



HAL
open science

Spectroscopie des hexafluorures à nombre impair d'électrons

Vincent Boudon

► **To cite this version:**

Vincent Boudon. Spectroscopie des hexafluorures à nombre impair d'électrons. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Bourgogne, 1995. Français. NNT: . tel-00004609

HAL Id: tel-00004609

<https://theses.hal.science/tel-00004609v1>

Submitted on 10 Feb 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

Thèse
présentée par

Vincent BOUDON

pour obtenir le titre de
DOCTEUR en PHYSIQUE

**Spectroscopie des hexafluorures à nombre impair
d'électrons**

Soutenue le 26 mai 1995, devant la commission d'examen composée de :

H. Berger	Professeur à l'Université de Bourgogne	Président du jury
J.M. Flaud	Directeur de Recherches à l'Université de Paris VI	Examineur
M. Kibler	Professeur à l'Université de Lyon I	Rapporteur
F. Michelot	Professeur à l'Université de Bourgogne	Directeur de thèse
J. Moret-Bailly	Professeur à l'Université de Bourgogne	Directeur de thèse
M. Quack	Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich	Rapporteur

Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (LPUB)
BP 138 – 21004 Dijon – FRANCE

*Je dédie cette thèse à toutes les personnes qui me sont chères
et qui m'ont soutenu et aidé pendant ces trois années . . .*

*A mes parents,
A Maud.*

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne de septembre 1992 à mai 1995.

Je tiens à remercier le Professeur Jacques Moret-Bailly pour m'avoir proposé ce sujet passionnant, ainsi que pour ses précieux conseils et son soutien.

Je remercie également le Professeur Françoise Michelot pour son aide et ses conseils concernant la partie théorique de ce travail et les deux publications qui en ont résulté.

C'est avec une attention toute particulière que j'adresse ma plus profonde reconnaissance à Maud Rotger, pour sa gentillesse, sa patience, et son soutien constant. Sans son aide et ses idées, la partie expérimentale de ce travail n'aurait pas pu voir le jour. Son enthousiasme à s'engager à fond dans cette aventure quelque peu « risquée », et à en surmonter toutes les difficultés, fut réconfortant et exemplaire.

Cette partie expérimentale doit aussi en grande partie son existence au dévouement du Professeur Daniel Avignant du Laboratoire de Chimie des Solides de l'Université de Clermont-Ferrand, qui a dû totalement réinventer le processus de synthèse de l'hexafluorure d'iridium, après de nombreuses dizaines d'heures de travail acharné.

Tous les montages expérimentaux (optiques et chimiques) réalisés au laboratoire n'ont pu l'être que grâce à la patience et à l'ingéniosité de Pierre « Pierrot » Michaux.

Je remercie enfin Jean Vergès du laboratoire Aimé Cotton à Orsay pour la réalisation des spectres par transformée de Fourier.

Table des matières

Liste des tableaux	vii
Liste des figures	ix
Table des symboles, notations et sigles	xi
Introduction	3
I Propriétés générales des hexafluorures colorés	7
1 Généralités sur les hexafluorures	9
1.1 Les molécules XF_6 en général	9
1.1.1 Présentation	9
1.1.2 Propriétés	11
1.2 Les hexafluorures colorés	12
1.2.1 Structure électronique	12
1.2.2 Propriétés spécifiques	13
1.2.3 Synthèse	15
1.2.4 Hexafluorures à nombre impair d'électrons	15
1.3 Quelques références bibliographiques	15
2 Les hexafluorures colorés — Les données existantes	17
2.1 Spectroscopie dans l'état électronique de base — Vibration	17
2.1.1 Les fréquences de vibration	17
2.1.2 Etudes systématiques en fonction de l'atome central	18
2.2 Les états électroniques	21
2.2.1 Les différents types de niveaux	21
2.2.2 Vibration dans les états électroniques excités	21
2.3 Particularités spectroscopiques	21
2.3.1 Effet Jahn-Teller	21
2.3.2 Structure PQR et couplages rovibroniques	26
3 Généralités sur le hamiltonien moléculaire	29
3.1 Expression du hamiltonien en coordonnées moléculaires	29
3.2 Quelques remarques	31
3.3 Les moments angulaires moléculaires	32

II	Développement d'un formalisme tensoriel adapté	33
4	Les représentations spinorielles du groupe de l'octaèdre	35
4.1	Les représentations projectives et spinorielles	36
4.1.1	Généralités	36
4.1.2	Le groupe O et les représentations projectives	37
4.2	Définition stricte des rotations	38
4.2.1	Les paramètres définissant une opération de rotation	40
4.2.2	Considérations topologiques et système de facteurs	41
4.2.3	Paramètres d'Euler-Rodrigues et détermination du système de facteurs	42
4.3	Détermination des représentations spinorielles de $SO(3)$ et O	43
4.3.1	Les rotations du groupe O	43
4.3.2	Matrices de $SU(2)$ et de O^S	43
4.4	Introduction de l'inversion — groupe O_h^S	49
4.4.1	Les représentations spinorielles du groupe C_I	49
4.4.2	Les représentations spinorielles du groupe O_h	55
4.4.3	Les représentations spinorielles du groupe $O(3)$	56
5	Orientation dans la chaîne de groupes — Formalisme tensoriel	57
5.1	Choix de variance des ensembles tensoriels	57
5.2	Rappels sur les coefficients de couplage de $SU(2)$	57
5.2.1	Relations générales	57
5.2.2	Les choix de phases réalisés	58
5.3	Coefficients de couplage orientés dans la chaîne $SU(2) \supset O^S$	59
5.3.1	Liaison tensorielle groupe-sous-groupe, base non-standard	59
5.3.2	Orientation du tenseur métrique et des coefficients de couplage	60
5.3.3	Quelques remarques	63
5.4	Le théorème de Wigner-Eckart dans $SU(2) \supset O^S$	63
5.4.1	Relations générales	63
5.4.2	Les choix réalisés	63
5.5	Calcul explicite de la matrice G	64
5.5.1	Choix de la méthode	64
5.5.2	Développement de la méthode	65
5.5.3	Résultats	67
5.6	Extension à la chaîne $SU(2) \otimes C_I \supset O_h^S$	70
6	Formalisme tensoriel dans le groupe de l'octaèdre	73
6.1	Les coefficients de couplage de O^S	73
6.1.1	Généralités	73
6.1.2	Calcul des $3C - \sigma$ de O^S	74
6.2	Tenseur métrique et propriétés des facteurs isoscalaires	79
6.2.1	Tenseur métrique	79
6.2.2	Lien entre les différents facteurs isoscalaires de O^S	82
6.3	Le théorème de Wigner-Eckart dans O^S	83
6.4	Les coefficients et relations de recouplage de O^S	83
6.4.1	Les symboles $6C$ de O^S	83
6.4.2	Les symboles $9C$ de O^S	86
6.5	Extension au groupe O_h^S	88
A	Valeurs numériques de quelques coefficients ${}^{(j)}G_{nC\sigma}^m$	89

B	Formulaire	93
B.1	Couplages d'opérateurs tensoriels irréductibles	93
B.1.1	Couplages dans $SU(2) \supset O^S$	93
B.1.2	Couplages dans O^S	93
B.2	Relations d'orthogonalité	94
B.2.1	Coefficients $3j - p$ et Clebsch-Gordan de $SU(2) \supset O^S$	94
B.2.2	Facteurs isoscalaires	94
B.2.3	Coefficients $3C - \sigma$ et Clebsch-Gordan de O^S	94
B.2.4	Coefficients $6C$ de O^S	95
B.2.5	Coefficients $9C$ de O^S	95
B.3	Quelques propriétés des facteurs isoscalaires	95
B.3.1	Symétries des facteurs isoscalaires	95
B.3.2	Lien entre un facteur isoscalaire et son conjugué	95
B.3.3	Lien entre les tenseurs couplés dans $SU(2) \otimes C_I$ et dans O_h^S	95
B.3.4	Valeurs exactes de quelques facteurs isoscalaires	96
B.4	Quelques propriétés des $6C$ et $9C$ de O^S	96
B.4.1	Règles de sommation	96
B.4.2	Lien $nj - nC$	98
C	Symboles $6C$ de O^S	99
III	Couplages rovibroniques dans les hexafluorures	113
7	Structure électronique des hexafluorures colorés	115
7.1	La théorie du champ de coordinats	115
7.1.1	Introduction — Exposé du problème	115
7.1.2	Calcul du potentiel octaédrique	116
7.1.3	Cas d'un seul électron d dans O_h	117
7.1.4	Cas de n électrons d dans O_h	120
7.2	Un modèle électronique simplifié	122
7.2.1	Moment angulaire effectif	123
7.2.2	Le modèle utilisé	124
7.2.3	Le cas $n = 3$ (IrF_6 , RhF_6)	125
7.2.4	Les cas $n = 2$ et $n = 4$	126
7.2.5	Le cas $n = 5$	127
7.3	Quelques résultats	127
8	L'effet Jahn-Teller — Traitement classique	131
8.1	Rappels : Interactions vibroniques et théorème Jahn-Teller	131
8.1.1	Expression du hamiltonien vibronique — Approximations	131
8.1.2	Théorème Jahn-Teller	134
8.2	Potentiels vibroniques pour les molécules octaédriques	136
8.2.1	Potentiels Jahn-Teller pour le mode $\nu_2(E_g)$	137
8.2.2	Potentiels Jahn-Teller pour le mode $\nu_5(F_{2g})$	140
8.3	Effet Jahn-Teller linéaire	142
8.3.1	Nouvelle écriture du hamiltonien	142
8.3.2	Diagonalisation	147
8.4	Effet Jahn-Teller linéaire dans $(f_{2g})^3$	147
8.4.1	Une construction possible des opérateurs $V^{(C)}$	147
8.4.2	Paramètres Jahn-Teller linéaires	150

9	Couplages rovibroniques et formalisme tensoriel	153
9.1	Formalisme tensoriel et effet Jahn-Teller — Généralités	153
9.2	L'effet Jahn-Teller dans le mode $\nu_2(E_g)$	154
9.2.1	Expression du hamiltonien	154
9.2.2	Calcul des éléments matriciels	154
9.3	L'effet Jahn-Teller dans le mode $\nu_5(F_{2g})$	155
9.3.1	Première formulation	155
9.3.2	Deuxième formulation	156
9.4	Quelques applications à IrF_6	159
9.4.1	Diagonalisation du hamiltonien $H_0 + H_{\text{JT}}$	159
9.4.2	Quelques résultats	160
9.5	Autres termes vibroniques	162
9.5.1	Termes quadratiques généraux dans un état électronique G'_g	162
9.5.2	Cas $(\nu_i, \nu_j) = (\nu_1, \nu_2)$	162
9.5.3	Cas $(\nu_i, \nu_j) = (\nu_3, \nu_3)$ ou (ν_4, ν_4)	168
9.6	Introduction de la rotation — Couplages rovibroniques	170
D	Les coefficients de parenté fractionnelle de $SU(2)$ et O_h^S	173
D.1	Les coefficients de parenté fractionnelle de $SU(2)$	173
D.1.1	Définition : CPF à m électrons	173
D.1.2	Quelques relations utiles pour le calcul des CPF	174
D.1.3	Calcul de quelques CPF de $SU(2)$ — Choix de phases	174
D.2	Les coefficients de parenté fractionnelle de O_h^S	176
D.2.1	Cas d'une configuration $(f_{2g})^n$	176
D.2.2	Complément	181
E	Eléments matriciels réduits des opérateurs $q^{(E_g)}$, $Q_5^{(1u)}$, $q^{(F_{2g})}$, $q^{(A_{1g})}$	183
E.1	Le mode $\nu_2(E_g)$	183
E.2	Le tenseur $Q_5^{(1u)}$	184
E.3	Le mode $\nu_5(F_{2g})$	185
E.4	Le mode $\nu_1(A_{1g})$	185
F	Traitement simultané de l'effet Jahn-Teller pour les modes ν_2 et ν_5	187
F.1	Expression du hamiltonien	187
F.2	Esquisse d'une méthode de calcul	188
F.2.1	Oscillateur cinq fois dégénéré	189
F.2.2	Branchement $u(5) \rightarrow so(5)$	190
F.2.3	Branchement $so(5) \rightarrow so(3)$	190
F.2.4	La base à utiliser	190
IV	Application à la spectroscopie de IrF_6	191
10	Synthèse et conservation de l'hexafluorure d'iridium	193
10.1	Synthèse de IrF_6	193
10.1.1	Principe	193
10.1.2	Précautions indispensables	194
10.1.3	Procédure suivie	194
10.2	Purification, transfert et conservation de IrF_6	194
10.2.1	Distillation	196
10.2.2	Transfert dans la seconde cuve en quartz	198

10.2.3	Conservation de IrF_6	198
11	Etude spectroscopique préliminaire de la molécule IrF_6	199
11.1	Spectroscopie à basse résolution	199
11.1.1	Spectroscopie d'absorption	199
11.1.2	Diffusion Raman spontanée	201
11.2	Spectroscopie à haute résolution	208
11.2.1	Spectroscopie par transformée de Fourier	208
11.2.2	Le dispositif d'absorption saturée	208
11.2.3	Le dispositif à multiples passages	212
	Conclusion	217
	Bibliographie	221

Liste des tableaux

1.1	Tableau récapitulatif des hexafluorures connus ou supposés	10
1.2	Quelques propriétés des hexafluorures colorés	13
1.3	Quelques références bibliographiques concernant les hexafluorures colorés	16
2.1	Les modes normaux de vibration d'une molécule octaédrique XY_6	17
2.2	Fréquences de vibration des principaux hexafluorures, dans l'état électronique de base	18
2.3	Fréquences de vibration estimées pour AuF_6 et CmF_6	20
2.4	Niveaux électroniques – hexafluorures de la deuxième série de transition	22
2.5	Niveaux électroniques – hexafluorures de la troisième série de transition	23
2.6	Niveaux électroniques – hexafluorures de la quatrième série de transition	24
2.7	Fréquences de vibration de $^{186}ReF_6$, $^{193}IrF_6$, $^{237}NpF_6$, dans quelques états électroniques	26
2.8	Quelques valeurs de paramètres Jahn-Teller pour différents hexafluorures colorés	27
3.1	Les différents moments angulaires moléculaires.	32
4.1	Caractères des RI et des RS du groupe O	38
4.2	Table de multiplication des R.I. de O^S	39
4.3	Paramètres pour les rotations du groupe O	44
4.4	Table de multiplication du groupe O	46
4.5	Facteurs projectifs pour le groupe O	47
4.6	Les deux jauges possibles pour les RS de C_I	49
4.7	Matrices des RI de O^S	50
4.8	Les deux tables de caractères possibles pour C_I	55
5.1	Réduction des représentations $\mathcal{D}^{(j)}$ de $SU(2)$ dans O^S	60
5.2	Définition de quelques symboles et facteurs de phase utiles	62
5.3	Valeurs propres de $H^{(4,A_1)}$ pour $j = 51/2$	65
5.4	Quelques $ j, C\sigma\rangle$ (j demi-entier, grandeurs covariantes)	67
5.5	Quelques coefficients de Clebsch-Gordan orientés	68
6.1	Valeurs de j_3 si $\mathcal{C}(C_1C_2, C_3) = 2$	76
6.2	Coefficients $3C - \sigma$ du groupe O^S	80
B.1	Valeurs de quelques facteurs isoscalaires de $SU(2) \supset O^S$	97
7.1	Symétries pour la configuration $(f_{2g})^3$	124
7.2	Niveaux électroniques expérimentaux et calculés pour quelques hexafluorures	127
8.1	Valeurs de \mathcal{D}_Υ pour IrF_6 et RhF_6	151
9.1	Liste des termes permis pour $H_{JTQ}(\nu_i, \nu_j)$ (eq. (9.37))	167

