Considerons la molecule d'ammoniac traitée dans le cours.

i) Un mode normal est une solution particulière des équations dynamiques où les 12 dégrés de liberté du système dépendent du temps avec la même loi harmonique $\mathbf{u}_j(t) = \mathbf{u}_j^{(0)} \sin(\omega t)$, où $\mathbf{u}_j^{(0)}$ est un vecteur constant. En remplacant cette solution dans l'ensemble d'équations dynamique nous avons

$$\begin{aligned}
\omega^2 \mathbf{u}_1^{(0)} &= \frac{1}{m_H}\left[k_{HH}(\mathbf{u}_1^{(0)} - \mathbf{u}_2^{(0)}) + k_{HH}(\mathbf{u}_1^{(0)} - \mathbf{u}_3^{(0)}) + k_{NH}(\mathbf{u}_1^{(0)} - \mathbf{u}_4^{(0)})\right] , \\
\omega^2 \mathbf{u}_2^{(0)} &= \frac{1}{m_H}\left[k_{HH}(\mathbf{u}_2^{(0)} - \mathbf{u}_1^{(0)}) + k_{HH}(\mathbf{u}_2^{(0)} - \mathbf{u}_3^{(0)}) + k_{NH}(\mathbf{u}_2^{(0)} - \mathbf{u}_4^{(0)})\right] , \\
\omega^2 \mathbf{u}_3^{(0)} &= \frac{1}{m_H}\left[k_{HH}(\mathbf{u}_3^{(0)} - \mathbf{u}_1^{(0)}) + k_{HH}(\mathbf{u}_3^{(0)} - \mathbf{u}_2^{(0)}) + k_{NH}(\mathbf{u}_3^{(0)} - \mathbf{u}_4^{(0)})\right] , \\
\omega^2 \mathbf{u}_4^{(0)} &= \frac{1}{m_N}\left[k_{NH}(\mathbf{u}_4^{(0)} - \mathbf{u}_1^{(0)}) + k_{NH}(\mathbf{u}_4^{(0)} - \mathbf{u}_2^{(0)}) + k_{NH}(\mathbf{u}_4^{(0)} - \mathbf{u}_3^{(0)})\right]
\end{aligned} \tag{1}$$

En indiquant les $\mathbf{u}_j^{(0)}$ avec $\mathbf{u}_j$, nous pouvons définir le vecteur dans l'espace à 12 dimensions

$$\mathbf{u} = (\mathbf{u}_1;\, \mathbf{u}_2;\, \mathbf{u}_3;\, \mathbf{u}_4)\,. \tag{2}$$

Le système d'équations (1) s'écrit dans la forme compacte

$$A\mathbf{u} = \omega^2 \mathbf{u}. \tag{3}$$

où $A$ est la matrice dynamique du système, obtenue simplement à partir de la forme (1) de l'équation du mouvement. Ecrire la matrice $A$.

### Solution

On peut décomposer les equations (1) dans les trois directions x,y,z car les composantes de $\mathbf{u}$ ne sont pas couplés. On peut donc écrire A comme une matrice à blocs diagonaux $3 \times 3$, c'est à dire

$$A = \begin{pmatrix} A_{DH} & A_{HH} & A_{HH} & A_{HN} \\ A_{HH} & A_{DH} & A_{HH} & A_{HN} \\ A_{HH} & A_{HH} & A_{DH} & A_{HN} \\ -A_{DN} & -A_{DN} & -A_{DN} & 3A_{DN} \end{pmatrix} . \tag{4}$$

où $A_{DH} = a_{DH}\mathbf{1}$, $A_{HH} = a_{HH}\mathbf{1}$, $A_{HN} = a_{HN}\mathbf{1}$ $A_{DN} = a_{DN}\mathbf{1}$ sont matrices $3{\times}3$ multiples de la matrice identique et $a_{DH} = (2k_{HH} + k_{HN})/m_H$, $a_{HH} = (-k_{HH})/m_H$, $a_{HN} = (-k_{HN})/m_H$, $a_{DN} = (k_{HN}/m_N$.

ii) Dans l'espace à 12 dimensions, une rotation de $2\pi/3$ en sens anti-horaire autour de l'axe $z$ est donnée par

$$O\mathbf{u} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & S & 0 \\ S & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{u}_3 \\ \mathbf{u}_4 \end{pmatrix}, \tag{5}$$

avec

$$S = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{6}$$

Vérifier que sous la transformation (5) on a $OAO^{-1} = A$.

**Solution**

En utilisant l'écriture (4), le produit $OA$ est donné par

$$OA = \begin{pmatrix} SA_{HH} & SA_{HH} & SA_{DH} & SA_{HN} \\ SA_{DH} & SA_{HH} & SA_{HH} & SA_{HN} \\ SA_{HH} & SA_{DH} & SA_{HH} & SA_{HN} \\ -SA_{DN} & -SA_{DN} & -SA_{DN} & 3SA_{DN} \end{pmatrix}. \tag{7}$$

où chaque bloc est le produit de deux matrices $3 \times 3$. Ces produits sont évidemment commutatifs car les blocs de A sont diagonaux, donc on a par exemple $SA_{DH} = A_{DH}S$. A partir de cette considération le résultat est immédiat et on trouve $OA = AO$.

iii) Les transformations de symétrie de la molécule sont résumées dans le schéma suivant Ecrire les matrices $12 \times 12$ correspondantes aux transformations de symétrie dans l'espace des déplacements.

