

APPLICATION DE LA THEORIE DES GROUPES AU DENOMBREMENT DES VIBRATIONS

I - SYMETRIE DES VIBRATIONS MOLECULAIRES

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories:

- | | | |
|--------------------|---|---------------------|
| - les translations | } | mouvements externes |
| - les rotations | | |
| - les vibrations | → | mouvements internes |

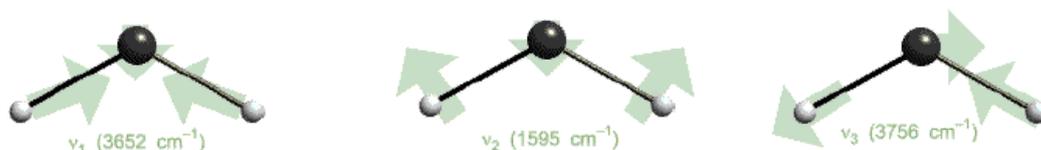
Les deux spectroscopies IR et Raman mesurent les vibrations des molécules; ou plus exactement les variations vibrationnelles des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence adéquate.

Prenons une molécule de N atomes. Le nombre de degrés de liberté de mouvement est de $3N$. Parmi ces degrés de liberté, trois correspondent à une translation de toute la molécule (par exemple, tous les atomes se déplacent dans la direction x) et trois sont des rotations de la molécule (2 pour une molécule linéaire). Les $3N-6(5)$ degrés de liberté restants correspondent donc à des mouvements de vibration (les atomes ne se déplacent pas tous dans une même direction). Ces mouvements de vibrations sont appelés modes normaux de vibration. *

Un mode normal de vibration est un mode dans lequel tous les atomes de la molécule vibrent, à la même fréquence mais dans des directions ou avec des amplitudes différentes et passent simultanément par leur position d'équilibre. Au cours d'une vibration, le centre de gravité de la molécule reste inchangé.

Dénombrement: Le degré de liberté est le nombre de coordonnées indépendantes nécessaire et suffisant pour décrire le mouvement d'un objet. Le nombre de modes normaux = nombre de degrés de liberté vibrationnels.

Ex. molécule H_2O . Trois vibrations sont dénombrées. Elles sont schématisées ci-dessous (les flèches représentent le mouvement partiel des atomes).



Les variations du moment électrique et de polarisabilité d'édifices polyatomiques à grand nombre d'atomes ne sont pas des grandeurs accessibles intuitivement. Une méthode fondée uniquement sur les propriétés de symétrie des molécules, et faisant appel à des résultats connus de la théorie des groupes permet de prédire les caractères essentiels des spectres vibrationnels. Pour cela, il suffit de déterminer pour une configuration moléculaire donnée, les éléments de symétrie (axes, plans, centre) et les opérations de symétrie (rotations propres et impropres, réflexions, inversion) laissant toutes un point invariant commun dans la molécule.

Démarche:

- choisir une base pour décrire la molécule: coordonnées cartésiennes, coordonnées normales (Q_k), coordonnées internes,...
- déterminer le groupe ponctuel de la molécule considérée
- bâtir une représentation réductible (Γ) pour la base choisie
- réduire la représentation en ses représentations irréductibles pour en déduire les propriétés moléculaires.

Ces représentations irréductibles sont symbolisées par les lettres A, B, E et F (ou T) d'après la nomenclature proposée par Tanabe et Surgo.

*A et B sont des représentations irréductibles non dégénérées.

