

# TD6

On pourra s'aider du site : <https://ir.cheminfo.org/> qui permet d'obtenir les MNV de n'importe quelle molécule dessinée. On a ensuite le spectre IR qui est donc la diagonalisation de l'hamiltonien complet (le résultat est donc une combinaison linéaire de mode normaux adaptés de symétrie). Et surtout, qui permet de visualiser les MNV en 3D!

## 1 L'eau, un cas d'école

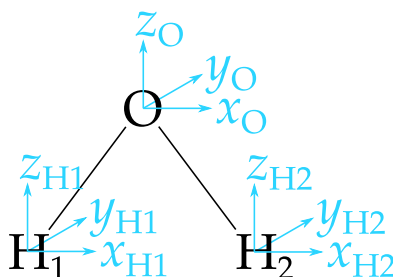


Figure 1 – Axes considérés pour la molécule d'eau.

1. L'eau est  $C_{2v}$ .
2. Il y a  $\underbrace{3}_{\text{atomes}} \times \underbrace{3}_{x_{xyz}} = 9$  degrés de liberté. Parmi ces degrés de liberté, trois correspondent à des translation d'ensemble, et trois à des rotations d'ensemble.
3. Il est possible de rattacher une base de déplacement selon  $x, y, z$  pour chacun des atomes.
4. La base est donc de dimension 9.
5. Pour la méthode directe :
  - Pour E, tous les vecteurs sont conservés : 9
  - Pour  $C_2$ , sur les atomes d'hydrogènes, tous les vecteurs sont changés. Pour l'oxygène,  $z$  est inchangé,  $x, y$  sont changés en leur opposé. Le caractère total est donc  $-1$ .
  - Pour  $\sigma_v(xz)$  tous les vecteurs  $x, z$  sont conservés et les axes  $y$  sont échangés en leur opposé. Le caractère totale est donc  $6 - 3 = 3$
  - Pour  $\sigma_v(yz)$  les axes associés aux atomes d'hydrogène sont tous échangés. Pour l'oxygène,  $y, z$  sont conservés et  $x$  est transformé en  $-x$ , le caractère est donc  $2 - 1 = 1$

	$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	1	-1	$x, R_y$
$B_2$	1	-1	-1	-1	1	$y, R_x$
<hr/>						
$\Gamma_{\text{fixe}} = \Gamma_{\text{atomes}}$	3	1	3	1		
$\Gamma_{xyz} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	3	-1	1	1		
$\Gamma_{\text{tot}}$	9	-1	3	1		

$$\Gamma_{\text{tot}} = 3 A_1 \oplus A_2 \oplus 3 B_1 \oplus 2 B_2$$

(1)

**équivalence des deux méthodes** Pour un atome donné :

- si l'opération change la position de l'atome, et donc les axes qui y sont rattachés, alors le caractère associé sera nul pour chacun des axes  $\chi_{\text{atome}} = 0 \times \chi_{xyz}(\hat{R})$ .
  - si l'opération laisse inchangée la position de l'atome, alors chacun des axes va avoir le même comportement que les axes au centre du repère donc la contribution pour  $1 \times \chi_{xyz}(\hat{R})$
- Il reste à sommer pour tous les atomes pour trouver le caractère total :

$$\chi_{\text{tot}}(\hat{R}) = \sum_{\text{atomes } A} \delta_{A, \hat{R}A} \times \chi_{xyz}(\hat{R}) = \underbrace{\sum_{\text{atomes ,inchangés}} 1 \times \chi_{xyz}}_{\chi_{\text{atomes}}(\hat{R})} \quad (2)$$

6. Il faut lire dans les dernières colonnes de la table : pour les opérations  $x, y, z, R_x, R_y, R_z$  :

$$\Gamma_{\text{trans}} = \Gamma_{xyz} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \quad (3)$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = A_2 \oplus B_1 \oplus B_2 \quad (4)$$

$$\Gamma_{\text{trans+rot}} = A_1 \oplus A_2 \oplus 2 B_1 \oplus 2 B_2 \quad (5)$$

On en déduit :

$$\Gamma_{\text{MNV}} = \Gamma_{\text{tot}} - \Gamma_{\text{trans+rot}} = 2 A_1 \oplus B_1 \quad (6)$$

On trouve une représentation réductible de dimension 3, ce qui est cohérent avec la formule  $MNV = 3N - 6$  pour une molécule non linéaire avec  $N$  le nombre d'atomes.

