

IV. Un exemple d'exercice résolu : examen 2012 de Chimie Théorique (cours de L3 ENS Lyon - Vincent Krakoviack)

Dans ce problème, nous allons appliquer les outils de la théorie des groupes à l'étude du complexe WH_6 qui adopte à l'équilibre une géométrie prismatique trigonale distordue de symétrie C_{3v} (figure 1). Pour cela, nous ferons à l'occasion référence à une hypothétique structure de plus haute symétrie correspondant à un prisme trigonal droit de symétrie D_{3h} (figure 2).

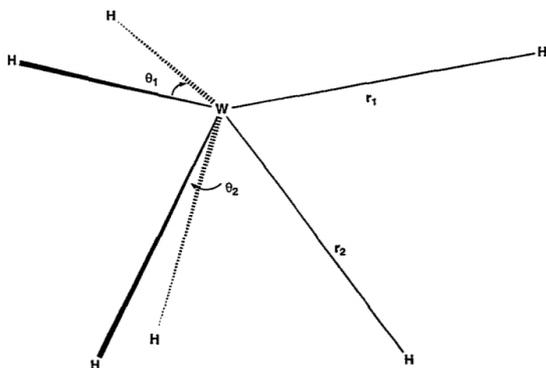


FIGURE 1 – Structure d'équilibre prismatique trigonale distordue de symétrie C_{3v} du complexe WH_6 . Les atomes d'hydrogène forment deux triangles équilatéraux de tailles différentes, placés en conformation éclip­sée dans des plans parallèles de part et d'autre de l'atome de tungstène.

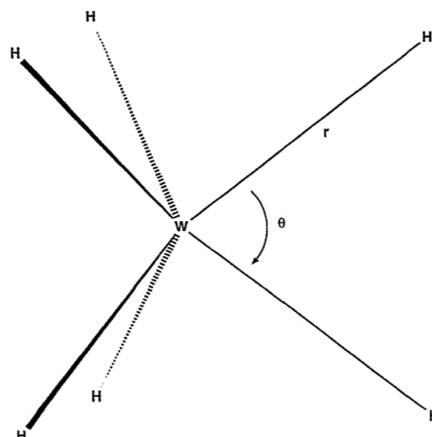


FIGURE 2 – Structure hypothétique prismatique trigonale de symétrie D_{3h} du complexe WH_6 . Les atomes d'hydrogène forment deux triangles équilatéraux identiques, placés en conformation éclip­sée dans des plans parallèles à égale distance de part et d'autre de l'atome de tungstène.

1. ASPECTS ÉLECTRONIQUES

- 1.1. Quelles sont les dégénérescences essentielles possibles pour une molécule de symétrie D_{3h} ou C_{3v} , si on ne prend pas en compte la multiplicité de spin électronique ?

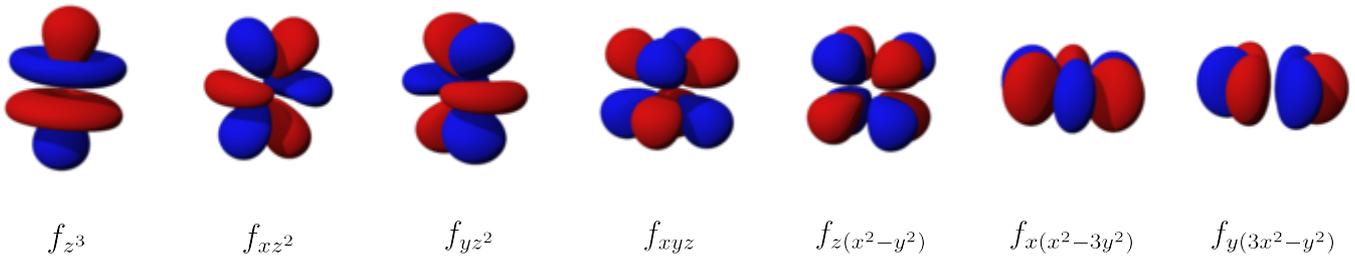
dégénérescences essentielles = dimensions des RI présent dans les groupes

Dans les deux cas, on ne peut avoir que des états non-dégénérés ou doublement dégénérés, car les représentations irréductibles présent dans ces groupes de symétrie ponctuelle sont de dimension 1 ou 2.

On considère pour commencer la structure prismatique trigonale de symétrie D_{3h} (figure 2).

1.2. Déterminez dans le groupe D_{3h} les symétries associées aux orbitales atomiques s, p, d et f de l'atome de tungstène.

