TD1

1 Opérations de symétrie

Il est possible de les lister, et une fois que l'on connaît le groupe de symétrie, il est aussi possible de « tricher » en regardant la table de caractères.

1.1 H_2O

Voir en 3D sur symotter

Déterminons le groupe de symétrie : il y a une opération C_2 et un plan σ_v, il s'agit donc du groupe C_{2v} dont la table est la suivante :

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_d	< R >	< p >	< —d— >
A_1	1	1	1	1	...	..T	T...T
A_2	1	1	−1	−1	..T	...	.T...
B_1	1	−1	1	−1	.T.	T..	..T..
B_2	1	−1	−1	1	T..	.T.	...T.

Tableau 1 – Table du groupe C_{2v}

Il y a donc l'opération identité, un axe C_2, un plan σ_v et un plan σ_d.

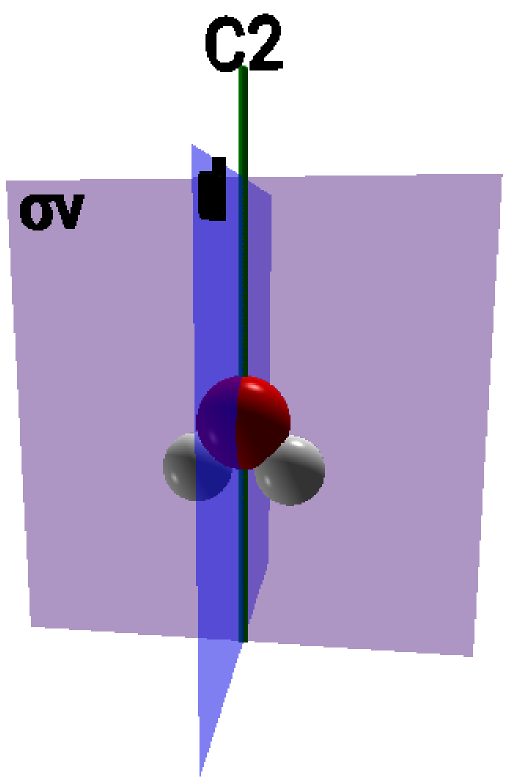

Figure 1 – Éléments de symétrie pour la molécule d'eau.

1.2 NH_3

Voir en 3D sur symotter Idem : Opération E, C_3 et σ_v.

C_{3v}	E	2 C_3	3 σ_v	< R >	< p >	< —d— >
A_1	1	1	1	...	..T	....T
A_2	1	1	−1	..T	...	.....
E	2	−1	0	TT.	TT.	TTTT.

Tableau 2 – Table du groupe C_{3v}

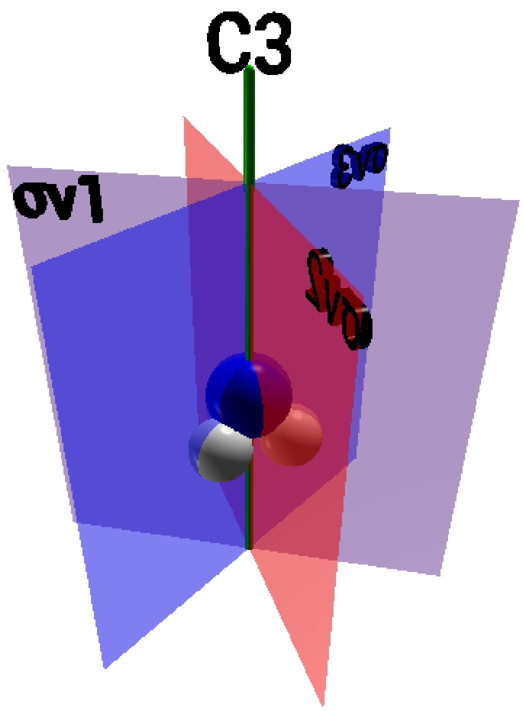

Figure 2 – Éléments de symétrie pour l'ammoniac.

