

Spectroscopies – TD 2

Modes normaux de vibration

L3 S2b – Sciences de la matière

georges.menzildjian@ens-lyon.fr

Rappel

Soit G un groupe d'ordre h . Soient γ_i les représentations irréductibles de G . Soit R une opération de symétrie de G , et soit χ_R^γ le caractère associé à R dans la représentation γ .

Décomposition en représentations irréductibles. Soit Γ une représentation réductible de G . On a :

$$\Gamma = \bigoplus_i n(\gamma_i) \gamma_i$$

$$\text{avec } n(\gamma_i) = \frac{1}{h} \sum_R \chi_R^\Gamma \chi_R^{\gamma_i}$$

Opérateur de projection \hat{P}_γ sur la représentation irréductible γ :

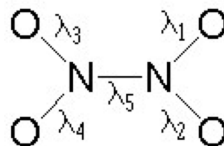
$$\hat{P}_\gamma = \frac{n(\gamma)}{h} \sum_R \chi_R^\gamma \hat{R}$$

Produit direct. Soient Γ_i et Γ_j deux représentations de G . Le produit direct de Γ_i et Γ_j s'écrit $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$. On a :

$$\chi_R^{\Gamma_i \otimes \Gamma_j} = \chi_R^{\Gamma_i} \times \chi_R^{\Gamma_j}$$

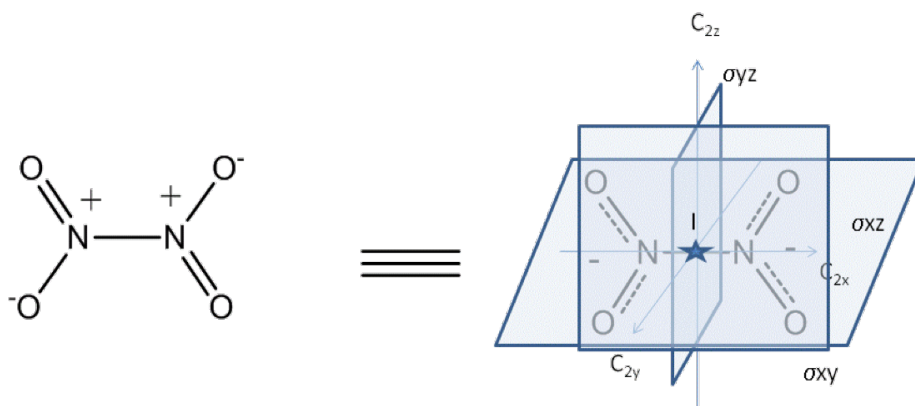
1 Vibrations de la molécule N_2O_4

On étudie les modes normaux de vibration de la molécule N_2O_4 représentée ci-dessous :



1. A quel groupe ponctuel de symétrie appartient N_2O_4 ?

Solution:



N_2O_4 appartient au groupe D_{2h} . On gardera le repère introduit ici pour la suite de l'exercice, l'axe des z pointe vers le bas pour que le repère soit orthonormé.

2. Combien de modes normaux de vibration cette molécule contient-elle?

Solution:

Cette molécule possède $N = 6$ atomes, donc contient $3N - 6 = 12$ modes normaux de vibration.

3. Déterminer leurs symétries en utilisant les coordonnées cartésiennes.

Solution:

Chacun des six atomes i de la molécule se voit associer un repère cartésien (x_i, y_i, z_i) local.

Il faut d'abord étudier comment chacun de ces repères se transforme sous l'action de chacune des opérations de symétrie du groupe D_{2h} , afin d'obtenir les caractères de la représentation Γ_{tot} associée à l'ensemble de ces repères cartésiens dans ce groupe.

Pour l'identité E , tous les vecteurs restent inchangés, donc $\chi_E^{\Gamma_{tot}} = 18$.

Pour C_2^z et C_2^y , aucun vecteur n'est conservé, donc $\chi_{C_2^z}^{\Gamma_{tot}} = 0$ et $\chi_{C_2^y}^{\Gamma_{tot}} = 0$.

