations d'élongation

On va utiliser toutes les coordonnées correspondant aux élongations (figure 7). Il y en a 5.

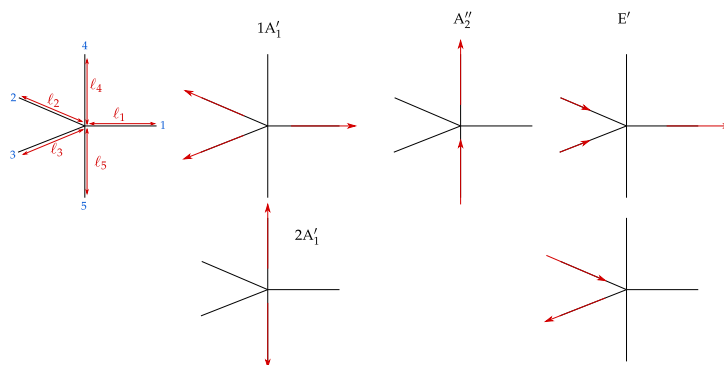


Figure 7 – Coordonnées internes d'élongation utilisées et modes normaux de vibrations adaptés de symétrie.

La représentation associée est la même que celle des orbitales s des ligands.

D_{3h}	1 E	2 C_3	3 C'_2	1 σ_h	2 S_3	3 σ_v
Γ_{ℓ_i}	5	2	1	3	0	3
$\hat{R}\ell_1$	ℓ_1	ℓ_2, ℓ_3	ℓ_1, ℓ_2, ℓ_3	ℓ_1	ℓ_2, ℓ_3	ℓ_1, ℓ_2, ℓ_3
$\hat{R}\ell_4$	ℓ_4	ℓ_4, ℓ_4	ℓ_5, ℓ_5, ℓ_5	ℓ_5	ℓ_5, ℓ_5	ℓ_4, ℓ_4, ℓ_4

On trouve $\Gamma_{\ell_i} = 2 A'_1 \oplus E' \oplus A''_2$. En utilisant les méthodes de la section 8, on trouve les modes d'élongation représentés figure 7.

11.2.2 Méthode n° 1 : distorsions angulaires

Le même travail pour les distorsions angulaires associées aux angles représentés figure 8 donne les modes normaux de vibrations représentés figure 8.

D_{3h}	1 E	2 C_3	3 C'_2	1 σ_h	2 S_3	3 σ_v
Γ_{θ_i}	3	0	-1	3	0	-1

$$\Gamma_{\theta_i} = A''_2 \oplus E' \quad (54)$$

Le mode tout symétrique correspond à une sortie du plan des atomes.

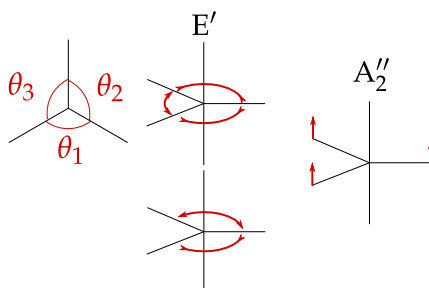


Figure 8 – Coordonnées internes et modes normaux de vibration liés aux distorsions angulaires.

11.2.3 Méthode n° 1 : distorsions angulaires hors du plan

Si on prend maintenant les distorsions angulaires hors du plan. On trouve un résultat analogue.

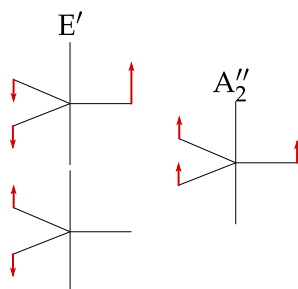


Figure 9 – Coordonnées internes de déformation hors du plan et modes normaux de vibration associés.

On peut voir que les deux modes A''_2 trouvés figures 8 et 9 sont en fait identiques et donc non linéairement indépendants. On a donc trouvé seulement 10 MNV à ce stade et pas 11.