Voici une illustration des orbitales f :



OA d'atome central = informations supplémentaires dans la table des caractères
Descente de symétrie = on ne garde que les caractères des opérations conservées

Ces informations pour les orbitales s , p et d se lisent directement sur les tables des caractères :

- Les orbitales s sont totalement symétriques : A'_1 ;
- Les orbitales p sont de symétrie : $E' \oplus A''_2$;
- Les orbitales d sont de symétrie : $A'_1 \oplus E' \oplus E''$.

En fait, le sujet appelle à faire une descente de symétrie depuis le groupe de la sphère K_h , dans lequel les OA f sont dégénérées et antisymétriques par rapport à l'inversion, donc de RI F_u . La descente en symétrie vers D_{3h} donne comme représentation :

$$\Gamma_{7f} = 7 \quad 1 \quad -1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 = A'_1 \oplus A'_2 \oplus E' \oplus A''_2 \oplus E''$$

Alternative

Pour les orbitales f , on peut commencer par une analyse de symétrie de fonction :

- $z^3 = z \times z^2$, donc $\Gamma_{z^3} = \Gamma_z \otimes \Gamma_{z^2} = A''_2 \otimes A'_1 = A''_2$;
- $(xz^2, yz^2) = (x, y) \times z^2$, donc $\Gamma_{(xz^2, yz^2)} = \Gamma_{(x, y)} \otimes \Gamma_{z^2} = E' \otimes A'_1 = E'$;
- $(xyz, z(x^2 - y^2)) = (xy, x^2 - y^2) \times z$, donc

$$\Gamma_{(xyz, z(x^2 - y^2))} = \Gamma_{(xy, x^2 - y^2)} \otimes \Gamma_z = E' \otimes A''_2 = E'' .$$

Pour le reste, on peut déterminer les représentations de chaque orbitale pour en déduire leur RI :

- $\Gamma_{x(x^2 - 3y^2)} = 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 = A'_1$;
- $\Gamma_{y(3x^2 - y^2)} = 1 \quad 1 \quad -1 \quad 1 \quad 1 \quad -1 = A'_2$

Dans le cadre d'une approche LCAO minimaliste, on ne fait intervenir pour les atomes d'hydrogène que leurs orbitales atomiques 1s.

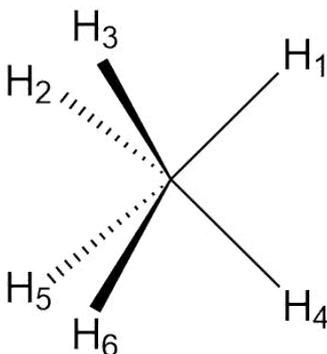
1.3. Déterminez et décomposez en somme directe de représentations irréductibles la représentation dont ces orbitales sont une base.

Représentation d'une base = collection de traces = que les éléments diagonaux

$$n_{\Gamma}^{(RI)} = \frac{1}{h} \sum_{R=op} \chi_{RI}^*(R) \chi_{\Gamma}(R)$$

Décomposition en somme de RI :

Dans le groupe D_{3h} , la base arbitraire formée des orbitales 1s des hydrogènes a pour représentation :



$$\Gamma_{6H} = \{6, 0, 0, 0, 0, 2\} = A'_1 \oplus E' \oplus A''_2 \oplus E''$$

Alternative :

On peut trouver la décomposition pédestrement, ou remarquer que :

- A'_1 est nécessairement présente car tous les caractères de Γ_{6H} sont positif ; on trouve qu'il n'est présent qu'une fois par application de la formule de décomposition ;
- Les caractères pour les classes d'opération $2C'_2$ et $3\sigma_v$ impose la présence d'une RI A''_2 et d'aucune autre RI de dimension 1 ;
- Il ne reste alors plus qu'à trouver les coefficients pour E' et E'' , ce qui est assez simple.

