

Symétries Moléculaire

* Toutes les molécules ont des opérations de symétrie qui les laissent invariantes (ou des parties de molécules)

* Les opérations de symétrie sont:

- Rotations: C_n : angle $2\pi/n$ autour d'un axe
- Reflexion: σ par rapport à un plan
- Inversion: i par rapport à un point
- Rotation reflexion: S_n : angle $2\pi/n$ puis reflexion % plan \perp axe.

* On peut déterminer un groupe de symétrie par une molécule grâce à ses opérations de sym. axe principale

↳ groupe: $\{C/D\}$ $\{n, 2, 3, 4, 6, \dots\}$

↑
 $C_2 \perp$ axe C_n

↖ reflexion par rapport σ_h ou σ_v

* L'intérêt est ensuite d'utiliser la table de caractère du groupe correspondant par trouver une représentation

- de certaines orbitales
- des atomes

afin de la décomposer en somme de représentation irréductible.

* Cela nous permet:

- Trouver la symétrie de certains fragments par les faire interagir

↳ cf "Méthode des fragments"

- Trouver si des transitions sont possibles (autorisées de sym)
- Trouver si des recouvrements sont non nuls

• En utilisant les projecteurs (La methode)

- Trouver une representation des orbitales, avec leur sym

- Trouver les modes normaux de vibrations

$$\hookrightarrow MNV = \begin{cases} 3N-6 & \text{non lineaires} \\ 3N-5 & \text{lineaires} \end{cases}$$

* Decomposition en somme de representation irreductible:

$$n(A_1) = \frac{1}{h} \sum_{R_i} \chi^{A_1}(R_i) \chi^F(R_i) \cdot n(R_i)$$

↳ à developper sur un exemple: H₂O groupe C_{2v} (cf "Table C_{2v}")

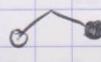
| | | | | | |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|--|
| C _{2v} : | E | C ₂ | σ _v | σ' _v | |
| Γ _{ato} | 3 | 1 | 3 | 1 | |
| Γ _{xyz} | 3 | -1 | 1 | 1 | |
| Γ _H | 9 | -1 | 3 | 1 | ⇒ Γ = 3A ₁ ⊕ A ₂ ⊕ 3B ₁ ⊕ 2B ₂ |
| | H ₁ | H ₂ | H ₁ | H ₂ | |

* Par avoir les orbitales on utilise les projecteurs

$$p(A_1) = \chi^{A_1}(E) \cdot E(H_1) + \chi^{A_1}(C_2) \cdot C_2(H_1) + \dots$$

↳ on obtient les coeff relatif des ON

↳ Sym A₁: 

Sym B₁: 

↳ Connaissant leur sym on sait s'il peuvent interagir.

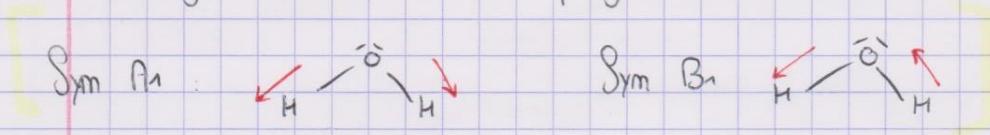
* Par savoir si des transitions sont autorisées de sym il faut

$$\Gamma_g \otimes \Gamma_{x,y,z} \otimes \Gamma_i \supset \text{Ang} \quad (\text{OK par IR})$$

$$\Gamma_g \otimes \Gamma_{x,y,z^2;x^2-y^2} \otimes \Gamma_i \supset \text{Ang} \quad (\text{OK par Raman})$$

* Pour trouver les modes de vibration, il faut prendre des coordonnées internes

- des longueurs de liaisons
- des angles entre les liaisons
- Puis on fait la méthode des projecteurs



↳ On a les symes par les transitions en IR.