Symétries des molécules diatomiques

20 octobre 2008

Table des matières

1 Symétrie cylindrique **2**

2 Réflexion par rapport à un plan contenant l'axe intermoléculaire **2**

2.1 Cas des états Σ : 3

2.2 règles de sélection entre états Σ^+ et Σ^- : 4

3 Parité totale **4**

3.1 effet de E^* sur les coordonnées 5

3.2 effet de E^* sur la fonction d'onde 6

3.3 règles de sélection 7

4 Symétrie g ou u pour les molécules homonucléaires **7**

5 Échange de noyaux identiques (molécules homonucléaires, symétrie s ou a) **8**

5.1 effet de $\hat{P}_{12}$ sur les coordonnées: 8

1 Symétrie cylindrique

On a vu que du fait de la symétrie cylindrique (par rapport à l'axe de la diatomique), L_z commute avec l'hamiltonien électronique H_e (mais pas $\boldsymbol{L}^2$). On a donc pu choisir des fonctions $|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle$ qui soient fonctions propres de H_e et de L_z :

$$L_z|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle = \hbar\Lambda|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle \quad (1)$$
$$H_e|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle = U_{\Lambda,\alpha}|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle \quad (2)$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, et si le couplage spin-orbite peut être négligé, Λ est un «bon nombre quantique». Par contre, l'Hamiltonien de Coriolis H_c, dont l'expression est donnée par les équations (5.53) ou (5.55) du cours de Physique Moléculaire de M1 (la première quand on peut négliger le couplage spin-orbite, la seconde quand on le prend en compte), couple les états Λ avec les états $\Lambda \pm 1$. Si on doit tenir compte de H_c (niveaux rotationnels très élevés), Λ n'est plus un «bon nombre quantique».

2 Réflexion par rapport à un plan contenant l'axe intermoléculaire

Intuitivement, on voit que tout plan qui contient l'axe internucléaire est un plan de symétrie pour les électrons. On va en déduire une propriété de symétrie pour les états Σ ($\Lambda = 0$), et la dégénérescence des niveaux $\pm\Lambda$ pour $\Lambda \neq 0$ dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Considérons l'opération qui consiste à inverser les coordonnées des électrons par rapport au plan (x,z) par exemple. Cette opération de symétrie est habituellement dénotée $\sigma_v(x,z)$ (en théorie des groupes appliquée à la physique moléculaire, σ dénote une réflexion par rapport à un plan et l'indice v indique un plan vertical, l'axe vertical étant l'axe de plus grande symétrie de la molécule, ici l'axe internucléaire). Elle correspond à effectuer les opérations suivantes sur les coordonnées des électrons dans le repère moléculaire :

$$\sigma_v(x,z) \; : \quad \left\{ \begin{array}{llll} x_k \to x_k, & y_k \to -y_k, & z_k \to z_k & \text{en cartésiennes} \\ r_k \to r_k, & \theta_k \to \theta_k, & \varphi_k \to -\varphi_k & \text{en sphériques} \end{array} \right. \quad (3)$$

Cet opérateur commute avec H_e :

$$[H_e, \sigma_v(x,z)] = 0 \quad (4)$$

On le voit sur l'expression (5.61) de H_e du cours de M1 :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{k=1}^{N_e}\frac{1}{r_k^2}\frac{\partial}{\partial r_k}r_k^2\frac{\partial}{\partial r_k} + \sum_{k=1}^{N_e}\frac{\boldsymbol{L}_k^2}{2m_e r_k^2} - \sum_{\alpha=1}^{N_n}\sum_{k=1}^{N_e}\frac{Z_\alpha e^2}{\sqrt{r_k^2\sin^2\theta_k + (r_k\cos\theta_k + \gamma_\alpha R)^2}}$$
$$+ \sum_{k}^{N_e}\sum_{k'>k}^{N_e}\frac{e^2}{\sqrt{r_k^2 + r_{k'}^2 - 2r_k r_{k'}\left(\cos\theta_k\cos\theta_{k'} + \sin\theta_k\sin\theta_{k'}\cos(\varphi_k - \varphi_{k'})\right)}} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \quad (5)$$

avec:

$$\boldsymbol{L}_k^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta_k}\frac{\partial}{\partial\theta_k}\sin\theta_k\frac{\partial}{\partial\theta_k} + \frac{1}{\sin^2\theta_k}\frac{\partial^2}{\partial\varphi_k^2}\right) \quad (6)$$