A représente une espèce symétrique par rapport à une rotation autour de l'axe principal(z), alors que B représente l'espèce asymétrique par rapport à une rotation autour du même axe :

$$\begin{array}{l} \chi(E) = 1 \quad \rightarrow \quad A \text{ ou } B \\ \text{S'il y a un axe } C_n \quad \chi(C_n) = 1 \quad \rightarrow \quad A \\ \quad \quad \quad \chi(C_n) = -1 \quad \rightarrow \quad B \end{array}$$

Il y a aussi des représentations irréductibles dégénérées :

$$\begin{array}{ll} E[\chi(E) = 2] & \text{double} \\ F \text{ ou } T[\chi(E) = 3] & \text{triple} \end{array}$$

*L'indice 1 indique une symétrie par rapport à un axe C_2 perpendiculaire à l'axe principal. En l'absence d'un axe C_2 c'est symétrique par rapport à un plan miroir vertical. L'indice 2 indique que c'est antisymétrique par rapport à ces éléments :

$$\begin{array}{ll} \chi(C_2) \text{ ou } \chi(\sigma_v) = 1 & \rightarrow A_1 \text{ ou } B_1 \\ \chi(C_2) \text{ ou } \chi(\sigma_v) = -1 & \rightarrow A_2 \text{ ou } B_2 \end{array}$$

*Exposant ' indique que c'est symétrique par rapport à un plan miroir horizontal.
Exposant '' indique que c'est asymétrique par rapport à un plan miroir horizontal

$$\begin{array}{ll} \chi(\sigma_h) = 1 & \rightarrow A' \\ \chi(\sigma_h) = -1 & \rightarrow A'' \end{array}$$

*Indice g « gerade » c'est symétrique par rapport à un centre d'inversion
Indice u « ungerade » c'est antisymétrique par rapport à un centre d'inversion

$$\begin{array}{ll} \chi(i) = 1 & \rightarrow A_g \\ \chi(i) = -1 & \rightarrow A_u \end{array}$$

II - DENOMBREMENT DES VIBRATIONS

Rappelons que la théorie de la symétrie moléculaire est une application directe de la théorie des groupes développée par les mathématiciens. Nous resterons très en deça de la référence mathématique et ne ferons qu'une brève introduction dans ce domaine.

*Le groupe ponctuel de symétrie d'une molécule ou d'un cristal caractérise complètement sa symétrie. Il est nécessaire de faire remarquer que l'on ne s'intéresse ici qu'aux molécules libres (par exemple sous la forme gazeuse à faible pression) car d'autres éléments de symétrie peuvent apparaître sur une molécule quand elle est sous forme cristalline (par exemple la position de la molécule dans la cellule cristalline élémentaire). Il n'y a alors pour les molécules libres que cinq types d'opérations de symétrie possibles : E, C_n, i, S_n et σ.

*Les tables de caractères de chaque groupe ponctuel relie les représentations irréductibles ou espèces de symétrie (Γ_i) du groupe à ses classes d'opérations de symétrie (j).

Le nombre de vibrations de chaque espèce de symétrie (Γ_i) peut être calculé par la relation :

$$n(\Gamma_i) = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_j(\Gamma_i)$$

g : ordre du groupe (nombre d'opérations distinctes)
g_j : nombre d'opérations de symétrie de la j^{ème} classe

$\chi_i(\Gamma_i)$: caractère correspondant à la représentation irréductible Γ_i de la $j^{\text{ème}}$ classe (lu sur la table)

χ_j : caractère de la représentation réductible dans chaque classe d'opération(j).

Pour une molécule libre :

$$\chi_j = N_j (2\cos\varphi \pm 1)$$

Où N_j : Nombre d'atomes invariants dans l'opération j seuls interviennent les atomes qui ne bougent pas dans l'opération de symétrie.

φ : Angle de rotation pour l'opération de symétrie considérée.

+ : Opération direct (rotation)

- : Opération impliquant une inversion

Elément de symétrie	$\cos\varphi$	Nature de l'opération	$2 \cos\varphi \pm 1$
E	1	+	3
$\sigma \cong S_1$	1	-	1
C_2	-1	+	-1
C_3	-1/2	+	0
$I \cong S_2^1$	-1	-	-3
C_4	0	+	1
C_6	1/2	+	2

Remarque:

$(2\cos\varphi \pm 1)$ est appelé contribution au caractère. Il est pris égal à 1 si la base choisie est celle des coordonnées internes

1) Etude de la molécule d'eau

Les éléments de symétrie de la molécule H_2O sont : E, C_2 , σ_v , σ'_v .