1.3 CH_2Cl_2

C'est la même chose que pour la molécule d'eau : groupe C_{2v}

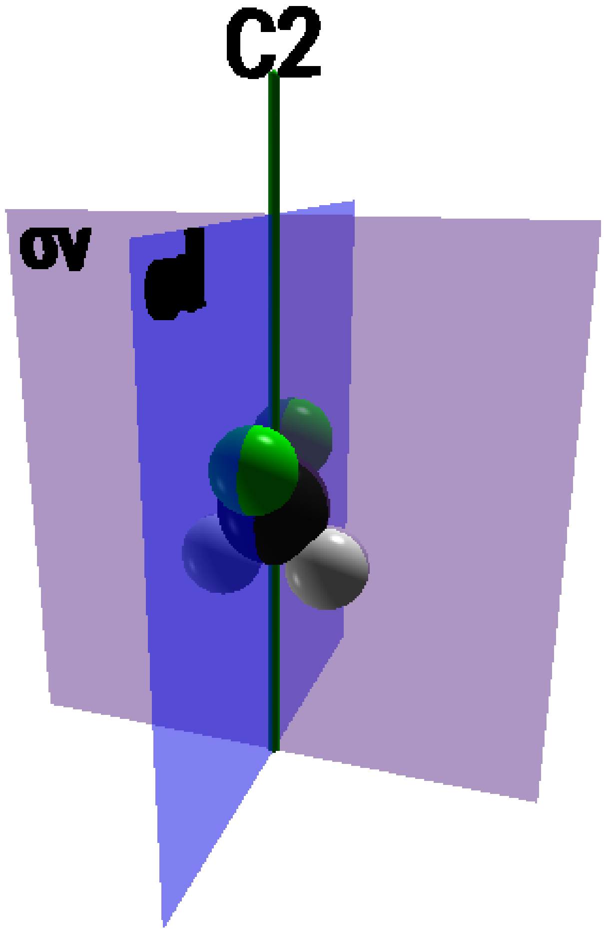

Figure 3 – Éléments de symétrie pour le dichlorométhane.

1.4 CH_4

Groupe T_d Voir sur symotter

T_d	E	8 C_3	3 C_2	6 S_4	6 σ_d	< R >	< p >	<—d—>
A_1	1	1	1	1	1	...	...	.....
A_2	1	1	1	−1	−1	...	...	.....
E	2	−1	2	0	0	...	...	TT...
T_1	3	0	−1	1	−1	TTT	...	.....
T_2	3	0	−1	−1	1	...	TTT	..TTT