D.1	CPF de $SU(2)$ pour $l = 1, n = 3, m = 1$	175
D.2	CPF de $SU(2)$ pour $l = 1, n = 3, m = 2$	175
D.3	CPF de $SU(2)$ pour $l = 1, n = 4, m = 1$	176
D.4	CPF de $SU(2)$ pour $l = 1, n = 4, m = 2$	177
D.5	CPF de $SU(2)$ pour $l = 1, n = 5, m = 1$	178
D.6	CPF de $SU(2)$ pour $l = 1, n = 5, m = 2$	178
D.7	CPF de O_h^S pour $(f_{2g})^n, n = 3, m = 1$	180
D.8	CPF de O_h^S pour $(f_{2g})^n, n = 3, m = 2$	181
E.1	Coefficients $v_{2, l_2 } \mathcal{G}_{C_v, \sigma_v}^\varepsilon$ (eq. (E.2))	184

Liste des figures

1.1	Hexafluorure XF_6 dans la configuration standard.	11
1.2	Orbitales moléculaires dans le cas de IrF_6	12
1.3	Pression de vapeur saturante pour quelques hexafluorures de métaux de transition.	14
2.1	Fréquences de vibration des hexafluorures en fonction de l'atome central	19
2.2	Niveaux électroniques connus des hexafluorures métalliques	25
3.1	Repère du laboratoire et repère moléculaire	29
4.1	Exemple de construction d'un produit de deux rotations	41
4.2	Rotations du groupe O — pôles standards	43
5.1	Spectre de $H^{(4,A_1)}$ pour j demi-entier	71
5.2	Spectre de $H^{(4,A_1)}$ pour j entier et demi-entier	72
6.1	Représentation schématique du cas (iii)	77
6.2	Relations triangulaires dans un symbole $6C$	84
6.3	Relations triangulaires dans un symbole $9C$	88
7.1	Représentation graphique de $V_{oct}(\theta, \varphi)$	118
7.2	Configuration d^1 dans O_h	121
7.3	Niveaux électroniques dans le cas $n = 1$	122
7.4	Configuration d^3 dans O_h	123
7.5	Niveaux électroniques pour quelques hexafluorures colorés	129
8.1	Potentiel vibronique linéaire	135
8.2	Potentiel pour l'effet Jahn-Teller dans le mode $\nu_2(E_g)$	138
8.3	Equipotentiels pour l'effet Jahn-Teller dans le mode $\nu_2(E_g)$	139
8.4	Coordonnées de déplacement des ligands	140
8.5	Mouvement des coordonats pour l'effet Jahn-Teller dans le mode $\nu_2(E_g)$	141
8.6	Potentiel pour l'effet Jahn-Teller dans le mode $\nu_5(F_{2g})$	143
8.7	Niveaux d'énergie de $H_0 + H_{\text{JTL}}$ pour le mode $\nu_2(E_g)$, en fonction de D_2	148
8.8	Niveaux d'énergie de $H_0 + H_{\text{JTL}}$ pour le mode $\nu_5(F_{2g})$, en fonction de D_5	149
8.9	Courbes $ \langle SL', J', G' \Upsilon \rangle ^2(x)$ et $\mathcal{D}_\Upsilon(x)$ pour $\Upsilon = X, a$ ou e	152
9.1	Bloc E'_{1g} de $H_0 + H_{\text{JT}}$ pour le mode $\nu_2(E_g)$	159
9.2	Bloc G'_g de $H_0 + H_{\text{JT}}$ pour le mode $\nu_5(F_{2g})$, dans notre première formulation	160
9.3	Bloc G'_g de $H_0 + H_{\text{JT}}$ pour le mode $\nu_5(F_{2g})$, dans notre seconde formulation	161
9.4	Niveaux d'énergie de $H_0 + H_{\text{JT}}$ pour le mode $\nu_2(E_g)$, en fonction de D_2	163
9.5	Niveaux d'énergie de $H_0 + H_{\text{JT}}$ pour le mode $\nu_2(E_g)$, en fonction de δ_2	164
9.6	Niveaux d'énergie de $H_0 + H_{\text{JT}}$ pour le mode $\nu_5(F_{2g})$, en fonction de D_5	165

9.7	Niveaux d'énergie de $H_0 + H_{JT}$ pour le mode $\nu_5(F_{2g})$, en fonction de $Q_E = Q_{F_2}$. . .	166
9.8	Niveaux d'énergie de $H_0 + H_{JTQ}$ pour le mode $\nu_3(F_{1u})$, en fonction de $Q_0 = Q_4$. . .	169
9.9	Niveaux d'énergie de $H_0 + H_{JTQ}$ pour le mode $\nu_3(F_{1u})$, en fonction de Q_0 et Q_4 . . .	170
9.10	Spectre de $R^{4(A_1)}$ pour $2 \leq J \leq 20$	171
10.1	Schéma du dispositif de synthèse de IrF_6	195
10.2	Schéma du dispositif de distillation de IrF_6	196
10.3	Schéma du dispositif de transfert de IrF_6 dans la seconde cuve en quartz	197
11.1	Utilisation du spectromètre commercial	200
11.2	Spectre d'absorption basse résolution (0.2 nm) de la bande $B^3\Pi_{0u}^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ de I_2	202
11.3	Spectre d'absorption basse résolution (0.2 nm) de la bande $d \leftarrow X$ de IrF_6	203
11.4	Spectre d'absorption basse résolution (0.2 nm) de la bande $e \leftarrow X$ de IrF_6	204
11.5	Spectre d'absorption basse résolution (0.2 nm) de la bande $e + \nu_3 \leftarrow X$ de IrF_6	205
11.6	Spectre Raman spontané de IrF_6	206
11.7	Population des niveaux rotationnels pour $B = 0.066 \text{ cm}^{-1}$	207
11.8	Spectre d'absorption par T.F. (résolution $5.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ des bandes $b \leftarrow X$ et $c \leftarrow X$ de IrF_6	209
11.9	Montage pour l'absorption saturée	210
11.10	Cuve et système de refroidissement	211
11.11	Spectre d'absorption saturée haute résolution (10^{-4} cm^{-1}) d'une raie rotationnelle de la bande $B^3\Pi_{0u}^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ de I_2	213
11.12	Schéma du dispositif d'absorption à multiples passages	214

Table des symboles, notations et sigles

Symboles et notations utilisés

$[G]$:	dimension (ordre) du groupe G
E	:	identité
I	:	inversion
$[[R_i, R_j]]$:	facteur projectif
C, Γ, \dots	:	représentation d'un groupe ponctuel G
σ, γ, \dots	:	composante d'une telle représentation
$[\Gamma]$:	dimension de la représentation Γ
\mathcal{D}	:	matrice de $SU(2)$
D	:	matrice d'un groupe ponctuel G
A_j^i	:	élément matriciel : i indice de ligne, j indice de colonne
$\langle \dots \dots \dots \rangle$:	élément matriciel
$\langle \dots \dots \dots \rangle$:	élément matriciel réduit
V, \bar{V}, F, \dots	:	coefficients de couplage
K	:	facteur isoscalaire
$\langle \dots \} \dots \rangle$:	coefficient de parenté fractionnelle
$T_\sigma^{(C)}$:	tenseur covariant (symétrie C , composante σ)
$T_{(C)}^\sigma$:	tenseur contravariant (symétrie C , composante σ)
$q_\sigma^{(C)}$:	coordonnée normale (symétrie C , composante σ)
$p_\sigma^{(C)}$:	moment associé (symétrie C , composante σ)
\tilde{H}	:	hamiltonien effectif
a^+, A^+	:	opérateur création
a, A	:	opérateur annihilation
\otimes	:	produit direct (de groupes, de représentations, ou d'opérateurs)

Γ	:	symétrie d'un niveau électronique
γ	:	composante d'un niveau électronique
C	:	symétrie d'une niveau vibrationnel ou (ro)vibronique
σ	:	composante d'une niveau vibrationnel ou (ro)vibronique
e_g, f_{2g}, \dots	:	sous-couche électronique moléculaire
s, p, d, f, \dots	:	sous-couche électronique atomique (ou ionique)

Sigles utilisés

BB	:	(classe de rotations) binaires bilatères
RV	:	représentation vectorielle
RP	:	représentation projective
RI	:	représentation irréductible (RV jusqu'au chapitre 4, inclut les RS ensuite)
RIP	:	représentation irréductible projective
RS	:	représentation spinorielle
OTI	:	opérateur tensoriel irréductible
EMR	:	élément matriciel réduit
TWE	:	théorème de Wigner-Eckart
CG	:	(coefficient de) Clebsch-Gordan
CPF	:	coefficient de parenté fractionnelle
(RL)	:	repère du laboratoire
(RM)	:	repère moléculaire
BO	:	(approximation de) Born-Oppenheimer

Introduction

La théorie des spectres de vibration-rotation des molécules de type toupie sphérique, dans un état électronique totalement symétrique (i.e. avec un moment angulaire électronique nul), et pour des états vibrationnels pas trop excités, est un domaine bien maîtrisé depuis de nombreuses années. Ceci fait en particulier appel à un formalisme puissant, basé sur l'utilisation de la théorie des groupes et de l'algèbre tensorielle.

Un des buts principaux de ce travail de thèse est d'utiliser ces bases existantes, en les adaptant et en les étendant à un problème un peu plus général : celui des molécules ou ions de type toupie sphérique dans un état électronique dégénéré quelconque.

Dans ce contexte, les hexafluorures de métaux de transition connus sous le nom d'hexafluorures colorés s'avèrent être des molécules tout particulièrement intéressantes du point de vue théorique, et ce à plusieurs titres :

- Leur géométrie octaédrique (dans la configuration de référence) en fait des toupies sphériques.
- Elles possèdent toutes un petit nombre d'états électroniques bien définis, correspondant à des transitions dans le visible ou le proche infrarouge.
- La plupart de ces états électroniques sont dégénérés par suite d'un moment angulaire électronique non-nul.
- Les molécules de ce type qui possèdent un nombre impair d'électrons (atome central de numéro atomique impair) présentent l'avantage d'impliquer des moments angulaires demi-entiers, ce qui rend le problème encore plus général (en effet, si l'on sait traiter le cas des moments angulaires demi-entiers, celui des moments angulaires entiers ne posera pas de problème supplémentaire). Leurs spectres sont par ailleurs totalement analogues à des spectres d'ions.

D'autre part, les hexafluorures métalliques ont un certain nombre d'applications pratiques. Celles-ci sont toutes basées sur le fait suivant : ces espèces constituent, pour la plupart, les seuls composés gazeux (i.e. avec une pression de vapeur saturante significative à température ambiante) des métaux en question. Ceci rend possible leur utilisation dans les domaines suivants :

- Dans les *processus de séparation isotopique*, en particulier pour le cas des molécules UF_6 , NpF_6 et PuF_6 et de leurs ions. Les possibilités de séparation par laser (dissociation ou ionisation sélective) ont été souvent étudiées au cours des années 1970-80 ; toutefois, il n'existait pas, jusqu'à présent, de théorie permettant de tenir compte de l'influence des électrons non-appariés éventuels.
- Dans les techniques de *dépôts de couches métalliques minces* sur des substrats (silice ou graphite) à partir de MoF_6 , WF_6 , ReF_6 ou IrF_6 , principalement (techniques de CVD, ou *Chemical Vapor Deposition*). Certaines sont déjà couramment utilisées en microélectronique (WF_6 et MoF_6), ou pour la réalisation de couches de protection contre la corrosion (IrF_6 et ReF_6) sur de l'acier ou du graphite.
- Pour la *fluoruration* sélective de molécules organiques (CH_2Cl_2 , ...), de part leur extrême réactivité avec celles-ci.

- En *métrologie*, de part la finesse de leurs raies spectrales.

Bien que difficile, en raison de leur agressivité, l'étude de ces molécules est néanmoins plus prometteuse que celle des ions, car, à pression totale égale (donc pour un élargissement collisionnel donné) la densité de molécules actives est beaucoup plus grande.

Enfin, il faut noter que si la chimie de ces espèces est relativement bien connue, leur spectroscopie reste largement inexplorée. Les études existantes, déjà anciennes, ne sont que très partielles. En particulier, la structure rotationnelle de leurs spectres n'a jamais été observée (excepté pour NpF_6) et sa nature reste une question ouverte. Toutes les raisons énoncées ci-dessus montrent qu'une étude approfondie, tant du point de vue théorique qu'expérimental, est indispensable pour la compréhension des propriétés de ces molécules. Ce travail constitue un premier pas dans cette direction.

Il s'agit donc pour nous ici de tenter de mener conjointement les deux études complémentaires suivantes :

- Une étude théorique visant à définir et à mettre en œuvre un formalisme tensoriel adapté au problème, et ce par une généralisation de celui utilisé pour les molécules « classiques » telles SF_6 , UF_6 , ... etc. Comme nous allons le voir, il est ici nécessaire de considérer les phénomènes physiques « nouveaux » qui interviennent dans ce type de molécules. Notons que si divers travaux existent déjà, il n'y avait pas, jusqu'à présent, de théorie complète sur ce sujet.
- Une étude expérimentale visant à obtenir des spectres à haute résolution d'un hexafluorure à nombre impair d'électrons, pouvant être interprétés à l'aide de la théorie précédente.

Dans une première partie, nous donnerons une présentation générale des hexafluorures, et en particulier des hexafluorures dits colorés et de leurs propriétés. Nous récapitulerons les données spectroscopiques existantes. Celles-ci, comme nous le verrons, proviennent d'études réalisées au cours des années 1960-70 et sont assez fragmentaires. Quelques propriétés remarquables de cette famille de molécules pourront néanmoins être dégagées. Nous ferons également à cette occasion quelques rappels d'ordre général concernant le hamiltonien moléculaire.

