

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

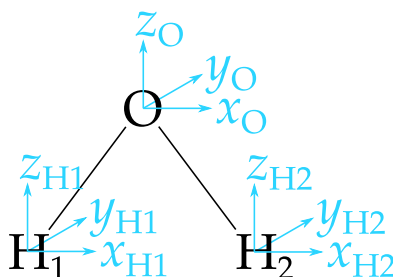


Figure 1 – Axes considérés pour la molécule d'eau.

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		
Γ_{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 :

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

$$\Gamma_{\text{rot}} = A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \quad (4)$$

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

On en déduit :

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

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 :

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

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

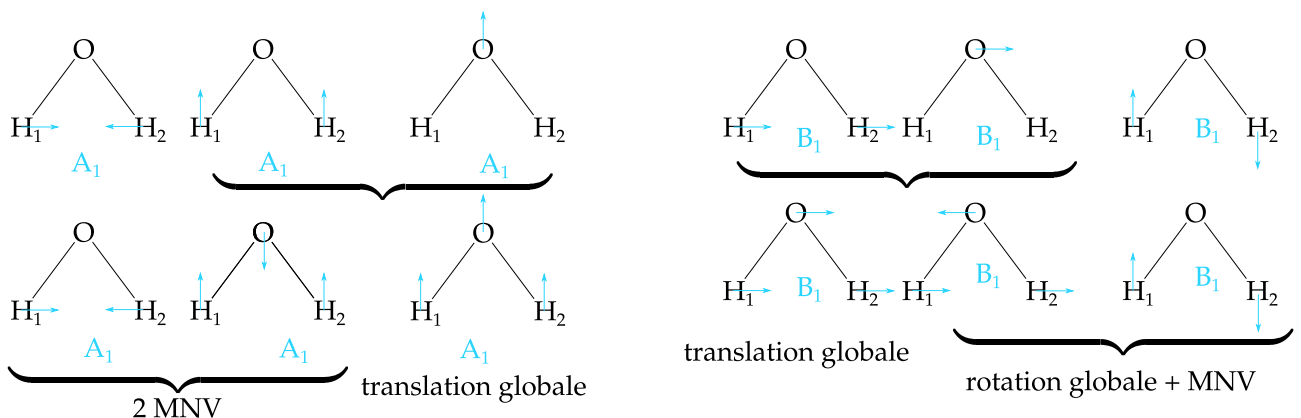
$$\hat{p}_{A_1, z_O} = z_O \quad (9)$$

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

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

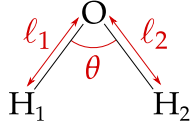
$$\hat{p}_{B_1, x_O} = x_O \quad (12)$$

$$(13)$$



On obtient pour les deux représentations A_1 et B_1 , on obtient 3 bases linéairement indépendantes qui sont celles de Γ_{tot} et pas Γ_{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 $\theta = \widehat{H_1OH_2}$:

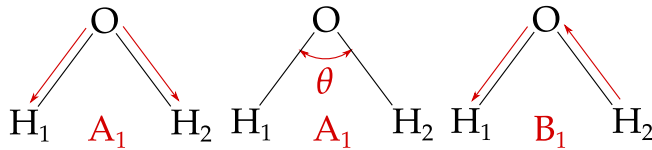


C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$\hat{R}l_1$	l_1	l_2	l_1	l_2
$\hat{R}\theta$	θ	θ	θ	θ

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

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

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



2 Molécule d'ammoniac

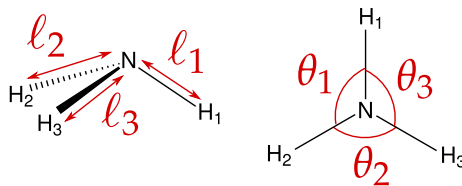
1. La molécule d'ammoniac est C_{3v} .
2. Il y a 12 degrés de liberté.
3. Ici, la méthode directe avec des axes x, y, z , si on les prends tous colinéaires, les projections sont non entières, ce qui rend le calcul plus compliqué. Si on prend des axes tournés de 120° pour les atomes d'hydrogène, alors cela reste plus facile. Cependant, pour la trace, c'est encore gérable, les éléments de matrice non entier 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	$(x, y), (R_x, R_y)$
Γ_{atomes}		4	1	2	
Γ_{xyz}		3	0	1	
Γ_{tot}		12	0	2	
$\Gamma_{\text{vib}} \oplus \Gamma_{\text{rot}}$		6	0	0	
Γ_{MNV}		6	0	2	

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

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

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



C_{3v}	E	2 C_3	3 σ_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
$\hat{R}\ell_1$	ℓ_1	ℓ_2, ℓ_3	ℓ_1, ℓ_2, ℓ_3
$\hat{R}\theta_1$	θ_1	θ_2, θ_3	$\theta_1, \theta_2, \theta_3$

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

La formule de projection donne :

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

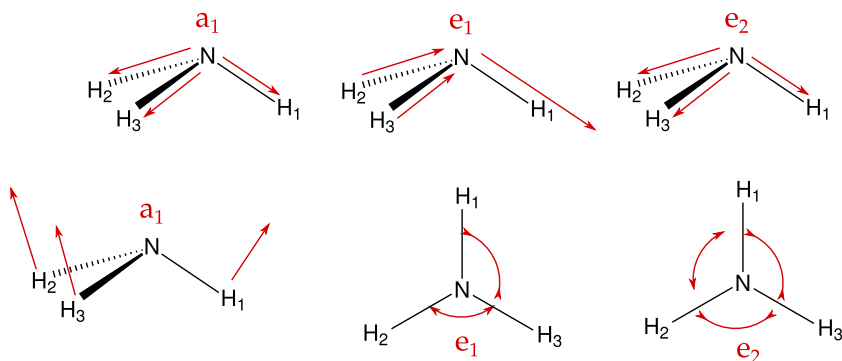
$$\hat{p}_{E, \ell_1} = e_1 = 2\ell_1 - \ell_2 - \ell_3 \quad (19)$$