En effet, les interactions coulombiennes ne font intervenir que le cosinus de la différence des angles φ et $\boldsymbol{L}_k^2$ la dérivée seconde par rapport à φ_k.

Par contre, $\sigma_v(x,z)$ ne commute pas avec L_z. En effet, si on change tous les φ_k en $-\varphi_k$, $L_z = (\hbar/i)\sum_k \partial/\partial\varphi_k$ est changé en $-L_z$ et

$$L_z\,\sigma_v(x,z) = -\sigma_v(x,z)\,L_z \tag{7}$$

C'est l'anticomutateur de σ_v et L_z qui est nul. Il n'est donc pas possible de construire des fonctions d'ondes propres simultanément de H_e, L_z et σ_v.

Si on applique (7) à une fonction $|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle$, on obtient :

$$L_z\Big(\sigma_v(x,z)|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle\Big) = -\hbar\Lambda\Big(\sigma_v(x,z)|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle\Big) \tag{8}$$

ce qui veut dire que $\sigma_v(x,z)|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle$ est proportionnelle à la fonction propre de L_z avec la valeur propre $-\hbar\Lambda$. L'action de σ_v est donc de transformer $|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle$ en $|\phi_{-\Lambda,\alpha}\rangle$. On en déduit que ces deux états sont dégénérés dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer. En effet, si on applique (4) sur $|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle$,

$$[H_e, \sigma_v(x,z)]\,|\phi_{\Lambda\alpha}\rangle = H_e\sigma_v(x,z)\,|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle - \sigma_v(x,z)\,U_{\Lambda,\alpha}(R)\,|\phi_{\Lambda,\alpha}\rangle = 0 \tag{9}$$

et donc :

$$H_e|\phi_{-\Lambda,\alpha}\rangle = U_{\Lambda,\alpha}(R)\,|\phi_{-\Lambda,\alpha}\rangle \tag{10}$$

Cette propriété est vraie uniquement dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer. En effet, le couplage de Coriolis H_c lève cette dégénérescence (dédoublement Λ) puisqu'il contient L_z qui ne commute pas avec $\sigma_v(x,z)$.

2.1 Cas des états Σ :

Le cas $\Lambda = 0$ (états Σ) est un cas spécial. Tout d'abord il n'est pas doublement dégénéré comme le sont tous les autres états avec $\Lambda \neq 0$. Ensuite quand on applique (7) sur un état Σ, on obtient :

$$L_z\left(\sigma_v(x,z)|\phi_\Sigma\rangle\right) = 0 \tag{11}$$

Cela implique que $\sigma_v|\phi_\Sigma\rangle$ est proportionnel a $|\phi_\Sigma\rangle$. Comme $\sigma_v^2 = 1$, la constante de proportionalité ne peut être que ± 1. On définit donc les états Σ^+ et Σ^- par :

$$\sigma_v|\phi_{\Sigma^+}\rangle = +|\phi_{\Sigma^+}\rangle; \qquad \sigma_v|\phi_{\Sigma^-}\rangle = -|\phi_{\Sigma^-}\rangle \tag{12}$$

Les énergies des états $\phi_{\Sigma^\pm}$ sont en général différentes.