Pour C_2^x , aucun vecteur n'est conservé sur les atomes d'oxygène, en revanche y_{N1} , y_{N2} , z_{N1} et z_{N2} sont envoyés sur leurs opposés et x_{N1} ainsi que x_{N2} demeurent inchangés, donc $\chi_{C_2^x}^{\Gamma_{tot}} = (-2) + (-2) + 2 = -2$.

Pour l'inversion I , aucun vecteur n'est conservé, donc $\chi_I^{\Gamma_{tot}} = 0$.

Pour σ_{xy} , tous les x_i et y_i restent inchangés et tous les z_i sont envoyés sur leurs opposés, donc $\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_{tot}} = 6$.

Pour σ_{xz} , aucun vecteur n'est conservé sur les atomes d'oxygène, en revanche y_{N1} et y_{N2} sont envoyés sur leurs opposés et x_{N1} , x_{N2} , z_{N1} et z_{N2} demeurent inchangés, donc $\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_{tot}} = (-2) + 4 = 2$.

Pour σ_{yz} , aucun vecteur n'est conservé, donc $\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_{tot}} = 0$.

On obtient donc :

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{tot}	18	0	0	-2	0	6	2	0

Il faut ensuite décomposer Γ_{tot} en somme de représentations irréductibles du groupe D_{2h} , en appliquant la formulée donnée en rappel :

$$n(\gamma_i) = \frac{1}{8} \sum_R \chi_R^{\Gamma_{tot}} \chi_R^{\gamma_i}$$

$$\begin{aligned}
n(A_g) &= \frac{1}{8}(18 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 1 + (-2) \times 1 + 0 \times 1 + 6 \times 1 + 2 \times 1 + 0 \times 1) = 3 \\
n(B_{1g}) &= \frac{1}{8}(18 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times (-1) + (-2) \times (-1) + 0 \times 1 + 6 \times 1 + 2 \times (-1) + 0 \times (-1)) = 3 \\
n(B_{2g}) &= \frac{1}{8}(18 \times 1 + 0 \times (-1) + 0 \times 1 + (-2) \times (-1) + 0 \times 1 + 6 \times (-1) + 2 \times 1 + 0 \times (-1)) = 2 \\
n(B_{3g}) &= \frac{1}{8}(18 \times 1 + 0 \times (-1) + 0 \times (-1) + (-2) \times 1 + 0 \times 1 + 6 \times (-1) + 2 \times (-1) + 0 \times 1) = 1 \\
n(A_u) &= \frac{1}{8}(18 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 1 + (-2) \times 1 + 0 \times (-1) + 6 \times (-1) + 2 \times (-1) + 0 \times (-1)) = 1 \\
n(B_{1u}) &= \frac{1}{8}(18 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times (-1) + (-2) \times (-1) + 0 \times (-1) + 6 \times (-1) + 2 \times 1 + 0 \times 1) = 2 \\
n(B_{2u}) &= \frac{1}{8}(18 \times 1 + 0 \times (-1) + 0 \times 1 + (-2) \times (-1) + 0 \times (-1) + 6 \times 1 + 2 \times (-1) + 0 \times 1) = 3 \\
n(B_{3u}) &= \frac{1}{8}(18 \times 1 + 0 \times (-1) + 0 \times (-1) + (-2) \times 1 + 0 \times (-1) + 6 \times 1 + 2 \times 1 + 0 \times (-1)) = 3
\end{aligned}$$

On obtient donc : $\Gamma_{tot} = 3A_g \oplus 3B_{1g} \oplus 2B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus 2B_{1u} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3u}$

On retrouve ici 18 représentations irréductibles, ce qui correspond aux 3N degrés de liberté globaux de la molécule.

