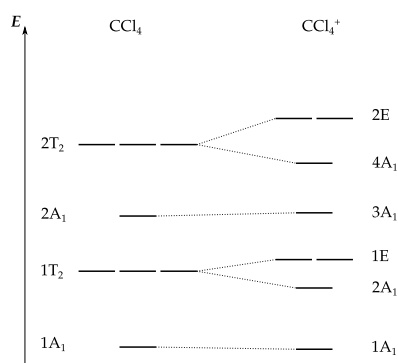


# TD4

## 1 Relation symétrie dégénérescence et abaissement de symétrie

1. Groupe  $T_d$  [Voir sur symotter](#) Ce sont les même que pour le méthane.
2. On peut faire un schéma des niveaux (l'échelle des énergies n'est pas respectée). On voit que tous les niveaux  $nA_i$  sont simplement dégénérés, les niveaux  $nT_i$  sont triplement dégénérés et les niveaux  $nE$  sont doublement dégénérés.



**Figure 1** – Spectroscopie des deux molécules

3. L'électron arraché est localisé sur un des atomes, cela dissymétrise la molécule qui passe dans le groupe  $C_{3v}$ .  
Dans ce groupe, les nouvelles opérations de symétrie sont :  $E, 2C_3, 3\sigma_v$ .
4. Il faut faire une descente en symétrie.

**Faire la descente en symétrie à la main** Pour cela, il faut rayer les colonnes des opérations qui n'existent plus dans le sous-groupe puis décomposer les représentations qui étaient irréductibles auparavant mais le sont devenues dans le nouveau sous-groupe.

$T_d$	$E$	$3 C_2$	$8 C_3$	$6 S_4$	$6 \sigma_d$	$C_{3v}$	$E$	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
$A_1$	1	1	1	1	1	$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$A_2$	1	1	-1
$E$	2	2	-1	0	0	$E$	2	-1	0
$T_1$	3	-1	0	1	-1	$\Gamma_{T_1}$	3	0	-1
$T_2$	3	-1	0	-1	1	$\Gamma_{T_2}$	3	0	1

**Tableau 1** – Descente en symétrie et table de  $C_{3v}$

On peut ainsi voir que :

$$\Gamma_1^{T_d} = A_2^{C_{3v}} \oplus E^{C_{3v}} \quad (1)$$

$$\Gamma_2^{T_d} = A_1^{C_{3v}} \oplus E^{C_{3v}} \quad (2)$$

*Attention* : la théorie des groupes donne la levée de dégénérescence, mais pas l'évolution de l'ordre énergétique (qui va être plus haut/bas en énergie).

**Utiliser une table de descente en symétrie** Sinon, il est toujours possible d'utiliser les tables de descente en symétrie.

T 73.9 Subduction (descent of symmetry) § 16-9, p. 82

$T_d$	$T$	$(C_{3v})$	$(C_{2v})$	$(D_{2d})$	$D_2$
$A_1$	$A$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A$
$A_2$	$A$	$A_2$	$A_1$	$B_1$	$A$
$E$	${}^1E \oplus {}^2E$	$E$	$A_1 \oplus A_2$	$A_1 \oplus B_1$	$2A$
$T_1$	$T$	$A_2 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_2 \oplus E$	$B_1 \oplus B_2 \oplus B_3$
$T_2$	$T$	$A_1 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$B_2 \oplus E$	$B_1 \oplus B_2 \oplus B_3$

$T_d$	$(S_4)$	$(C_s)$	$(C_3)$	$C_2$
$A_1$	$A$	$A'$	$A$	$A$
$A_2$	$A$	$A''$	$A$	$A$
$E$	$A \oplus B$	$A' \oplus A''$	${}^1E \oplus {}^2E$	$2A$
$T_1$	$A \oplus {}^1E \oplus {}^2E$	$A' \oplus 2A''$	$A \oplus {}^1E \oplus {}^2E$	$A \oplus 2B$
$T_2$	$B \oplus {}^1E \oplus {}^2E$	$2A' \oplus A''$	$A \oplus {}^1E \oplus {}^2E$	$A \oplus 2B$

**Figure 2** – Table de descente en symétrie pour  $T_d$  vers différents sous-groupes.

*Attention* : la méthode présentée ci-dessus marche dans la plupart des cas, mais il faut faire attention car si l'abaissement de symétrie s'accompagne d'un changement des axes principaux pour les tables correspondantes, ça peut être plus compliqué. Et cela dépend de la qualité des tables : si elles ont été construite que tout « marche bien » lors des descentes en symétrie.