En outre, l'existence des deux types d'états $\phi_{\Sigma^\pm}$ n'est possible que pour des systèmes à plus d'un électron. En effet, avec un seul électron, on a:

$$L_z\phi_\Sigma = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi_1}\phi_\Sigma = 0 \tag{13}$$

ce qui implique que la fonction d'onde indépendante de φ. Elle est donc nécessairement symétrique par rapport à l'opération σ_v: il n'y a pas d'état Σ^- pour une molécule avec un seul électron. Pour ces systèmes on remplace d'ailleurs la nomenclature Σ, Π, Δ,... (pour $\Lambda = 0,\ 1,\ 2,...$) par σ,π,δ,...

Au contraire, si la molécule comporte deux électrons par exemple, on a :

$$\frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial\varphi_1}+\frac{\partial}{\partial\varphi_2}\right)\phi_{\Sigma^\pm}=0 \tag{14}$$

ce qui implique que la fonction d'onde ne dépend que de la différence $\varphi_1 - \varphi_2$. D'autre part, à partir de (12), on déduit que la fonction ϕ_{Σ^+} est paire et ϕ_{Σ^-} impaire. Comme la fonction d'onde doit être périodique (avec période 2π), on peut la développer en série de Fourier :

$$\phi_{\Sigma^+} = \sum_\ell f_\ell(r_1,r_2,\theta_1,\theta_2)\cos[\ell(\varphi_1-\varphi_2)] \tag{15a}$$

$$\phi_{\Sigma^-} = \sum_\ell g_\ell(r_1,r_2,\theta_1,\theta_2)\sin[\ell(\varphi_1-\varphi_2)] \tag{15b}$$

2.2 règles de sélection entre états Σ^+ et Σ^- :

Les propriétés de symétrie des états Σ par rapport à $\sigma_v(x,z)$ permettent de trouver d'autres règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques. Si on considère une transition entre deux états électroniques Σ, nous savons que seul μ_0 a un élément de matrice non-nul. On a donc à calculer :

$$\langle\phi_{\Lambda_\alpha}|\mu_0|\phi_{\Lambda'_\alpha}\rangle = -e\sum_k\langle\phi_{\Lambda_\alpha}|z_k|\phi_{\Lambda'_\alpha}\rangle \tag{16}$$

Or d'après (3),

$$\sigma_v\,\mu_0 = \mu_0 \tag{17}$$

et par conséquent l'élément de matrice (**??**) sera nul si la symétrie par rapport à σ_v des deux états est différente. On obtient alors les règles de sélection :

$$\begin{array}{llll} \Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+, & \Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^- & \text{permises} \\ \Sigma^+ \not\longleftrightarrow \Sigma^-, & \Sigma^- \not\longleftrightarrow \Sigma^+ & \text{interdites} \end{array} \tag{18}$$

3 Parité totale

La parité totale est la parité de la fonction d'onde par rapport à l'opération, notée E^* (ou parfois I), d'inversion de toutes les coordonnées d'espace dans le repère du laboratoire lié au centre de masse du système. Pour une molécule diatomique :

$$E^*\ :\quad \left\{\begin{array}{llll} r_{Xk}\to -r_{Xk}, & r_{Yk}\to -r_{Yk}, & r_{Zk}\to -r_{Zk} & \text{électrons} \\ R_X\to -R_X, & R_Y\to -R_Y, & R_Z\to -R_Z & \text{noyaux} \end{array}\right. \tag{19}$$

Pour un système isolé E^* est une opération de symétrie, c'est-à-dire que :

$$[H,E^*] = 0 \tag{20}$$

donc on peut trouver des fonctions propres simultanément de H et de E^*. Du fait que $E^* E^* = E$ où E est l'opération identité, la valeur propre de E^* ne peut être que ± 1. On dénote par $\Psi^{\pm}$ les fonctions propres correspondantes :

$$E^*|\Psi^+\rangle = |\Psi^+\rangle; \qquad E^*|\Psi^-\rangle = -|\Psi^-\rangle \tag{21}$$