7.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$\hat{R}x_{H_1}$	$x_{H_1}$	$-x_{H_2}$	$x_{H_1}$	$-x_{H_2}$
$\hat{R}z_{H_1}$	$z_{H_1}$	$z_{H_2}$	$z_{H_1}$	$z_{H_2}$
$\hat{R}z_O$	$z_O$	$z_O$	$z_O$	$z_O$
$\hat{R}x_O$	$x_O$	$-x_O$	$x_O$	$-x_O$

On obtient :

$$\hat{p}_{A_1, x_{H_1}} = x_{H_1} - x_{H_2} \quad (7)$$

$$\hat{p}_{A_1, z_{H_1}} = z_{H_1} + z_{H_2} \quad (8)$$

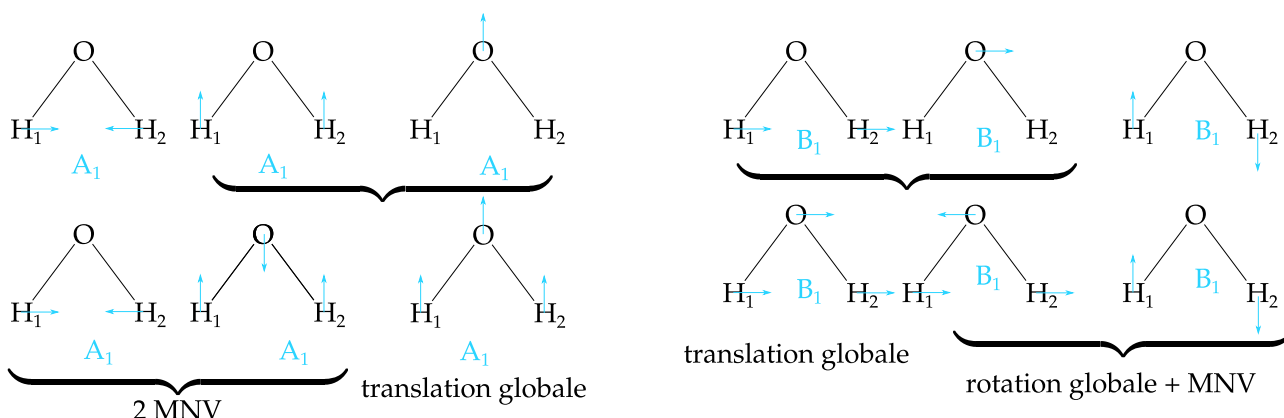
$$\hat{p}_{A_1, z_O} = z_O \quad (9)$$

$$\hat{p}_{B_1, x_{H_1}} = x_{H_1} + x_{H_2} \quad (10)$$

$$\hat{p}_{B_1, z_{H_1}} = z_{H_1} - z_{H_2} \quad (11)$$

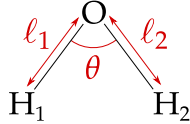
$$\hat{p}_{B_1, x_O} = x_O \quad (12)$$

$$(13)$$



On obtient pour les deux représentations  $A_1$  et  $B_1$ , on obtient 3 bases linéairement indépendantes qui sont celles de  $\Gamma_{\text{tot}}$  et pas  $\Gamma_{\text{MNV}}$ . Il faut ensuite retirer les translations et les rotations pour retomber sur des modes normaux de vibration. Pour  $A_1$ , et  $B_1$ , il est facile de faire apparaître des mouvements qui correspondent aux translations. Il est par contre plus difficile de faire apparaître une rotation avec une combinaison simple (mais il y en a une!).

8. Pour cela, on va prendre comme coordonnées internes : les deux longueurs de liaison et l'angle  $\theta = \widehat{H_1OH_2}$  :

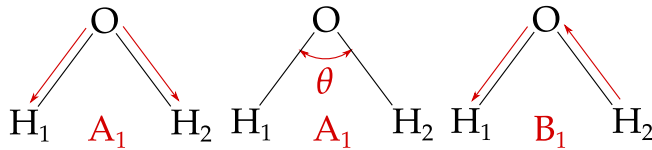


$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$\hat{R}l_1$	$l_1$	$l_2$	$l_1$	$l_2$
$\hat{R}\theta$	$\theta$	$\theta$	$\theta$	$\theta$

$$\hat{p}_{A_1, l_1} = l_1 + l_2 \quad (14)$$

$$\hat{p}_{A_1, \theta} = \theta \quad (15)$$

$$\hat{p}_{B_1, l_1} = l_1 - l_2 \quad (16)$$



## 2 Molécule d'ammoniac

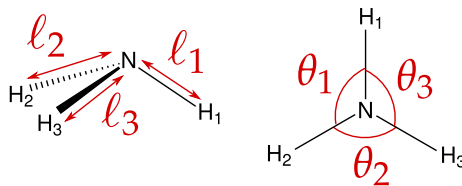
1. La molécule d'ammoniac est  $C_{3v}$ .
2. Il y a 12 degrés de liberté.
3. Ici, la méthode directe avec des axes  $x, y, z$ , si on les prends tous colinéaires, les projections sont non entières, ce qui rend le calcul plus compliqué. Si on prend des axes tournés de  $120^\circ$  pour les atomes d'hydrogène, alors cela reste plus facile. Cependant, pour la trace, c'est encore gérable, les éléments de matrice non entiers étant en fait hors diagonaux.