Tableau 3 – Table du groupe C_{3v}

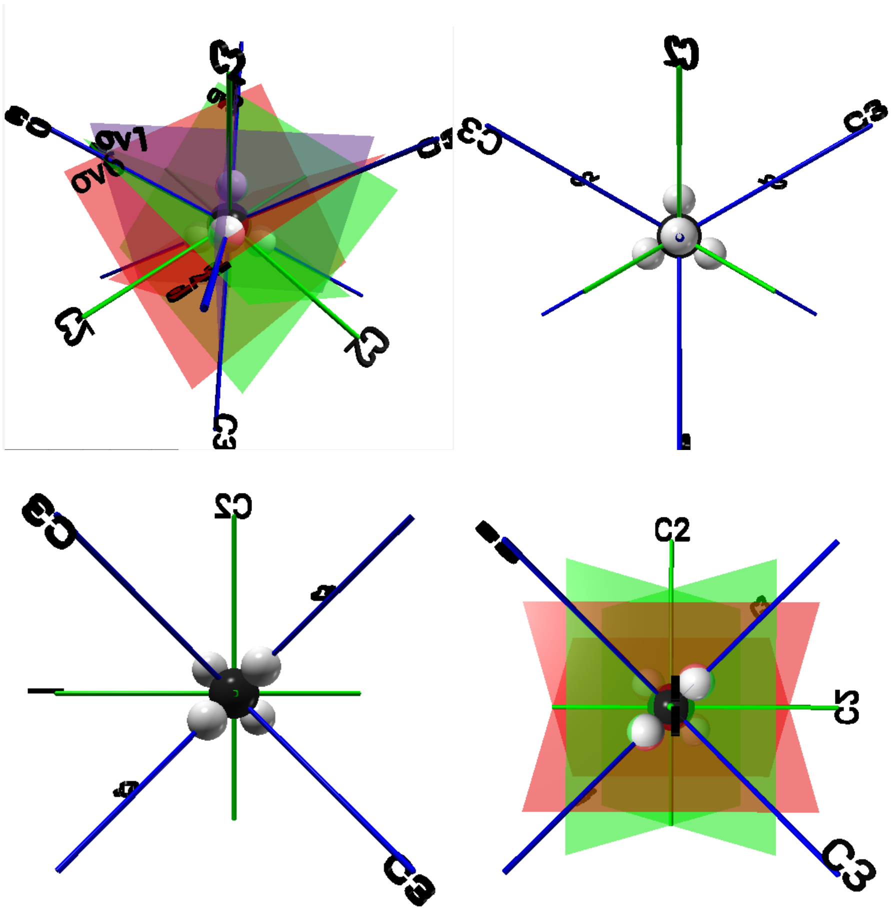

Figure 4 – Éléments de symétrie pour le méthane.

1.5 SF_6

Groupe O_h Voir sur symotter

Oh	E	8 C_3	3 C_2	6 C_4	6 C'_2	i	8 S6	3 σ_h	6 S4	6 σ_d	< R >	< p >	< —d— >
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	...	...	.....
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	...	...	.....
E_g	2	−1	2	0	0	2	−1	2	0	0	...	...	TT...
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	0	−1	1	−1	TTT	...	.....
T_{2g}	3	0	−1	−1	1	3	0	−1	−1	1	...	...	..TTT
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	...	...	.....
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	...	...	.....
E_u	2	−1	2	0	0	−2	1	−2	0	0	...	...	.....
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	0	1	−1	1	...	TTT	.....
T_{2u}	3	0	−1	−1	1	−3	0	1	1	−1	...	...	.....