La seconde partie de ce travail consistera à introduire un formalisme tensoriel adapté à l'étude des ions ou molécules de symétrie octaédrique présentant des moments angulaires demi-entiers. Pour cela, nous commencerons par développer la théorie des représentations spinorielles du groupe de l'octaèdre O_h (théorie qui sera, comme nous le verrons, préférée à celle du groupe double). Ceci nous amènera à considérer la chaîne de groupes :

$$SU(2) \otimes C_I \supset O_h^S,$$

O_h^S désignant le groupe de l'octaèdre auquel sont adjointes ses représentations spinorielles. Nous déterminerons alors les coefficients et formules de couplage, ainsi que l'expression du théorème de Wigner-Eckart (pour le calcul des éléments matriciels d'opérateurs tensoriels), dans la chaîne et dans le sous-groupe. Les valeurs d'un certain nombre de ces coefficients, ainsi qu'un formulaire seront donnés en annexe.

Au cours de la troisième partie, nous serons amenés à appliquer ce formalisme au cas des molécules XY_6 dans un état électronique dégénéré. Ainsi, après avoir exposé un modèle simplifié décrivant les états électroniques les plus bas des hexafluorures colorés, nous nous intéresserons de près au problème des couplages vibroniques. En particulier, nous reconsidérerons le traitement classique de l'effet Jahn-Teller dans un état électronique quatre fois dégénéré, avant de le reformuler en termes d'opérateurs

tensoriels. Ceci nous permettra de simplifier et de systématiser le calcul des éléments matriciels. Le cas de termes vibroniques, voire rovibroniques, plus généraux sera également abordé.

De part sa stabilité et sa relative facilité de conservation, l'hexafluorure d'iridium est la molécule que nous avons sélectionnée pour l'étude expérimentale préliminaire exposée dans la quatrième partie. Après avoir décrit les méthodes de synthèse, de purification et de conservation d'IrF₆, nous présenterons les différents dispositifs mis au point en vue de son étude spectroscopique dans le domaine visible, à savoir :

- Un spectromètre commercial basse résolution (quelques cm⁻¹) spécialement modifié pour l'utilisation de cuves de longueur importante.
- Un dispositif d'absorption saturée à haute résolution ($\sim 10^{-4}$ cm⁻¹), utilisant un laser à colorant et au préalable testé avec succès sur la molécule d'iode I₂.
- Un dispositif d'absorption simple à haute résolution et à multiple passage (type cuve de White) utilisant ce même laser.

Nous présenterons alors les premiers résultats concernant IrF₆, ainsi que quelques spectres de cette même molécule obtenus par transformée de Fourier dans la région proche infrarouge et par diffusion Raman spontanée (région de l'état électronique de base).

Première partie

**Propriétés générales des hexafluorures
colorés**

Généralités sur les hexafluorures

Les hexafluorures forment un groupe de molécules comportant plus d'une vingtaine de membres. Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, ces espèces présentent de nombreux intérêts, tant du point de vue physique que chimique. Néanmoins, si leurs propriétés chimiques (souvent très particulières) sont actuellement bien connues, leur spectroscopie reste encore largement inexplorée : un certain nombre d'études existent, mais, comme nous le verrons, il s'agit de spectres basse résolution.

Le but de cette première partie est de donner une présentation générale de ces molécules et de leurs propriétés. Nous considérerons de près le cas des hexafluorures dits colorés, en récapitulant brièvement l'ensemble des données spectroscopiques disponibles les concernant.

Dans ce premier chapitre, nous allons passer en revue l'ensemble des hexafluorures connus ou supposés, ainsi que leurs particularités physico-chimiques.

1.1 Les molécules XF_6 en général

1.1.1 Présentation

La table 1.1 présente l'ensemble des molécules du type XF_6 existantes ou supposées synthétisables ; celles-ci sont classées de la manière suivante :

- Les lignes de la table correspondent à la configuration électronique d'un ion central théorique X^{6+} .
- Les colonnes correspondent au nombre n des électrons de valence de cet ion ; nous reviendrons en détail sur ces deux premiers points au chapitre 7.
- Pour chaque molécule sont indiqués le numéro atomique de l'atome central et la symétrie de l'état électronique de base (lorsque celle-ci est connue). Cette dernière est donnée dans le groupe O_h^S , que nous définirons au chapitre 4. Retenons simplement pour l'instant que seuls les états de symétrie A_{1g} sont non-dégénérés.

Une table similaire a été donnée par Weinstock et Goodman dans un article de 1965 [1], qui constitue l'une des premières études systématiques de l'ensemble des hexafluorures.

Comme nous le verrons plus tard, la colonne $n = 0$ constitue un groupe particulier de molécules dont toutes les sous-couches électroniques moléculaires sont pleines ; ce n'est pas le cas pour les autres colonnes¹. Ceci revêt une importance considérable, en ce qui concerne les propriétés des hexafluorures.

¹Pour faire une analogie, on pourrait dire que, du point de vue de la structure électronique, les molécules de la colonne $n = 0$ sont à celles des autres colonnes ce que les gaz rares sont aux atomes des colonnes IA à VIIA de la classification périodique.

TAB. 1.1 - Tableau récapitulatif des hexafluorures connus ou supposés

n (électrons non-liés) Configuration électronique (ion central)	0	1	2	3	4	5
$(2p)^n$						PF₆ (?) [Z = 15]
$(3s)^n$	SF₆ [Z = 16] (A _{1g})					
$(3d)^n$ (1 ^{re} série de transition)	CrF₆ [Z = 24] (A _{1g})					
$(4s)^n$	SeF₆ [Z = 34] (A _{1g})					
$(4d)^n$ (2 ^e série de transition)	MoF₆ [Z = 42] (A _{1g})	TcF₆ [Z = 43] (C _{2v})	RuF₆ [Z = 44] (E _g)	RhF₆ [Z = 45] (C _{2v})	PdF₆ [Z = 46] (?)	
$(5s)^n$ (3 ^e série de transition)	TeF₆ [Z = 52] (A _{1g})	IF₆ (?) [Z = 53] (E _{1g})	XeF₆ [Z = 54] (A _{1g})			
$(5d)^n$ (4 ^e série de transition)	WF₆ [Z = 74] (A _{1g})	ReF₆ [Z = 75] (C _{2v})	OsF₆ [Z = 76] (E _g)	IrF₆ [Z = 77] (C _{2v})	PtF₆ [Z = 78] (A _{1g})	AuF₆ (?) [Z = 79] (E _{2g})
$(6s)^n$	PoF₆ [Z = 84] (A _{1g})	AtF₆ (?) [Z = 85] (E _{1g})	RnF₆ (?) [Z = 86] (A _{1g})			
$(5f)^n$ (4 ^e série de transition)	UF₆ [Z = 92] (A _{1g})	NpF₆ [Z = 93] (E _{2u})	PuF₆ [Z = 94] (A _{1g})	AmF₆ [Z = 95] (C _{2v})	CmF₆ [Z = 96] (?)	

■ : Hexafluorures métalliques non-colorés,

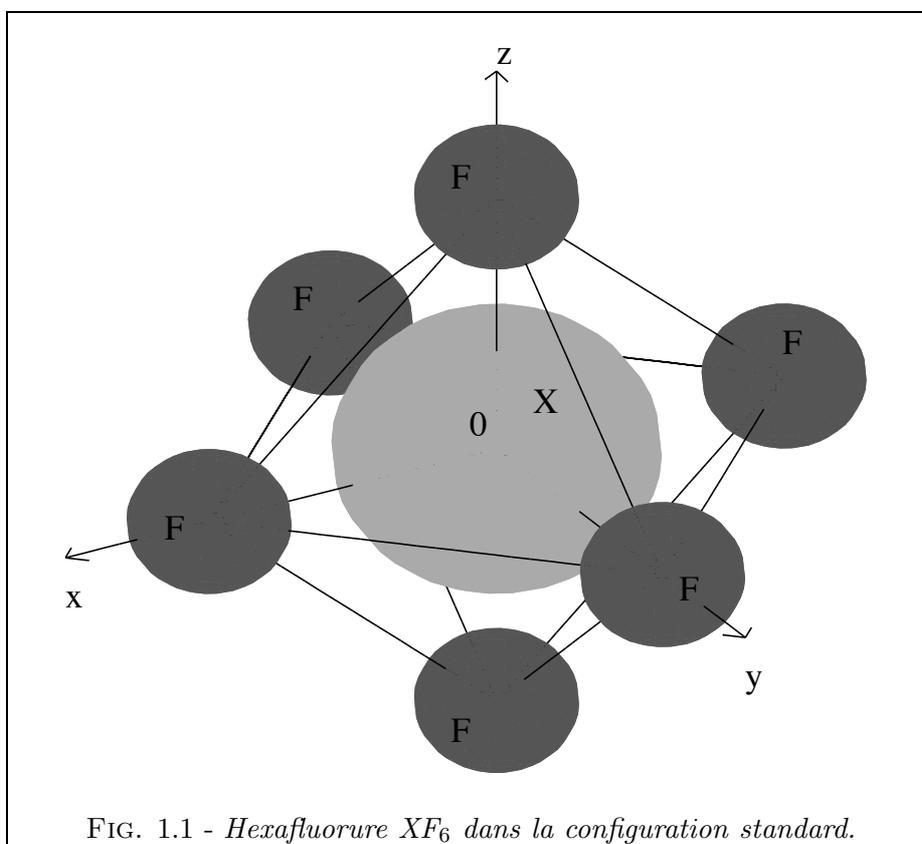
■ : Hexafluorures colorés.

1.1.2 Propriétés

Propriétés de symétrie

Toutes les molécules de la table 1.1 ont, dans leur configuration d'équilibre, une géométrie octaédrique². Une exception est toutefois à noter dans le cas de XeF_6 : cette molécule [2, 3] possède des états électroniques très bas en énergie, quantitativement peuplés à température ambiante, dans lesquels elle se trouve déformée ; ainsi la forme octaédrique coexiste en permanence avec des formes de plus basse symétrie, ce qui en rend l'étude spectroscopique très complexe à réaliser.

Pour tous les autres cas, nous considérerons ici une configuration de référence du type de celle représentée sur la figure 1.1, où les six fluors occupent les sommets d'un octaèdre régulier centré sur l'atome X.



Propriétés chimiques

Les molécules de la colonne $n = 0$ sont celles qui ont été le plus étudiées jusqu'à présent. Ceci se comprend, du fait que ce sont celles qui, de part leur structure électronique, sont les moins réactives chimiquement [4]. Une molécule comme SF_6 , par exemple, est totalement inerte. Notons toutefois que WF_6 , MoF_6 et UF_6 peuvent être hydrolysées relativement facilement par des traces d'eau [5, 4]³.

Au contraire, toutes les autres molécules de la table 1.1 ont des propriétés chimiques très particulières : elles sont toutes extrêmement réactives, voire corrosives. Ceci a souvent été interprété comme une instabilité de ces espèces ; en fait, il n'en est rien, toutes ces molécules étant très stables

²Au moins en moyenne ; cf. chapitre 8.

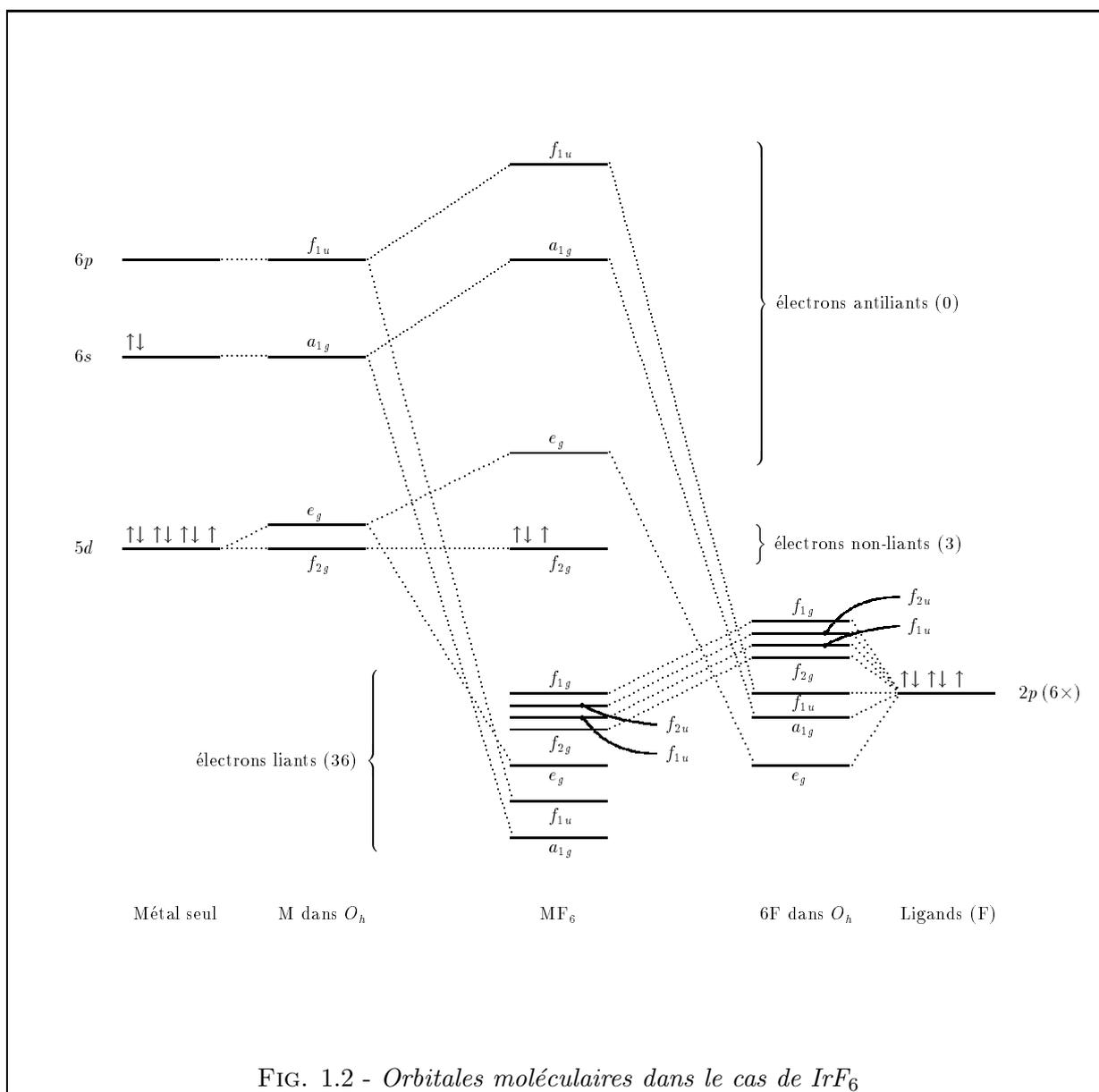
³D'une manière générale, les hexafluorures métalliques sont plus réactifs que les non-métalliques, pour n fixé.