3.1 effet de E^* sur les coordonnées

L'effet de E^* sur les coordonnées de $\boldsymbol{R}$ est facile à déterminer, puisque $\boldsymbol{R}$ est repéré dans le référentiel du laboratoire :

$$E^* \; : \quad \begin{cases} R_{Xk} \to -R_{Xk}, & R_{Yk} \to -R_{Yk}, & R_{Zk} \to -R_{Zk} & \text{en cartésiennes} \\ R \to R, & \theta \to \pi - \theta, & \varphi \to \varphi + \pi & \text{en sphériques} \end{cases} \tag{22}$$

Par contre il faut prendre un peu de précautions pour déterminer l'effet de E^* sur les coordonnées des électrons puisqu'elles sont relatives au référentiel moléculaire. En effet, du fait de l'inversion de $\boldsymbol{R}$, deux des axes de ce référentiel sont déjà inversés. Pour s'en convaincre on peut faire une figure, ou bien on peut revenir à la définition des coordonnées des électrons dans le référentiel tournant [voir cours de Physique Moléculaire M1, Eqs.(5.43) et (5.44)]. On l'applique ici au cas où le troisième angle d'Euler ψ est choisi égal à $\pi/2$: c'est le choix fait habituellement en chimie quantique.

$$\begin{pmatrix} r_{xk} \\ r_{yk} \\ r_{zk} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ -\cos\theta\cos\varphi & -\cos\theta\sin\varphi & \sin\theta \\ \sin\theta\cos\varphi & \sin\theta\sin\varphi & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_{Xk} \\ r_{Yk} \\ r_{Zk} \end{pmatrix} \tag{23}$$

ce qui donne:

$$\begin{cases} r_{xk} &= -\sin\varphi\, r_{Xk} + \cos\varphi\, r_{Yk} \\ r_{yk} &= -\cos\theta\cos\varphi\, r_{Xk} - \cos\theta\sin\varphi\, r_{Yk} + \sin\theta\, r_{Zk} \\ r_{zk} &= -\sin\theta\cos\varphi\, r_{Xk} + \sin\theta\sin\varphi\, r_{Yk} + \cos\theta\, r_{Zk} \end{cases} \tag{24}$$

Si on effectue l'opération E^*, c'est-à-dire qu'on change θ en $\pi - \theta$, ϕ en $\phi + \pi$ et qu'on inverse les coordonnées r_{Xk}, r_{Yk} et r_{Zk} de $\boldsymbol{r}_k$ dans le repère fixe, on trouve que la transformation des coordonnées dans le système moléculaire est :

$$E^* \begin{pmatrix} r_{xk} \\ r_{yk} \\ r_{zk} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{xk} \\ -r_{yk} \\ r_{zk} \end{pmatrix} \tag{25}$$

Cette transformation est équivalente à une réflexion des coordonnées des électrons dans le repère moléculaire par rapport au plan $\sigma_v(x,z)$.

3.2 effet de E^* sur la fonction d'onde

On s'intéresse maintenant à l'effet de l'opération E^* sur la fonction d'onde totale dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$\Psi_{\Lambda\alpha vNM}(\boldsymbol{r}_k,\boldsymbol{R}) = \Phi_{\Lambda,\alpha}(\boldsymbol{r}_k;R)G_v(R)\sqrt{\frac{2N+1}{4\pi}}D^{N*}_{M\Lambda}(\varphi,\theta,\pi/2) \tag{26}$$

Puisque E^* ne change pas le module de $\boldsymbol{R}$,

$$E^*\, G_v(R) = G_v(R) \tag{27}$$

Pour la fonction de rotation, on utilise (22) :

$$E^*\, D^{N*}_{M\Lambda}(\varphi,\theta,\pi/2) = D^{N*}_{M\Lambda}(\varphi+\pi,\pi-\theta,\pi/2) = e^{iM(\varphi+\pi)}\, d^N_{M\Lambda}(\pi-\theta)\, e^{i\Lambda(\pi/2)} \tag{28}$$