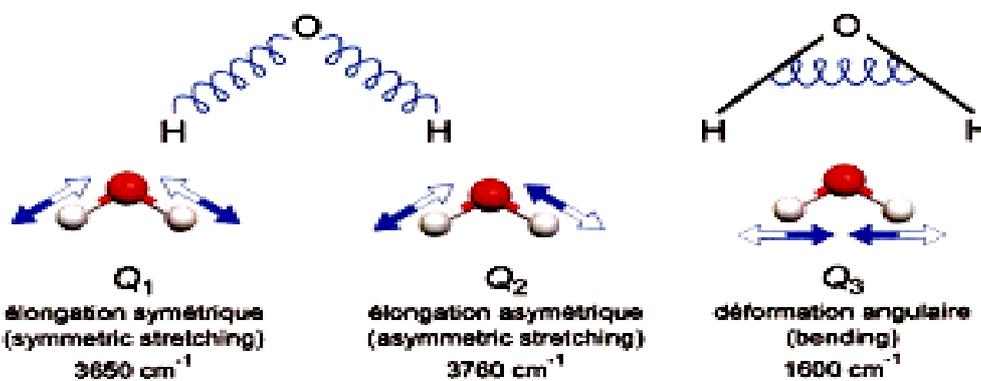
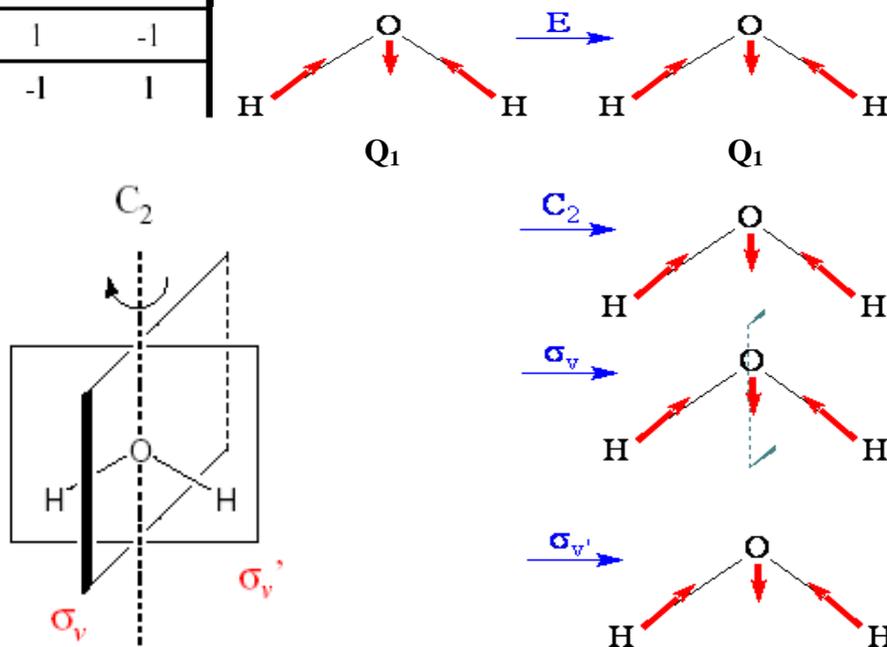
La molécule appartient donc au groupe de symétrie C_{2v} .

Nombre de vibrations correspondant à cette molécule :

$$3N-6 = 3 \times 3 - 6 = 3 \text{ vibrations}$$

Base: coordonnées normales

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	RI
Q_1					A_1
Q_2					B_2
Q_3					A_1

On regarde comment chaque Q_k se transforme par les opérations de symétrie du groupe C_{2v} . Ex: Q_1 (voir schéma ci-dessus). Toutes les opérations de symétrie du groupe C_{2v} laissent Q_1 inchangée. Les caractères de la représentation associée sont: $\Gamma(Q_1) = 1/1/1/1$. $\Gamma(Q_1)$ a même symétrie que la R.I. A_1 .