[6] en l'absence de tout composé susceptible de réaction avec elles (eau, composés organiques, ...). Ceci est tout particulièrement vrai pour les hexafluorures dits colorés, que nous allons maintenant considérer.

1.2 Les hexafluorures colorés

1.2.1 Structure électronique

Les molécules des colonnes $n = 1$ à $n = 5$ de la table 1.1 dont l'atome central est un métal de transition sont traditionnellement désignées sous le terme *d'hexafluorures colorés*. Ceci vient du fait que leur structure électronique particulière leur permet d'absorber la lumière visible, d'où une coloration généralement très prononcée. Ainsi, par exemple, IrF_6 est un gaz jaune vif [1] et PtF_6 un gaz rouge foncé [7] (cf. table 1.2 ci-dessous).



TAB. 1.2 - *Quelques propriétés des hexafluorures colorés*
(Voir la table 1.3 pour les références.)

Molécule	Couleur			T. de fusion (°C)	T. d'ébullition (°C)	Dist. métal-F (Å)
	Solide	Liquide	Gaz			
TcF ₆	jaune d'or	orange		37.4	55.3	1.851
RuF ₆	brun foncé		brun-rouge	54.0	?	1.878
RhF ₆	noir		brun-rouge	~ 70	?	1.874
ReF ₆	crème	jaune pâle	incolore	18.5	33.7	1.830
OsF ₆	jaune	jaune	incolore	33.2	45.9	1.831
IrF ₆	jaune	brun	jaune	44.0	53.6	1.833
PtF ₆	noir	rouge	rouge	61.3	69.1	1.829
NpF ₆	orange			55.1	?	1.981
PuF ₆	brun-jaune	jaune pâle	brun	51.6	?	1.971

Le problème du calcul global des niveaux électroniques de ces molécules est considérable, vu le très grand nombre d'électrons mis en jeu. Il est par conséquent nécessaire d'utiliser des approximations, que nous détaillerons au chapitre 7. Notons simplement pour le moment le diagramme de la figure 1.2, qui correspond au schéma que l'on obtiendrait par un calcul LCAO⁴ pour IrF₆ [8].

Les hexafluorures colorés possèdent tous un petit groupe d'électrons, dits *électrons non-liants* ; ceux-ci correspondent à des électrons de l'atome central dont les orbitales ont un recouvrement nul avec celles des atomes de fluor, et sont au nombre de n (le n de la table 1.1). Ce sont ces n électrons qui vont donner lieu à la fois à une série de niveaux électroniques de basse énergie (correspondants à des transitions dans le visible ou le proche infrarouge), et à des propriétés chimiques particulières. Les niveaux électroniques en question sont pour la plupart dégénérés, ce qui va donner lieu à des phénomènes de couplages particuliers, dont l'étude constitue une partie importante de ce travail.

1.2.2 Propriétés spécifiques

Pour tous les hexafluorures colorés, on peut noter les propriétés communes suivantes :

- Ces molécules sont très corrosives.
- Elles réagissent très fortement avec la matière organique et peuvent par conséquent être utilisées comme agents fluorants [13].
- Elles s'hydrolysent spontanément en présence d'eau (même en traces).
- Elles sont généralement toxiques.
- Elles sont très volatiles, avec en général des pressions de vapeur saturante de plus de 100 torrs à température ambiante, comme on peut le voir sur la figure 1.3. Notons à ce propos qu'un des

⁴Linear Combination of Atomic Orbitals, ou combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

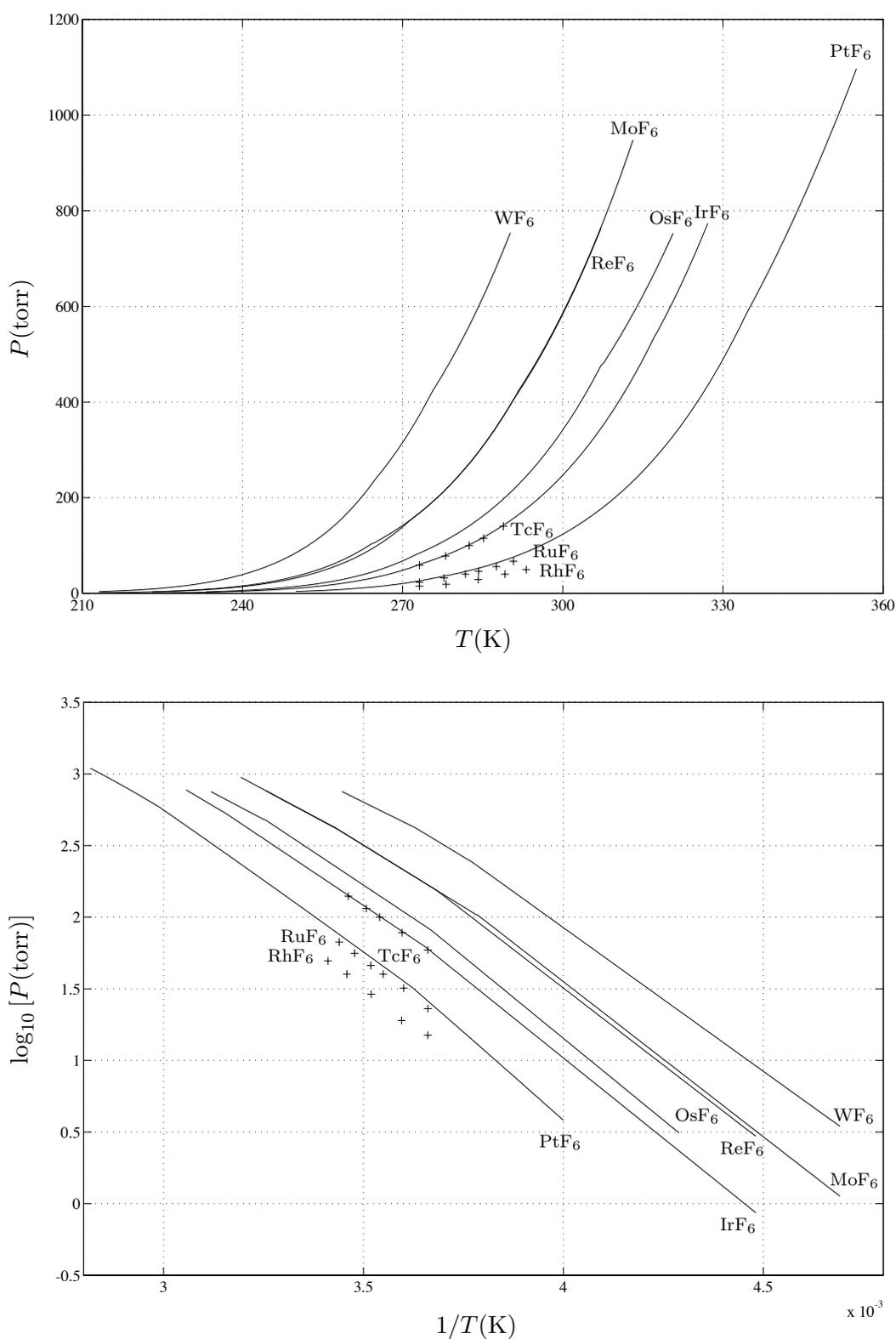


FIG. 1.3 - Pression de vapeur saturante pour quelques hexafluorures de métaux de transition. (Données issues de la référence [9], sauf pour PtF₆ [7], TcF₆ [10], RuF₆ [11] et RhF₆ [12].)

intérêts des hexafluorures métalliques est qu'ils constituent pour la plupart la seule possibilité d'obtenir des composés gazeux des métaux en question⁵.

Enfin, notons que les molécules TcF_6 , NpF_6 , PuF_6 , AmF_6 , et CmF_6 sont fortement radioactives. PuF_6 est un des composés les plus toxiques connus [1]. La table 1.2 donne quelques propriétés supplémentaires des hexafluorures colorés.

1.2.3 Synthèse

D'après ce qui précède, la synthèse et le stockage de telles molécules demande des précautions particulières. Nous y reviendrons dans la dernière partie, pour le cas précis de IrF_6 . La synthèse se fait généralement par chauffage du métal dans une atmosphère de fluor et en l'absence totale d'eau ou de matières organiques [18]. La conservation s'effectue dans des cuves très sèches, en monel ou même en quartz, préalablement passivées au fluor, voire avec l'hexafluorure lui-même [19, 18]. Il faut également porter une attention particulière au choix des matériaux constituant les fenêtres, les joints et les vannes.

On peut noter que la réactivité des hexafluorures colorés augmente avec le nombre d'électrons non-liants n , pour une même ligne de la table 1.1 [5, 4]. D'autre part, les hexafluorures de métaux des séries de transition 2 et 4 sont plus réactifs que ceux de la série 3. L'existence des molécules PdF_6 et AuF_6 [20, 21] n'a d'ailleurs jamais été clairement établie. Quant à AmF_6 [22] et à CmF_6 [23], elles n'ont pour l'instant été synthétisées qu'en quantités infimes.

1.2.4 Hexafluorures à nombre impair d'électrons

Parmi les hexafluorures colorés, nous nous intéresserons ici plus particulièrement à ceux possédant un nombre d'électrons impair, et ceci pour des raisons essentiellement théoriques : un nombre impair d'électrons implique la présence de moments angulaires demi-entiers. Comme on le verra, si on sait traiter ce problème, celui d'un nombre pair d'électrons ne posera pas de difficulté supplémentaire.

1.3 Quelques références bibliographiques

Nous donnons dans la table 1.3 une liste (non-exhaustive) des publications les plus significatives concernant les principaux hexafluorures colorés. Nous les avons réparties en trois groupes : celles concernant la chimie, celles concernant la spectroscopie, et enfin les articles théoriques. Dans chaque case, les références sont classées par ordre chronologique.

Il est à noter que les molécules ReF_6 , IrF_6 , NpF_6 et PuF_6 ont été de loin les plus étudiées. Ceci est principalement dû au fait qu'il s'agit des quatre hexafluorures colorés dont la synthèse est la plus « aisée ».

⁵D'où un certain nombre d'applications possibles :

- UF_6 et PuF_6 ont souvent été étudiés en vue de leur utilisation dans des techniques de séparation isotopique (enrichissement) par diffusion gazeuse.
- L'utilisation de PuF_6 est également envisagée pour extraire le plutonium de déchets [14].
- Certains hexafluorures sont utilisés pour le dépôt de films métalliques fins (CVD ou *Chemical Vapor Deposition*), en microélectronique (MoF_6 et WF_6 [15]), ou pour la réalisation de couches anti-corrosion (c'est en particulier le cas de ReF_6 [16] ou IrF_6 [17]).
- Les molécules ReF_6 , OsF_6 , IrF_6 et UF_6 peuvent également être utilisées comme agents fluorants de molécules organiques (CH_2Cl_2 , ...) [13].

TAB. 1.3 - Quelques références bibliographiques concernant les hexafluorures colorés

Molécule	Synthèse et chimie	Spectroscopie	Théorie
TcF ₆	[10]	[24], [25]	
RuF ₆	[11], [26], [27], [18]	[28], [29]	
RhF ₆	[12], [18], [27]	[28], [29]	
ReF ₆	[30], [31]	[32], [33], [34], [25], [35], [36], [40], [41], [42], [6]	[37], [38], [39]
OsF ₆	[43], [44], [31], [18]	[45], [34], [46], [6]	
IrF ₆	[47], [48], [26], [31], [18] [17]	[49], [50], [51], [34], [52], [53], [55], [56], [57], [6]	[54]
PtF ₆	[58], [7], [26], [59], [18]	[45], [34], [6]	
NpF ₆	[14]	[60], [61], [62], [63], [64], [65], [66], [67], [68]	
PuF ₆	[14]	[69], [60], [63], [70], [64], [65], [72], [73], [67]	[71]
AmF ₆	[74], [23], [22], [14]	[65], [67]	
CmF ₆	[23], [22]		
Général	[9], [5], [4], [20], [19], [75] [13]	[76], [1], [77], [78], [79] [80], [21], [86], [87]	[81], [82], [83], [84], [85], [88], [89], [90], [91], [92], [93], [94], [95], [96], [97], [98], [99], [100], [101], [102]

Les hexafluorures colorés — Les données existantes

Au cours des années 1950-80, la chimie des hexafluorures a connu un essor important [4], avec la synthèse de nombreuses molécules nouvelles. Un certain nombre d'études systématiques de leurs propriétés [5, 1] furent alors effectuées

Néanmoins, les données disponibles concernant la spectroscopie des hexafluorures colorés sont relativement peu nombreuses et imprécises. Dans ce second chapitre, nous allons tenter de récapituler les valeurs données dans la littérature, c'est-à-dire principalement les positions des niveaux électroniques et les fréquences de vibration.

2.1 Spectroscopie dans l'état électronique de base — Vibration

2.1.1 Les fréquences de vibration

Les premières études spectroscopiques détaillées concernant les hexafluorures [1] ont été effectuées dans le domaine infrarouge. Les différents auteurs ont tout d'abord cherché à obtenir les valeurs des fréquences propres de vibration de ces molécules, dans l'état électronique de base. Il s'agissait souvent de déterminer par ce moyen la géométrie des molécules nouvellement synthétisées.

Considérons en effet le cas d'une molécule de type XY_6 , et supposons qu'elle possède une configuration d'équilibre octaédrique. Le groupe de symétrie moléculaire à considérer est alors O_h . Il est dans ce cas bien connu que la molécule possède six modes normaux de vibration. Ceux-ci sont récapitulés dans la table 2.1.

TAB. 2.1 - Les modes normaux de vibration d'une molécule octaédrique XY_6

Type de vibration	Elongation			Pliage		
Mode	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
Symétrie du fondamental	A_{1g}	E_g	F_{1u}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}
Dégénérescence du fondamental	1	2	3	3	3	3
Activité du fondamental	Raman	Raman	IR	IR	Raman	Inactif

Ainsi, comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent, tous les hexafluorures se sont révélés posséder la symétrie octaédrique ; ils présentent tous en effet les six modes de vibration ci-dessus, et

aucun autre. Le seul cas particulier est celui de XeF_6 (cf. paragraphe 1.1.2). Cette géométrie a été confirmé par les études en rayons X [77] ou par diffraction d'électrons [78, 79].

La table 2.2 donne les valeurs des fréquences des six modes de vibration, pour l'ensemble des hexafluorures connus.