Tableau 4 – Table du groupe O_h

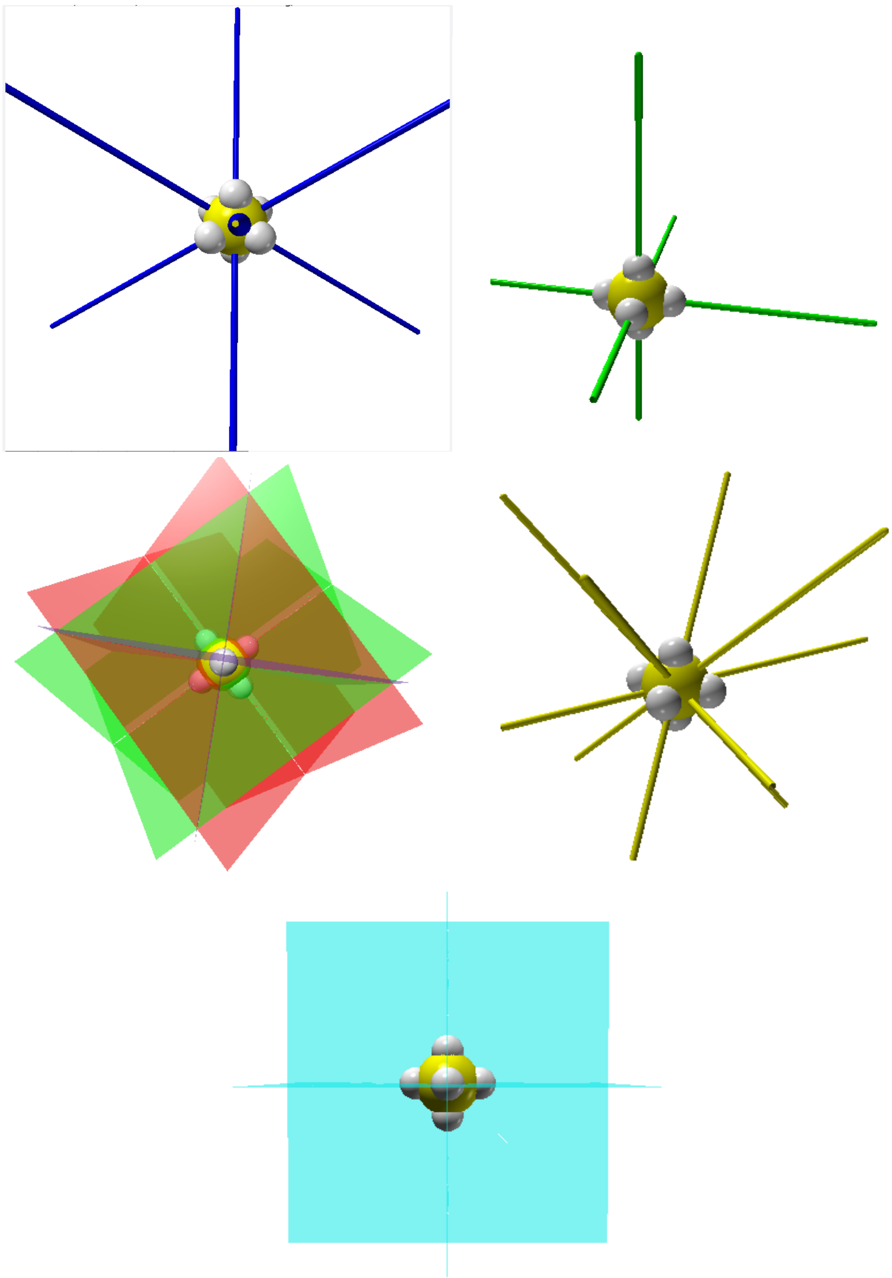

Figure 5 – Éléments de symétrie pour l'hexafluorure de soufre.

1.6 N_2

Groupe $D_{\infty h}$

T **40**.4 Character table § **16**–4, p. 71

$\mathbf{D}_{\infty h}$	E	$2C_\infty(\phi)$	C_2	$\infty\sigma_v(\varphi)$	σ_h	$2S_\infty(\phi)$	i	$\infty C_2'(\varphi+\frac{\pi}{2})$	τ
A_{1g} (Σ_g^+)	1	1	1	1	1	1	1	1	a
A_{2g} (Σ_g^-)	1	1	1	-1	1	1	1	-1	a
E_{1g} (Π_g)	2	$2\cos\phi$	-2	0	-2	$-2\cos\phi$	2	0	a
E_{2g} (Δ_g)	2	$2\cos 2\phi$	2	0	2	$2\cos 2\phi$	2	0	a
E_{3g} (Φ_g)	2	$2\cos 3\phi$	-2	0	-2	$-2\cos 3\phi$	2	0	a
$E_{n,g}$	2	$2\cos n\phi$	$2(-1)^n$	0	$2(-1)^n$	$2(-1)^n\cos n\phi$	2	0	a
A_{1u} (Σ_u^+)	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	a
A_{2u} (Σ_u^-)	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	a
E_{1u} (Π_u)	2	$2\cos\phi$	-2	0	2	$2\cos\phi$	-2	0	a
E_{2u} (Δ_u)	2	$2\cos 2\phi$	2	0	-2	$-2\cos 2\phi$	-2	0	a
E_{3u} (Φ_u)	2	$2\cos 3\phi$	-2	0	2	$2\cos 3\phi$	-2	0	a
$E_{n,u}$	2	$2\cos n\phi$	$2(-1)^n$	0	$-2(-1)^n$	$-2(-1)^n\cos n\phi$	-2	0	a
$E_{1/2,g}$	2	$2\cos\frac{1}{2}\phi$	0	0	0	$2\sin\frac{1}{2}\phi$	2	0	c
$E_{3/2,g}$	2	$2\cos\frac{3}{2}\phi$	0	0	0	$2\sin\frac{3}{2}\phi$	2	0	c
$E_{5/2,g}$	2	$2\cos\frac{5}{2}\phi$	0	0	0	$2\sin\frac{5}{2}\phi$	2	0	c
$E_{7/2,g}$	2	$2\cos\frac{7}{2}\phi$	0	0	0	$2\sin\frac{7}{2}\phi$	2	0	c
$E_{n+1/2,g}$	2	$2\cos(n+\frac{1}{2})\phi$	0	0	0	$2\sin(n+\frac{1}{2})\phi$	2	0	c
$E_{1/2,u}$	2	$2\cos\frac{1}{2}\phi$	0	0	0	$-2\sin\frac{1}{2}\phi$	-2	0	c
$E_{3/2,u}$	2	$2\cos\frac{3}{2}\phi$	0	0	0	$-2\sin\frac{3}{2}\phi$	-2	0	c
$E_{5/2,u}$	2	$2\cos\frac{5}{2}\phi$	0	0	0	$-2\sin\frac{5}{2}\phi$	-2	0	c
$E_{7/2,u}$	2	$2\cos\frac{7}{2}\phi$	0	0	0	$-2\sin\frac{7}{2}\phi$	-2	0	c
$E_{n+1/2,u}$	2	$2\cos(n+\frac{1}{2})\phi$	0	0	0	$-2\sin(n+\frac{1}{2})\phi$	-2	0	c

