TD3

1 Exercice 1 : Un peu de mathématiques

On commence par traduire l'énoncé : cela veut dire qu'on a la table d'un groupe avec en colonne les h opérations de symétrie du groupe et en ligne les k représentations irréductibles du groupe.

$\mathscr{G}$	R_1 =E	R_2	...	$\mathrm{R_i}$	...	$\mathrm{R_h}$
Γ_1	$\chi_1(E) = n_1$	$\chi_1(R_2)$	...	$\chi_1(R_i)$	...	$\chi_1(R_h)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
Γ_μ	$\chi_\mu(E) = n_\mu$	$\chi_\mu(R_2)$	...	$\chi_\mu(R_i)$	...	$\chi_\mu(R_h)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
Γ_k	$\chi_k(E) = n_k$	$\chi_k(R_2)$	...	$\chi_k(R_i)$	...	$\chi_k(R_h)$

Tableau 1 – Allure de la table associée au groupe $\mathscr{G}$.

1. On va faire un raisonnement par l'absurde. Supposons donc que $R_iR_j = R_j$ pour $i \neq 1$. Comme on a un groupe, il existe une autre opération (R_j^{-1}) dans le groupe qui est forcément l'inverse de l'opération R_j :

$$R_iR_j = R_j \Rightarrow R_iR_jR_j^{-1} = R_jR_j^{-1} \Rightarrow R_i = E \tag{1}$$

Ou écrit autrement :

$$R_i\phi(r) = \phi(r) \tag{2}$$

Or on avait supposé $i \neq 1$ et la base des $\{R_i\phi(r)\}$ est une base libre pour laquelle : $R_i\phi(r) \neq \phi(r)$ pour $i \neq 1$. Donc c'est impossible.

2. Il est possible de regarder les caractères qui sont les éléments diagonaux de la représentation.
Pour $R_1 = E$, on applique l'opération à chacun des vecteurs de base $R_j\phi(r)$:

$$E(R_j\phi(r)) = 1 \times R_j\phi(r) \qquad j = 1...h \tag{3}$$

Cela veut dire que la diagonale est constituée uniquement de 1 et la trace est donc égale à h (ce qui est trivial).
Pour R_i avec $i \neq 1$:

$$R_i(R_j\phi(r)) \neq R_j\phi(r) \qquad j = 1...h \tag{4}$$

Ce qui veut dire que tous les éléments sur la diagonale sont nuls, donc la trace est nulle. On en déduit que le caractère de Γ a la forme :

$\mathscr{G}$	R_1 =E	R_2	...	$\mathrm{R_i}$	...	$\mathrm{R_h}$
Γ	h	0	...	0	...	0

On vient donc d'écrire que les matrices des opérateurs dans la base $(\phi(r), R_2\phi(r), \ldots, R_i\phi(r), \ldots R_h\phi(r))$ s'écrit :

$$E = \begin{pmatrix} 1 & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & 1 & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & 1 & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & 1 & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & 1 & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & 1 \end{pmatrix} \qquad R_i = \begin{pmatrix} 0 & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & 0 & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & 0 & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & 0 & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & 0 & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & 0 \end{pmatrix} \tag{5}$$

où tous les « • » peuvent prendre des valeurs quelconques.

3. Il faut appliquer la formule de projection :

$$a_\mu = \frac{1}{h} \sum_i \chi_\mu(R_i)^* \chi(R_i) \tag{6}$$

On vient de montrer que $\chi(E) = h$ et $\chi(R_i) = 0$ donc il y a un seul et unique terme dans la somme :

$$a_\mu = \frac{1}{h} \underbrace{\chi_\mu(E)^*}_{=n_\mu} \underbrace{\chi(E)}_{=h} = n_\mu \tag{7}$$

4. L'espace $(\phi(r), R_2\phi(r), \ldots, R_i\phi(r), \ldots R_h\phi(r))$ est de dimension h. La dimension de cette espace est également égale à la somme des dimensions des représentations irréductibles fois leur nombre :

$$\dim(\Gamma) = \, = \chi(E) = h \tag{8}$$

$$\dim(\Gamma) = \sum_\mu a_\mu \times \chi_\mu(E) = \sum_\mu n_\mu^2 \tag{9}$$

On vient donc de montrer que la somme des carrés des dimensions des représentations irréductibles est égal à l'ordre du groupe.