TAB. 2.2 - Fréquences de vibration des principaux hexafluorures, dans l'état électronique de base (valeurs en cm^{-1})

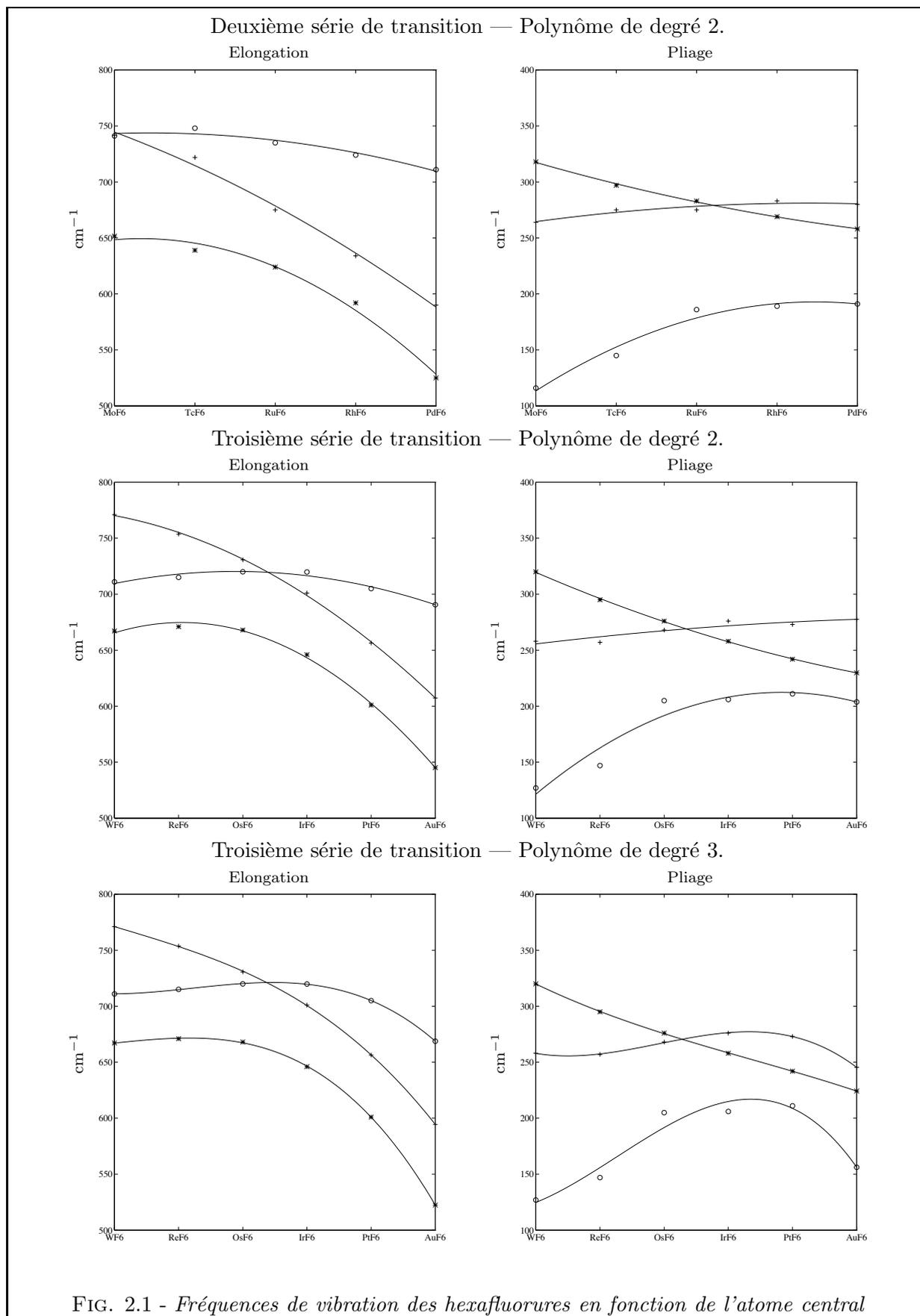
Molécule	Sym. base	Refs.	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_3(F_{1u})$	$\nu_4(F_{1u})$	$\nu_5(F_{2g})$	$\nu_6(F_{2u})$
$^{32}\text{SF}_6$	A_{1g}	[97]	773.5	641.7	939	614	525	347
$^{52}\text{CrF}_6$	A_{1g}	[1]	(720)	(650)	790	(266)	(309)	(110)
$^{79}\text{SeF}_6$	A_{1g}	[97]	706.9	658.4	780	437	405	264
$^{96}\text{MoF}_6$	A_{1g}	[97]	741.5	651.6	741.1	264	318	116
$^{99}\text{TcF}_6$	G'_g	[103]	712.9	[639]	748	275	[297]	(145)
$^{101}\text{RuF}_6$	F_{2g}	[83]	675	[624]	735	275	[283]	186
$^{103}\text{RhF}_6$	G'_g	[83]	634	[592]	724	283	[269]	189
$^{106}\text{PdF}_6$?	[103]	(590)	(525)	(711)	(280)	(258)	(191)
$^{130}\text{TeF}_6$	A_{1g}	[97, 104]	697.1	670.3	753.091	324.7	314	197
$^{131}\text{XeF}_6$	A_{1g}	[3]	613	509	619	(252)	(69)	?
$^{184}\text{WF}_6$	A_{1g}	[97]	771	677.2	711	258	320	127
$^{186}\text{ReF}_6$	G'_g	[97]	753.7	[671]	715	257	[295]	147
$^{190}\text{OsF}_6$	E_g	[97]	730.7	[668]	720	268	[276]	205
$^{193}\text{IrF}_6$	G'_g	[52]	701	[646]	719.8	276.0	[258]	206
$^{195}\text{PtF}_6$	A_{1g}	[97]	656.4	601	705	273	242	211
$^{210}\text{PoF}_6$	A_{1g}	[83]	(700)	(682)	(747)	(253)	(243)	(144)
$^{238}\text{UF}_6$	A_{1g}	[105, 66]	667.1	534.1	627.72	186.2	200.4	143
$^{237}\text{NpF}_6$	E'_{2u}	[68, 66]	650	530	626.01	195	205	165
$^{240}\text{PuF}_6$	A_{1g}	[64, 66]	627	524	619.76	201	206	178
$^{243}\text{AmF}_6$	G'_u	[67]	(595)	[(515)]	(605)	(205)	[(207)]	(195)

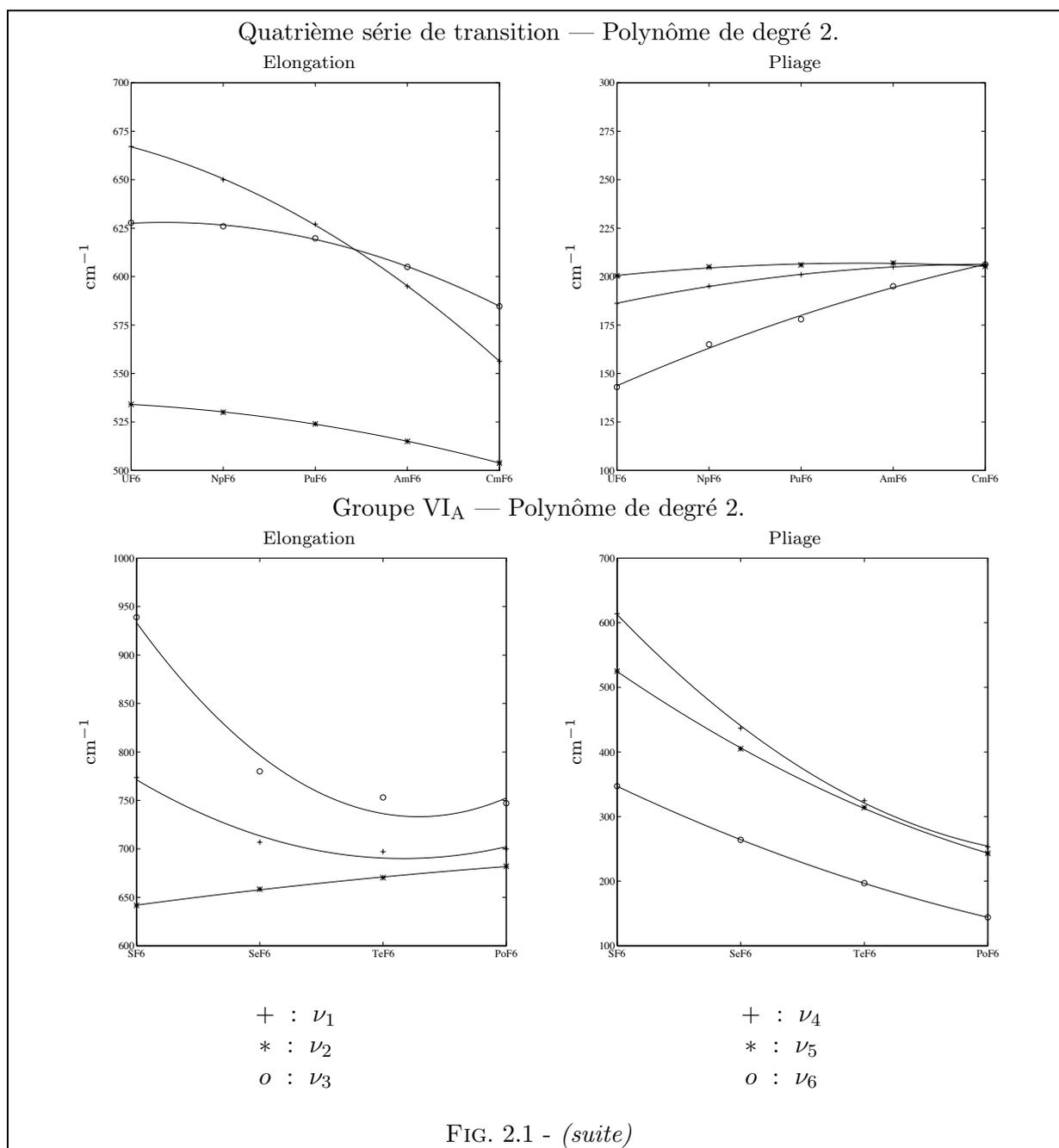
() : valeur estimée ou incertaine.

[] : mode Jahn-Teller.

2.1.2 Etudes systématiques en fonction de l'atome central

L'étude détaillée de la table 2.2 peut apporter certains renseignements intéressants. Sur la figure 2.1, sont représentées les valeurs des fréquences en fonction du numéro atomique Z de l'atome central



TAB. 2.3 - Fréquences de vibration estimées pour AuF_6 et CmF_6 (en cm^{-1})

Molécule	d° poly.	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_3(F_{1u})$	$\nu_4(F_{1u})$	$\nu_5(F_{2g})$	$\nu_6(F_{2u})$
AuF ₆	2	607	545	691	278	230	204
	3	594	522	669	245	224	156
CmF ₆	2	556	504	585	206	205	206

X, et ce pour X appartenant respectivement aux séries de transition 2 à 4, ainsi qu'au groupe VI_A de la classification périodique. Dans chaque cas, nous avons ajusté sur les courbes obtenues un polynôme

en Z (de degré 2 ou 3).

Les variations régulières constatées sont assez remarquables et ont de ce fait été notées depuis longtemps par les différents auteurs [1, 67] (toutefois, à notre connaissance, le cas du groupe VI_A n'avait jamais été mentionné). Ceci nous donne un moyen de tenter une estimation des fréquences de vibration des molécules pour lesquelles aucune donnée n'existe encore. C'est ce que nous avons fait pour AuF₆ et CmF₆ dans la table 2.3. Bien entendu, de telles estimations ne peuvent être que très approximatives. Cependant, dans le cas où une étude spectroscopique de ces deux molécules pourrait être un jour réalisée, il serait intéressant de voir si il y aurait ou non confirmation des tendances observées ci-dessus.

Quoi qu'il en soit, les remarques ci-dessus montrent que les hexafluorures constituent un cas unique de groupe de molécules très semblables, permettant des études systématiques et des comparaisons de leurs propriétés.

2.2 Les états électroniques

2.2.1 Les différents types de niveaux

Les tables 2.4 à 2.6 donnent les valeurs observées des énergies des états électroniques des hexafluorures de métaux de transition. Ceux-ci sont également représentés sur la figure 2.2. Notons ici que les données disponibles sont parfois extrêmement imprécises ; d'autre part, les recoupements entre les résultats des différents auteurs ne sont pas toujours aisés.

Ces niveaux se répartissent trois types différents, identifiés par Moffit *et al.* [76], et impliquant des domaines de longueur d'onde distincts :

Les niveaux de type A, correspondant à des transitions internes au groupe des n électrons non-liants (cf. figure 1.2 au chapitre précédent), dans le domaine du proche infrarouge ou du visible. Celles-ci vont nous intéresser tout particulièrement ici. Nous essaierons de les modéliser au chapitre 7.

Les niveaux de type B, correspondant à des transitions internes aux électrons de valence de l'ion central (cf. chapitres 1 et 7), généralement dans le domaine du proche ultraviolet.

Les niveaux de type C, ou *niveaux de transfert de charge*, résultant de l'échange d'électrons entre l'atome central et les coordinats (fluors). Il s'agit de transitions ultraviolettes.

2.2.2 Vibration dans les états électroniques excités

Il existe extrêmement peu de données concernant les valeurs des fréquences de vibration des hexafluorures colorés dans les états électroniques excités. La table 2.7 récapitule les trois cas les mieux connus : ReF₆, IrF₆ et NpF₆.

2.3 Particularités spectroscopiques

2.3.1 Effet Jahn-Teller

Comme nous l'avons vu ci-dessus, la majeure partie des états électroniques des hexafluorures colorés sont dégénérés. Ceci implique, dans de tels états, l'existence de couplages particuliers, dits vibroniques¹, ou même rovibroniques².

Le plus important des couplages vibroniques est connu sous le nom d'effet Jahn-Teller : celui-ci a été très tôt identifié comme jouant un rôle extrêmement important dans la spectroscopie des

¹Couplages entre le mouvement de vibration des noyaux et le mouvement des électrons.