$0 < \phi < \pi, \qquad 0 \le \varphi < \pi, \qquad n = 4, 5, 6, \ldots$

Figure 6 – Table du groupe $D_{\infty h}$

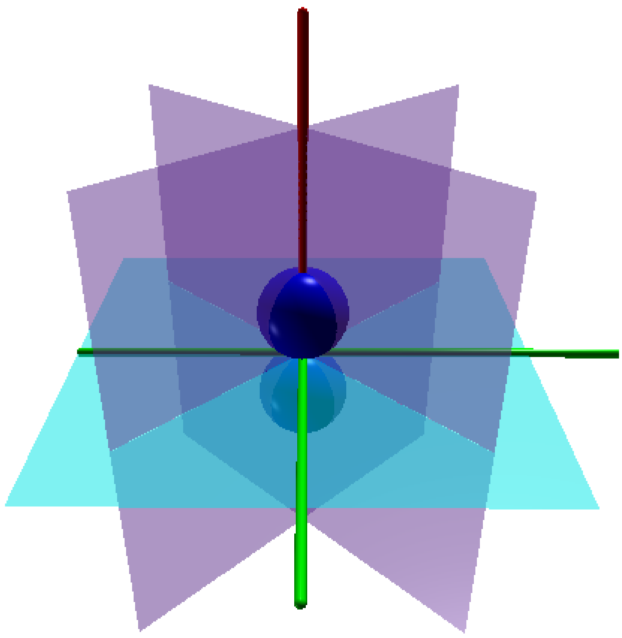

Figure 7 – Éléments de symétrie pour le diazote.

2 Tables de multiplication

2.1 Unicité dans chaque ligne/colonne des tables de multiplication

On prend un groupe muni de l'opération E et de quatre opérations A,B,C,D telles que :

$$AB = CB = D \tag{1}$$

avec $A \neq C$, alors en multipliant à droite par B^{-1} :

$$A = C = DB^{-1} \tag{2}$$

Ce qui est contraire à l'hypothèse de départ.

2.2 NH_3

Il y a deux méthodes possibles :

1. Regarder l'effet de chaque opération sur les coordonnées de la molécule. Puis appliquer tous les produits d'opération $A \times B$ sur les coordonnées pour voir quel est l'opération C qui a le même effet sur les coordonnées.
2. Ou plus directement : écrire les matrices correspondant à chacune des opérations, faire les produits de matrice $A \times B$ et regarder quelle opération C a la même matrice que le produit.