Enfin, pour obtenir les modes normaux de vibration de N_2O_4 , il faut retrancher à Γ_{tot} les représentations correspondant aux trois degrés de liberté translationnels (B_{1u} , B_{2u} et B_{3u}) et aux trois degrés de liberté rotationnels (B_{1g} , B_{2g} et B_{3g}). Ainsi, on peut conclure :

$$\Gamma_{vib} = 3A_g \oplus 2B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus A_u \oplus B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 2B_{3u}$$

On retrouve bien ici les 12 modes normaux de vibration attendus pour la molécule N_2O_4 .

4. On s'intéresse maintenant aux vibrations d'élongation des liaisons N-N et N-O. On définit pour cela les coordonnées internes d'élongation des longueurs de liaisons définies ci-dessus par λ_i ($i \in [1,5]$). On suppose que l'élongation N-N n'est pas couplée avec les élongations N-O.

Déterminer la symétrie des modes normaux de vibration associés aux déformations induites par ces élongations longitudinales. Puis, pour chacune des étiquettes de symétrie obtenue, représenter la déformation vibrationnelle correspondante sur un schéma.

Solution:

Il faut tout d'abord, tout comme à la question précédente, voir quelle est l'action des opérations de symétrie du groupe D_{2h} sur la représentation correspondant aux déplacements élémentaires suivant les coordonnées d'élongation λ_i , notée $\Gamma_{\{\lambda_i\}}$.

E et σ_{xz} conservent tous les λ_i , alors que toutes les autres opérations ne conservent que λ_5 .

On obtient donc :

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
$\Gamma_{\{\lambda_i\}}$	5	1	1	1	1	1	5	1

On peut ensuite décomposer $\Gamma_{\{\lambda_i\}}$ en somme de représentations irréductibles dans D_{2h} , ce qui donne :

$$\Gamma_{\{\lambda_i\}} = 2A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$$

On obtient ainsi cinq étiquettes de symétrie pour les modes normaux de vibration d'élongation, correspondant à des déformations complexes de la molécule formées de combinaisons linéaires des λ_i .

Afin de déterminer ces combinaisons rigoureusement, on a recours aux projecteurs. Cependant,

il faut avouer ici qu'un peu d'intuition aide beaucoup à savoir quoi chercher exactement... Plus précisément, on cherche à projeter chaque déformation élémentaire sur les représentations irréductibles correspondant aux étiquettes trouvées pour les déformations d'élongation afin d'engendrer la combinaison linéaire de déformations élémentaires possédant cette étiquette.

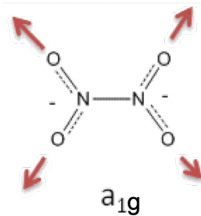
Ainsi, on projette par exemple λ_1 sur A_g comme suit (on omet le préfacteur pour simplifier) :

$$\hat{P}_{A_g}(\lambda_1) \propto \chi_E^{A_g} \hat{E}(\lambda_1) + \chi_{C_2^z}^{A_g} \hat{C}_2^z(\lambda_1) + \chi_{C_2^y}^{A_g} \hat{C}_2^y(\lambda_1) + \chi_{C_2^x}^{A_g} \hat{C}_2^x(\lambda_1) + \chi_I^{A_g} \hat{I}(\lambda_1) + \chi_{\sigma_{xy}}^{A_g} \hat{\sigma}_{xy}(\lambda_1) + \chi_{\sigma_{xz}}^{A_g} \hat{\sigma}_{xz}(\lambda_1) + \chi_{\sigma_{yz}}^{A_g} \hat{\sigma}_{yz}(\lambda_1) \text{ i.e.}$$

$$\hat{P}_{A_g}(\lambda_1) \propto 1 \times \lambda_1 + 1 \times \lambda_4 + 1 \times \lambda_3 + 1 \times \lambda_2 + 1 \times \lambda_4 + 1 \times \lambda_2 + 1 \times \lambda_1 + 1 \times \lambda_3 \text{ i.e.}$$

$$\hat{P}_{A_g}(\lambda_1) \propto \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4$$

On retrouve bien ici une déformation d'élongation totalement symétrique, représentée ci-dessous, ce qui était à prévoir puisque son label est A_g .



