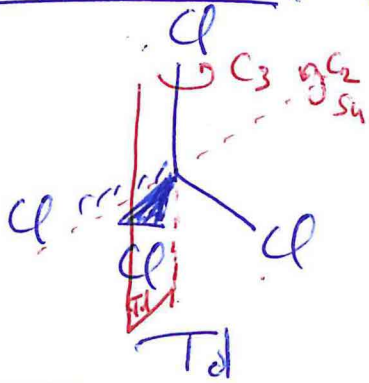


Exercice 2 : (1) Groupe: T_d



Déterminons les modes normaux de vibrations de la molécule (MNVs) cf Méthode p. 26

NB: On a $3N - 6 = 3 \times 5 - 6 = 9$ MNVs pour 15 degrés de liberté au total.

	E	8 C ₃	3 C ₂	6 S ₄	6 T _d
formes invariants (à insérer aussi au carbone!)	5	2	1	1	3
T ₂ = T _{xyg}	3	0	-1	-1	1
T _{Tot} = T _{A1} ⊕ T _{xyg}	15	0	-1	-1	3
T ₁ = T _{Tot}	3	0	-1	1	-1
T _{vib} = T _{Tot} - T _{xyg} - T _{Tot}	9	0	1	-1	3

Déduisons T_{vib} cf formule de réduction p. 19

$$\left\{ \begin{aligned} a_{A_1} &= \frac{1}{24} (9 + 0 + 3 - 6 + 18) = \frac{24}{24} = 1 \\ a_{A_2} &= \frac{1}{24} (9 + 0 + 3 + 6 - 18) = 0 \\ a_E &= \frac{1}{24} (18 + 0 + 6 + 0 + 0) = 1 \\ a_{T_1} &= \frac{1}{24} (27 + 0 - 3 - 6 - 18) = 0 \\ a_{T_2} &= \frac{1}{24} (27 + 0 - 3 + 6 + 18) = 2 \end{aligned} \right.$$

Donc $T_{vib} = A_1 \oplus E \oplus 2T_2$

\uparrow 1 MNV a_1 \uparrow 2 MNVs e \uparrow 6 MNVs t_2) 9 MNVs au total

On pouvait éventuellement représenter ces MNVs en appliquant la méthode des projecteurs (formule p.21), sur les coordonnées internes par exemple mais ce n'est pas demandé, et beaucoup plus compliqué (travail long et fastidieux à faire !)

On nous demande juste de vérifier parmi ces 5 MNVs quels sont ceux actifs en \mathbb{R} et en \mathbb{C} . \rightarrow Méthode p.35 : calcul de $\mathbb{P} \otimes \mathbb{T}_v \otimes \mathbb{T}_i$

② INFRAROUGE: $\mathbb{T}_i = A_1, \mathbb{T}_v = (T_2)$ et tables des caractères p.51 (coordonnées (x, y, z))

Mode a_1 : $\mathbb{P} = A_1: \mathbb{P} \otimes \mathbb{T}_v \otimes \mathbb{T}_i = A_1 \otimes T_2 \otimes A_1 = T_2$

A_1 n'est pas un des résultats du calcul de produits directs p.54 \Rightarrow inactif en \mathbb{R}

Mode e : $\mathbb{P} = E: E \otimes T_2 \otimes A_1 = T_1 \otimes T_2 \Rightarrow$ inactif en \mathbb{R}

Mode t_2 : $\mathbb{P} = T_2: T_2 \otimes T_2 \otimes A_1 = A_1 \oplus E \oplus T_2$

A_1 est inclus dans le résultat \Rightarrow modes actifs en \mathbb{R}

RAMANU: $\mathbb{T}_i = A_1, \mathbb{T}_v = \begin{pmatrix} A_1 \\ E \\ T_2 \end{pmatrix}$ et tables des caractères p.51 (coordonnées quadratiques)