²Couplages impliquant également la rotation moléculaire

TAB. 2.4 - Niveaux électroniques - hexafluorures de la deuxième série de transition

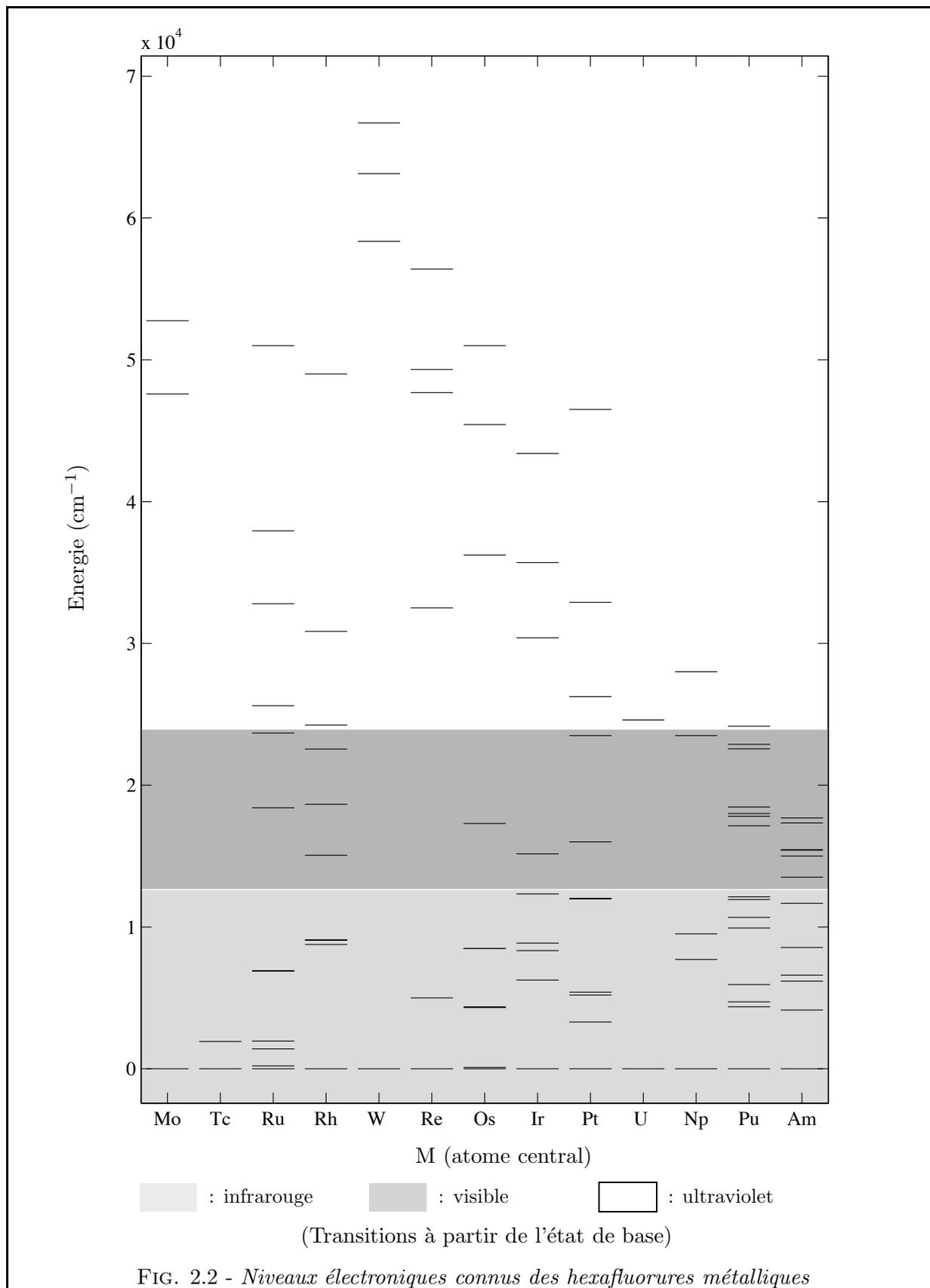
Molécule Type de niveau	MoF ₆	TcF ₆	RuF ₆	RhF ₆
A (f_{2g}) ⁿ	X(A_{1g}) 0 cm ⁻¹	X(G'_g) 0 cm ⁻¹ a(E'_{2g}) (1921) cm ⁻¹	X(F_{2g}) 0 cm ⁻¹ a(E_g) (> 0) cm ⁻¹ b(F_{1g}) 1400 cm ⁻¹ c(A_{1g}) 1950 cm ⁻¹ d(F_{2g}) (6900) cm ⁻¹ e(E_g) (6900) cm ⁻¹ f(A_{1g}) 18400 cm ⁻¹	X(G'_g) 0 cm ⁻¹ a(G'_g) (8762) cm ⁻¹ b(G'_g) (9078) cm ⁻¹ c(E'_{1g}) (9078) cm ⁻¹ d(E'_{2g}) (15056) cm ⁻¹ e(G'_g) 18650 cm ⁻¹
B $d-d$			23680 cm ⁻¹	
C $\pi(F) \rightarrow f_{2g}(M)$	47600 cm ⁻¹ 52763 cm ⁻¹		25600 cm ⁻¹ 32800 cm ⁻¹ 37940 cm ⁻¹	22500 cm ⁻¹ 24250 cm ⁻¹ 30850 cm ⁻¹
C $\pi(F) \rightarrow e_g(M)$ ou C $\sigma(F) \rightarrow f_{2g}(M)$			51000 cm ⁻¹	49000 cm ⁻¹
Références	[106]	[1]	[29, 1]	[29, 1]

TAB. 2.5 - Niveaux électroniques – hexafluorures de la troisième série de transition

Molécule Type de niveau	WF ₆	ReF ₆	OsF ₆	IrF ₆	PtF ₆
A $(f_{2g})^n$	$X(A_{1g})$ 0 cm ⁻¹	$X(G'_g)$ 0 cm ⁻¹ $a(E'_{2g})$ 5001 cm ⁻¹	$X(E_g)$ 0 cm ⁻¹ $a(F_{2g})$ 100 cm ⁻¹ $b(F_{1g})$ 4316 cm ⁻¹ $c(A_{1g})$ 4371 cm ⁻¹ $d(F_{2g})$ 8482 cm ⁻¹ $e(E_g)$ 8482 cm ⁻¹ $f(A_{1g})$ 17301 cm ⁻¹	$X(G'_g)$ 0 cm ⁻¹ $a(G'_g)$ 6261 cm ⁻¹ $b(G'_g)$ 8333 cm ⁻¹ $c(E'_{1g})$ 8858 cm ⁻¹ $d(E'_{2g})$ 12328 cm ⁻¹ $e(G'_g)$ 15156 cm ⁻¹	$X(A_{1g})$ 0 cm ⁻¹ $a(F_{1g})$ 3300 cm ⁻¹ $b(F_{2g})$ 5200 cm ⁻¹ $c(E_g)$ 5400 cm ⁻¹ $d(F_{2g})$ 12000 cm ⁻¹ $e(E_g)$ 12000 cm ⁻¹ $f(A_{1g})$ 16000 cm ⁻¹
B $(f_{2g})^n \rightarrow (f_{2g})^{n-m}(e_g)^m$		$b(G'_g)$ 32500 cm ⁻¹			
C $\pi(F) \rightarrow f_{2g}(Os)$	58350 cm ⁻¹ 63127 cm ⁻¹ 66711 cm ⁻¹	47687 cm ⁻¹ 49322 cm ⁻¹ 56404 cm ⁻¹	36230 cm ⁻¹ 45435 cm ⁻¹ 51000 cm ⁻¹	30400 cm ⁻¹ 35700 cm ⁻¹ 43400 cm ⁻¹	23500 cm ⁻¹ 26250 cm ⁻¹ 32895 cm ⁻¹
C $\sigma(F) \rightarrow f_{2g}(M)$					46500 cm ⁻¹
Références	[6]	[6, 40]	[6, 46]	[6, 52]	[6]

TAB. 2.6 - Niveaux électroniques - hexafluorures de la quatrième série de transition

Molécule	UF ₆	NpF ₆	PuF ₆	AmF ₆
Type de niveau	$X(A_{1g})$ 0 cm ⁻¹	$X(E'_{2u})$ 0 cm ⁻¹ $a(G'_u)$ 7711 cm ⁻¹ $b(E'_{2u})$ 9515 cm ⁻¹ $c(G'_u)$ 23500 cm ⁻¹ $d(E'_{1u})$ 28000 cm ⁻¹	$X(A_{1g})$ 0 cm ⁻¹ $a(F_{1g})$ 4376 cm ⁻¹ $b(E_g)$ 4717 cm ⁻¹ $c(F_{2g})$ 5940 cm ⁻¹ $d(F_{1g})$ 9926 cm ⁻¹ $e(A_{1g})$ 10679 cm ⁻¹ $f(E_g)$ 11940 cm ⁻¹ $g(F_{2g})$ 12125 cm ⁻¹ $h(F_{1g})$ 17140 cm ⁻¹ $i(E_g)$ 17810 cm ⁻¹ $j(A_{1g})$ (17997) cm ⁻¹ $k(F_{2g})$ 18460 cm ⁻¹ $l(F_{1g})$ (22563) cm ⁻¹ $m(E_g)$ 22880 cm ⁻¹ $n(F_{2g})$ 24160 cm ⁻¹	$X(G'_u)$ 0 cm ⁻¹ $a(E'_{1u})$ (4139) cm ⁻¹ $b(G'_u)$ (6179) cm ⁻¹ $c(E'_{2u})$ (6604) cm ⁻¹ $d(G'_u)$ (8554) cm ⁻¹ $e(G'_u)$ (11665) cm ⁻¹ $f(E'_{2u})$ (13514) cm ⁻¹ $g(G'_u)$ (14998) cm ⁻¹ $h(G'_u)$ (15416) cm ⁻¹ $i(E'_{1u})$ (15451) cm ⁻¹ $j(G'_u)$ (17336) cm ⁻¹ $k(E'_{2u})$ (17690) cm ⁻¹
A, B $f - f$				
C Transfert de charge	24600 cm ⁻¹			
Références	[107]	[65]	[93]	[65]



TAB. 2.7 - Fréquences de vibration de $^{186}\text{ReF}_6$, $^{193}\text{IrF}_6$, $^{237}\text{NpF}_6$, dans quelques états électroniques (valeurs en cm^{-1})

Molécule	Etat élect.	Refs.	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_3(F_{1u})$	$\nu_4(F_{1u})$	$\nu_5(F_{2g})$	$\nu_6(F_{2u})$
$^{186}\text{ReF}_6$	$X(G'_g)$	[97]	753.7	[671]	715	257	[295]	147
	$a(E'_{2g})$	[35]	725	637	715	267	296	164
$^{193}\text{IrF}_6$	$X(G'_g)$	[52]	701	[646]	719.8	276.0	[258]	206
	$a(G'_g)$	[52]	704	[?]	?	277	[160]	177
	$b(G'_g)$	[52]	?	[654]	?	279	[253]	204
	$c(E'_{1g})$	[52]	690	624	721	278	260	213
	$d(E'_{2g})$	[52]	690	?	714	277	280	216
	$e(G'_g)$	[52]	677	[696]	713	282	[237]	210
$^{237}\text{NpF}_6$	$X(E'_{2u})$	[68, 66]	650	530	626.01	195	205	165
	$a(G'_u)$	[68] [†]	646	[525]	618	198	[208]	169
	$b(E'_{2u})$	[68] [†]	643	574	604	191	?	(145)

() : valeur estimée ou incertaine.

[] : mode Jahn-Teller.

† : valeurs pour $^{237}\text{NpF}_6$ isolé en matrice.

hexafluorures colorés. Nous développerons longuement ce sujet dans la troisième partie de ce travail. Retenons simplement pour l'instant que, au moins en première approximation, ceci ne concerne que les modes ν_2 et ν_5 (cf. table 2.1). De fait, les premiers spectres infrarouges à basse résolution de molécules telles que ReF_6 [108, 33] ou OsF_6 [1] ont révélé des « anomalies » dans l'allure des bandes impliquant ces deux modes : celles-ci se révélaient en général beaucoup plus larges que leurs équivalents des molécules « classiques » telles SF_6 , UF_6 , ...

La table 2.8 donne les valeurs connues (souvent très approximativement) des principaux paramètres intervenant dans l'effet Jahn-Teller pour différents états électroniques de six hexafluorures. Nous reviendrons sur leur définition au chapitre 8³.

2.3.2 Structure PQR et couplages rovibroniques

La structure rotationnelle de spectres d'hexafluorures colorés reste à ce jour quasiment inconnue. En effet, mis à part quelques études sur NpF_6 [66] ou PuF_6 [73] dans l'état électronique de base⁴, il n'existe pratiquement aucune donnée concernant celle-ci.

Les seuls autres renseignements disponibles concernent l'aspect général (à basse résolution) de certaines bandes vibrationnelles dans les spectres infrarouges. Il s'est en effet avéré que pour certains hexafluorures colorés [1] (mais pas tous), les bandes ν_3 et ν_4 ne présentent pas la structure de type PQR

³Notons que les paramètres D_2 , δ_2 et D_5 sont sans dimension.

⁴Qui ne présente pas de couplage vibronique pour ces deux molécules.

TAB. 2.8 - Quelques valeurs de paramètres Jahn-Teller pour différents hexafluorures colorés

Molécule	Etat élect.	ν_2 (cm ⁻¹)	D_2	δ_2	ν_5 (cm ⁻¹)	D_5	Références
TcF ₆	$X(G'_g)$	639	0.069	0.19	297	0.071	[1]
RuF ₆	$X(F_{2g})$	624			283	0.037	[1]
RhF ₆	$X(G'_g)$	592	7.10^{-4}	8.10^{-5}	269	7.10^{-7}	[1] (estim.)
ReF ₆	$X(G'_g)$	670	0.08		300	0.266	[38] (cristal)
		671			296	0.083	[36]
		671	0.063	0.063	295	0.079	[1]
OsF ₆	$X(E_g)$	668	0.031	0.13	276	0.026	[1]
	$b(F_{1g})$				215	2.16	[46] (cristal)
IrF ₆	$X(G'_g)$	646	7.10^{-4}	0.01	258	0.001	[1] (estim.)
		646	≤ 0.001		258	0.02	[56] (cristal)
	$a(G'_g)$				160	0.8	[52]
	$b(G'_g)$	654	0.1		253		[52]
	$e(G'_g)$	696	0.2		273	0.12	[52]

habituellement caractéristique pour ce type de molécules. C'est en particulier le cas pour ReF₆ [41]. Comme nous le verrons, ces particularités sont imputables à l'existence de couplages rovibroniques dans les états électroniques dégénérés de ces molécules.