On utilise les propriétés de symétrie de la matrice d [équations (3.75) et (3.67) de Zare] :

$$d^N_{M\Lambda}(\pi-\theta) = (-1)^{N+M}\, d^N_{M,-\Lambda}(\theta) \tag{29}$$

ce qui donne finalement (M étant entier) :

$$E^*\, D^{N*}_{M\Lambda}(\varphi,\theta,\pi/2) = (-1)^{N+\Lambda} D^{N*}_{M,-\Lambda}(\varphi,\theta,\pi/2) \tag{30}$$

Pour la partie électronique, on admettra que les fonctions $\Phi_{\Lambda,\alpha}(\boldsymbol{r}_k;R)$ se transforment comme les harmoniques sphériques $Y_{L\Lambda}(\theta_k,\varphi_k)$. D'après (25) on voit que $E^*(\theta_k,\varphi_k) = (\theta_k, -\phi_k)$, donc :

$$E^*\, Y_{L\Lambda}(\theta_k,\varphi_k) = Y_{L\Lambda}(\theta_k, -\varphi_k) = (-1)^{\Lambda}\, Y_{L,-\Lambda}(\theta_k,\varphi_k) \tag{31}$$

(On peut déduire le dernier membre des équations (3.96) et (3.70) de Zare.)

En recomposant l'ensemble de la fonction d'onde, on trouve :

$$E^*\, \Psi_{\Lambda\alpha vNM}(\boldsymbol{r}_k,\boldsymbol{R}) = (-1)^N\, \Psi_{-\Lambda,\alpha vNM}(\boldsymbol{r}_k,\boldsymbol{R}) \tag{32}$$

Les fonctions $\Psi_{\Lambda\alpha vNM}(\boldsymbol{r}_k,\boldsymbol{R})$ ne sont donc pas fonctions propres de la parité totale, sauf pour $\Lambda = 0$. C'est normal puisqu'elles sont fonctions propres de L_z, et que E^* agissant sur les électrons revient à l'opération $\sigma_v(x,z)$ qui ne commute pas avec L_z.

Pour $\Lambda \neq 0$ on peut construire des fonctions propres de la parité totale en combinant les fonctions Λ et $-\Lambda$. On vérifie facilement que si on définit :

$$|\Psi^{\pm}_{\Lambda\alpha vNM}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\Psi_{\Lambda\alpha vNM}\rangle \pm (-1)^N|\Psi_{-\Lambda,\alpha vNM}\rangle\right] \qquad \Lambda \neq 0 \tag{33}$$

alors on a :

$$\begin{array}{rcll} E^*\,|\Psi^{\pm}_{\Lambda\alpha vNM}\rangle &=& \pm|\Psi^{\pm}_{\Lambda\alpha vNM}\rangle & \Lambda \neq 0 \\ E^*\,|\Psi_{\Sigma^{\pm},\alpha vNM}\rangle &=& \pm(-1)^N|\Psi_{\Sigma^{\pm},\alpha vNM}\rangle & \Lambda = 0 \end{array} \tag{34}$$

3.3 règles de sélection

L'opérateur moment dipolaire électrique a la parité $(-)$ puisqu'il est défini par

$$\boldsymbol{\mu} = q_e \sum_\alpha Z_\alpha \gamma_\alpha \boldsymbol{R} - q_e \sum_k \boldsymbol{r}_k \qquad \rightarrow \qquad E^* \boldsymbol{\mu} = -\boldsymbol{\mu} \tag{35}$$

D'où les règles de sélection :

$$\begin{array}{llll} |\Psi^+\rangle \longleftrightarrow |\Psi^-\rangle, & |\Psi^-\rangle \longleftrightarrow |\Psi^+\rangle & \text{permises} \\ |\Psi^+\rangle \not\longleftrightarrow |\Psi^+\rangle, & |\Psi^-\rangle \not\longleftrightarrow |\Psi^-\rangle & \text{interdites} \end{array} \tag{36}$$

Puisque la parité des fonctions avec $\Lambda = 0$ est $(-1)^N$ pour les états Σ^+ et $(-1)^{N+1}$ pour les états Σ^-, on retrouve la règle de sélection $\Delta N \neq 0$ pour des transitions $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+$ et $\Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^-$ [les transitions $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^-$ sont interdites comme on l'a vu en (18)].