2 Exercice 2 : Un peu d'orbitales

1. Pour le naphtalène, la molécule est des symétrie D_{2h} (trois axes d'ordre 2 perpendiculaires les uns aux autres, un plan de symétrie perpendiculaire aux axes principaux), le triméthylène méthyle appartient au groupe D_{3h} (un axe d'ordre trois, trois axes C_2 qui lui sont perpendiculaires, et un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe d'ordre 3).

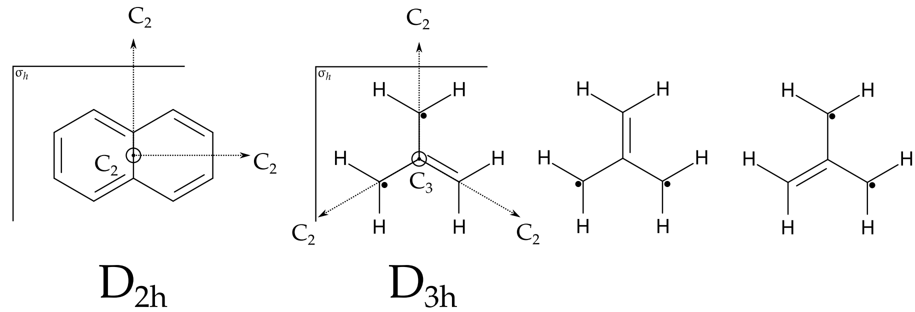

Figure 1 – Molécules et quelques élements de symétrie permettant de déterminer leur groupe ponctuel de symétrie. Pour le triméthylène méthyle, contrairement à ce que pourrait laisser penser une unique formule de Lewis, toutes les distances sont équivalentes.

2.

Déterminer les caractères d'une représentation réductible :
Il faut regarder les caractères associés à chaque opération pour les éléments concernés

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(x)$	$C_2(y)$	i	$\sigma_{xy}=\sigma_z$	$\sigma_{yz}=\sigma_x$	$\sigma_{xz}=\sigma_y$
Γ_H	8	0	0	0	0	8	0	0
$\Gamma_{1s}=A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_{\{s\}}=\Gamma_H$	8	0	0	0	0	8	0	0
$\Gamma_{\{s,3,6,7,10\}}=\Gamma_{\{s,4,5,8,9\}}$	4	0	0	0	0	4	0	0
Γ_C	10	0	2	0	0	10	0	2
$\Gamma_{pz}=B_{1u}$	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1
$\Gamma_{\{p_z\}}$	10	0	−2	0	0	−10	0	2
$\Gamma_{\{1,2\}}$	2	0	2	0	0	2	0	2
$\Gamma_{\{p_z,1,2\}}$	2	0	−2	0	0	−2	0	2
$\Gamma_{\{p_z,3,6,7,10\}}=\Gamma_{\{p_z,4,5,8,9\}}$	4	0	0	0	0	−4	0	0

Tableau 2 – Caractères des représentations pour le naphtalène

Pour les orbitales s, les bases (s_3,s_6,s_7,s_{10}) et (s_4,s_5,s_8,s_9) sont stables, on peut donc travailler dans chacun de ces sous groupes.
Pour les orbitales p_z, les bases $(p_{z,1},p_{z,2})$,$(p_{z,3},\ p_{z,6},\ p_{z,7},\ p_{z,10})$ et $(p_{z,4},\ p_{z,5},\ p_{z,8},\ p_{z,9})$ sont stables, on peut donc séparer chacun de ces sous-groupes.
On trouve (obligatoirement) que :
— $\Gamma_{\{s\}}=\Gamma_{\{s,3,6,7,10\}}+\Gamma_{\{s,4,5,8,9\}}$
— $\Gamma_{\{p_z\}}=\Gamma_{\{p_z,3,6,7,10\}}+\Gamma_{\{p_z,4,5,8,9\}}+\Gamma_{\{1,2\}}$