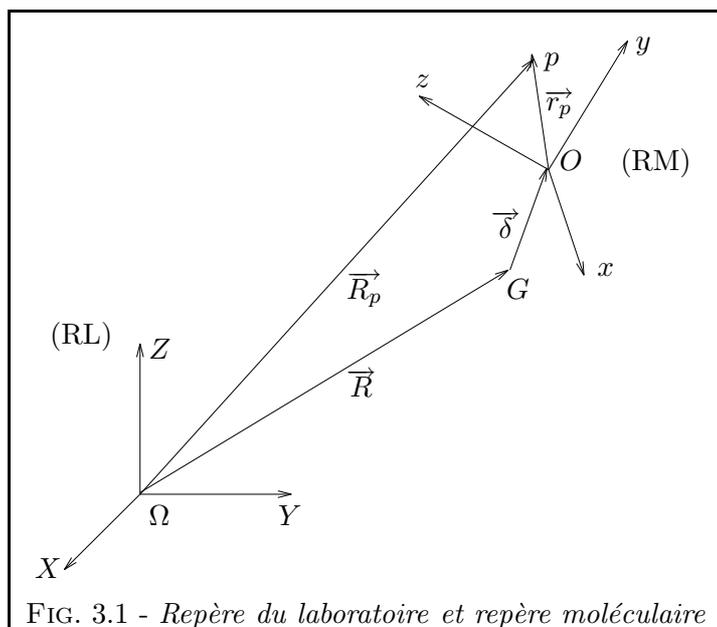
Quoi qu'il en soit, il est clair que la structure fine de tels spectres reste encore jusqu'à présent « *terra incognita* » ; un des buts de ce travail est donc de tenter une première reconnaissance dans ce domaine.

Généralités sur le hamiltonien moléculaire

Avant de développer le formalisme tensoriel nécessaire à notre étude, nous examinons rapidement ici l'écriture du hamiltonien d'une molécule dans le cas général, ceci afin d'avoir une idée sur les différents termes pouvant intervenir. Nous nous contenterons de rappeler quelques principes généraux, sans entrer dans les détails des calculs.

3.1 Expression du hamiltonien en coordonnées moléculaires

Soient (Ω, XYZ) un repère fixe, dit repère du laboratoire (RL), et (O, xyz) un repère mobile lié à la molécule, dit repère moléculaire (RM), O étant le centre de masse des noyaux. Soit G le centre de masse de la molécule ; les positions d'une particule p dans les deux repères sont reliées comme sur la figure 3.1. La technique employée dans les références [109–111] consiste alors à écrire le hamiltonien



dans (RL), puis à effectuer le changement de coordonnées adéquat permettant le passage dans (RM). L'essentiel du problème consiste à trouver les lois de transformation des moments conjugués. Il est également nécessaire de définir une configuration de référence des noyaux. Or, nous verrons que dans

un état électronique dégénéré, il n'existe pas nécessairement un ensemble unique de positions des noyaux, correspondant à une configuration d'équilibre. Toutefois, il sera toujours possible de choisir comme configuration de référence celle qui est la plus symétrique (octaédrique dans notre cas).

Les formules ci-dessous donnent le résultat final obtenu dans la référence [109], dans lequel nous avons volontairement omis tous les termes impliquant les opérateurs de spin nucléaires, puisque nous n'étudierons pas ici les effets hyperfins.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}'_e + \mathcal{H}'_n + \mathcal{H}'_{en} + \mathcal{V}'_e + \mathcal{V}'_n + \mathcal{V}'_{en} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_e = & \sum_i \left\{ \frac{\tilde{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2M_n} \sum_j \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j - \frac{1}{8m^3c^2} \tilde{p}_i^4 \right. \\ & + \sum_{j \neq i} \frac{g\mu_B e}{8\pi\epsilon_0 m c^2} \frac{1}{r_{ij}^3} \vec{s}_i \cdot [2\vec{r}_{ij} \wedge \vec{p}_j - \vec{r}_{ij} \wedge \vec{p}_i] \\ & \left. - \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \vec{p}_i \cdot \left[\frac{1}{r_{ij}} + \vec{r}_{ij} \frac{1}{r_{ij}^3} \cdot \vec{r}_{ij} \right] \vec{p}_j \right\} \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{V}'_e = & \sum_i \sum_{j \neq i} \left\{ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{e^2 \hbar^2}{8\epsilon_0 m^2 c^2} \delta(r_{ij}) \right. \\ & \left. + \frac{g^2 \mu_B^2}{8\pi\epsilon_0 c^2} \left[\frac{\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j)}{r_{ij}^5} - \frac{8\pi}{3} \delta(r_{ij})(\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_n = & \frac{1}{2} \vec{M} \cdot \tilde{\mu} \vec{M} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} p_{\lambda} p_{\lambda} - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha\alpha} \\ & + \sum_N \sum_{K \neq N} \left\{ -\frac{Z_N Z_K e^2}{16\pi\epsilon_0 c^2} [I'']^{\frac{1}{2}} \left[m_N^{-\frac{1}{2}} \vec{l}_{N\lambda} p_{\lambda} - \vec{r}_N^0 \wedge I''^{-1} \vec{M} \right] \cdot \left[\frac{1}{r_{NK}} + \vec{r}_{NK} \cdot \frac{1}{r_{NK}^3} \vec{r}_{NK} \right] \times \right. \\ & \left. \times \left[m_N^{-\frac{1}{2}} \vec{l}_{K\mu} p_{\mu} - \vec{r}_K^0 \wedge I''^{-1} \vec{M} \right] [I'']^{-\frac{1}{2}} \right\} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\mathcal{V}'_n = \sum_N \sum_{K \neq N} \frac{Z_N Z_K e^2}{8\pi\epsilon_0 r_{NK}} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{en} = & \sum_{i,N} \left\{ \frac{Z_N e g \mu_B}{8\pi\epsilon_0 m c^2} \vec{s}_i \cdot \left[\frac{\vec{r}_{iN}}{r_{iN}^3} \wedge \vec{p}_i \right] \right. && \longrightarrow \text{[a]} \\ & - \frac{Z_N e g \mu_B}{4\pi\epsilon_0 c^2} \vec{s}_i \cdot \left[\frac{\vec{r}_{iN}}{r_{iN}^3} \wedge [I'']^{-\frac{1}{2}} \left(m_N^{-\frac{1}{2}} \vec{l}_{N\lambda} p_{\lambda} - \vec{r}_N^0 \wedge I''^{-1} \vec{M} \right) [I'']^{-\frac{1}{2}} \right] && \longrightarrow \text{[b]} \\ & + \frac{Z_N e g \mu_B}{4\pi\epsilon_0 M_n c^2} \sum_j \vec{s}_i \cdot \left[\frac{\vec{r}_{iN}}{r_{iN}^3} \wedge \vec{p}_j \right] && \longrightarrow \text{[c]} \\ & + \frac{Z_N e^2}{8\pi\epsilon_0 m c^2} [I'']^{-\frac{1}{2}} \vec{p}_i \cdot \left[\frac{1}{r_{iN}} + \vec{r}_{iN} \cdot \frac{1}{r_{iN}^3} \vec{r}_{iN} \right] \left[m_N^{-\frac{1}{2}} \vec{l}_{N\lambda} p_{\lambda} - \vec{r}_N^0 \wedge I''^{-1} \vec{M} \right] [I'']^{-\frac{1}{2}} && \longrightarrow \text{[d]} \\ & \left. - \frac{Z_N e^2}{8\pi\epsilon_0 M_n m c^2} \sum_j \vec{p}_i \cdot \left[\frac{1}{r_{iN}} + \vec{r}_{iN} \cdot \frac{1}{r_{iN}^3} \vec{r}_{iN} \right] \vec{p}_j \right\} && \longrightarrow \text{[e]} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\mathcal{V}'_{en} = \sum_{i,N} \left\{ -\frac{Z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iN}} + \frac{Z_N e^2 \hbar^2}{8\epsilon_0 c^2} \delta(r_{iN}) \left[\frac{1}{m^2} + \frac{1}{m_N^2} \right] \right\} \quad (3.7)$$

Dans les relations précédentes :

- Les sommations sur les indices grecs qui se répètent sont sous-entendues.
- Les indices i, j se réfèrent aux électrons, les indices N, K aux noyaux, les indices λ, μ aux coordonnées normales de vibration des noyaux, et l'indice α aux coordonnées x, y et z du repère moléculaire.
- Z_N est le numéro atomique du noyau N , m_N est la masse du noyau N , M_n celle de l'ensemble des noyaux et m celle de l'électron.
- $\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{iN}, \dots$, sont les vecteurs reliant l'électron i à l'électron j , l'électron i au noyau N , \dots , etc.
- \vec{s}_i est le spin de l'électron i , \vec{p}_i le moment conjugué de son vecteur position \vec{r}_i dans (RM).
- \vec{r}_N^0 est la position dans (RM) du noyau N dans la configuration de référence, et \vec{r}_N sa position dans (RM) à tout instant.
- p_λ est le moment conjugué de la coordonnée normale Q_λ définie par la transformation orthogonale :

$$\vec{r}_N = \vec{r}_N^0 + m_N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\lambda} \vec{l}_{N\lambda} Q_\lambda \quad (3.8)$$

- I'' est le tenseur d'inertie effectif et $\tilde{\mu}$ le tenseur d'inertie effectif inverse (cf. référence [109]). $[I'']$ est le déterminant de I'' .
- \vec{M} est le moment angulaire de la rotation de l'ensemble des noyaux.

3.2 Quelques remarques

Dans le cas qui nous intéresse des hexafluorures colorés, la grande différence par rapport aux précédentes études concernant les molécules de type toupie sphérique est la présence de moments angulaires électroniques.

La relation (3.6) nous concerne particulièrement ici, puisqu'elle décrit les interactions électrons-noyaux. Elle contient par exemple l'interaction spin-rotation [112] :

$$(\mathcal{H}'_{en})_{SR} = \sum_{i,N} \frac{Z_N e g \mu_B}{8\pi\epsilon_0 m c^2} \vec{s}_i \cdot \left\{ \frac{\vec{r}_{iN}}{r_{iN}^3} \wedge [I'']^{-\frac{1}{2}} \left[\vec{r}_N^0 \wedge I''^{-1} \vec{M} \right] [I'']^{-\frac{1}{2}} \right\} \quad (3.9)$$

Plus généralement, les différents termes de (3.6) sont :

- [a] Interaction spin électronique – orbite – vibration.
- [b] Interaction spin électronique – vibration – rotation.
- [c] Correction de polarisation de masse à l'interaction spin-orbite.
- [d] Interaction orbite – vibration – rotation.
- [e] Correction de polarisation de masse à l'interaction orbite-orbite.

Mais, en fait, il est clair ici que le nombre d'interactions en jeu est très important. Dans le cas qui nous intéresse, il nous faudra dégager celles qui sont prépondérantes, et trouver les schémas de couplages adéquats des différents moments angulaires.

3.3 Les moments angulaires moléculaires

La table 3.1 rappelle les définitions des divers moments angulaires rencontrés dans l'étude des molécules. Notons que pour ce qui est des électrons, il est souvent judicieux de choisir des moments effectifs, adaptés au cas de la configuration ou du groupe de niveaux considérés ; c'est ce que nous ferons au chapitre 7.

TAB. 3.1 - Les différents moments angulaires moléculaires.

Moment	Expression	Définition	Commentaires
\vec{J}		Moment « total »	Sans spin nucléaire
\vec{I}_k		Spin du noyau k	} Non-considérés ici
\vec{I}	$\vec{I} = \sum_k \vec{I}_k$	Spin nucléaire total	
\vec{F}	$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$	Moment total	
\vec{N}	$\vec{N} = \vec{J} - \vec{S}$	Moment rovibronique « total »	Sans spin électronique ou nucléaire
\vec{s}_i		Spin de l'électron i	$s_i = \frac{1}{2}$
\vec{S}	$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$	Spin électronique total	
\vec{l}_i		Moment orbital de l'électron i	
\vec{L}	$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$	Moment orbital électronique total	
\vec{l}'_i		Moment électronique effectif de l'électron i	} Cas de n électrons f_{2g} ($l'_i = 1$)
\vec{L}'	$\vec{L}' = \sum_i \vec{l}'_i$	Moment électronique orbital effectif total	
\vec{J}'	$\vec{J}' = \vec{L}' + \vec{S}$	Moment électronique effectif total	
\vec{G}		Moment angulaire vibrationnel	
\vec{M}	$\vec{M} = \vec{N} - \vec{G}$ $- \vec{L}$ (ou \vec{L}')	Moment de la rotation des noyaux	

Deuxième partie

Développement d'un formalisme tensoriel adapté

Les représentations spinorielles du groupe de l'octaèdre

Les molécules, ou les ions moléculaires, possédant un nombre impair d'électrons présentent des moments angulaires demi-entiers. Le but de cette partie est de développer un formalisme tensoriel adapté à l'étude des ions ou des molécules à symétrie octaédrique ayant un spin électronique demi-entier. Nous insisterons beaucoup ici sur le fait qu'un de nos buts principaux est de bâtir un tel formalisme sur le même schéma et en totale cohérence avec ce qui a déjà été fait dans le cas des molécules de type toupie sphérique « normales » (i.e. avec des moments angulaires entiers) [113–116]. Ceci signifie, entre autres, que des considérations physiques seront prises en compte, afin de lever l'arbitraire lié au processus d'adaptation de symétrie ; de plus, une attention toute particulière sera donnée aux problèmes de choix de phases. En fait, de nombreux travaux existent déjà sur ce sujet, en particulier ceux Harnung [117] ou de Kibler [118–120], mais ceux-ci ne nous ont paru ni assez complets, ni suffisamment cohérents avec le formalisme tensoriel usuel utilisé pour les molécules de type toupie sphérique [109].

Pour les molécules octaédriques telles que SF_6 , UF_6 , ..., la chaîne de groupes utilisée est $O(3) \supset O_h$ [113–115]. Dans notre cas, il est nécessaire de pouvoir considérer des états de moment angulaire j demi-entier, i.e. d'utiliser les représentations demi-entières de $SU(2)$. Il nous faut donc ici réaliser une extension des méthodes utilisées dans ce cas à une chaîne du type

$$SU(2) \otimes C_I \supset O_h^*$$

où O_h^* représente le groupe double associé à O_h , C_I étant le groupe constitué par l'identité et l'inversion.

Cependant, nous allons nous attacher à montrer dans ce chapitre qu'au concept de groupe double dû à H. Bethe, il est préférable de substituer celui de représentations projectives et spinorielles. Ceci nous amènera à considérer en fait une chaîne que nous désignerons par la notation

$$SU(2) \supset O^S,$$

O^S représentant cette fois-ci le groupe O auquel on aura adjoint ses représentations spinorielles. Aussi, après avoir défini ces représentations, nous reconsidérerons d'une manière détaillée les rotations de O et nous calculerons les matrices de toutes les représentations irréductibles (RI) de O^S . L'introduction de l'inversion, permettant l'extension à la chaîne

$$SU(2) \otimes C_I \supset O_h^S$$

sera également réalisée. Dans les chapitres suivants, nous pourrons alors définir un formalisme tensoriel associé à cette chaîne.