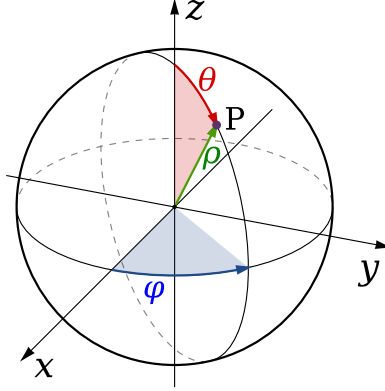
$O_h$	$(C_{2v})$	$(C_{2v})$	$(C_{2v})$
	$C_{2z}, \sigma_x, \sigma_y$	$C_{2z}, \sigma_{d1}, \sigma_{d2}$	$C'_{2a}, \sigma_{d2}, \sigma_z$
$A_{1g}$	$A_1$	$A_1$	$A_1$
$A_{2g}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$
$E_g$	$2A_1$	$A_1 \oplus A_2$	$A_1 \oplus B_1$
$T_{1g}$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$
$T_{2g}$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_2$
$A_{1u}$	$A_2$	$A_2$	$A_2$
$A_{2u}$	$A_2$	$A_1$	$B_2$
$E_u$	$2A_2$	$A_1 \oplus A_2$	$A_2 \oplus B_2$
$T_{1u}$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
$T_{2u}$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1$

**Figure 3** – Exemple de descente en symétrie plus délicate lors de la descente de  $O_h$  vers le groupe  $C_{2v}$  : en fonction des éléments de symétrie conservée, le résultat diffère !

## 2 Autour des harmoniques sphériques

### 1. Généralités

**1.1.** L'inversion correspond à la transformation :  $(\theta, \phi) \rightarrow (\pi - \theta, \phi + \pi)$ .



**Figure 4** – Coordonnées sphériques

Il faut regarder que devient la fonction en faisant ce changement. Comme

$$\cos(\pi - \theta) = -\cos(\theta) \quad (3)$$

$$e^{im(\phi + \pi)} = (-1)^m e^{im\phi} \quad (4)$$

Il faut donc regarder  $P_{\ell|m|}(-u)$  :

$$P_{\ell|m|}(u) \propto \underbrace{(1-u^2)^{k/2}}_{=t(u)} \frac{d^{|m|}}{du^{|m|}} P_{\ell}(u) \quad (5)$$

$$P_{\ell}(u) \propto \frac{d^{\ell}}{du^{\ell}} (1-u^2)^{\ell} \quad (6)$$

De manière triviale :  $t(-u) = t(u)$ , pour  $P_{\ell}(-u)$  il faut revenir à la dérivation d'une fonction composée :  $(f \circ g)' = g' \times f' \circ g$ , ici  $g' = -1$ . On en déduit :

$$P_{\ell|m|}(-u) = (-1)^{\ell} P_{\ell|m|}(u) \quad (7)$$

$$\frac{d^{|m|}}{d(-u)^{|m|}} P_{\ell}(-u) = (-1)^{|m|+\ell} \frac{d^{|m|}}{du^{|m|}} P_{\ell}(u) \quad (8)$$

$$Y_{\ell m}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^{m+|m|+\ell} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (9)$$

Si  $m \leq 0$  alors  $m + |m| = 0$ , sinon on a un nombre pair, donc :

$$Y_{\ell m}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^{\ell} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (10)$$

**1.2.** Pour un potentiel central  $H(r, \theta, \phi) = H(r)$ , il est possible de factoriser la fonction d'onde sous la forme :  $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ .

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle R | H | R \rangle \underbrace{\langle Y_{\ell m} | Y_{\ell m} \rangle}_{=1} = E \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (11)$$

Pour  $\ell$  fixé, il y a donc forcément  $2\ell + 1$  fonctions d'onde dégénérées. Comme les harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}$  forment également une base orthonormée de dimension  $2\ell + 1$ , elles forment donc forcément une base. Comme par postulat « il n'y a pas de dégénérescence accidentelle » cela veut dire que cette représentation est irréductible.

**1.3.** Les caractères des représentations irréductible ont la forme :

$K_h$	E	$\infty C_\infty^\phi$	...	i	$\infty S_\infty^\phi$	...
$\Gamma_{Y_{\ell m}}$	$2\ell + 1$	•	...	$(-1)^\ell (2\ell + 1)$	•	...