Méthode n° 1 Pour chaque objet de le représentation, on regarde l'action de chaque opération et on projette. Cette méthode marche plutôt bien quand il y a peu d'opérations et/ou que la dimension de la représentation n'est pas trop grande.
Pour l'opération E, on doit forcément trouver la dimension de la représentation.
Il faut bien faire attention, ici, par exemple, pour les orbitales p_z*, l'opération* σ_{xy} *inverse les lobes!*

Méthode n° 2 Pour déterminer les caractères, il est aussi possible de regarder les caractères de la représentation associée aux atomes puis le caractère de l'objet attaché à chacun des atomes pour trouver le caractère complet. Cette méthode marche assez bien quand il y a beaucoup d'objets attachés à chacun des atomes (orbitales p, d).
On a donc :

$$\chi_{\{s\}}(R_i) = \chi_{\mathrm{H}}(R_i) \times \chi_{1s}(R_i) = \chi_{\mathrm{H}}(R_i) \tag{10}$$
$$\chi_{\{p_z\}}(R_i) = \chi_{\mathrm{C}}(R_i) \times \chi_{p_z}(R_i) \tag{11}$$

Méthode n° 3 Il est parfois possible de lire dans les colonnes de la fin du tableau quelles sont les représentations associées à certains objets. *Attention, les représentations données sont celles pour des orbitales placées à l'origine du repère.*

Réduire une représentation réductible en somme de représentation irréductible : Pour cela, il y a plusieurs méthodes :
- Utiliser la formule de décomposition en somme directe : c'est la méthode infaillible qui marche toujours mais qui peut parfois être longue dans un groupe avec beaucoup d'opérations de symétrie/de représentations irréductibles.
- Trouver par intuition la décomposition : avec un peu d'expérience, il est possible d'avoir une idée des représentation irréductibles qui seront présentes. Dans ce cas, il faut quand même mieux systématiquement vérifier que notre intuition est bonne en faisant la combinaison linéaire des caractères des RI et vérifier qu'on trouve les caractères de la représentation réductible. Il y a des petites astuces. Cette méthode marche plutôt quand la dimension de la représentation n'est pas trop grande.
- Des méthodes mixtes un peu plus tordues où il peut arriver de travailler dans un sous-groupe de symétrie (par exemple O au lieu de O_h) puis de faire une montée en symétrie, c'est en général intéressant pour les groupes qui ont un centre d'inversion. En effet, comme il y a deux fois moins d'opération, on peut aller deux fois plus vite dans le sous-groupe.

$$a_\mu = \frac{1}{h}\sum_i g_i \chi_\mu(R_i)^* \chi(R_i) \tag{12}$$
$$a_{\mathrm{A_g}} = \frac{1}{8}(1\times1\times8+1\times1\times0+1\times1\times0+1\times1\times0+1\times1\times0+1\times1\times8+1\times1\times0+1\times1\times0) \tag{13}$$
$$= 2 \tag{14}$$
$$a_{\mathrm{B_{1g}}} = \frac{1}{8}(1\times1\times8+1\times1\times8) = 2 \tag{15}$$
$$a_{\mathrm{B_{2u}}} = \frac{1}{8}(1\times1\times8+1\times1\times8) = 2 \tag{16}$$
$$a_{\mathrm{B_{3u}}} = \frac{1}{8}(1\times1\times8+1\times1\times8) = 2 \tag{17}$$

D_{2h}	$1E$	$1C_2(z)$	$1C_2(x)$	$1C_2(y)$	$1i$	$1\sigma_{xy}=\sigma_z$	$1\sigma_{yz}=\sigma_x$	$1\sigma_{xz}=\sigma_y$
$\Gamma_{\{s\}}=\Gamma_H$	8	0	0	0	0	8	0	0
$\Gamma_{\{s,3,6,7,10\}}=\Gamma_{\{s,4,5,8,9\}}$	4	0	0	0	0	4	0	0
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
B_{2u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1
B_{3u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1