On suit la même démarche pour Q_2 et Q_3 et on montre que Q_2 a même symétrie que la R.I. B_2 et $\Gamma(Q_3)$ a même symétrie que la R.I. A_1 :

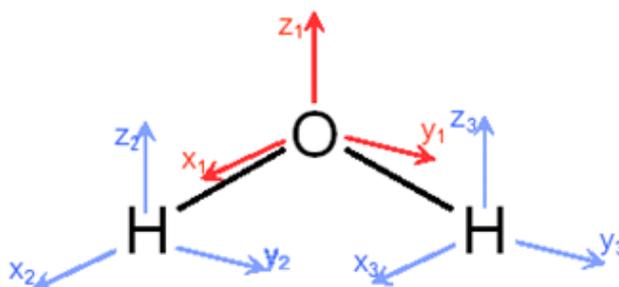
$$\Gamma_{\text{vib}} = 2 A_1 + B_2$$

De façon générale, Γ_{Q_k} est une matrice de dimension $3N$

Les Q_k correspondant à des fréquences non dégénérées forment une base des R.I. du groupe de symétrie moléculaire, tandis que les Q_k n fois dégénérées forment des bases de R.I. à n dimensions du groupe de symétrie moléculaire.

Base: coordonnées cartésiennes

La base est constituée des $3N$ coordonnées cartésiennes. Il faut calculer le caractère de la matrice (χ_j) représentant l'effet de chaque opération de symétrie sur la base. Cela revient à déterminer le nombre d'atomes **inchangés** par chaque opération de symétrie, puis expliciter **la contribution de chaque coordonnée au caractère**.



a) Nombre d'atomes inchangés: N

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
Nb des atomes non déplacés	3	1	1	3

b) La contribution de chaque coordonnée au caractère de la représentation réductible Γ_{3N} est donnée par la relation: $(2 \cos \varphi \pm 1)$.

c) Enfin, pour obtenir le caractère de la représentation réductible aux coordonnées de déplacement χ_j , il suffit de **multiplier** le nombre d'atomes inchangés par chaque opération de symétrie (N_j) par la contribution déterminée avant.

$$\chi_j = N_j (2 \cos \alpha \pm 1)$$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
Nb des atomes non déplacés	3	1	1	3
Contribution au caractère	3	-1	1	1
χ_j	9	-1	1	3

La symétrie des modes normaux est celle des coordonnées normales. Déterminer la symétrie des modes normaux de vibration revient à déterminer les caractères de la représentation réductible Γ_{vib} .

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{\text{Qk}} - \Gamma_{\text{rot}} - \Gamma_{\text{trans}}$$

Γ_{trans} et Γ_{rot} sont les représentations réductibles associées à la translation et à la rotation, respectivement. Elles sont calculées directement à partir de la table de caractères (2^{ème} colonne).

Dans le cas où le nombre de modes normaux est élevé (molécules composées de nombreux atomes), la représentation des différents modes normaux n'est pas toujours aisée \Rightarrow établir Γ_{Qk} n'est pas toujours trivial. Par contre, il est toujours possible d'établir Γ_{3N} . Les caractères des matrices des représentations établies sur les différentes bases de coordonnées (cartésiennes, normales,...) sont identiques.

$$\chi(\Gamma_{3N}) = \chi(\Gamma_{\text{Qk}}).$$

Dans une dernière étape, il suffit de réduire la représentation réductible Γ_{3N} en différentes représentations irréductibles associées au groupe de symétrie concerné selon les relations:

$$\Gamma_{3N} = \sum_{j=1}^{3N} n(\Gamma_j) \Gamma_j$$

Γ_j : R.I. du groupe de symétrie

$n(\Gamma_j)$: nombre de fois que R.I. est contenue dans Γ_{vib}

Rappelons que :

$$n \Gamma_i \supseteq \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_i \Gamma_j$$

Application à la molécule H₂O.

