Considérer le problème des modes de vibration de la molécule d'ammoniac tel que nous l'avons dérivé dans la première leçon.

(i) Dériver le caractère de la représentation Γ de dimension 12 générée par les vecteurs de deplacement des atomes N et H.

Solution

$$\begin{aligned} \vec{u} &= (\vec{u}_1\vec{u}_2, \vec{u}_3, \vec{u}_4) \\ &= (u_{1x}, u_{1y}, u_{1z}, ...) \end{aligned} \tag{1}$$

$$A\vec{u} = \omega^2\vec{u},$$

où

$$A = \begin{pmatrix} A_{DH} & A_{HH} & A_{HH} & A_{HN} \\ A_{HH} & A_{DH} & A_{HH} & A_{HN} \\ A_{HH} & A_{HH} & A_{DH} & A_{HN} \\ -A_{DN} & -A_{DN} & -A_{DN} & 3A_{DN} \end{pmatrix} \tag{2}$$

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

Definir P_R pour $R \in C_{3v}$. Toujours N reste à sa place.

$$P_E = \mathbf{1}_{12\times12} \Rightarrow \chi(E) = 12$$

$$P_{C_3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & R_{C_3} & 0 \\ R_{C_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & R_{C_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{C_3} \end{pmatrix} \tag{3}$$

où

$$R_{C_3} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C_3) = 0. \tag{4}$$

$$P_{C_3^2} = \begin{pmatrix} 0 & R_{C_3^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & R_{C_3^2} & 0 \\ R_{C_3^2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{C_3^2} \end{pmatrix} \tag{5}$$

où

$$R_{C_3^2} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{6}$$

$$P_{\sigma_1} = \begin{pmatrix} 0 & R_{\sigma_1} & 0 & 0 \\ R_{\sigma_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & R_{\sigma_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{\sigma_1} \end{pmatrix} \tag{7}$$

où

$$R_{\sigma_1} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(\sigma) = 2. \tag{8}$$

$$P_{\sigma_2} = \begin{pmatrix} R_{\sigma_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & R_{\sigma_2} & 0 \\ 0 & R_{\sigma_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{\sigma_2} \end{pmatrix} \tag{9}$$

où

$$R_{\sigma_2} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{10}$$

$$P_{\sigma_3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & R_{\sigma_3} & 0 \\ 0 & R_{\sigma_3} & 0 & 0 \\ R_{\sigma_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{\sigma_3} \end{pmatrix} \tag{11}$$

où

$$R_{\sigma_3} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{12}$$

(ii) Décomposer Γ en représentations irréductibles.

Solution

Or, à l'aide de la relation

$$b_i = \frac{1}{h} \sum_{\mu} n_\mu \chi^{(i)}(C_\mu) \chi(C_\mu), \tag{13}$$

et de la table des caractères

C_{3v}	C_1	C_2	C_3
Γ	12	0	2
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1
$\Gamma^{(2)}$	1	1	-1
$\Gamma^{(3)}$	2	-1	0

on trouve

$$b_1 = \frac{1}{6}(12+0+6) = \frac{18}{6} = 3,$$
$$b_2 = \frac{1}{6}(12+0-6) = \frac{6}{6} = 1,$$
$$b_3 = \frac{1}{6}(24+0+0) = \frac{24}{6} = 4.$$

Donc

$$\Gamma = 3\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 4\Gamma_3.$$

(iii) A l'aide des operateurs de projection, trouver les vecteurs de base des différentes représentations irréductibles de la décomposition de Γ.

Solution

Le mouvement du centre de masse est un vecteur

$$P_R\vec{u}_{CM} = \frac{1}{M}\sum_i P_R\vec{u}_i m_i = R\vec{u}_{CM}$$

(puisque l'azote n'est pas déplacé). Un vecteur (x, y, z) génère

$$\Gamma_v = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3.$$

Rotations: moment cinétique.

$$\sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i,$$

$$\vec{r} \times \vec{p} = (yp_z - zp_y, zp_x - xp_z, xp_y - yp_x)$$

transforme comme

$$R\vec{r} \times R\vec{p} = \begin{pmatrix} (R_{2j}R_{3l} - R_{3j}R_{2l})r_jp_l \\ (R_{3j}R_{1l} - R_{1j}R_{3l})r_jp_l \\ (R_{1j}R_{2l} - R_{2j}R_{1l})r_jp_l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (R_{2j}R_{3l}(r_jp_l - r_lp_j) \\ (R_{3j}R_{1l}(r_jp_l - r_lp_j) \\ (R_{1j}R_{2l}(r_jp_l - r_lp_j) \end{pmatrix}$$

pour $j = l$,$r_jp_l - r_lp_j = 0$ et $r_jp_l - r_lp_j = -(r_lp_j - r_jp_l)$. Donc l'image de chaque composante L_j du moment cinétique est encore donnée par une combinaison des composantes L_x, L_y et L_z, les coéfficients étant donnés par les produits des éléments de la matrice R: l'application des transformations de symétrie est fermée dans l'espace généré par L_x, L_y et L_z et elle est une transformation linéaire. Donc sur cet espace est définie une représentation de C_{3v} et on peut calculer ses caractères.