Tableau 3 – Caractères des représentations

On en déduit :

$$\Gamma_{\{s\}} = 2\,A_g \oplus 2\,B_{1g} \oplus 2\,B_{2u} \oplus 2\,B_{3u} \tag{18}$$

$$\Gamma_{\{s,3,6,7,10\}} = \Gamma_{\{s,4,5,8,9\}} = A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u} \tag{19}$$

Astuce : Ici, on peut remarquer que seuls les caractères associés à E et σ_{xy} sont non nuls, pour que la décomposition soit non nulle, il faut donc chercher les RI qui ont des caractères de même signe pour ces deux représentations.

Astuce : Pour les calculs, si le résultat est non entier, c'est qu'il y a une erreur (oubli de la dégénérescence, recopiage de caractère de la RI, erreur dans la détermination des caractères).

Astuce : Il faut toujours vérifier que la somme des dimensions est égale à la dimension de la représentation.

Pour $\Gamma_{\{p_z,1,2\}}$, la dimension est suffisamment petite pour essayer de trouver par intuition. On voit que le caractère associé à σ_z est égale à l'opposé de la dimension, on va donc devoir chercher deux RI qui ont un caractère −1 pour cette opération, idem, pour $C_2(x)$, et pour σ_{xz} le caractère doit être 1.

D_{2h}	E	C_2z	C_2x	C_2y	i	σ_z	σ_x	σ_y
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
B_{3g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1
B_{2u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1
B_{3u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1

Tableau 4 – Caractères des représentations irréductibles.

Les seules RI qui vérifient ces trois conditions sont B_{2g} et B_{1u}.

Et si on fait la somme des deux, ça marche : $\Gamma_{\{p_z,1,2\}} = B_{2g} \oplus B_{1u}$.

Pour la représentations $\Gamma_{\{p_z,3,6,7,10\}}$ c'est l'inverse du cas pour Γ_H : il faut que les caractères pour E et σ_z soient opposés. Les seules RI qui vérifient cette condition sont $\mathrm{B_{2g}}, \mathrm{B_{3g}}, \mathrm{A_u}$ et $\mathrm{B_{1u}}$, si on additionne les caractères pour les autres opérations, on trouve bien toujours zéro. On en déduit :

$$\Gamma_{\{p_z,3,6,7,10\}} = \Gamma_{\{p_z,4,5,8,9\}} = \mathrm{B_{2g}} \oplus \mathrm{B_{3g}} \oplus \mathrm{A_u} \oplus \mathrm{B_{1u}} \tag{20}$$

$$\Gamma_{\{p_z\}} = 3\ \mathrm{B_{2g}} \oplus 2\ \mathrm{B_{3g}} \oplus 2\ \mathrm{A_u} \oplus 3\ \mathrm{B_{1u}} \tag{21}$$

Remarque : dans les sous-espaces, on a pu un peu ruser pour intuiter la décomposition, mais sur l'ensemble, on n'aurait pas pu faire autrement qu'utiliser la méthode de décomposition.

3. Pour les orbitales p_z, on peut remarque que $p_{z,1}$ est un sous-groupe stable, tout comme $(p_{z,2}, p_{z,3}, p_{z,4})$

$\mathrm{D_{3h}}$	1 E	2 $\mathrm{C_3}$	3 $\mathrm{C_2'}$	1 σ_h	2 $\mathrm{S_3}$	3 σ_v
$\mathrm{A_1'}$	1	1	1	1	1	1
$\mathrm{A_2'}$	1	1	−1	1	1	−1
$\mathrm{E'}$	2	−1	0	2	−1	0
$\mathrm{A_1''}$	1	1	1	−1	−1	−1
$\mathrm{A_2''}$	1	1	−1	−1	−1	1
$\mathrm{E''}$	2	−1	0	−2	1	0
Γ_H	6	0	0	6	0	0
Γ_C	4	1	2	4	1	2
$\Gamma_{\mathrm{p_z}} = \Gamma_{\mathrm{p_z},1} = \mathrm{A_2''}$	1	1	−1	−1	−1	1
$\Gamma_{\mathrm{p_z},2,3,4}$	3	0	−1	−3	0	1
$\Gamma_{\{\mathrm{p_z}\}}$	4	1	−2	−4	−1	2

Tableau 5 – Caractères des représentations réductibles et irréductibles.