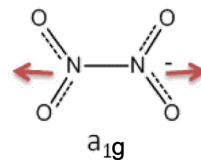
Note : les déplacements élémentaires suivant les liaisons N-O, notés $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ et λ_4 , sont interchangeables, et que l'on obtiendrait donc le même résultat en calculant $\hat{P}_{A_g}(\lambda_2), \hat{P}_{A_g}(\lambda_3)$ et $\hat{P}_{A_g}(\lambda_4)$.

On a fait l'hypothèse (raisonnable) que l'élongation de la liaison N-N est indépendante des élongations N-O, on s'attend donc à obtenir un autre mode de vibration d'élongation de symétrie A_g correspondant à ce vibreur. On calcule donc :

$$\hat{P}_{A_g}(\lambda_5) \propto \chi_E^{A_g} \hat{E}(\lambda_5) + \chi_{C_2^z}^{A_g} \hat{C}_2^z(\lambda_5) + \chi_{C_2^y}^{A_g} \hat{C}_2^y(\lambda_5) + \chi_{C_2^x}^{A_g} \hat{C}_2^x(\lambda_5) + \chi_I^{A_g} \hat{I}(\lambda_5) + \chi_{\sigma_{xy}}^{A_g} \hat{\sigma}_{xy}(\lambda_5) + \chi_{\sigma_{xz}}^{A_g} \hat{\sigma}_{xz}(\lambda_5) + \chi_{\sigma_{yz}}^{A_g} \hat{\sigma}_{yz}(\lambda_5) \text{ i.e.}$$

$$\hat{P}_{A_g}(\lambda_5) \propto 1 \times \lambda_5 + 1 \times \lambda_5 + 1 \times \lambda_5 + 1 \times \lambda_5 + 1 \times \lambda_5 + 1 \times \lambda_5 + 1 \times \lambda_5 + 1 \times \lambda_5 + 1 \times \lambda_5 \text{ i.e. } \hat{P}_{A_g}(\lambda_5) \propto \lambda_5$$

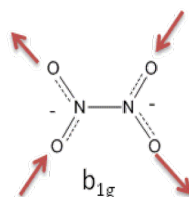
On obtient donc le mode normal de vibration d'élongation totalement symétrique suivant, correspondant à la deuxième étiquette A_g déterminée à l'issue de la décomposition de $\Gamma_{\{\lambda_i\}}$:



On procède ainsi de même pour les autres étiquettes de symétrie, et l'on obtient :

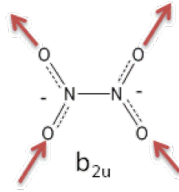
$$\hat{P}_{B_{1g}}(\lambda_1) \propto \lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 + \lambda_4$$

ce qui correspond au schéma suivant :



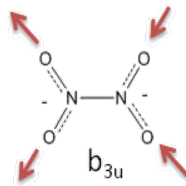
$$\hat{P}_{B_{2u}}(\lambda_1) \propto \lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4$$

ce qui correspond au schéma suivant :



$$\hat{P}_{B_{3u}}(\lambda_1) \propto \lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4$$

ce qui correspond au schéma suivant :



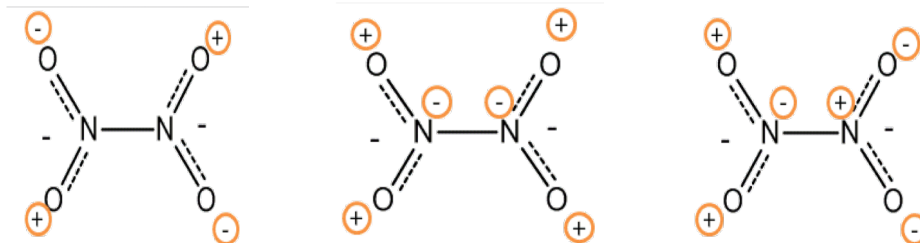
On note aussi que $\hat{P}_{B_{1g}}(\lambda_5) = \hat{P}_{B_{2u}}(\lambda_5) = \hat{P}_{B_{3u}}(\lambda_5) = 0$. On a donc bien attribué tous les modes normaux de vibration d'élongation trouvés dans la décomposition à une combinaison linéaire complexe de déformations élémentaires de liaisons, dont on connaît la symétrie.