La première méthode est plus facile à appliquer mentalement mais plus longue, la deuxième est plus directe mais demande plus de réflexion initiale pour être sûr d'avoir les bonnes matrices pour chaque opération.

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3^1 = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3^2 = \begin{pmatrix} \cos(2\theta) & -\sin(2\theta) & 0 \\ \sin(2\theta) & \cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3}$$

$$\sigma^1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \sigma^2 = C_3^1 \times \sigma^1 \times (C_3)^{-1} = \begin{pmatrix} \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ \sin(2\theta) & -\cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{4}$$

$$\sigma^3 = C_3^2 \times \sigma^1 \times (C_3^2)^{-1} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & -\cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5}$$

La matrice de NH_3 est de la forme :

$$M_{NH_3} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \cos(\theta) & \cos(2\theta) \\ 0 & 0 & \sin(\theta) & \sin(2\theta) \\ 0 & -1 & -1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \cos(\theta) & \cos(\theta) \\ 0 & 0 & \sin(\theta) & -\sin(\theta) \\ 0 & -1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \tag{6}$$

Pour le produit $\sigma^2 \times \sigma^1$:

Méthode n° 1

$$\sigma^2 \times \sigma^1 \times M_{NH_3} = \sigma^2 \times \begin{pmatrix} 0 & 1 & \cos(\theta) & \cos(\theta) \\ 0 & 0 & -\sin(\theta) & \sin(\theta) \\ 0 & -1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \tag{7}$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & \cos(2\theta) & \cos(\theta)\cos(2\theta) - \sin(\theta)\sin(2\theta) & \cos(\theta)\cos(2\theta) + \sin(\theta)\sin(2\theta) \\ 0 & \sin(2\theta) & \cos(\theta)\sin(2\theta) + \sin(\theta)\cos(2\theta) & \cos(\theta)\sin(2\theta) - \sin(\theta)\cos(2\theta) \\ 0 & -1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \tag{8}$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & \cos(2\theta) & \cos(3\theta) & \cos(-\theta) \\ 0 & \sin(2\theta) & \sin(3\theta) & \sin(\theta) \\ 0 & -1 & -1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \cos(2\theta) & 1 & \cos(\theta) \\ 0 & \sin(2\theta) & 0 & \sin(\theta) \\ 0 & -1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \tag{9}$$

Il faut chercher l'opération qui donne la même matrice finale :

$$C_3^2 \times M_{NH_3} = \begin{pmatrix} 0 & \cos(2\theta) & 1 & \cos(\theta) \\ 0 & \sin(2\theta) & 0 & \sin(\theta) \\ 0 & -1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \tag{10}$$