Γ_{3N} a été établie précédemment. Or $\chi(\Gamma_{3N}) = \chi(\Gamma_{QK})$. La réduction de Γ_{QK} à l'aide des relations ci-dessus conduit à:

$$n(A_1) = 1/4(1.1.9 + 1.1.-1 + 1.1.1 + 1.1.3) = 3$$

$$n(A_2) = 1/4(1.1.9 + 1.1.-1 + 1.1.-1 + 1.-1.3) = 1$$

$$n(B_1) = 1/4(1.1.9 + 1.-1.-1 + 1.1.1 + 1.-1.3) = 2$$

$$n(B_2) = 1/4(1.1.9 + 1.-1.-1 + 1.1.-1 + 1.1.3) = 3$$

$\Gamma_{QK} = 3 A_1 + 1 A_2 + 2 B_1 + 3 B_2$ (9 R.I. de dimension 1, chacune). Il s'agit de la somme directe de traces de matrices.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

D'après la 3^{ème} colonne de la table de caractères du groupe C_{2v} :

$$\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{\text{trans}} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma_{\text{rot}} = A_2 + B_1 + B_2 \\ \Gamma_{\text{trans}} = A_1 + B_1 + B_2 \end{array} \right\} \Gamma_{\text{vib}} = 2 A_1 + B_2$$

Activité IR/Raman

Un mode de vibration est active en IR si la transition est accompagnée d'une variation du moment dipolaire permanent (μ). Par conséquent, il faut que la représentation irréductible soit la même que celle de μ .

$$\text{puisque } \mu = q\mathbf{r} \rightarrow \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \mathbf{q} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \\ \mathbf{z} \end{pmatrix} \rightarrow \mu = f(x,y,z)$$

alors celle-ci doit avoir la même symétrie que l'un des vecteurs de translation: T_x , T_y ou T_z (notés x , y ou z) illustrés dans la dernière colonne de la table.

Un mode de vibration est active en Raman si la transition est accompagnée d'une variation du moment dipolaire induit (P) par la radiation. L'équation $P = \alpha E$ indique qu'il faut une variation de la polarisabilité (α). C'est à dire qu'il faut que la représentation irréductible soit la même que celle de P .

$$\text{or } P = \alpha E \rightarrow \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \rightarrow P = f(x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz)$$

par conséquent il faut que la symétrie de la représentation irréductible soit la même que celle de l'une des composantes du tenseur α : $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \dots, \alpha_{xz}, \dots$ (notés $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$) mentionnées dans la dernière colonne de la table de caractère.

Certains modes de vibration peuvent être inactifs à la fois en diffusion Raman et en absorption infrarouge.

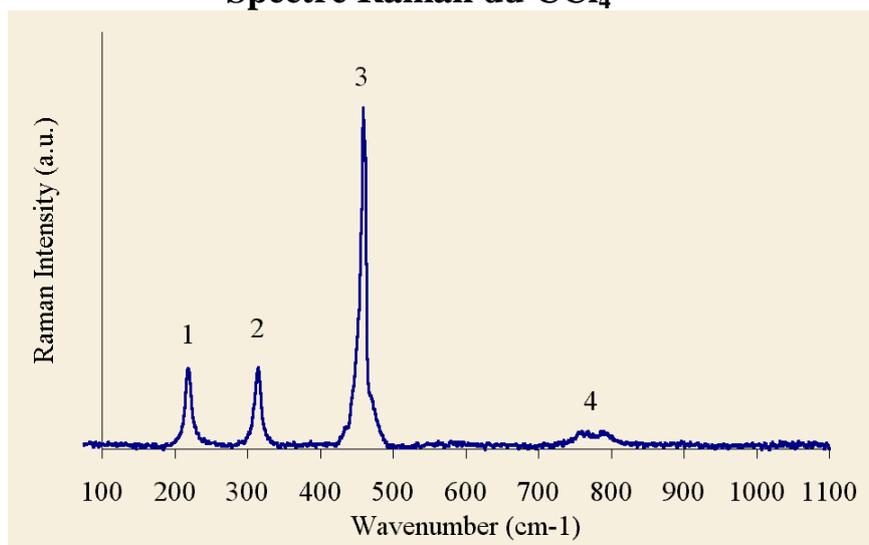
Si la molécule possède un centre de symétrie, il n'existe aucune vibration commune aux spectres Raman et infrarouge; celles qui sont symétriques par rapport à ce centre sont actives en Raman et inactives en infrarouge; les vibrations antisymétriques par rapport à ce centre sont au contraire actives dans le domaine de l'infrarouge et inactives en Raman.