	$C_{3v}$	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$	
	$A_1$	1	1	1	$z$
	$A_2$	1	1	-1	$R_z$
	E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$
$\Gamma_{\text{atomes}}$		4	1	2	
$\Gamma_{xyz}$		3	0	1	
$\Gamma_{\text{tot}}$		12	0	2	
$\Gamma_{\text{trans}} \oplus \Gamma_{\text{rot}}$		6	0	0	
$\Gamma_{\text{MNV}}$		6	0	2	

4.  $\Gamma_{\text{trans}} \oplus \Gamma_{\text{rot}} = A_1 \oplus A_2 \oplus 2 E$

5.  $\Gamma_{\text{MNV}} = 2 A_1 \oplus 2 E$

6. On peut utiliser les coordonnées internes que sont les angles  $\widehat{H_i N H_j}$  et les longueurs  $\ell_i$  entre l'atome d'azote et l'hydrogène  $H_i$ .



$C_{3v}$	E	2 $C_3$	3 $\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
E	2	-1	0
$\Gamma_{\{\ell_i\}}$	3	0	1
$\Gamma_{\{\theta_i\}}$	3	0	1
$\hat{R}\ell_1$	$\ell_1$	$\ell_2, \ell_3$	$\ell_1, \ell_2, \ell_3$
$\hat{R}\theta_1$	$\theta_1$	$\theta_2, \theta_3$	$\theta_1, \theta_2, \theta_3$

$$\Gamma_{\{\ell_i\}} = \Gamma_{\{\theta_i\}} = A_1 \oplus E \quad (17)$$

La formule de projection donne :

$$\hat{p}_{A_1, \ell_1} = \ell_1 + \ell_2 + \ell_3 \quad (18)$$

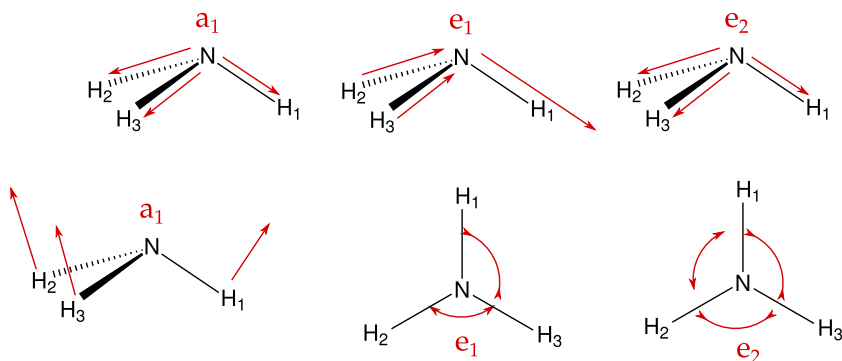
$$\hat{p}_{E, \ell_1} = e_1 = 2\ell_1 - \ell_2 - \ell_3 \quad (19)$$

$$e_2 = 2\ell_2 - \ell_3 \quad (20)$$

$$\hat{p}_{A_1, \theta_1} = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 \quad (21)$$

$$\hat{p}_{E, \theta_1} = e_1 = 2\theta_1 - \theta_2 - \theta_3 \quad (22)$$

$$e_2 = 2\theta_2 - \theta_3 \quad (23)$$



### 3 Molécule d'acétylène

1. L'acétylène est  $D_{\infty h}$ , on peut donc travailler dans ce groupe, ou si on ne veut pas s'embêter, on peut travailler dans un sous-groupe comme  $D_{2h}$  ou  $D_{4h}$ . (Il peut alors y avoir de la perte d'information sur les symétries! En particulier dans  $D_{2h}$  où toutes les RI sont de dimension 1.)
2. Il y a 12 degrés de liberté pour 12 – 5 MNV (la molécule est linéaire).

3.