Ici, il faut bien faire attention à la dégénérescence quand on applique la formule de décomposition :

$$a_{A_2''}^{\{p_z\}} = \frac{1}{12}\left(1 \times 1 \times 4 + 2 \times 1 \times 1 + 3 \times -1 \times -2 + 1 \times -1 \times 4 + 2 \times -1 \times -1 + 3 \times 1 \times 2\right) = 2 \tag{22}$$

On peut également remarquer que toutes les orbitales p_z sont changées en leur opposé via σ_h, donc toutes les RI seront étiquetées «$''$»

$$\Gamma_\mathrm{H} = \mathrm{A_1'} \oplus \mathrm{A_2'} \oplus 2\ \mathrm{E'} \tag{23}$$

$$\Gamma_{p_z,2,3,4} = \mathrm{A_2''} \oplus \mathrm{E''} \tag{24}$$

$$\Gamma_{\{p_z\}} = 2\ \mathrm{A_2''} \oplus \mathrm{E''} \tag{25}$$

3 Exercice 3 : un peu d'allène

D_{2d}	E	C_2	$2C'_2$	$2S_4$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	1	−1
B_1	1	1	1	−1	−1
B_2	1	1	−1	−1	1
E	2	−2	0	0	0

Tableau 6 – Table pour l'allène.

1. Fonctions d'onde de spin nucléaire

1.1. Il y a deux états de spin possibles par atome donc $2^4 = 16$ possibilités.

1.2. On peut commencer par regarder comment sont échangés les atomes avec chacune des opérations de symétrie cela indique que par exemple, par l'opération C_2, l'atome initialement en position 1 se retrouve en position 2 :

$$E = 1234 \tag{26}$$
$$C_2 = 2143 \tag{27}$$
$$C'_2 = 3412 \qquad 4321 \tag{28}$$
$$S_4 = 4312 \qquad 3421 \tag{29}$$
$$\sigma_d = 1243 \qquad 2134 \tag{30}$$

Cela permet de voir que pour voir l'action de C_2 sur un vecteur de spin, il faudra échanger le premier et le second indice d'une part et le troisième et le quatrième indice. De même pour C'_2, il faudra placer les indices 3 et 4 en position 1 et 2 respectivement et placer les indices 1 et 2 en position 3 et 4 respectivement.

$$|+_1 -_2 +_3 -_4\rangle \xrightarrow{C_2} |-_2 +_1 -_4 +_3\rangle \tag{31}$$
$$|+_1 +_2 -_3 -_4\rangle \xrightarrow{S_4} |-_4 -_3 +_1 +_2\rangle \tag{32}$$
$$\tag{33}$$

Comme m_S est inchangé par les opérations de symétrie, il est possible de travailler sur les sous-espaces de m_S fixé (le mieux serait de pouvoir travailler dans les sous espace S, m_S car le spin total est également inchangé. Mais cela ferait appel à des coefficients de Clebsch-Gordan (cf cours atomes molécules et liaisons) qui est une artillerie trop lourde pour ce qu'on veut faire ici.) On va noter les états de spin $+1/2$ «+» et les états de spin $-1/2$ «−» pour alléger un peu les notations.