5. On peut envisager trois modes de déformation hors du plan pour cette molécule. Proposer pour chacun d'eux un schéma et une étiquette de symétrie.

Solution:

On laissera ici au lecteur le soin de la paramétrisation propre des descripteurs de ces déformations hors du plan de la molécule et du calcul détaillé de leurs projections sur les représentations irréductibles correspondantes, mais la démarche est la même qu'à la question précédente.

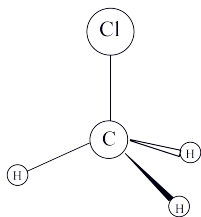
On obtient les trois combinaisons linéaires de déformations élémentaires suivantes :



d'étiquettes de symétrie respectives a_u , b_{1u} et b_{2g} .

2 De la nécessité d'une définition non-ambiguë des déformations élémentaires

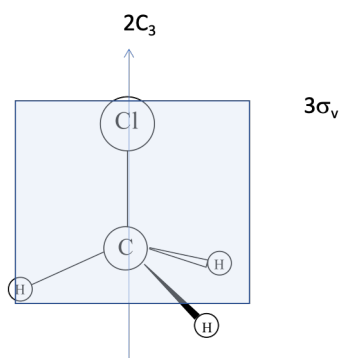
On s'intéresse aux modes normaux de la molécule CH_3Cl représentée ci-dessous :



1. (a) A quel groupe ponctuel de symétrie appartient CH_3Cl ?

Solution:

La molécule CH_3Cl appartient au groupe C_{3v} , comme illustré sur le schéma ci-dessous (un seul des plans σ_v est représenté par souci de clairté).



- (b) Combien de degrés de liberté et de modes normaux de vibrations cette molécule possède-t-elle?

Solution:

Cette molécule est non linéaire et comporte $N = 5$ atomes, donc elle présente $3N = 15$ degrés de liberté au total. En retranchant les trois degrés de liberté rotationnels et les trois degrés de liberté translationnels, on prévoit donc l'existence de $3N - 6 = 9$ modes normaux de vibration.

On cherche à obtenir la symétrie des modes normaux de vibration de CH_3Cl et à attribuer un schéma correspondant à chaque étiquette de symétrie illustrant quelle combinaison linéaire de déformations infinitésimales caractérise chaque mode normal.

On propose à cet effet les descripteurs suivants : quatre déplacements infinitésimaux décrivant les vibrations d'élongation des liaisons C-H et C-Cl, ainsi que six déplacements angulaires infinitésimaux décrivant les vibrations infinitésimales des angles $\widehat{\text{HCH}}$ et $\widehat{\text{HCCl}}$. Dans la suite, on s'intéresse tour à tour aux représentations des différents types de déformations infinitésimales.

2. (a) Donner la représentation réductible Γ_{CH} de la base formée par les vibrateurs infinitésimaux associés aux vibrations d'élongation des liaisons C-H, puis la réduire dans le groupe ponctuel de symétrie de CH_3Cl et proposer un schéma pour les modes normaux de vibration associés. Faire de même pour $\Gamma_{C\text{Cl}}$.

Solution:

On s'intéresse d'abord à Γ_{CH} , constituée de trois déplacements infinitésimaux ayant la symétrie des trois liaisons C-H. En leur appliquant les opérations du groupe C_{3v} , on obtient :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_{CH}	3 (tout est conservé)	0 (tout est permuté)	1 (un seul dans le plan)

d'où la décomposition immédiate $\Gamma_{CH} = A_1 \oplus E$.