4 Symétrie g ou u pour les molécules homonucléaires

Les molécules homonucléaires ont un centre de symétrie pour les coordonnées des électrons dans le repère moléculaire. Dénotons par $\hat{\imath}$ cette opération. L'action sur les coordonnées électroniques est :

$$\hat{\imath} : \qquad \left\{ \begin{array}{lll} x_k \rightarrow -x_k, & y_k \rightarrow -y_k, & z_k \rightarrow -z_k \quad \text{cartesiennes} \\ r_k \rightarrow r_k, & \theta_k \rightarrow \pi - \theta_k, & \varphi_k \rightarrow \varphi_k + \pi \quad \text{sphériques} \end{array} \right. \tag{37}$$

On aura donc pour une molécule homonucléaire : $[H_e,\hat{\imath}] = 0$. Par ailleurs, on a toujours $[L_z,\hat{\imath}] = 0$ et on peut donc définir des fonctions d'ondes propres communes de H_e,L_z et $\hat{\imath}$. On pose :

$$H_e|\Lambda,a\rangle = U(R)|\Lambda,a\rangle \tag{38a}$$
$$L_z|\Lambda,a\rangle = \hbar\Lambda|\Lambda\rangle \tag{38b}$$
$$\hat{\imath}|\Lambda,a\rangle = a|\Lambda,a\rangle \tag{38c}$$

Comme $\hat{\imath}^2 = 1$, on aura: $a^2 = 1$ et donc $a = \pm 1$. Si $a = +1$, l'état est dit *gerade* (pair(e) en allemand), et noté par l'indice g. Si $a = -1$, il est dit *ungerade* (impair(e) en allemand), et noté par l'indice u. Les énergies de ces états sont en général différentes.

À partir de (37), on a :

$$\hat{\imath}\,\mu_q = -\mu_q\,\hat{\imath} \tag{39}$$

si bien que l'intégrale sur les coordonnées des électrons du moment dipolaires sera nulle si les deux fonctions d'onde électroniques ont la même symétrie par rapport à $\hat{\imath}$ (c'est ce qui se passe quand on calcule le dipole permanent d'une molécule homonucléaire). Les transitions entre états électroniques différents seront donc permises si on change de symétrie (transitions $u \rightarrow g$ ou $g \rightarrow u$). En résumé :

$$\begin{array}{ll} g \longleftrightarrow u & \text{permises} \\ u \not\longleftrightarrow u, \qquad g \not\longleftrightarrow g & \text{interdites} \end{array} \tag{40}$$

5 Échange de noyaux identiques (molécules homonucléaires, symétrie s ou a)

Le principe d'exclusion de Pauli impose que la fonction d'onde totale *y compris le spin nucléaire* soit symétrique ou antisymétrique par rapport à l'échange de deux noyaux identiques. On dénote par $\hat{P}_{12}$ l'opérateur d'échange de deux noyaux identique dans le repère du laboratoire. Si les noyaux sont des bosons ($I = 0,\ 1,\ 2,\ ...$) alors la fonction d'onde totale est symétrique sous l'action de $\hat{P}_{12}$, et si ce sont des fermions ($I = 1/2,\ 3/2,\ 5/2,\ ...$) elle est antisymétrique.