**Solution**

| | |
|---|---|
| $E$ | Identité |
| $C_3$ | Rotation en sens anti-horaire de $2\pi/3$ autour de l'axe $z$ |
| $C_3^{-1}$ | Rotation en sens horaire de $2\pi/3$ autour de l'axe $z$ |
| $\sigma_1$ | Miroir par rapport au plan $x = 0$ |
| $\sigma_2$ | Miroir par rapport au plan $x = \sqrt{3}y$ |
| $\sigma_3$ | Miroir par rapport au plan $x = -\sqrt{3}y$ |

On a déjà vu l'écriture de la transformation de rotation $C_3$. La transformation inverse peut être détérminée par inversion de la matrice $O$ donnée en (5). La transformation miroir par rapport au plan $x = 0$ a la propriété d'échanger les atomes d'hidrogène 1 et 2. En plus, elle transforme le vecteur des position (x,y,z) en (-x,y,z). Donc cette transformation agit sur notre système a 12 dégrée de liberté comme la matrice

$$D(\sigma_1) = \begin{pmatrix} 0 & M & 0 & 0 \\ M & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & M & 0 \\ 0 & 0 & 0 & M \end{pmatrix}. \tag{8}$$

où M est la matrice

$$M = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{9}$$

Les autres transformations miroir peuvent être obtenues en composant la rotation $C_3$ et le miroir $\sigma_1$. Donc leur écriture matriciale est le produit des répresentations de $C_3$ et de $\sigma_1$. Par exemple

$$D(\sigma_2) = OD(\sigma_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & M_2 & 0 \\ 0 & M_2 & 0 & 0 \\ M_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & M_2 \end{pmatrix}. \tag{10}$$

où $M_2$ est la matrice

$$M_2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{11}$$

iv) Considérons le vecteur correspondant à un déplacement des trois atomes d'hydrogène dans la direction radiale, avec l'atome d'azote fixe. Ce vecteur est donné par

$$\mathbf{u_p} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2},\, -\frac{1}{2},\, 0\,;\, \frac{\sqrt{3}}{2},\, -\frac{1}{2},\, 0\,;\, 0,\, 1,\, 0\,;\, 0,\, 0,\, 0\right). \tag{12}$$

Vérifier que le vecteur (12) est invariant sous toutes les transformations de symétrie de la molécule $O_j$. En particulier, vérifier que dans la relation $\mathbf{u}_p^j = O_j^{-1}\mathbf{u}_p = \alpha_j \mathbf{u}_p$ on a $\alpha_j = 1$ pour chaque $j$. Vérifier que ce vecteur est un vecteur propre de la matrice $A$ et dériver la valeur propre correspondante.

**Solution**

Cosidérons d'abord l'effet de la rotation $C_3$ sur ce vecteur.

$$Ou_p = \begin{pmatrix} Su_p^{(3)} \\ Su_p^{(1)} \\ Su_p^{(2)} \\ Su_p^{(4)} \end{pmatrix}. \tag{13}$$

En utilisant la forme éxplicite de la matrice $S$ (6) on démontre sans effort que $Su_p^{(3)} = u_p^{(1)}$,$Su_p^{(1)} = u_p^{(2)}$,$Su_p^{(2)} = u_p^{(3)}$,$Su_p^{(4)} = u_p^{(4)}$. Donc on a $C_3 u_p = u_p$. Analoguement pour la réflexion miroir $\sigma_1$ on peut dériver que

$$D(\sigma_1)u_p = \begin{pmatrix} Mu_p^{(2)} \\ Mu_p^{(1)} \\ Mu_p^{(3)} \\ Mu_p^{(4)} \end{pmatrix}. \tag{14}$$

L'application de M transforme evidemment $u_p^{(1)}$ en $u_p^{(2)}$ et viceversa, comme peut être verifié éxplicitement en utilisant (9). Donc on a $\sigma_1 u_p = u_p$ et toutes les autres invariances peuvent être obtenues à partir de la table de multiplication.

Finalement, on doit appliquer $A$ au vecteur $u_p$, en cherchant de resoudre l'equation $u_p = \omega^2 u_p$. En utilisant la répresentation à blocs de $A$ on se trouve à traiter des equation comme, par exemple pour $u_p^{(1)}$,

$$A_{DH}u_p^{(1)} + A_{HH}(u_p^{(2)} + u_p^{(3)}) + A_{HN}u_p^{(4)} = \omega^2 u_p^{(1)},$$

qui doit être satisfaite par toutes les trois composantes de $u_p^{(1)}$. On trouve $\omega^2 = (3k_H + k_N)/m_H$.

v) Considérons le vecteur de déplacement

$$\mathbf{u_{p1}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\,; \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\,; -1, 0, 0\,; 0, 0, 0 \right). \tag{15}$$

Vérifier que le vecteur (15) est un vecteur propre de la matrice $A$. Vérifier qu'il n'est pas invariant sous les opérations de symétrie de la molécule et donc qu'il est dégénéré.

**Solution**

Avec la même démarche que pour l'éxercice précedent, on trouve que $C_3 u_{p1} = -u_{p1}$. Au contraire, le miroir $\sigma_1$ ne laisse pas invarié le vecteur, mais on a

$$D(\sigma_1) u_p = \begin{pmatrix} u_{p1}^{(2)} \\ u_{p1}^{(3)} \\ u_{p1}^{(1)} \\ u_{p1}^{(4)} \end{pmatrix}. \tag{16}$$

En appliquant directement la matrice $A$ au vecteur on trouve encore le même valeur propre $\omega^2 = (3k_H + k_N)/m_H$. On peut voir d'ici que une simple analyse des valeurs propres (et donc une diagonalisation numerique) ne peut pas donner une compréhension profonde du problème: dans ce cas, par exemple, deux vecteur avec différente symetrie ont la même valeur propre pour des raisons purement accidentelles.