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty \sigma_v$	i	...	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\infty C_2$
$\Gamma_{\text{atomes}}$	4	4	4	0	...	0	0
$\Gamma_{xyz}$	3	$1 + 2\cos(\phi)$	1	-3	...	$-1 + 2\cos(\phi)$	-1
$\Gamma_{\text{tot}}$	12	$4 + 8\cos(\phi)$	4	0	...	0	0

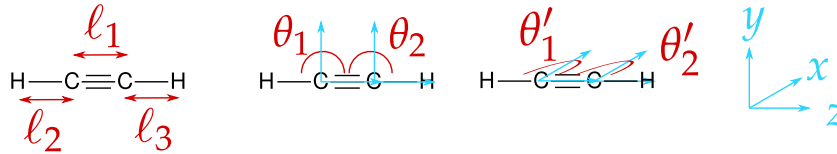
**Attention** : La rotation selon  $z$  laisse la molécule invariante et n'est donc pas à prendre en compte dans les mouvements d'ensemble possibles pour la molécule.

$$\Gamma_{\text{tot}} = 2 \Sigma_g^+ \oplus 2 \Sigma_u^+ \oplus 2 \Pi_g \oplus 2 \Pi_u \quad (24)$$

$$\Gamma_{\text{trans+rot}} = \Sigma_u^+ \oplus \Pi_g \oplus \Pi_u \quad (25)$$

$$\Gamma_{\text{MNV}} = 2 \Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+ \oplus \Pi_g \oplus \Pi_u \quad (26)$$

4. Pour les MNV, on va travailler dans la base des coordonnées internes. On va prendre les trois longueurs de liaison. Pour les angles, il en faut à chaque fois un dans le plan  $Oxz$  ( $\theta'_1, \theta'_2$ ) et  $Oyz$  ( $\theta_1, \theta_2$ ).



Pour  $\widehat{C}^{\phi}\theta_1$ , en pratique, pour un angle  $\phi$  donné, on a  $\widehat{C}^{\phi}\theta_1 = \cos(\phi)\theta_1 + \sin(\phi)\theta'_1$ , si on somme sur l'ensemble des angles possibles, cela donne 0.

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty \sigma_v$	i	...	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\infty C_2$
$\hat{R}\ell_1$	$\ell_1$	$\ell_1$	$\ell_1$	$\ell_1$	...	$\ell_1$	$\ell_1$
$\hat{R}\ell_2$	$\ell_2$	$\ell_2$	$\ell_2$	$\ell_3$	...	$\ell_3$	$\ell_3$
$\hat{R}\theta_1$	$\theta_1$	0	0	$-\theta_2$	...	0	0

$$\hat{p}_{\Sigma_g^+, \ell_1} = \ell_1 \quad (27)$$

$$\hat{p}_{\Sigma_g^+, \ell_2} = \ell_2 + \ell_3 \quad (28)$$

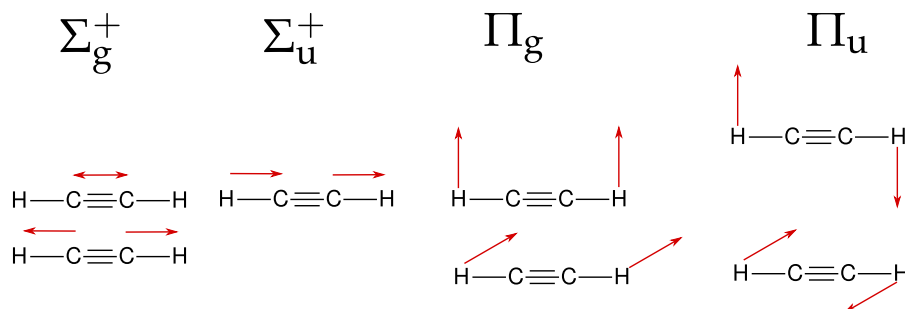
$$\hat{p}_{\Sigma_u^+, \ell_2} = \ell_2 - \ell_3 \quad (29)$$

$$\hat{p}_{\Pi_g, \theta_1} = \theta_1 + \theta_2 \quad (30)$$

$$\hat{p}_{\Pi_u, \theta_1} = \theta_1 - \theta_2 \quad (31)$$

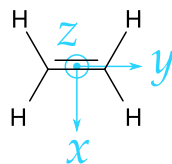
$$\hat{p}_{\Pi_g, \theta'_1} = \theta'_1 + \theta'_2 \quad (32)$$

$$\hat{p}_{\Pi_u, \theta'_1} = \theta'_1 - \theta'_2 \quad (33)$$



## 4 Modes de vibration de l'éthylène

1. La molécule est  $D_{2h}$ .
2. La molécule possède  $6 \times 3 - 6 = 12$  MNV.
3. On prend la molécule dans le plan  $xy$ , si jamais vous la mettez dans un autre plan, les RI seront différentes, mais les résultats finaux (base des différentes RI) seront analogues.