On écrit la fonction d'onde totale comme le produit de la fonction d'onde étudiée jusqu'à maintenant par unee fonction de spin nucléaire Ψ_{nucl}. On a donc

$$\begin{array}{ll} \hat{P}_{12}\,|\Psi_{\Lambda vNM}\rangle|\Psi_{nucl}\rangle = \ |\Psi_{\Lambda vNM}\rangle|\Psi_{nucl}\rangle & \text{bosons} \\ \hat{P}_{12}\,|\Psi_{\Lambda vNM}\rangle|\Psi_{nucl}\rangle = -|\Psi_{\Lambda vNM}\rangle|\Psi_{nucl}\rangle & \text{fermions} \end{array} \tag{41}$$

5.1 effet de $\hat{P}_{12}$ sur les coordonnées:

$\hat{P}_{12}$ est défini comme l'échange des deux noyaux dans le repère du laboratoire. Pour déterminer son action sur les coordonnées des électrons, on la décompose en inversion de toutes les coordonnées d'espace, et l'inversion des coordonnées des seuls électrons :

$$\hat{P}_{12} = E^*\,\hat{\imath} \tag{42}$$

L'action de $\hat{\imath}$ est donnée par :

$$\hat{\imath}\,|\phi_{\Lambda g}\rangle \ = \ |\phi_{\Lambda g}\rangle \tag{43}$$

$$\hat{\imath}\,|\phi_{\Lambda u}\rangle \ = \ -|\phi_{\Lambda u}\rangle \tag{44}$$

et celle de E^* par (34) D'où :

$$\begin{array}{rcll} \hat{P}_{12}\,|\Psi^{\pm}_{\Lambda gvNM}\rangle &=& \pm|\Psi^{\pm}_{\Lambda gvNM}\rangle & \Lambda \neq 0 \\ \hat{P}_{12}\,|\Psi^{\pm}_{\Lambda uvNM}\rangle &=& \mp|\Psi^{\pm}_{\Lambda uvNM}\rangle & \Lambda \neq 0 \\ \hat{P}_{12}\,|\Psi_{\Sigma^{\pm},g\alpha vNM}\rangle &=& \pm(-1)^N|\Psi_{\Sigma^{\pm},g\alpha vNM}\rangle & \Lambda = 0 \\ \hat{P}_{12}\,|\Psi_{\Sigma^{\pm},u\alpha vNM}\rangle &=& \mp(-1)^N|\Psi_{\Sigma^{\pm},u\alpha vNM}\rangle & \Lambda = 0 \end{array} \tag{45}$$

Les états rovibroniques (rotationnels×vibrationnels×électroniques) symétriques par rapport à $\hat{P}_{12}$ sont appelés s et antisymétriques a.

L'action de $\hat{P}_{12}$ sur Ψ_{nucl} dépend du spin des noyaux. Par exemple, pour H_2 ou F_2 $I = 1/2$. Il y a 3 fonctions nucléaires symétriques par rapport à $\hat{P}_{12}$

$$\Psi^s_{nucl} = \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right) \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \right. \tag{46}$$

et une fonction antisymétrique :

$$\Psi^a_{nucl} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right) \tag{47}$$

Il y a donc 3 fonctions nucléaires symétriques pour chaque fonction rovibronique a et 1 fonction antisymétrique pour chaque fonction s.

Pour les cas $\Lambda = 0$, cela se traduit par des «poids» différents pour des états rotationnels de parité de N différente, puisque la parité a ou s dépend de $(-1)^N$. Par exemple, l'état électronique fondamental de O_2 est Σ_g^-. Donc les états de N pair sont a et les états de N impair sont s. Or le spin nucléaire de ^{16}O est $I = 0$: il n'y a donc qu'un seul état Ψ_{nucl}, et il est symétrique par rapport à $\hat{P}_{12}$. Donc seuls les états s, c'est-à-dire les états de N impairs, existent pour $^{16}O_2$ et peuvent apparaître dans les spectres rotationnels ou rovibrationnels de cet état électronique.