Pour obtenir les combinaisons linéaires décrivant les modes normaux de vibration associés à ces étiquettes de symétrie, on projette les descripteurs sur les représentations irréductibles obtenues.

En notant λ_1 (par exemple pour la liaison dans le plan, arbitrairement), λ_2 (par conséquent représentant la liaison en avant) et λ_3 (par conséquent représentant la liaison en arrière) les déformations infinitésimales des liaisons C-H, on peut écrire :

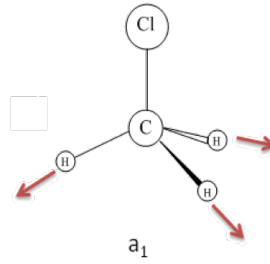
$$\hat{P}_{A_1}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) \propto \chi_E^{A_1} \hat{E}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + \chi_{C_3^+}^{A_1} \hat{C}_3^+(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + \chi_{C_3^-}^{A_1} \hat{C}_3^-(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + \chi_{\sigma_{v,1}}^{A_1} \hat{\sigma}_{v,1}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + \chi_{\sigma_{v,2}}^{A_1} \hat{\sigma}_{v,2}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + \chi_{\sigma_{v,3}}^{A_1} \hat{\sigma}_{v,3}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) \text{ i.e.}$$

$$\hat{P}_{A_1}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) \propto 1 \times \hat{E}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + 1 \times \hat{C}_3^+(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + 1 \times \hat{C}_3^-(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + 1 \times \hat{\sigma}_{v,1}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + 1 \times \hat{\sigma}_{v,2}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + 1 \times \hat{\sigma}_{v,3}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) \text{ i.e.}$$

$$\hat{P}_{A_1}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) \propto (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + (\lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_1) + (\lambda_3 + \lambda_1 + \lambda_2) + (\lambda_1 + \lambda_3 + \lambda_2) + (\lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1) + (\lambda_2 + \lambda_1 + \lambda_3) \text{ i.e.}$$

$$\hat{P}_{A_1}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) \propto \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

d'où le schéma :



On note ici que l'application de \hat{P}_{A_1} à la combinaison $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ fournit le même résultat que si l'on applique ce projecteur à l'un des λ_i seul, car le sous-espace A_1 est de dimension 1.

Pour le sous-espace E, de dimension 2, l'application des projecteurs est légèrement plus délicate, il faut former deux vecteurs orthogonaux qui soient base de ce sous-espace à partir des λ_i . On applique d'abord seulement le projecteur à λ_1 , ce qui donne :

$$\hat{P}_E(\lambda_1) \propto \chi_E^E \hat{E}(\lambda_1) + \chi_{C_3^+}^E \hat{C}_3^+(\lambda_1) + \chi_{C_3^-}^E \hat{C}_3^-(\lambda_1) + \chi_{\sigma_{v,1}}^E \hat{\sigma}_{v,1}(\lambda_1) + \chi_{\sigma_{v,2}}^E \hat{\sigma}_{v,2}(\lambda_1) + \chi_{\sigma_{v,3}}^E \hat{\sigma}_{v,3}(\lambda_1) \text{ i.e.}$$

$$\hat{P}_E(\lambda_1) \propto 2 \times \hat{E}(\lambda_1) + (-1) \times \hat{C}_3^+(\lambda_1) + (-1) \times \hat{C}_3^-(\lambda_1) + 0 \times \hat{\sigma}_{v,1}(\lambda_1) + 0 \times \hat{\sigma}_{v,2}(\lambda_1) + 0 \times \hat{\sigma}_{v,3}(\lambda_1) \text{ i.e.}$$

$$\hat{P}_E(\lambda_1) \propto 2\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3$$