$D_{2h}$	$1E$	$1C_2(z)$	$1C_2(x)$	$1C_2(y)$	$1i$	$1\sigma_{xy}$	$1\sigma_{yz}$	$1\sigma_{xz}$
$\Gamma_{\text{atomes}}$	6	0	0	2	0	6	2	0
$\Gamma_{xyz}$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
$\Gamma_{\text{tot}}$	18	0	0	-2	0	6	2	0

$$\Gamma_{\text{tot}} = 3 A_g \oplus 3 B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 2 B_{3g} \oplus A_u \oplus 2 B_{1u} \oplus 3 B_{2u} \oplus 3 B_{3u} \quad (34)$$

$$\Gamma_{\text{trans+rot}} = B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u} \quad (35)$$

$$\Gamma_{\text{MNV}} = 3 A_g \oplus 2 B_{1g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus B_{1u} \oplus 2 B_{2u} \oplus 2 B_{3u} \quad (36)$$

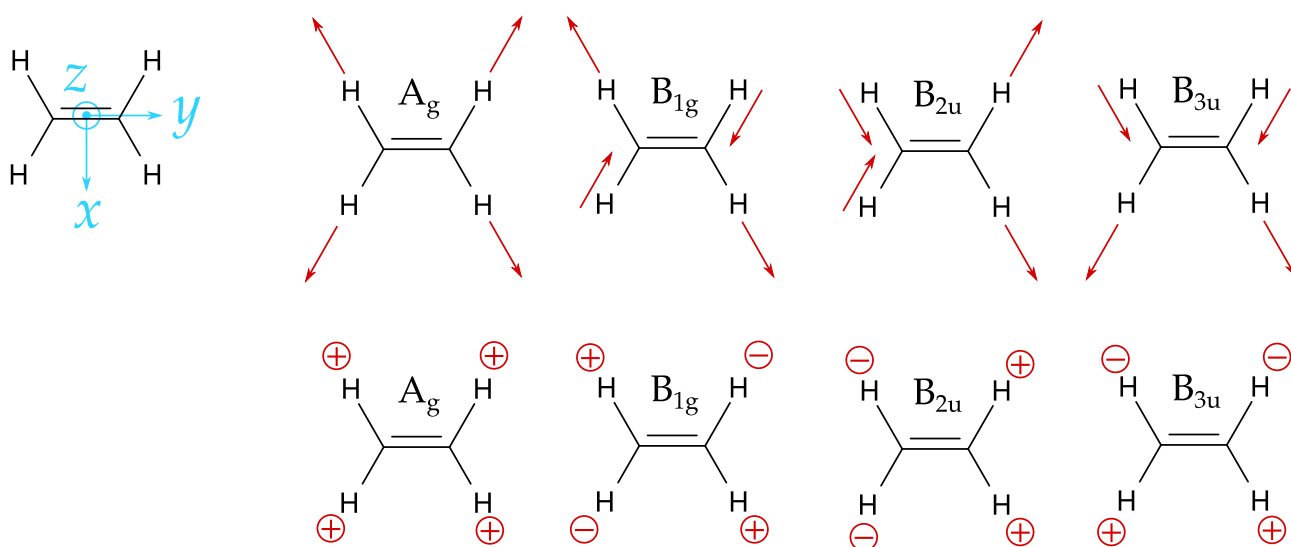
4.

$$\Gamma_{\ell_1} = A_g \quad (37)$$

$$\hat{p}_{A_g, \ell_1} = \ell_1 \quad (38)$$

$D_{2h}$	$1E$	$1C_2(z)$	$1C_2(x)$	$1C_2(y)$	$1i$	$1\sigma_{xy}$	$1\sigma_{yz}$	$1\sigma_{xz}$
$\Gamma_{\{\ell_2, \dots, \ell_5\}}$	4	0	0	0	0	4	0	0

$$\Gamma_{\{\ell_2, \dots, \ell_5\}} = \Gamma_{\{\theta_1, \dots, \theta_4\}} = A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u} \quad (39)$$



Le mode  $B_{3u}$  correspond à une rotation selon  $Oy$  et n'est donc pas un MNV, les 3 modes de déformation hors du plan sont donc les  $A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2u}$ . Cela correspond à 7 MNV, les 5 modes restants sont des déformations dans le plan.