La présence simultanée de certains modes, à la fois dans les spectres Raman et infrarouge, indique de façon certaine l'absence de centre de symétrie.

La présence d'au moins un axe de symétrie d'ordre supérieur à deux peut se traduire par l'apparition de modes dégénérés (réduits à une même fréquence).

Le nombre apparent de bandes ou de raies peut ainsi devenir inférieur aux $3N-6$ prévus. C'est le cas, par exemple, des édifices tétraédriques, comme CCl_4 , qui ne présente que 4 raies au lieu de 9.

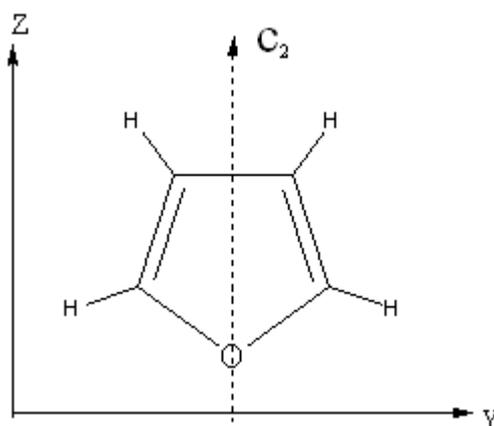
Spectre Raman du CCl_4



Les vibrations totalement symétriques sont toutes actives en Raman et se traduisent par des raies généralement intenses.

2) Etude de la molécule de furanne

Cette molécule peut être représentée par le modèle plan ci-dessous :



Les éléments de symétrie de la molécule sont : E , C_2 , σ_v , σ_v' . La molécule appartient donc au groupe de symétrie C_{2v} .

Le nombre de vibrations correspondant à cette molécule :

$$3N - 6 = 3 \times 9 - 6 = 21 \text{ vibrations}$$

$$\text{Dont } 2N - 3 = 2 \times 9 - 3 = 15 \text{ vibrations dans le plan}$$

$$\text{et } N - 3 = 9 - 3 = 6 \text{ vibrations hors du plan}$$

Représentation en coordonnées cartésiennes

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}			Nbre de vib	Nbre de mvt	Activité
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2	8	9	IR, R
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy	3	4	R
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz	3	5	IR, R
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz	7	9	IR, R
N_i	9	1	1	9			$21=3N-6$	$27 = 3N$	
$2\cos\phi\pm 1$	3	-1	1	1					
χ_i	27	-1	1	9					

$$n \mathbf{C}_i = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_i \mathbf{C}_j$$

$$n(A_1) = 1/4 (1 \times 1 \times 27 + 1 \times 1 \times -1 + 1 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 9) = 9 \text{ mvts}$$

$$9 \text{ mvts} - 1T_z = 8 \text{ vib}$$

$$n(A_2) = 1/4 (1 \times 1 \times 27 + 1 \times 1 \times -1 + 1 \times -1 \times 1 + 1 \times -1 \times 9) = 4 \text{ mvts}$$

$$4 \text{ mvts} - 1R_z = 3 \text{ vib}$$

$$n(B_1) = 1/4 (1 \times 1 \times 27 + 1 \times -1 \times -1 + 1 \times 1 \times 1 + 1 \times -1 \times 9) = 5 \text{ mvts}$$

$$5 \text{ mvts} - 1T_x - 1R_y = 3 \text{ vib}$$

$$n(B_2) = 1/4 (1 \times 1 \times 27 + 1 \times -1 \times -1 + 1 \times -1 \times 1 + 1 \times 1 \times 9) = 9 \text{ mvts}$$