Les représentations irréductibles associées sont  $S_g, P_u, D_g, F_u, \dots$

**1.4.**

$K_h$	E	$\infty C_\infty^\phi$	...	i	$\infty S_\infty^\phi$	...
$P_u$	3	$1 + 2 \cos(\phi)$	...	-3	$-1 + 2 \cos(\phi)$	...
$P_u \otimes P_u$	9	$(1 + 2 \cos(\phi))^2$	...	9	$(-1 + 2 \cos(\phi))^2$	...
$\chi(R^2)$	3	$(1 + 2 \cos(2\phi))$	...	3	$1 + 2 \cos(2\phi)$	...
$\Gamma_{\text{sym}, P_u \otimes P_u}$	6	$2 + 2 \cos(\phi) + 2 \cos(2\phi)$	...	6	$2 - 2 \cos(\phi) + 2 \cos(2\phi)$	...
$\Gamma_{\text{asym}, P_u \otimes P_u}$	3	$1 + 2 \cos(\phi)$	...	3	$1 - 2 \cos(\phi)$	...

$$9 = \underbrace{1} + \underbrace{3} + \underbrace{5} \quad (12)$$

$$(1 + 2 \cos(\phi))^2 = 1 + 4 \cos(\phi) + 4 \cos^2(\phi) = 1 + 4 \cos(\phi) + 4 \frac{1 + \cos(2\phi)}{2} \quad (13)$$

$$= 3 + 4 \cos(\phi) + 2 \cos(2\phi) \quad (14)$$

$$= \underbrace{1} + \underbrace{1 + 2 \cos(\phi)} + \underbrace{1 + 2 \cos(\phi) + 2 \cos(2\phi)} \quad (15)$$

$$(-1 + 2 \cos(\phi))^2 = 1 - 4 \cos(\phi) + 4 \cos^2(\phi) = 1 - 4 \cos(\phi) + 4 \frac{1 + \cos(2\phi)}{2} \quad (16)$$

$$= \underbrace{1} + \underbrace{1 - 2 \cos(\phi)} + \underbrace{1 - 2 \cos(\phi) + 2 \cos(2\phi)} \quad (17)$$

On en déduit :

$$P_u \otimes P_u = S_g \oplus P_g \oplus D_g \quad (18)$$

Il reste à décomposer la partie symétrique de la partie antisymétrique.

$$\Gamma_{\text{sym}, P_u \otimes P_u} = S_g \oplus D_g \quad (19)$$

qui correspond aux termes  $^1S$  et  $^1D$  pour lesquels la partie spatiale est bien symétrique.

$$\Gamma_{\text{asym}, P_u \otimes P_u} = P_g \quad (20)$$

qui correspond à l'état  $^3P$  pour lequel la partie spatiale est bien antisymétrique.

**1.5.** On remarque que la dégénérescence spatiale des états électronique complets est la même que celle purement spatiale. Bien qu'il manque la symétrie des fonctions de spin (cf ci-dessus) on voit que le résultat est compatible avec une factorisation en partie spatiale/partie de spin (pour deux électrons, c'est toujours possible mais au-delà ça n'est plus forcément le cas).

## 2. Électrostatique moléculaire

**2.1.** Pour que l'intégrale soit non nulle, il faut que l'intégrande soit totalement symétrique. Il faut donc que  $A_{(1g)}^{(\prime)} \in \Gamma_{r^l \rho(\mathbf{r})} \otimes \Gamma_{Y_{\ell m}}$ . Or on nous indique que  $\Gamma_{r^l \rho(\mathbf{r})} = A_{(1g)}^{(\prime)}$ . On en déduit qu'il faut que  $A_{(1g)}^{(\prime)} \in \Gamma_{Y_{\ell m}}$ .

**2.2.** On utilise les résultats qui découlent de la partie précédente (équation (10)). Si  $\ell$  est impair, le caractère  $\chi_{Y_{\ell m}}(i)$  associé à l'harmonique (ou sa représentation irréductible) est nécessairement négatif, ce qui veut dire que nécessairement  $\Gamma_{Y_{\ell m}} \neq A_{(1g)}^{(\cdot)}$  et donc que l'intégrale complète est nulle.

**2.3.**

	$K_h$	E	$\infty C_\infty^\phi$	...	i	$\infty S_\infty^\phi$	...
D <sub>3h</sub>	1 E	2 C <sub>3</sub>	3 C' <sub>2</sub>	1 $\sigma_h$	2 S <sub>3</sub>	3 $\sigma_v$	
A' <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	1	
A' <sub>2</sub>	1	1	-1	1	1	-1	
E'	2	-1	0	2	-1	0	
A'' <sub>1</sub>	1	1	1	-1	-1	-1	
A'' <sub>2</sub>	1	1	-1	-1	-1	1	
E''	2	-1	0	-2	1	0	

Il faut réussir à faire correspondre les deux groupes :

- L'opération E est conservée.
- L'opération i est perdue.
- Les opérations C<sub>3</sub> et C<sub>2</sub> correspondent à des sous-ensembles de  $C_\infty^{2\pi/3}$  et  $C_\infty^\pi$
- Les opérations S<sub>3</sub> correspondent à des sous-ensembles de  $S_\infty^{2\pi/3}$
- Les opérations  $\sigma$  correspondent à un sous ensemble des opérations  $S_\infty^0$