1.4. Construisez des orbitales moléculaires de symétrie correspondantes et donnez-en une représentation graphique.

Construire une SALC = utiliser le projecteur

Utilisons le projecteur avec comme génératrices s_1 et s_2 . Pour s_1 et A'_1 , on a :

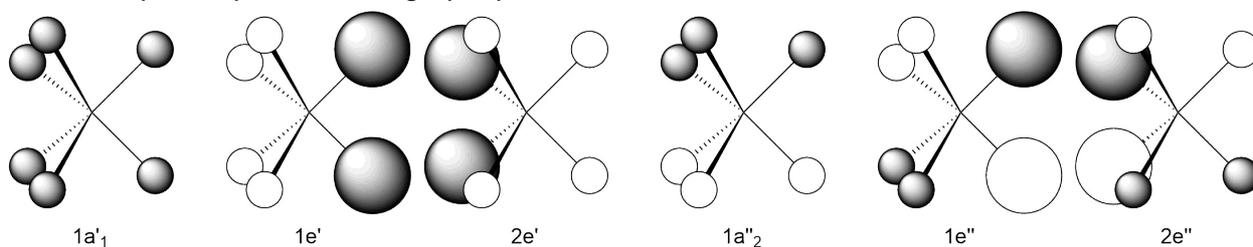
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
s_1	s_1	$s_2 + s_3$	$s_4 + s_5 + s_6$	s_4	$s_5 + s_6$	$s_1 + s_2 + s_3$
A'_1	1	1	1	1	1	1

Donc $\hat{P}_{A'_1}(s_1) \propto s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6 = 1a'_1$.

De même :

$1a'_1$	\propto	s_1	$+s_2$	$+s_3$	$+s_4$	$+s_5$	$+s_6$
$1e'$	\propto	$2s_1$	$-s_2$	$-s_3$	$+2s_4$	$-s_5$	$-s_6$
$2e'$	\propto	$-s_1$	$+2s_2$	$-s_3$	$-s_4$	$+2s_5$	$-s_6$
$1a''_2$	\propto	s_1	$+s_2$	$+s_3$	$-s_4$	$-s_5$	$-s_6$
$1e''$	\propto	$2s_1$	$-s_2$	$-s_3$	$-2s_4$	$+s_5$	$+s_6$
$2e''$	\propto	$-s_1$	$+2s_2$	$-s_3$	$+s_4$	$-2s_5$	$+s_6$

Ces SALC ont pour représentation graphique :



On abaisse maintenant la symétrie et on passe à la structure distordue réelle de symétrie C_{3v} (figure 1).

1.5. Déterminez les corrélations entre les représentations irréductibles du groupe D_{3h} et celles du groupe C_{3v} .

1.6. En déduire les symétries associées aux orbitales atomiques s, p, d et f de l'atome de tungstène en symétrie C_{3v} .

1.7. De même, obtenez sous forme décomposée la représentation dont les orbitales 1s des atomes d'hydrogène sont une base.

Descente de symétrie = on ne garde que les caractères des opérations conservées

Lors de la descente en symétrie, les classes d'opérations $2C'_2$, σ_h et $2S_3$ disparaissent. Ainsi :

- A'_1 et A''_2 corréleront avec A_1 ;
- A''_1 et A'_2 corréleront avec A_2 ;
- E' et E'' corréleront avec E .

Dans C_{3v} , on a donc pour représentations :

- Pour les orbitales s : A_1 ;
- Pour les orbitales p : $A_1 \oplus E$;
- Pour les orbitales d : $A_1 \oplus 2E$;
- Pour les orbitales f : $2A_1 \oplus A_2 \oplus 2E$.

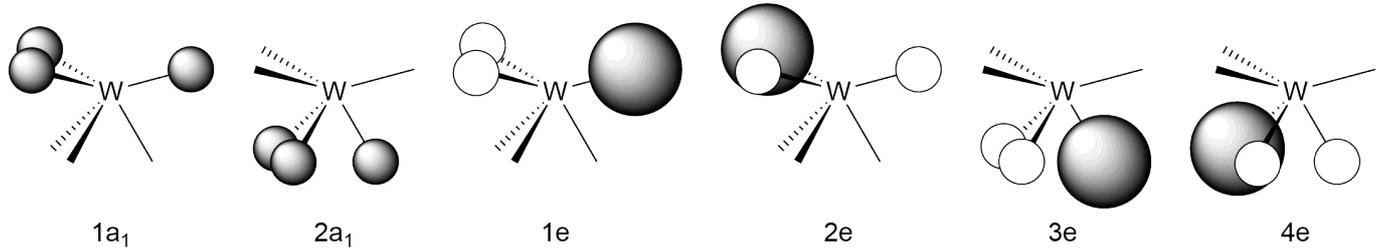
Dans C_{3v} , on a donc pour représentations pour les 6 orbitales $1s_H$: $2A_1 \oplus 2E$.

1.8. En utilisant la méthode des projecteurs, construisez des orbitales moléculaires de symétrie correspondantes et donnez-en une représentation schématique.