$$9 \text{ mvts} - 1T_y - 1R_x = 7 \text{ vib}$$

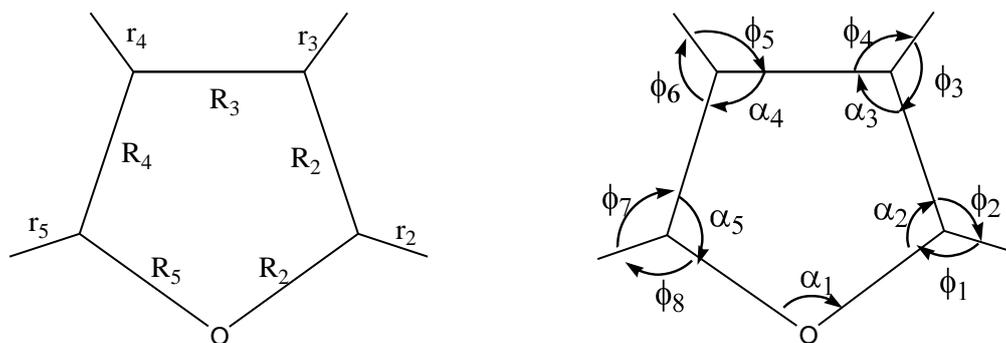
$$\Gamma_{3N} = 9 A_1 + 4 A_2 + 5 B_1 + 9 B_2$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = 8 A_1 + 3 A_2 + 7 B_1 + 3 B_2$$

Les vibrations actives en IR sont celles appartenant à A_1 , B_1 et B_2 .
Toutes les vibrations sont actives en Raman.

Représentation en coordonnées internes

Pour ces coordonnées on se rapproche de la notion de coordonnées du groupe et puis on a généralement une diminution du nombre de coordonnées



Rappelons que les coordonnées internes sont des paramètres géométriques permettant de décrire le modèle proposé. Ces paramètres au nombre de $3N-6$ au minimum sont des longueurs de liaison et de angles. Il arrive que pour certaines molécules l'on trouve plus de coordonnées internes que $3N-6$; on dit alors que certains paramètres sont redondants ou surabondants.

R	E	C ₂	σ _v	σ _v '
R ₁ , R ₅	2	0	0	2
R ₂ , R ₄	2	0	0	2
R ₃	1	1	1	1
r ₂ , r ₅	2	0	0	2
r ₃ , r ₄	2	0	0	2
α ₁	1	1	1	1
α ₂ , α ₅	2	0	0	2
α ₃ , α ₄	2	0	0	2
φ ₁ , φ ₂ , φ ₇ , φ ₈	4	0	0	4
φ ₃ , φ ₄ , φ ₅ , φ ₆	4	0	0	4
χ(R)	22	2	2	22

$$n(\Gamma_i) = \frac{1}{g} \sum_R g_R \chi_i(R) \chi(R)$$

$$n(A_1) = 1/4 (1 \times 1 \times 22 + 1 \times 1 \times 2 + 1 \times 1 \times 2 + 1 \times 1 \times 22) = 12$$

$$n(A_2) = 1/4 (1 \times 1 \times 22 + 1 \times 1 \times 2 + 1 \times -1 \times 2 + 1 \times -1 \times 22) = 0$$

$$n(B_1) = 1/4 (1 \times 1 \times 22 + 1 \times -1 \times 2 + 1 \times 1 \times 2 + 1 \times -1 \times 22) = 0$$

$$n(B_2) = 1/4 (1 \times 1 \times 22 + 1 \times -1 \times 2 + 1 \times -1 \times 2 + 1 \times 1 \times 22) = 10$$

$$\Gamma_{\text{int}} = 12 A_1 + 10 B_2$$

On attend $2N-3 = 15$ mouvements de vibration dans le plan

On a 22 coordonnées dans le plan 5R, 4r, 5α, 8φ

On a donc 7 redondances.

$$\Gamma_{\text{int}} = 12 A_1 + 10 B_2$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = 8 A_1 + 3 A_2 + 3 B_1 + 7 B_2$$

4 redondances A₁ et 3 redondances B₂