D <sub>3h</sub>	E	2 C <sub>3</sub>	3 C' <sub>2</sub>	$\sigma_h$	2 S <sub>3</sub>	3 $\sigma_v$
$\phi$	0	$\frac{2\pi}{3}$	$\pi$	0	$\frac{2\pi}{3}$	0
$\Gamma_{S_g}$	1	1	1	1	1	1
$\cos(\phi)$	1	-1/2	-1	1	-1/2	1
$\Gamma_{P_u}$	3	0	-1	1	-2	1
$\cos(2\phi)$	1	-1/2	1	1	-1/2	1
$\Gamma_{D_g}$	5	-1	1	1	1	1
$\cos(3\phi)$	1	1	-1	1	1	1
$\Gamma_{F_u}$	7	1	-1	1	1	1
$\cos(4\phi)$	1	-1/2	1	1	-1/2	1
$\Gamma_{G_g}$	9	0	1	1	-2	1

La décomposition donne :

$$\Gamma_{S_g} = A'_1 \quad (21)$$

$$\Gamma_{P_u} = A''_2 \oplus E' \quad (22)$$

$$\Gamma_{D_g} = A'_1 \oplus E' \oplus E'' \quad (23)$$

$$\Gamma_{F_u} = A'_1 \oplus A'_2 \oplus A''_2 \oplus E' \oplus E'' \quad (24)$$

$$\Gamma_{G_g} = A'_1 \oplus A''_1 \oplus A''_2 \oplus 2 E' \oplus E'' \quad (25)$$

$$(26)$$

On peut s'aider des tables en regardant les représentations des orbitales atomiques de même  $\ell$ .

**2.4.** La molécule appartient au groupe  $D_{3h}$ . On va regarder le premier multipôle ayant une représentation toute symétrique (le monopole peut être non nul : c'est la charge de la molécule, mais ici, elle est nulle donc le monopôle l'est aussi!). Il faut regarder la première représentation avec  $A'_1$ , il s'agit de  $D_g$ , ce sera donc  $\ell = 2$ , le quadrapôle qui sera le premier multipôle non nul.

**2.5.** On peut prendre des raccourcis en regardant les représentations irréductibles associées aux orbitales de même  $\ell$  (ou refaire le travail effectué précédemment). Pour aller jusqu'aux orbitales g, on peut utiliser [ce site](#). On trouve :

$$\Gamma_{S_g} = A_{1g} \quad (27)$$

$$\Gamma_{P_u} = T_{1u} \quad (28)$$

$$\Gamma_{D_g} = E_g \oplus T_{2g} \quad (29)$$

$$\Gamma_{F_u} = A_{2u} \oplus T_{1u} \oplus T_{21u} \quad (30)$$

$$\Gamma_{G_g} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g} \quad (31)$$

**2.6.** On en déduit que le premier multipôle est pour  $\ell = 4$ , c'est donc le terme hexadécapolaire qui sera le premier terme non nul.

### 3. Particule dans un potentiel axial

**3.1.** Il faut faire la même démarche que précédemment.

$C_{\infty v}$	E	$C_2$	$2C_{\infty}^{\phi}$	...	$\infty \sigma_v$
$\Gamma_{\ell}$	$\underbrace{1} + \underbrace{2\ell}$	$\underbrace{1} + \sum_{k=1}^{\ell} \underbrace{2 \times (-1)^k}$	$\underbrace{1} + \sum_{k=1}^{\ell} \underbrace{2 \cos(k\phi)}$	...	$\underbrace{1} + \sum_{k=1}^{\ell} \underbrace{0}$

On en déduit  $\Gamma_{\ell} = \Sigma^+ \oplus_{k=1}^{\ell} E_k$ .

**3.2.** Toujours pareil :

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty \sigma_v$	i	...
$\Gamma_{\ell}$	$\underbrace{1} + \underbrace{2\ell}$	$\underbrace{1} + \sum_{k=1}^{\ell} \underbrace{2 \cos(k\phi)}$	$\underbrace{1} + \sum_{k=1}^{\ell} \underbrace{0}$	$(-1)^{\ell} (1 + 2\ell)$	

$D_{\infty h}$	...	$2 S_{\infty}^{\phi}$	$\infty C_2$
$\Gamma_{\ell}$	$(-1)^{\ell} \left( \underbrace{1} + \sum_{k=1}^{\ell} \underbrace{2 \cos(k\phi)} \right)$	$\underbrace{1} + \sum_{k=1}^{\ell} \underbrace{2 \times (-1)^k}$	

On en déduit que pour  $\ell$  impair :

$$\Gamma_{\ell} = \Sigma_u^+ \oplus_{k=1}^{\ell} E_{ku} \quad (32)$$

On en déduit que pour  $\ell$  pair :

$$\Gamma_{\ell} = \Sigma_g^+ \oplus_{k=1}^{\ell} E_{kg} \quad (33)$$