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

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

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

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



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	...	$2S_{\infty}^{\phi}$	∞C_2
Γ_{atomes}	4	4	4	0	...	0	0
Γ_{xyz}	3	$1 + 2 \cos(\phi)$	1	-3	...	$-1 + 2 \cos(\phi)$	-1
Γ_{tot}	12	$4 + 8 \cos(\phi)$	4	0	...	0	0

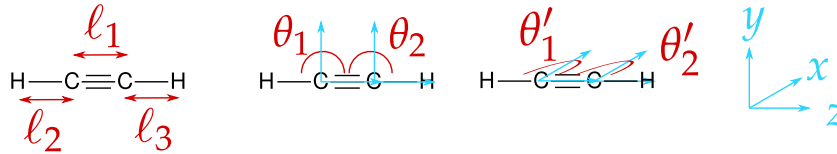
La rotation selon z laisse la molécule invariante et n'est donc pas à prendre en compte dans les mouvements d'ensemble possibles pour la molécule.

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

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

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

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 (θ'_1, θ'_2) et Oyz (θ_1, θ_2).



Pour $\widehat{C}^{\phi} \theta_1$, en pratique, pour un angle ϕ 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	...	$2S_{\infty}^{\phi}$	∞C_2
$\hat{R} \ell_1$	ℓ_1	ℓ_1	ℓ_1	ℓ_1	...	ℓ_1	ℓ_1
$\hat{R} \ell_2$	ℓ_2	ℓ_2	ℓ_2	ℓ_3	...	ℓ_3	ℓ_3
$\hat{R} \theta_1$	θ_1	0	0	$-\theta_2$...	0	0

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

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

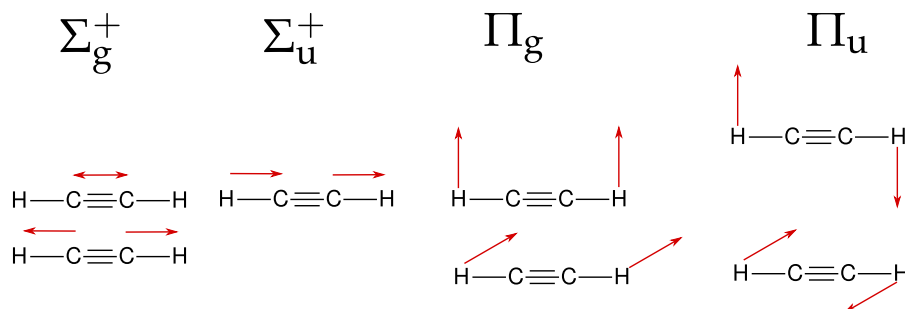
$$\hat{p}_{\Sigma_u^+, \ell_2} = \ell_2 - \ell_3 \quad (29)$$

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

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

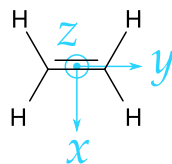
$$\hat{p}_{\Pi_g, \theta'_1} = \theta'_1 + \theta'_2 \quad (32)$$

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



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

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

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

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

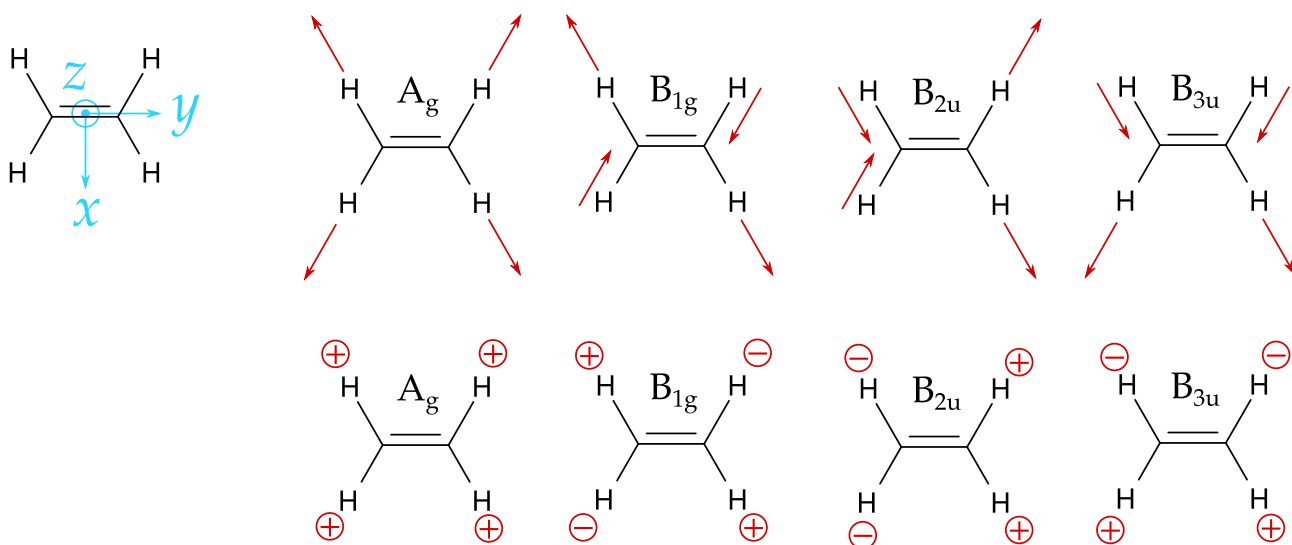
4.

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

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

	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.