micro-état	E	C_2	$2C'_2$	$2S_4$	$2\sigma_d$
$m_S = 2$					
$\vert ++++\rangle$	$\vert ++++\rangle$	$\vert ++++\rangle$	$\vert ++++\rangle$	$\vert ++++\rangle$	$\vert ++++\rangle$
$\Gamma_{m_S=2}$	1	1	1	1	1
$m_S = 1$					
$\vert +++-\rangle$	$\vert +++-\rangle$	$\vert ++-+\rangle$	$\vert +-++\rangle$	$\vert -+++\rangle$	$\vert ++-+\rangle$
$\vert ++-+\rangle$	$\vert ++-+\rangle$	$\vert +++-\rangle$	$\vert -+++\rangle$	$\vert +-++\rangle$	$\vert +++-\rangle$
$\vert +-++\rangle$	$\vert +-++\rangle$	$\vert -+++\rangle$	$\vert +++-\rangle$	$\vert +++-\rangle$	$\vert +-++\rangle$
$\vert -+++\rangle$	$\vert -+++\rangle$	$\vert +-++\rangle$	$\vert ++-+\rangle$	$\vert ++-+\rangle$	$\vert -+++\rangle$
$\Gamma_{m_S=1}$	4	0	0	0	2
$m_S = 0$					
$\vert ++--\rangle$	$\vert ++--\rangle$	$\vert ++--\rangle$	$\vert --++\rangle$	$\vert --++\rangle$	$\vert ++--\rangle$
$\vert +-+-\rangle$	$\vert +-+-\rangle$	$\vert -+-+\rangle$	$\vert +-+-\rangle$	$\vert -++-\rangle$	$\vert +--+\rangle$
$\vert +--+\rangle$	$\vert +--+\rangle$	$\vert -++-\rangle$	$\vert -++-\rangle$	$\vert +-+-\rangle$	$\vert +-+-\rangle$
$\vert -++-\rangle$	$\vert -++-\rangle$	$\vert +--+\rangle$	$\vert +--+\rangle$	$\vert -+-+\rangle$	$\vert -+-+\rangle$
$\vert -+-+\rangle$	$\vert -+-+\rangle$	$\vert +-+-\rangle$	$\vert -+-+\rangle$	$\vert +--+\rangle$	$\vert -++-\rangle$
$\vert --++\rangle$	$\vert --++\rangle$	$\vert --++\rangle$	$\vert ++--\rangle$	$\vert ++--\rangle$	$\vert --++\rangle$
$\Gamma_{m_S=0}$	6	2	2	0	2
$m_S = -1$					
$\Gamma_{m_S=-1}$	4	0	0	0	2
$m_S = -2$					
$\vert ----\rangle$	$\vert ----\rangle$	$\vert ----\rangle$	$\vert ----\rangle$	$\vert ----\rangle$	$\vert ----\rangle$
$\Gamma_{m_S=-2}$	1	1	1	1	1

Tableau 7 – Action des opérations de symétrie sur les fonctions de spin.

Pour passer à la représentation réductible, on utilise le fait que des classes ont la même trace donc inutile de faire le travail avec touts les opérations, il suffit de le faire avec une opération de la classe.

De plus, les représentations associées à des valeurs de m_S opposées sont égales car cela correspond à intervertir des + et de − sans que ça ne change rien au résultat final (projection sur soi même).

On peut également remarquer que les bases $(\vert --++\rangle, \vert ++--\rangle)$ et $(\vert -+-+\rangle, \vert +-+-\rangle, \vert +--+\rangle, \vert -++-\rangle)$ sont stables, il est donc possible de découper en deux sous-groupes de dimension 2 et 4 plutôt qu'un groupe de dimension 6.

Il reste à décomposer en somme de représentations irréductibles :

$$\Gamma_{m_S=-2} = \Gamma_{m_S=2} = A_1 \tag{34}$$

$$\Gamma_{m_S=-1} = \Gamma_{m_S=1} = A_1 \oplus B_2 \oplus E \tag{35}$$

$$\Gamma_{m_S=0} = 2\,A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E \tag{36}$$

$$\Gamma_{tot} = 6\,A_1 \oplus B_1 \oplus 3\,B_2 \oplus 3\,E \tag{37}$$

On retrouve le résultat demandé !