11.2.4 Méthode n° 2 : modes normaux de symétrie A_2''

On peut utiliser la méthode de projection pour trouver les modes normaux de symétrie A_2'' .

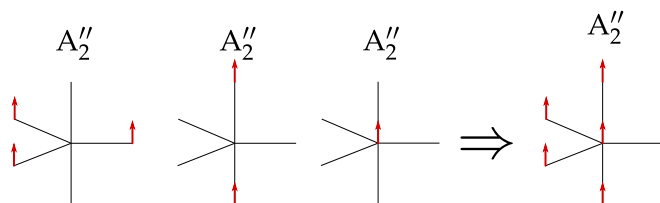


Figure 10 – Modes de symétrie A_2'' .

Les trois sont bien linéairement indépendants, mais on peut les combiner pour former une translation d'ensemble de la molécule. Parmi les trois modes représentés, il n'en faut que deux pour former des modes normaux de vibration. Cela est bien cohérents avec les résultats de la partie 10.2 : Γ_{full} contient trois représentations de symétrie A_2'' mais Γ_{MNV} n'en contient que 2.

12 Trouver la représentation irréductible associée à un objet adapté de symétrie

12.1 Méthode

Pour chacune des opérations du groupe, il faut regarder le caractère associé à l'objet représenté. Il faut alors regarder si la représentation correspond à une RI du groupe.

Si ce n'est pas le cas, c'est potentiellement parce que l'objet appartient à une RI de dimension supérieure à 1. Il faut alors voir quel autre objet pourrait compléter pour former une base de la RI.

12.2 Application

12.2.1 Orbitale p de symétrie

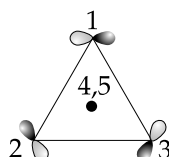


Figure 11 – Exemple d'orbitale de symétrie appartenant à une RI quelconque. (Vue de dessus selon l'axe Oz).

D_{3h}	1 E	2 C_3	3 C_2'	1 σ_h	2 S_3	3 σ_v
Γ_{OM}	1	1	-1	1	1	-1

L'orbitale représentée est donc A_2' .

12.2.2 Modes normaux de symétrie

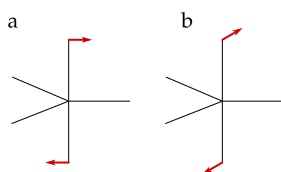


Figure 12 – Modes normaux de symétrie.

On peut effectuer la démarche pour chaque mode de vibration.

D_{3h}	1 E	2 C_3	3 C_2'	1 σ_h	2 S_3	3 σ_v
		C_3 C_3^{-1}	$C_2^{(1)}$ $C_2^{(2)}$ $C_2^{(3)}$		S_3 S_3^{-1}	$\sigma_v^{(1)}$ $\sigma_v^{(2)}$ $\sigma_v^{(3)}$
$\Gamma_{MNV,a}$	1	-1/2 -1/2	-1 1/2 -1/2	-1	1/2 1/2	1 -1/2 -1/2
$\Gamma_{MNV,b}$	1	-1/2 -1/2	1 -1/2 1/2	-1	1/2 1/2	-1 1/2 1/2
$\Gamma_{MNV,a+b}$	2	-1	0	-2	1	0

On peut voir que chaque ligne prise séparément :

- ne correspond à aucune RI (caractère non entier pour C_3)

— le caractère dépend de l'opération dans la classe

C'est parce que l'on est tombé dans le cas où il n'est pas possible de considérer séparément les deux modes normaux de vibrations représentés qui appartiennent à une même RI. On peut remarquer qu'en additionnant les deux lignes, par contre, on retombe sur des caractères indépendants de l'opération dans la classe. Et que cette fois-ci, on tombe sur les caractères d'une RI de type E'' .

Il s'agit des deux derniers modes de vibrations qui n'avaient pas encore été trouvés jusqu'à présent dans la section 11.2.

Les traces trouvées sont directement liées aux matrices calculées dans l'exemple 2.2.1 pour les coordonnées cartésiennes si on se concentre sur les blocs pour les coordonnées x, y .