Mode a_1 : $\mathbb{P} = A_1: A_1 \otimes \begin{pmatrix} A_1 \\ E \\ T_2 \end{pmatrix} \otimes A_1 = \begin{pmatrix} A_1 \\ E \\ T_2 \end{pmatrix} \Rightarrow$ actifs en Raman

Mode e : $\mathbb{P} = E: E \otimes \begin{pmatrix} A_1 \\ E \\ T_2 \end{pmatrix} \otimes A_1 = \begin{pmatrix} E \\ A_1 \oplus E \\ T_1 \oplus T_2 \end{pmatrix} \Rightarrow$ actifs en Raman

Mode t_2 : $\mathbb{P} = T_2: T_2 \otimes \begin{pmatrix} A_1 \\ E \\ T_2 \end{pmatrix} \otimes A_1 = \begin{pmatrix} T_2 \\ T_1 \oplus T_2 \\ A_1 \oplus E \oplus T_2 \end{pmatrix} \Rightarrow$ actifs en Raman

NB: On peut retrouver tout cela juste en regardant la table des caractères en fait cf p.35

En mesure de compte-tenu que :

- p. 35 Les raies polarisées en Raman correspondent que de MUs de symétrie A_1
- p. 35 Les vibrations d'élongation sont à des énergies plus élevées que les déformations angulaires :

Spectre Raman (cm ⁻¹)		Spectre IR (cm ⁻¹)	
E (déformation)	218 (dépolarisé)	-	
T ₂ (déformation)	314 (dépolarisé)	305	
A ₁ (élongation)	458 (polarisé)	-	768
T ₂ (élongation)	762 (dépolarisé)		

MUS actifs en IR de géométrie T_2

MUS actifs en Raman de géométrie A_1, E, T_2

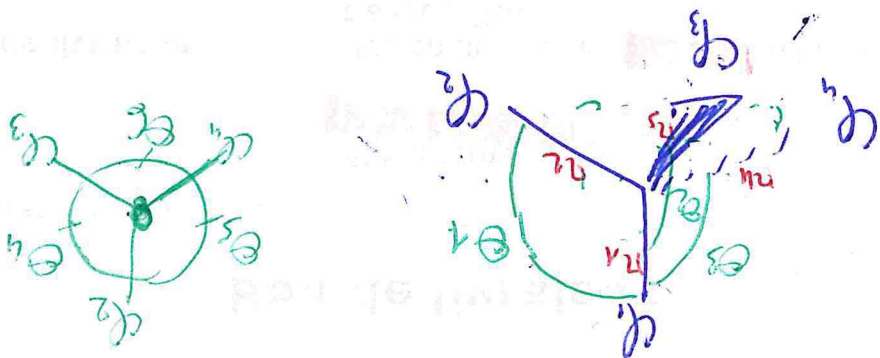
IR :

- Pour déterminer si A₁ est une vibration d'élongation ou de déformation : si c'est une déformation angulaire, quatre-fois est dans un MU, totalement symétrique, alors tous les angles devraient croquer en décroissant en même temps. C'est impossible, peu car il doit forcément y avoir un des six angles qui décroît ! Donc c'est forcément un mode d'élongation.

- En IR, on a 6 MUS actifs, tous de géométrie T_2
3 MUS sont des déformations (et dégénérées en énergie), 3 autres d'élongation (aussi dégénérées en énergie), alors le fait qu'on ne voit expérimentalement que deux bandes -
- En Raman, idem, on a également deux MUS E, E_g et 3 MUS T₂ de déformation et les 3 MUS T₂ d'élongation.
- En fait, les 9 MUS sont actifs en Raman.

Bonus: Représentation des HMOs :

Soit simplifier, on passe en coordonnées internes :



Td	E	T2	T2
	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$
8g	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$
8g	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$
65g	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$
65g	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$
65g	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \end{pmatrix}$

→ formule de projection p. 24

→ méthode p. 26

Pour obtenir le long à base ... On peut aussi utiliser les HMOs pour les obtenir (facile pour les peu occupés), et en s'inspirant de méthode de base non occupés, on a :