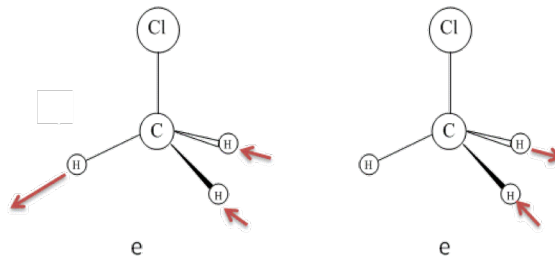
On obtient de même : $\hat{P}_E(\lambda_2) \propto 2\lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_1$ et $\hat{P}_E(\lambda_3) \propto 2\lambda_3 - \lambda_1 - \lambda_2$.

Si l'on choisit par exemple $2\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3$ comme l'un des vecteurs, on doit chercher un vecteur orthogonal sous la forme d'une combinaison linéaire de $2\lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_1$ et $2\lambda_3 - \lambda_1 - \lambda_2$, par exemple $\lambda_2 - \lambda_3$.

Vérifions que $\lambda_2 - \lambda_3$ est un bon candidat, ce qui nécessite que ce vecteur soit stable sous l'action du projecteur :

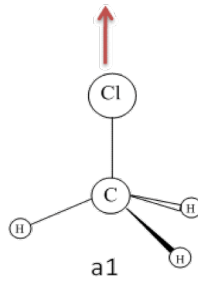
$$\hat{P}_E(\lambda_2 - \lambda_3) \propto 2(\lambda_2 - \lambda_3) - (\lambda_3 - \lambda_1) - (\lambda_1 - \lambda_2) \propto \lambda_2 - \lambda_3 \text{ donc ce vecteur est stable.}$$

On propose donc la représentation schématique suivante :



Pour Γ_{C-Cl} , on a un seul vibreur infinitésimal, selon la liaison C-Cl, c'est-à-dire suivant l'axe C_3 , qui est donc conservé par toutes les opérations, ce qui donne lieu immédiatement à la décomposition $\Gamma_{C-Cl} = A_1$.

La projection est également immédiate ici, d'où le schéma :



- (b) En suivant une démarche similaire, déterminer puis réduire les représentations $\Gamma_{\widehat{HCH}}$ et $\Gamma_{\widehat{HCCl}}$ correspondant aux déformations angulaires élémentaires dans la molécule CH_3Cl , et proposer enfin des schémas correspondant aux étiquettes de symétries ainsi déterminées.

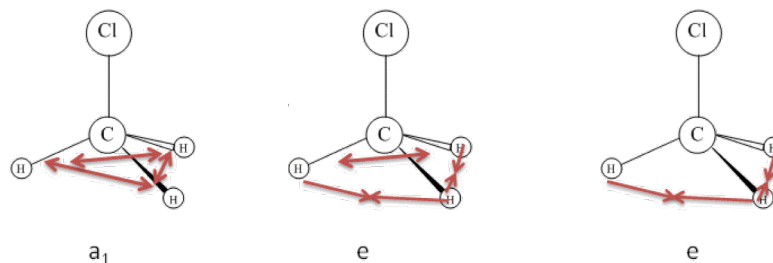
Solution:

On laissera les détails et les calculs de projecteurs au lecteur motivé...

Brièvement, on obtient les représentations suivantes :

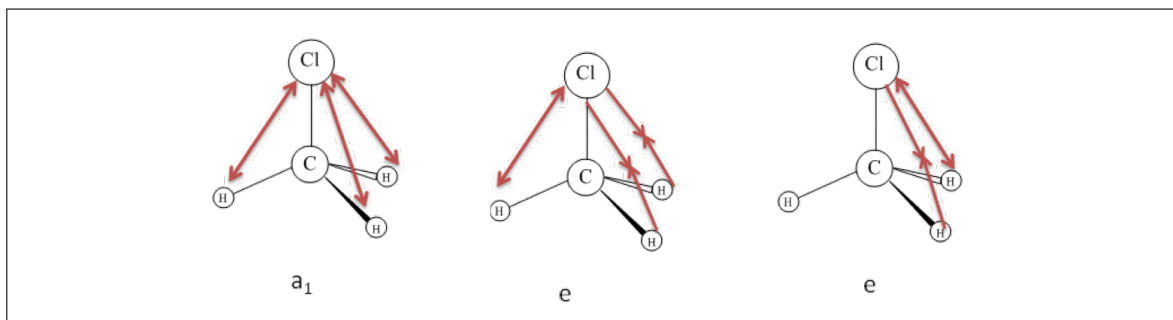
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\widehat{HCH}}$	3	0	1