2. Partie spatiale de la fonction d'onde nucléaire totale

   2.1. Comme ce sont des fermions, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par échange de deux noyaux.

   2.2. Il faut chercher le nombre de permutations qui permet d'obtenir les positions spatiales :

$$E = 1234 \qquad n = 0 \tag{38}$$

$$C_2 = \underbracket{21}43 \leftleftarrows 12\underbracket{43} \leftleftarrows 1234 \qquad n = 2 \tag{39}$$

$$C_2' = \underbracket{341}2 \leftleftarrows 1\underbracket{432} \leftleftarrows 1234 \qquad n = 2 \tag{40}$$

$$S_4 = \underbracket{431}2 \leftleftarrows 1\underbracket{342} \leftleftarrows 12\underbracket{43} \leftleftarrows 1234 \qquad n = 3 \tag{41}$$

$$\sigma_d = 12\underbracket{43} \leftleftarrows 1234 \qquad n = 1 \tag{42}$$

La caractère associé est $(-1)^n$ on a donc :

	E	C_2	$2C_2'$	$2S_4$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{\text{permutations}}$	1	1	1	−1	−1

Tableau 8 – Caractère des permutations.

On voit directement que cela correspond à la représentation B_1.
La fonction d'onde totale est le produit de la partie de spin et de la partie d'espace :

$$\Gamma_{\text{espace}} = \Gamma_{\text{spin}} \otimes \Gamma_{\text{permutations}} = (6\,A_1 \oplus B_1 \oplus 3\,B_2 \oplus 3\,E) \otimes B_1 \tag{43}$$

Comment le justifier ?
Il faut maintenant faire le produit, pour cela, il faut regarder la table de produit du groupe.

D_{2d}	A_1	A_2	B_1	B_2	E
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E
A_2		A_1	B_2	B_1	E
B_1			A_1	A_2	E
B_2				A_1	E
E					$A_1 \oplus \{A_2\} \oplus B_1 \oplus B_2$

Tableau 9 – Table de produit du groupe D_{2d}

$$\Gamma_{\text{espace}} = \Gamma_{\text{spin}} \otimes \Gamma_{\text{permutations}} = 6\,B_1 \oplus A_1 \oplus 3\,A_2 \oplus 3\,E \tag{44}$$

3. Fonctions d'onde rotationnelles

3.1. Il faut regarder comment se transforme le groupe :

D_{2d}	E	C_2	$2C_2'$	$2S_4$	$2\sigma_d$
D_4	E	C_2	$2C_2'$	$2C_4$	$2C_2''$

Tableau 10 – Passage au groupe rotationnel

On voit que c'est un groupe avec un axe C_4 et des axes C_2 perpendiculaires à l'axe C_4 sans plan de symétrie, il s'agit donc du groupe D_4.

3.2. Il faut regarder l'allure des caractères :

D_4	E	C_2	$2C_2'$	$2C_4$	$2C_2''$
α	0	π	π	$\pi/2$	π
$K=0$	1	1	$(-1)^J$	1	$(-1)^J$
$K=\pm 4p$	2	$2\times e^{i4p\pi}=2$	0	$2\times e^{i4p\pi/2}=2$	0
$K=\pm(4p+2)$	2	$2\times e^{i(4p+2)\pi}=2$	0	$2\times e^{i(4p+2)\pi/2}=-2$	0
$K=\pm(2p+1)$	2	$2\times e^{i(2p+1)\pi}=-2$	0	$e^{i(2p+1)\pi/2}+e^{-i(2p+1)\pi/2}=\cos\big((2p+1)\pi/2\big)=0$	0

Tableau 11 – Caractères des fonctions rotationnelles

Si J est pair : $\Gamma_{K=0}=A_1$, sinon, $\Gamma_{K=0}=A_2$.

3.3. L'indication pour $K\neq 0$ indique que les sous espaces stables sont ceux $\pm K$. De plus, comme les deux vecteurs sont échangés pour les C_2' et C_2'', cela veut dire que la trace pour ces opérations vaut zéro.

On en déduit : $\Gamma_{K=\pm 4p}=A_1\oplus A_2$

3.4. On en déduit : $\Gamma_{K=\pm(4p+2)}=B_1\oplus B_2$

3.5. On en déduit : $\Gamma_{K=\pm(2p+1)}=E$