13 Savoir si une intégrale sera nulle par symétrie ou non

Cette partie utilise les résultats de la partie 6.

13.1 Méthodes

Pour le calcul d'une intégrale impliquant différentes fonctions et opérateurs :

$$\langle \psi_f | \hat{H} | \psi_i \rangle = \iiint \psi_f^* \hat{H} \psi_i d\tau \quad (55)$$

Chaque élément de l'intégrale possède une symétrie : Γ_{ψ_f} , Γ_{ψ_i} , $\Gamma_{\hat{H}}$

13.1.1 Méthode n° 1 : présence de la représentation toute symétrique dans le produit complet

Pour que l'intégrale puisse être non nulle (condition nécessaire mais non suffisante), il faut que :

$$A'_{1,g} \in \Gamma_{\psi_f} \otimes \Gamma_{\hat{H}} \otimes \Gamma_{\psi_i} \quad (56)$$

où $A'_{1,g}$ est la représentation toute symétrique (avec uniquement des 1 comme caractère pour chacune des classes).

13.1.2 Méthode n° 2 : présence de la symétrie de l'opérateur dans le produit partiel

D'autres formulations équivalentes :

$$\Gamma_{\hat{H}} \in \Gamma_{\psi_f} \otimes \Gamma_{\psi_i} \quad (57)$$

$$\Gamma_{\psi_f} \in \Gamma_{\hat{H}} \otimes \Gamma_{\psi_i} \quad (58)$$

$$\Gamma_{\psi_i} \in \Gamma_{\hat{H}} \otimes \Gamma_{\psi_f} \quad (59)$$

$$(60)$$

Cela permet de se limiter à un unique produit au lieu d'en faire deux.

Astuces et remarques

- Si la lumière est polarisée ou autre, il est possible qu'une des RI à priori possibles pour $\Gamma_{\hat{H}}$ soit en pratique absente. Dans ce cas, il peut y avoir des transitions *à priori* observables dans un cas quelconques qui ne le sont pas *dans un cas particulier*.
- Il est possible d'utiliser les règles générales données dans le tableau 1 pour voir si la représentation toute symétrique est potentiellement présente. Par exemple, dans un groupe avec un centre d'inversion, si un des trois éléments est de symétrie «u», alors il ne peut pas y avoir de transition si les deux éléments restants sont de symétrie «g» car $g \otimes g \otimes u = u$.

13.2 Application

13.2.1 Méthode n° 1 : transition dipolaire électrique d'un état A'_1 vers un état E'

Pour toutes les transitions dipolaires électriques, la symétrie de l'opérateur de transition est celle du moment dipolaire donc :

- $\Gamma_{\hat{H}} = \Gamma_{xyz} = A''_2 \oplus E'$
- $\Gamma_{\psi_i} = A'_1$

$$— \Gamma_{\psi_f} = E'$$

Il faut ensuite faire le produit :

$$\Gamma_{\hat{H}} \otimes \Gamma_{\psi_i} = (A_2'' \oplus E') \otimes A_1' = A_2'' \oplus E' \quad (61)$$

$$\Gamma_{\psi_f} \otimes \Gamma_{\hat{H}} \otimes \Gamma_{\psi_i} = E' \otimes (A_2'' \oplus E') = E'' \oplus \left(\underbrace{A_1' \oplus A_2' \oplus E'} \right) \quad (62)$$

Comme le produit contient la représentation A_1' , la transition est autorisée de symétrie.

13.2.2 Méthode n° 1 : transition optique d'un état A_1'' vers un état A_2''

$$— \Gamma_{\hat{H}} = \Gamma_{xyz} = A_2'' \oplus E'$$

$$— \Gamma_{\psi_i} = A_1''$$

$$— \Gamma_{\psi_f} = A_2''$$

$$\Gamma_{\hat{H}} \otimes \Gamma_{\psi_i} = (A_2'' \oplus E') \otimes A_1'' = A_2' \oplus E'' \quad (63)$$

$$\Gamma_{\psi_f} \otimes \Gamma_{\hat{H}} \otimes \Gamma_{\psi_i} = A_2'' \otimes (A_2' \oplus E'') = A_1'' \oplus E' \quad (64)$$

Le produit ne contient pas la représentation toute symétrique, la transition est donc interdite par symétrie.