qui se décompose de façon immédiate en $\Gamma_{\widehat{HCH}} = A_1 \oplus E$ et se schématise par :



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\widehat{HCCl}}$	3	0	1

qui se décompose de façon immédiate en $\Gamma_{\widehat{HCCl}} = A_1 \oplus E$ et se schématise par :



(c) Conclure sur la décomposition complète des modes normaux de vibration Γ_{vib} obtenue. Est-ce compatible avec le nombre de modes normaux attendus en question 1. pour cette molécule?

Solution:

On rassemble les différentes représentations obtenues :

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{CH} \oplus \Gamma_{CCL} \oplus \Gamma_{\widehat{HCH}} \oplus \Gamma_{\widehat{HCCl}} = 4A_1 \oplus 3E.$$

On obtient ici une représentation Γ_{vib} de dimension 10, alors que l'on prévoit 9 modes normaux de vibration pour cette molécule : c'est incohérent.

3. En utilisant cette fois la base cartésienne de déplacement des atomes pour CH_3Cl , déterminer et réduire la représentation Γ_{tot} associée à cette base, et en déduire Γ_{vib} . Lever l'ambiguïté précédente.

Solution:

On détermine tout d'abord les caractères de Γ_{tot} sous l'action des opérations du groupe C_{3v} :

L'identité conserve les 15 vecteurs de base (x_i, y_i, z_i) locaux. Les deux rotations C_3^+ et C_3^- ne laissent aucun vecteur fixe. Enfin, les trois plans de symétrie σ_v laissent inchangés seulement les 3 vecteurs contenus respectivement dans chacun de ces plans appartenant aux atomes de carbone, de chlore et à l'atome d'hydrogène inclus dans chaque plan, d'où :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_{tot}	15	0	3

On décompose ensuite Γ_{tot} en une somme de représentations irréductibles de C_{3v} :

$$n(A_1) = \frac{1}{6}(1 \times 15 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 3 \times 1) = 4$$

$$n(A_2) = \frac{1}{6}(1 \times 15 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 3 \times (-1)) = 1$$

$$n(E) = \frac{1}{6}(1 \times 15 \times 2 + 2 \times 0 \times (-1) + 3 \times 3 \times 0) = 5$$

$$\text{d'où } \Gamma_{tot} = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 5E.$$

On retranche enfin 1 A_1 , 1 A_2 et 2 E correspondant aux mouvements globaux de translation et de rotation, ce qui donne :

$$\Gamma_{vib} = 3A_1 \oplus 3E.$$

On obtient bien une représentation des modes normaux de vibration de dimension 9, ce qui est cohérent avec la question 1.

L'ambiguïté précédente provient du fait que l'on a choisi des éléments infinitésimaux de déformations élémentaires décrivant les vibrations de la molécule qui ne sont pas tous indépendants! En effet, on ne peut pas agrandir simultanément tous les angles \widehat{HCH} sans contracter en même temps

tous les angles $\widehat{\text{HCCl}}$. Cela signifie que les modes de vibration étiquetés a_1 dans $\Gamma_{\widehat{\text{HCH}}}$ et $\Gamma_{\widehat{\text{HCCl}}}$ sont en réalité un même mode redondant.

Données

D_{2h} (mmm)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

C_{3v} ($3m$)	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, 2xy)(xz, yz)$