Caractères.

$$\chi(R) = R_{22}R_{33} + R_{33}R_{11} + R_{11}R_{22} - R_{23}R_{32} - R_{31}R_{13} - R_{12}R_{21}.$$

$$\chi(E) = 3$$
$$\chi(C_3) = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{4} - 0 - 0 + \frac{3}{4} = 0$$
$$\chi(\sigma) = 1 - 1 - 1 + 0 + 0 + 0 = -1$$

Décomposition

$$b_1 = \frac{1}{6}(3 + 0 - 3) = 0$$

$$b_2 = \frac{1}{6}(3+0+3) = 1$$
$$b_1 = \frac{1}{6}(6+0+0) = 1$$

$$\Gamma_{pv} = \Gamma_2 \oplus \Gamma_3$$

On aurait aussi pu remarquer que

$$\chi_{pv}(R) = detR\chi_v(R).$$

Pour les dégrés de liberté internes nous avons donc

$$\Gamma_{6\times 6} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 2\Gamma_3.$$

On doit donc chercher seulement 6 modes propres de vibration qui ne se reconduisent aux dégrés de liberté internes de la molecule. Pour faire ça, on peut appliquer les operateurs de projection $\Pi^{(1)}$ et $\Pi^{(3)}$,

$$\Pi^{(j)}_{nk} = \frac{l_j}{h}\sum_R \Gamma^{(j)*}_{nk}(R)P_R,$$

aux vecteurs de déplacement.

En appliquant par exemple le projecteur $\Pi^{(1)}$ au vecteur $\mathbf{v_1} = (\mathbf{u}_{1x}, 0, 0, 0)$, correspondant au deplacement du premier atome d'hydrogène dans la direction x positive, on trouve

$$\Pi^{(1)}_{11}\mathbf{v_1} = \frac{1}{6}\begin{pmatrix} \mathbf{1} + R_{\sigma_2} & R_{\sigma_1} + R_{C_3^2} & R_{C_3} + R_{\sigma_3} & 0 \\ R_{\sigma_1} + R_{C_3} & \mathbf{1} + R_{\sigma_3} & R_{C_3^2} + R_{\sigma_2} & 0 \\ R_{C_3^2} + R_{\sigma_3} & R_{C_3} + R_{\sigma_2} & \mathbf{1} + R_{\sigma_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \mathbf{u}_x \\ \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

où $S = \mathbf{1} + R_{\sigma_1} + R_{\sigma_2} + R_{\sigma_3} + R_{C_3} + R_{C_3^2}$ et $\mathbf{u}_x = (1,0,0)$. Donc on a

$$\Pi^{(1)}_{11}\vec{v_1} = \frac{1}{6}\begin{pmatrix} (\mathbf{1} + R_{\sigma_2})\mathbf{u}_x \\ (R_{\sigma_1} + R_{C_3})\mathbf{u}_x \\ (R_{C_3^2} + R_{\sigma_3})\mathbf{u}_x \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2}\mathbf{u}_p^{(1,1)}$$

avec $\mathbf{u}_p^{(1,1)} = (-1/2, -\sqrt{3}/6, 0, 1/2, -\sqrt{3}/6, 0, 0, \sqrt{3}/3, 0, 0, 0, 0)$.

En appliquant le meme projecteur aux vecteurs des deplacements verticaux $\mathbf{v_2} = (\mathbf{u}_{1z}, 0, 0, 0)$ et $\mathbf{v} = (0, 0, 0, \mathbf{u}_{4z})$, on trouve analoguement

$$\Pi_{11}^{(1)} \vec{v_2} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} (\mathbf{1} + R_{\sigma_2})\mathbf{u}_{1z} \\ (R_{\sigma_1} + R_{C_3})\mathbf{u}_{1z} \\ (R_{C_3^2} + R_{\sigma_3})\mathbf{u}_{1z} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{u}_p^{(1,2)}$$

avec $\mathbf{u}_p^{(1,2)} = (0, 0, 1/\sqrt{3}; 0, 0, 1/\sqrt{3}; 0, 0, 1/\sqrt{3}; 0, 0, 0)$ et

$$\Pi_{11}^{(1)} \vec{v_2} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \mathbf{1}\mathbf{u}_{4z} \end{pmatrix} = \mathbf{u}_p^{(1,3)}$$

avec $\mathbf{u}_p^{(1,3)} = (0, 0, 0; 0, 0, 0; 0, 0, 0; 0, 0, 1)$.

