Outils mathématiques pour la chimie

(GLMA307 – Année universitaire 2012–2013)

Feuille de TD 6 : Représentations linéaires de groupes ponctuels.

Exercice 1

1) Rappeler le groupe d'isométries de la molécule d'eau H_2O.
2) Trouver toutes les représentations de degré 1 de ce groupe. On rappelle que trouver une représentation χ de degré 1, c'est associer à chaque élément g du groupe un nombre *a priori* complexe $\chi(g)$, ces nombres vérifiant la même table de multiplication que le groupe de départ. (Autrement dit si on a deux éléments g et g' dans le groupe, alors les nombres $\chi(g)$, $\chi(g')$ et $\chi(gg')$ doivent vérifier la relation $\chi(g)\chi(g') = \chi(gg')$.) Indication : Vous devez en trouver quatre différentes.
3) Même exercice avec la molécule d'ammoniac NH_3.

Exercice 2

Soit G un groupe fini. Soit $\rho : G \to \mathrm{GL}_n(\mathbb{C})$ une représentation de G. Montrer que pour tout élément g de G, les valeurs propres de la matrice $\rho(g)$ sont de module 1. *Indication :* On utilisera le fait qu'il existe un entier p (par exemple l'ordre du groupe) tel que $g^p = e$.

Exercice 3 (Table des caractères de C_n)

Soit C_3 le groupe cyclique d'ordre 3.
1) Combien y a-t-il de classes de conjugaison dans C_3 ?
2) En déduire le nombre de caractères irréductibles de C_3.
3) Quel est le degré des représentations irréductibles de C_3 ?
4) Trouver toutes les représentations irréductibles de C_3, puis dresser la table des caractères de C_3.
5) Faire le même exercice avec C_4 et C_5.
6) Plus généralement, pourriez-vous écrire la table des caractères de C_n ? (facultatif)

Exercice 4 (Table des caractères de C_{3v})

1) On note C_{3v} le groupe des isométries de la molécule d'ammoniac. Rappeler la table de multiplication de ce groupe, ainsi que ses classes de conjugaison.
2) En déduire le nombre de représentations irréductibles.
3) On rappelle que les degrés n_i des représentations irréductibles d'un groupe G vérifient l'équation $\sum_i n_i^2 = \mathrm{Card}\,(G)$ (où $\mathrm{Card}\,(G)$ est le nombre d'éléments de G). En déduire le nombre de représentations irréductibles de chaque degré.
4) Rappeler les représentations de degré 1 trouvées à l'exercice 1.
5) Construire une représentation de degré 2 en considérant l'action de chaque isométrie sur le plan qui contient les trois atomes d'hydrogène. Écrire les six matrices de cette représentation.
6) Calculer le caractère de cette représentation.
7) Vérifier à l'aide du caractère qu'elle est irréductible. (On rappelle qu'une représentation est irréductible si et seulement si son caractère vérifie la relation $(\chi|\chi) = 1$).
8) Conclure en dressant la table des caractères de C_{3v}.

Exercice 5 (Table des caractères de C_{2v})

1) Combien y a-t-il de classes de conjugaison dans le groupe $C_{2v} = \mathrm{Isom}(H_2O)$?
2) En déduire le nombre de caractères irréductibles.
3) Quel sont les degrés des caractères irréductibles ?
4) En vous aidant des résultats de l'exercice 1, dresser la table des caractères de C_{2v}.

Exercice 6 (Table des caractères de D_{3h})

On note D_{3h} le groupe des isométries de la molécule PF_5.
1) Rappeler la liste des éléments de ce groupe, ainsi que leur répartition en classes de conjugaison.
2) En déduire le nombre de caractères irréductibles.
3) Quels sont les degrés des caractères irréductibles ?

4) Trouver toutes les représentations de degré 1.
5) En considérant l'action de chaque isométrie sur le plan orthogonal à l'axe de la rotation C_3, construire une représentation de degré 2. (Écrire les matrices dans la base que vous aurez fixée.)
6) Calculer le caractère de cette représentation, et montrer qu'il est irréductible.
7) Calculer le dernier caractère irréductible en utilisant la relation entre les caractères irréductibles et le caractère de la représentation régulière.
8) Conclure en dressant la table des caractères du groupe D_{3h}.

Exercice 7

1) Rappeler la liste des quatre isométries qui constituent le groupe G des isométries de la molécule d'eau.
2) Donner pour chacune de ces isométries la matrice de $\mathbb{R}^3$ correspondante.
3) On obtient ainsi une représentation de degré 3 du groupe G. Calculer le caractère de cette représentation.
4) Décomposer ce caractère en somme de caractères irréductibles. Vérifier que le résultat obtenu coïncide avec la décomposition « évidente » de la représentation en somme de représentations irréductibles.

Exercice 8

L'étude des vibrations internes de la molécule d'eau conduit à introduire une représentation de degré 9 du groupe C_{2v} dont le caractère χ est donné par :

$$\begin{aligned}
\chi(\mathrm{Id}) &= 9 \\
\chi(R) &= -1 \\
\chi(\sigma_P) &= 3 \\
\chi(\sigma_\perp) &= 1
\end{aligned}$$

Décomposer ce caractère en somme de caractères irréductibles.

Exercice 9

L'étude des orbitales moléculaires du méthane CH_4 conduit à considérer une représentation de degré 4 du groupe T_d, dont le caractère χ est donné par :

$$\begin{aligned}
\chi(\mathrm{Id}) &= 4 \\
\chi(C_3) &= 1 \\
\chi(C_2) &= 0 \\
\chi(S_4) &= 0 \\
\chi(\sigma_d) &= 2
\end{aligned}$$

En vous aidant de la table de caractères fournie en annexe (on la consultera aussi pour les notations ci-dessus), décomposer χ en somme de caractères irréductibles.

Exercice 10

On considère ici le groupe $D_{3h} = \mathrm{Isom}(PF_5)$. On rappelle que l'on a calculé sa table de caractères dans un exercice antérieur. Chaque isométrie du groupe D_{3h} réalise une permutation des atomes de fluor.
1) Construire une représentation ρ de degré 5 en utilisant ces permutations (écrire les 12 matrices). On procédera ainsi : on numérote (arbitrairement) les atomes F de 1 à 5, et on note $(e_1, \ldots, e_5)$ la base canonique de $\mathbb{C}^5$. Si une isométrie $g \in D_{3h}$ envoie l'atome i sur l'atome j, alors $\rho(g) \in \mathrm{GL}_5(\mathbb{C})$ doit envoyer e_i sur e_j.
2) Calculer le caractère de cette représentation.
3) Le décomposer en somme de caractères irréductibles.

Annexe 1 - Tables de caractères d'usage courant en chimie [21]

1. Groupes non axiaux

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A"	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A_u	1	-1	x, y, z	yz, xz

2. Groupe C_2

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

3. Groupes D_n

D_2	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

8. Groupes cubiques

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

4. Groupes C_{nv}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v (xy)$	$\sigma_v (yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x, y), (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy), (xz, yz)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y), (R_x, R_y)	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	2cos72°	2cos144°	0	(x, y), (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2, xy)

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	(x, y), (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)