13.2.3 Méthode n° 2 : transition optique d'un état A_1'' vers un état A_2''

$$— \Gamma_{\hat{H}} = \Gamma_{xyz} = A_2'' \oplus E'$$

$$— \Gamma_{\psi_i} = A_1''$$

$$— \Gamma_{\psi_f} = A_2''$$

On peut faire le produit :

$$\Gamma_{\psi_f} \otimes \Gamma_{\psi_i} = A_1'' \otimes A_2'' = A_2' \quad (65)$$

Comme aucune des RI associées à l'hamiltonien ne correspond à $\Gamma_{\hat{H}} \notin A_2'$, la transition est interdite par symétrie.

13.2.4 Méthode n° 2 : transition Raman d'un état E' vers un état E''

Dans ce cas, on a des transitions liées à la polarisabilité :

$$— \Gamma_{\hat{H}} = 2 A_1' \oplus E' \oplus E''$$

$$— \Gamma_{\psi_i} = E'$$

$$— \Gamma_{\psi_f} = E''$$

$$\Gamma_{\psi_f} \otimes \Gamma_{\psi_i} = E'' \otimes E' = A_1'' \oplus A_2'' \oplus \underbrace{E''} \quad (66)$$

On peut voir qu'une des RI de $\Gamma_{\hat{H}}$ est présente dans le produit $\Gamma_{\psi_f} \otimes \Gamma_{\psi_i}$. La transition est donc autorisée.

14 Quelques trucs intéressants à savoir

14.0.1 Forme des tables

- Le nombre de RI est égal au nombre de classes pour le groupe (il y a autant de lignes que de colonnes);
- La somme du carré de la dimension des RI est égal à l'ordre du groupe;

14.0.2 Caractères

- La dimension est toujours égale au caractère pour l'opération E (qu'on ait une RI ou non).
- Les caractères d'une même classe sont identiques, donc il suffit de regarder le caractère pour un seul des éléments de la classe;

14.0.3 Classes

Les éléments d'une classe sont les opérations A, B telles que :

$$B = X^{-1}AX \quad (67)$$

où X est une autre opération du groupe.

- Les caractères pour les opérations d'une même classe sont identiques.

14.0.4 Formule des rotations

Pour une opération de rotation d'angle α et une harmonique sphérique associée au moment cinétique J (ou L, S, I, F , etc...), le caractère de la représentation correspondant à l'ensemble des vecteurs $|J, m_J\rangle$ est égal à :

$$\chi^J(\alpha) = \frac{\sin\left(\left(J + \frac{1}{2}\right)\alpha\right)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (68)$$

$$\chi^J(E) = 2J + 1 \quad \chi^J(R) = 2J + 1 \text{ si } J \text{ entier, } -(2J + 1) \text{ si } J \text{ demi-entier}$$

où R est l'opération de rotation d'un angle 2π qui n'est pas l'opération E lorsque le spin est demi entier (groupe double).

Cette formule est utilisable uniquement dans les sous-groupes qui ne contiennent que des rotations (groupes C_n, D_n, T, O, I , etc).

14.0.5 Groupes doubles

Il existe des tables pour les groupes doubles. Dans ce cas, il y a de nouvelles opérations : «R» correspond à une rotation de 2π qui n'est pas forcément l'opération identité. En effet, il y a des cas où c'est seulement une rotation de 4π qui est l'opération identité (en particulier pour des opérateurs de moment cinétique demi-entiers : si m_ℓ est demi entier, alors $\exp(im_\ell(\phi + \varphi)) = \exp(im_\ell\phi)$ seulement si $\varphi = 4\pi$). Cela fait apparaître de nouvelles RI généralement indicées $1/2, 3/2, 5/2$, etc.