Pour determiner les vecteurs de base degenerés corréspondant à la représentation Γ_3 on doit appliquer le projecteur diagonal $\Pi_{11}^{(3)}$ à un vecteur de deplacement et le projecteur hors diagonal $\Pi_{21}^{(3)}$ au vecteur résultant. Pour semplifier le calcul, choisissons par exemple le vecteur $\mathbf{v}_4 = (\mathbf{u}_{1x}, 0, -\mathbf{u}_{3x}, 0)$, deplacement qui préserve le centre de masse. On a

$$\Pi_{11}^{(3)} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \mathbf{1} + \frac{1}{2}R_{\sigma_2} & -R_{\sigma_1} - \frac{1}{2}R_{C_3^2} & -\frac{1}{2}R_{C_3} + \frac{1}{2}R_{\sigma_3} & 0 \\ -R_{\sigma_1} - \frac{1}{2}R_{C_3} & \mathbf{1} + \frac{1}{2}R_{\sigma_3} & -\frac{1}{2}R_{C_3^2} + \frac{1}{2}R_{\sigma_2} & 0 \\ -\frac{1}{2}R_{C_3^2} + \frac{1}{2}R_{\sigma_3} & -\frac{1}{2}R_{C_3} + \frac{1}{2}R_{\sigma_2} & \mathbf{1} - R_{\sigma_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S^{(3)} \end{pmatrix}$$

où $S^{(3)} = \mathbf{1} - R_{\sigma_1} + \frac{1}{2}(R_{\sigma_2} + R_{\sigma_3}) - \frac{1}{2}(R_{C_3} + R_{C_3^2})$. et

$$\Pi_{21}^{(3)} = \frac{\sqrt{3}}{6} \begin{pmatrix} R_{\sigma_2} & -R_{C_3^2} & R_{C_3} - R_{\sigma_3} & 0 \\ R_{C_3} & -R_{\sigma_3} & -R_{C_3^2} + R_{\sigma_2} & 0 \\ -(R_{C_3^2} + R_{\sigma_3}) & R_{C_3} + R_{\sigma_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{C_3} + R_{\sigma_2} - (R_{C_3^2} + R_{\sigma_3}) \end{pmatrix}.$$

Donc on trouve

$\Pi_{11}^{(3)} \vec{v_4} = \sqrt{3}/2\mathbf{u}_p^{(3,1)} = 1/2(1/2, \sqrt{3}/2, 0; 1/2, -\sqrt{3}/2, 0; -1, 0, 0; 0, 0, 0)$

et

$$\Pi_{11}^{(3)}\mathbf{u}_p^{(3,1)} = \sqrt{3}\mathbf{u}_p^{(3,2)} = (\sqrt{3}/2, -1/2, 0; -\sqrt{3}/2, -1/2, 0; 0, 1, 0; 0, 0, 0).$$

Analoguement les deux autres vecteurs dégénérés peuvent etre trouvés en appliquant $\Pi_{11}^{(3)}$ au vecteur $\mathbf{v_5} = (1, 0, 1; 0, 0, -1; 0, 0, 0, ; -1, 0, 0)$, opération qui donne

$$\Pi_{11}^{(3)}\mathbf{v_5} = \frac{\sqrt{123}}{2}\mathbf{u}_{p2}^{(3,1)} = (\sqrt{3}/2, -1/2, 0; -\sqrt{3}/2, -1/2, 0; 0, 1, 0; 0, 0, 0).$$

et appliquant $\Pi_{21}^{(3)}$ à $\mathbf{u}_{p2}^{(3,1)}$.

(iv) Résoudre le problème physique dans chaque sous-espace à symétrie donnée.

Solution

Pour résoudre le problème il faut simplement appliquer la matrice dynamique A aux vecteurs u_p de la base. Par exemple, le vecteur $\mathbf{u}_p^{(1,1)}$ corréspondant à la représentation Γ_1 est vecteur propre de A avec valeur propre $\omega_1^2 = (3k_H + k_N)/m_H$. Par contre il faut diagonaliser A dans les sous-espaces générés par les vecteurs corréspondants à Γ_3, pour trouver les vecteurs propres traités dans la série 1.