On utilise s_1, s_2, s_4 et s_5 comme génératrices, et comme en 1.4 on utilise le projecteur :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{A_1}(s_1) &\propto s_1 + s_2 + s_3 & \hat{P}_{A_1}(s_4) &\propto s_4 + s_5 + s_6 \\ \hat{P}_E(s_1) &\propto 2s_1 - s_2 - s_3 & \hat{P}_E(s_2) &\propto -s_1 + 2s_2 - s_3 \\ \hat{P}_E(s_4) &\propto 2s_4 - s_5 - s_6 & \hat{P}_E(s_5) &\propto -s_4 + 2s_5 - s_6 \end{aligned}$$

Graphiquement, on obtient :



1.9. Lorsqu'on annule continûment la distorsion, ces orbitales moléculaires de symétrie se réduisent-elles à celles obtenues précédemment en symétrie D_{3h} ? Si ce n'est pas le cas, proposez un jeu alternatif d'orbitales moléculaires de symétrie pour lequel cela se produit.

La distorsion continue ne permet pas de retrouver les SALC obtenues en 1.4.. On peut par contre faire des combinaisons linéaires des SALC en C_{3v} . Ainsi, les orbitales $1a_1 + 2a_1$ et $1a_1 - 2a_1$ se distordent en $1a'_1$ et $1a''_2$, respectivement. De même, les orbitales $1e + 3e$, $1e - 3e$, $2e + 4e$ et $2e - 4e$ se distordent en $1e'$, $1e''$, $2e'$ et $2e''$, respectivement.

Commentaire :

Ceci est dû au fait qu'une SALC soit une base adaptée à la symétrie parmi d'autres possible. Le problème d'unicité de la base est partiellement levée lors de la diagonalisation du hamiltonien... sauf pour les OM dégénérées.

2. VIBRATIONS

On se place ici d'emblée dans le groupe C_{3v} (figure 1).

2.1. Combien de modes normaux de vibration possède la molécule WH_6 ?

Nombre de modes normaux de vibration = $3N - 6$ (cas général) ou $3N - 5$ (cas linéaire)

WH_6 est une molécule non linéaire composée de $N = 7$ atomes ; elle possède donc $3N - 6 = 15$ modes normaux de vibration.

2.2. Déterminez leurs symétries.

$$\text{En coordonnées cartésienne, } \Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{UMA}} \otimes \Gamma_{\text{xyz}} = \Gamma_{\text{vib}} \oplus \Gamma_{\text{xyz}} \oplus \Gamma_{\text{rot}}$$

On se place dans une approche coordonnées cartésiennes. On note Γ_{UMA} la RR des atomes invariants, alors :

$$\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{UMA}} \otimes \Gamma_{\text{xyz}} = (3A_1 \oplus E) \otimes (A_1 \oplus E) = 5A_1 \oplus 2A_2 \oplus 7E$$

Or les translations sont représentées par $A_1 \oplus E$, et les rotations par $A_2 \oplus E$, donc la représentation des modes normaux de vibration est :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 5E$$

On va plus particulièrement s'intéresser aux modes d'élongation qui n'impliquent que des changements de longueur des liaisons tungstène-hydrogène sans changer les angles d'équilibre entre ces liaisons.

2.3. Déterminez et décomposez en somme directe de représentations irréductibles la représentation dont ces mouvements sont une base.

Représentation en coordonnées internes d'élongation

Pour construire la représentation des élongations, on prend la base arbitraire des distances $W - H_i$. Au lieu de refaire tous les calculs, on peut se rendre compte que la symétrie de cette base est nécessairement la même que celle de la base des six orbitales $1s_{\text{H}}$. Ainsi, on a immédiatement :

$$\Gamma_{\text{el}} = 2A_1 \oplus 2E$$

2.4. Construisez des modes de symétrie correspondants et donnez-en une représentation graphique.

Là encore, le travail est le même que celui demandé pour la base des six orbitales $1s_{\text{H}}$. En notant r_i les distances $W - H_i$, on trouve immédiatement :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{A_1}(r_1) &\propto r_1 + r_2 + r_3 & \hat{P}_{A_1}(r_4) &\propto r_4 + r_5 + r_6 \\ \hat{P}_E(r_1) &\propto r_1 - r_2 - r_3 & \hat{P}_E(r_2) &\propto -r_1 + 2r_2 - r_3 \\ \hat{P}_E(r_4) &\propto 2r_4 - r_5 - r_6 & \hat{P}_E(r_5) &\propto -r_4 + 2r_5 - r_6 \end{aligned}$$

Soit, graphiquement :