Ce qui permet de conclure sur le fait que $\sigma^2 \times \sigma^1 = C_3^2$

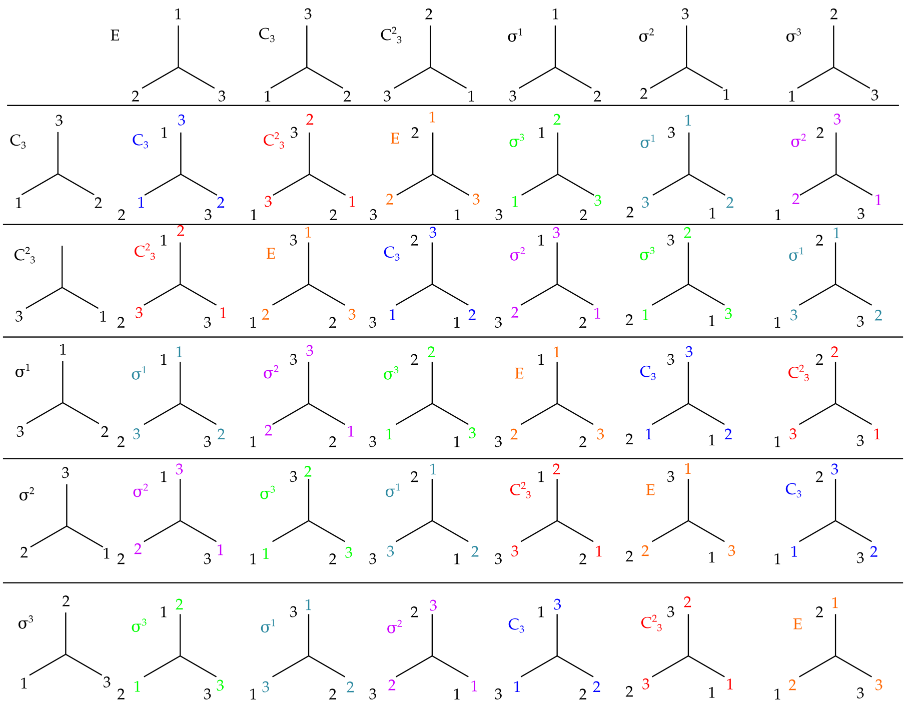

Figure 8 – Méthode n° 1 : Table de multiplication les chiffres en noir sont le résultat obtenu après la première opération (colonne) les chiffre colorés sont ceux obtenus après la deuxième opération (lignes).

Cette méthode ne marche pas systématiquement. Si tous les atomes de la molécules sont placés sur des éléments de symétrie particuliers, alors il peut y avoir des confusions : par exemple, pour l'éthylène dans le groupe D_{2h}.

Méthode nº 2 Il n'y a qu'à faire le produit des matrices concernées.

$$\sigma^2 \times \sigma^1 = \begin{pmatrix} \cos(2\theta) & -\sin(2\theta) & 0 \\ \sin(2\theta) & \cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = C_3^2 \tag{11}$$

Méthode nº 3 On peut prendre un point quelconque de l'espace et regarder l'action des opérateurs sur chaque composante. Cela revient à faire la multiplication :

$$XV = V' \qquad \text{avec} \qquad V = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{12}$$

et regarder ensuite pour les produits d'opérateurs :

$$X_1 X_2 V = V" \tag{13}$$

et regarder quel opérateur X respecte le fait que $V' = V"$.

Par exemple :

$$\sigma_1 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix} \qquad \sigma_2\sigma_1 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x\cos(2\theta) - y\sin(2\theta) \\ x\sin(2\theta) + y\cos(2\theta) \\ z \end{pmatrix} \tag{14}$$

$$C_3^2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x\cos(2\theta) - y\sin(2\theta) \\ x\sin(2\theta) + y\cos(2\theta) \\ z \end{pmatrix} \tag{15}$$

Cette méthode est très formelle sur papier, mais pour les personnes ayant une bonne vision dans l'espace, ça se fait sans aucun calcul.

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	σ_v^3	σ_v^1	σ_v^2
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	σ_v^2	σ_v^3	σ_v^1
σ_v^1	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3	E	C_3^1	C_3^2
σ_v^2	σ_v^2	σ_v^3	σ_v^1	C_3^2	E	C_3
σ_v^3	σ_v^3	σ_v^1	σ_v^2	C_3	C_3^2	E

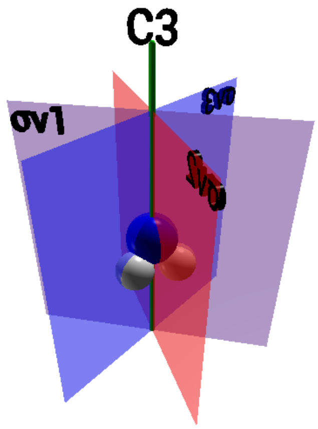

Tableau 5 – Table de multiplication du groupe C_{3v}.

https://github.com/MartinVerot/pyTh-a-Gr/blob/master/TD1/python/MultiplyNH3-2.py applique les deux méthodes.

2.3 H_2O

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_y(xz)$	$\sigma_x(yz)$
E	E	C_2	σ_y	σ_x
C_2	C_2	E	σ_x	σ_y
$\sigma_y(xz)$	σ_y	σ_x	E	C_2
$\sigma_x(yz)$	σ_x	σ_y	C_2	E

Tableau 6 – Table de multiplication de C_{2v}

3 Non commutativité

On peut voir dans le tableau 5 que le produit $\sigma_v^2 \times C_3^1 = \sigma_v^2$ alors que $C_3^1 \times \sigma_v^2 = \sigma_v^1$ (la matrice n'est pas symétrique)

4 Groupes ponctuels de symétrie

4.1 $C_2H_2Cl_2$

trans/E C_{2h} : https://www.chemtube3d.com/sym-c2htrans-12-dichloroethylene/
cis/Z C_{2v}

4.2 Éthane

éclipsé D_{3h} : https://www.chemtube3d.com/symethaneecld3h/
décalé D_{3d} : Voir sur symotter
intermédiaire D_3

4.3 ferrocène D_{5h}, D_{5d}

éclipsé : D_{5h} Voir sur symotter , décalé : D_{5d} Voir sur symotter

4.4 PCl_5

Voir sur symotter

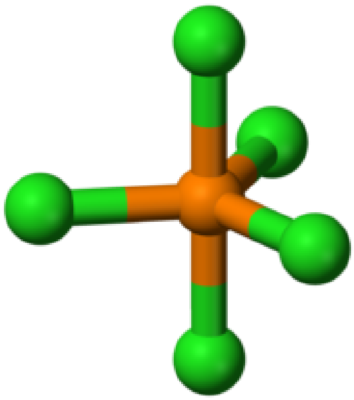

Figure 9 – PCl5 : D_{3h}

4.5 Allène

Voir sur symotter

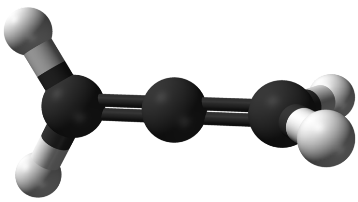

Figure 10 – Allène : D_{2d}

4.6 H_2O_2

C_2 Voir sur symotter
trans/E C_{2h}
cis/Z C_{2v}

4.7 CH_4

T_d (cf ci-dessus)
Voir sur symotter

4.8 CH_3D

C_{3v} Voir sur symotter

4.9 CH_2D_2

C_{2v}

4.10 **cyclohexane chaise** D_{3d}

Voir sur symotter

5 Classes

Il suffit de regarder les tables des caractères, où les opérations de symétries sont déjà regroupées en classes de symétrie.

Sinon, on peut utiliser la définition d'une classe de symétrie (ensemble des opérations de symétries conjuguées entre elles, sachant que les opérations de symétries R et P sont dites conjuguées ssi on $R = X^{-1}PX$ pour une opération de symétrie X du groupe), ou on peut inspecter les tables de multiplication. Mais ça devient rapidement fastidieux...

5.1 NH_3

On regarde le tableau : E, 2 C_3, 3 σ_v.

Le script `https://github.com/MartinVerot/pyTh-a-Gr/blob/master/TD1/python/Classes-NH3.py` fait le calcul pour déterminer les classes associées à chaque opérateur.

5.2 CH_4

On regarde le tableau : E, 8 C_3, 3 C_2, 6 S_4, 6 σ_d

Le script `https://github.com/MartinVerot/pyTh-a-Gr/blob/master/TD1/python/Classes-CH4.py` fait le calcul pour déterminer les classes associées à chaque opérateur.

5.3 C_6H_6

On regarde le tableau : E, 2 C_6, 2 C_3, C_2, 3 C_2', 3 C_2", i, 2 S_3, 2 S_6, σ_h, 3 σ_d, 3 σ_v