4.1 Les représentations projectives et spinorielles

4.1.1 Généralités

Utilité — Inconvénients du groupe double

Comme l'a montré Altmann [121], l'utilisation des groupes doubles présente certaines difficultés et ambiguïtés :

- La « rotation » R de 2π est un artifice sans signification concrète claire.
- Les règles de multiplication des groupes doubles sont parfois ambiguës, avec plusieurs choix possibles. Par exemple, un produit du type $C_{2x} C_{2y}$ peut être défini comme valant soit C_{2z} , soit RC_{2z} .
- Le signe des matrices des RI demi-entières n'est pas simple à définir.
- Enfin, les groupes doubles possèdent un grand nombre d'éléments et donc de matrices (deux fois plus que le groupe « simple » lui-même).

C'est pourquoi nous préférons utiliser ici les notions de *représentation projective* et de *représentation spinorielle*, développées en particulier par Altmann dans une série d'articles [121–123].

Définition des représentations projectives

Les définitions générales de ces concepts ainsi que les méthodes de calcul ont été très bien développées dans les références citées ci-dessus, ainsi que dans la référence [124]. Nous en rappellerons néanmoins ici rapidement les points essentiels.

Considérons un groupe ponctuel G , composé des éléments R_i ,

$$G = \{R_i, i = 1, \dots, [G]\},$$

$[G]$ étant l'ordre du groupe et $R_1 = E$ étant l'identité.

- Une représentation D , au sens habituel du terme, est dite *représentation vectorielle* (RV), notée \hat{D} , et est telle que :

$$\forall R_i, R_j \in G, \quad \hat{D}(R_i)\hat{D}(R_j) = \hat{D}(R_i R_j) \quad (4.1)$$

- En suivant [121], on peut définir une *représentation projective* (RP) \check{D} par :

$$\forall R_i, R_j \in G, \quad \check{D}(R_i)\check{D}(R_j) = [R_i, R_j]\check{D}(R_i R_j) \quad (4.2)$$

où $[R_i, R_j]$ est un *nombre*, appelé *facteur projectif*.

Un jeu donné de facteurs projectifs définit un *système de facteurs* pour le groupe G . On a toujours les relations suivantes :

$$\begin{cases} [R_i, R_j][R_i R_j, R_k] = [R_i, R_j R_k][R_j, R_k] \\ [E, R] = [R, E] = [E, E] \\ [R, R^{-1}] = [R^{-1}, R] \end{cases} \quad (4.3)$$

De plus, si $|[R_i, R_j]| = 1$ pour tout couple (R_i, R_j) , le système de facteurs est dit *normalisé*. Il existe des nombreux théorèmes et relations concernant les représentations et facteurs projectifs [121, 124]. Nous ne les énoncerons pas ici, mais nous noterons qu'il en résulte en particulier que l'on peut toujours faire en sorte que *les caractères des RP ne dépendent que des classes de conjugaison* (i.e. que deux

éléments d'une même classe aient le même caractère)¹. Ceci va nous permettre de construire des RP aux propriétés semblables à celles des RV (dont les caractères ont bien entendu elles aussi la caractéristique précédente), et en particulier les représentations spinorielles, que nous allons définir ci-dessous, après quelques remarques.

Remarques

Les points suivants sont à noter :

- Un changement de système de facteurs est appelé *un changement de jauge*.
- Une représentation vectorielle est en fait une représentation projective pour laquelle $[[R_i, R_j]] = 1$, $\forall R_i, R_j$.
- Le critère d'irréductibilité des RP est identique à celui des RV. On pourra ainsi définir des *représentations irréductibles projectives* (RIP).

Représentations spinorielles

On peut alors définir des *représentations spinorielles* (RS), répondant aux conditions suivantes :

- Ce sont des RIP qui permettent de réduire dans G les RI $\mathcal{D}^{(j)}$ de $SU(2)$, pour j demi-entier (i.e. $\mathcal{D}^{(j)}$ se décompose dans G en une somme directe de RS).
- Leurs facteurs projectifs valent tous ± 1 et $[[E, E]] = 1$.
- Leurs caractères ne dépendent que des classes de conjugaison.

Il existe de plus une manière très stricte de définir un système de facteurs répondant à ces conditions (donc adapté aux RS) et tel que $[[R_i, R_j]] = \pm 1$ et $[[E, E]] = 1$ (§ 4.2.3). Nous illustrerons cette méthode en l'appliquant au groupe O , qui nous intéresse ici, dans le paragraphe 4.3.

4.1.2 Le groupe O et les représentations projectives

Quelques définitions (valables pour tout groupe ponctuel G)

Notons les définitions suivantes :

Axes BB : Axes de rotations binaires bilatères. Désigne un ensemble d'axes C_2 perpendiculaires entre eux, deux à deux.

Classe irrégulière : Toute classe de conjugaison composée de rotations d'axes BB.

Classe régulière : Toute autre classe de conjugaison (non BB).

On peut alors énoncer les deux théorèmes suivants [121], qui vont nous permettre de déterminer les caractères des RS :

Théorème 4.1 *Pour les groupes ponctuels, le nombre de représentations spinorielles est égal au nombre de classes régulières.*

Théorème 4.2 *Les caractères des représentations spinorielles sont nuls pour les éléments des classes irrégulières.*

¹Ce qui n'est pas nécessairement le cas, pour un système de facteurs quelconque [121].

Cas du groupe O

Si nous considérons maintenant le cas du groupe de l'octaèdre, O , qui nous intéresse ici, nous pouvons tout d'abord noter que (d'après les définitions précédentes) :

Les classes régulières sont : $\{E\}$, $\{8C_3\}$, $\{6C_4\}$.

Les classes irrégulières sont : $\{3C_4^2\}$, $\{6C_2\}$.

D'après le théorème 4.1, on a ici trois RS notées C_1 , C_2 , C_3 pour O . Les formules d'orthogonalité (caractères et représentations) étant les mêmes pour les RI et les RS, on a en particulier :

$$[C_1]^2 + [C_2]^2 + [C_3]^2 = [G] = 24 ,$$

$[C_i]$ étant la dimension de C_i . Parmi ces trois RS, il en existe donc nécessairement deux de dimension deux : E'_1 et E'_2 , et une de dimension quatre : G' ². D'après le théorème 4.2, les caractères χ des RS sont nuls pour les classes $\{3C_4^2\}$ et $\{6C_2\}$. De plus, comme pour les RI, pour une RS C donnée :

$${}^{(C)}\chi(E) = [C] \tag{4.4}$$

Il est alors facile d'obtenir la table 4.1, qui donne les caractères des RI et des RS, pour le groupe O . Dans toute la suite, nous noterons par O^S le groupe O auquel sont adjointes ses RS. Les règles de

TAB. 4.1 - Caractères des RI et des RS du groupe O

O	E	$4C_3, 4C_3^{-1}$	$3C_4^2$	$3C_4, 3C_4^{-1}$	$6C_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
E'_1	2	1	0	$\sqrt{2}$	0
E'_2	2	1	0	$-\sqrt{2}$	0
G'	4	-1	0	0	0

multiplication des RI/RS de O sont données dans la table 4.2 (identique à la table de multiplication des RI de O^* [125]).

4.2 Définition stricte des rotations

Afin de pouvoir déterminer plus précisément les RS de O (système de facteurs et matrices), il nous faut redéfinir d'une manière stricte (et pratique) les rotations. Nous suivrons ici encore la méthode décrite dans la référence [124], en l'adaptant à notre problème.

²Nous donnons ici aux trois RS de O les mêmes dénominations que pour les trois représentations demi-entières du groupe double O^* [125].

TAB. 4.2 - Table de multiplication des R.I. de O^S

	A_1	A_2	E	F_1	F_2	E'_1	E'_2	G'
A_1	$[A_1]$	A_2	E	F_1	F_2	E'_1	E'_2	G'
A_2	A_2	$[A_1]$	E	F_2	F_1	E'_2	E'_1	G'
E	E	E	$[A_1 + E] + \{A_2\}$	$F_1 + F_2$	$F_1 + F_2$	G'	G'	$E'_1 + E'_2 + G'$
F_1	F_1	F_2	$F_1 + F_2$	$[A_1 + E + F_2] + \{F_1\}$	$A_2 + E + F_1 + F_2$	$E'_1 + G'$	$E'_2 + G'$	$E'_1 + E'_2 + 2G'$
F_2	F_2	F_1	$F_1 + F_2$	$A_2 + E + F_1 + F_2$	$[A_1 + E + F_2] + \{F_1\}$	$E'_2 + G'$	$E'_1 + G'$	$E'_1 + E'_2 + 2G'$
E'_1	E'_1	E'_2	G'	$E'_1 + G'$	$E'_2 + G'$	$[F_1] + \{A_1\}$	$A_2 + F_2$	$E + F_1 + F_2$
E'_2	E'_2	E'_1	G'	$E'_2 + G'$	$E'_1 + G'$	$A_2 + F_2$	$[F_1] + \{A_1\}$	$E + F_1 + F_2$
G'	G'	G'	$E'_1 + E'_2 + G'$	$E'_1 + E'_2 + 2G'$	$E'_1 + E'_2 + 2G'$	$E + F_1 + F_2$	$E + F_1 + F_2$	$[A_2 + 2F_1 + F_2] + \{A_1 + E + F_2\}$

Note : [...] désigne la partie symétrique et {...} la partie antisymétrique (cas d'un produit $C \otimes C$).

4.2.1 Les paramètres définissant une opération de rotation

Il existe de nombreuses manières de paramétrer une opération de rotation, la plus connue utilisant les angles d'Euler. Nous préférons ici la méthode développée par Altmann [121, 124], car celle-ci va nous fournir une manière simple et élégante de construire un système de facteurs adapté aux RS d'un groupe ponctuel quelconque.

Toute rotation R d'un groupe G sera désignée par la notation

$$R(\phi, \vec{n}),$$

ϕ étant l'angle de la rotation et \vec{n} un vecteur unitaire parallèle à l'axe de celle-ci. On prendra ici :

$$0 \leq \phi \leq \pi \quad (4.5)$$

Définissons maintenant une sphère de rayon 1, de centre Ω , appelée *sphère unité*. Le point d'intersection P entre cette sphère, et l'axe de la rotation, depuis lequel celle-ci est vue *dans le sens direct*, est appelé *pôle de la rotation*. On définit alors plus précisément \vec{n} par :

$$\vec{n} = \overrightarrow{\Omega P} \quad (4.6)$$

Il apparaît alors que l'on peut écrire les relations :

$$\begin{cases} R^{-1}(\phi, \vec{n}) = R(\phi, -\vec{n}) \\ R(-\phi, -\vec{n}) = R(\phi, \vec{n}) \end{cases} \quad (4.7)$$

La définition de \vec{n} et la relation (4.5) permettent de faire clairement le choix entre $R(\phi, \vec{n})$ et $R(-\phi, -\vec{n})$, sauf pour $\phi = \pi$ (une rotation de π étant toujours vue directe). Il nous faut de plus pouvoir désigner quelles seront les rotations directes (C_3, C_4, \dots) et les rotations inverses ($C_3^{-1}, C_4^{-1}, \dots$)³.

Tout ceci nous amène à définir les notions suivantes :

- On choisit sur la sphère unité un *hémisphère positif*, \mathcal{H} . Sa définition peut dépendre du groupe [122] (cf. note 4 ci-dessous). Pour le cas qui nous concerne du groupe O , nous prendrons :

$$(x, y, z) \in \mathcal{H} \iff \begin{cases} x^2 + y^2 + z^2 = 1 \\ \text{et} \\ z > 0 \\ \text{ou } z = 0 \text{ et } x > 0 \\ \text{ou } z = 0, \quad x = 0 \text{ et } y > 0 \end{cases} \quad (4.8)$$

- Les rotations directes et les axes C_2 sont pris tels que leur pôle appartienne à \mathcal{H} . Les rotations inverses ont leur pôle dans $\overline{\mathcal{H}}$, *hémisphère négatif* (complémentaire de \mathcal{H})⁴.

Les pôles ainsi définis sont dits *pôles standards* (les pôles définis d'une manière non-équivalente à celle-ci étant qualifiés de *non-standards*).

³Nous n'utilisons pas ici les notations du type C_3^2, C_4^3, \dots ; nous gardons $C_3^{-1}, C_4^{-1}, \dots$, ceci afin de respecter le choix de la relation (4.5).

⁴ On voit ainsi que pour un groupe comme D_6 , par exemple, le choix (4.8) ne peut pas convenir : les six axes C_2 ne pourraient pas avoir tous leur pôle dans \mathcal{H} . Il faut alors une autre définition pour \mathcal{H} [122].

4.2.2 Considérations topologiques et système de facteurs

Nous allons maintenant montrer que les considérations précédentes permettent de déterminer un système de facteurs adapté aux RS. Ceci va se faire par des considérations topologiques [121]. Définissons tout d'abord une boule, de rayon π , de centre Ω (comme la sphère unité), appelée *boule paramétrique*. Celle-ci va constituer un espace dont les points représenteront les rotations de notre groupe. Mais, pour cela, il nous faut définir une topologie particulière sur cette boule.

Choisissons en premier lieu un hémisphère positif, \mathbf{H} , sur la boule paramétrique. Comme précédemment, ce choix peut dépendre du groupe ; un choix convenable pour O (et cohérent avec celui de \mathcal{H}), sera :

$$(x, y, z) \in \mathbf{H} \iff \begin{cases} x^2 + y^2 + z^2 \leq \pi^2 \\ \text{et} \\ z > 0 \\ \text{ou } z = 0 \text{ et } x > 0 \\ \text{ou } z = 0, \quad x = 0 \text{ et } y > 0 \end{cases} \quad (4.9)$$

L'hémisphère négatif $\bar{\mathbf{H}}$ est le complémentaire de \mathbf{H} . La topologie de la boule paramétrique est alors définie de la manière suivante :

Les points (x, y, z) de $\bar{\mathbf{H}}$ à la surface de la boule, i.e. tels que $x^2 + y^2 + z^2 = \pi^2$, sont considérés comme *topologiquement identiques* aux points opposés $(-x, -y, -z)$ de \mathbf{H} .

Toute rotation $R(\phi, \vec{n})$ est représentée par un point Q appartenant à la boule paramétrique, sur la droite (Ω, \vec{n}) , situé à la distance ϕ de Ω :

$$R(\phi, \vec{n}) \longrightarrow \overrightarrow{\Omega Q} = \phi \vec{n}.$$

Le produit de deux rotations $R(\phi_1, \vec{n}_1)R(\phi_2, \vec{n}_2)$ se représente alors par un *chemin* de la boule, qui est la somme $\phi_1 \vec{n}_1 + \phi_2 \vec{n}_2$, *en tenant compte* de la topologie définie ci-dessus (identité entre les points de la surface de \mathbf{H} et les points opposés de celle de $\bar{\mathbf{H}}$). La figure 4.1 montre l'exemple simple d'un produit $R(\phi_1, \vec{z})R(\phi_2, \vec{z})$.

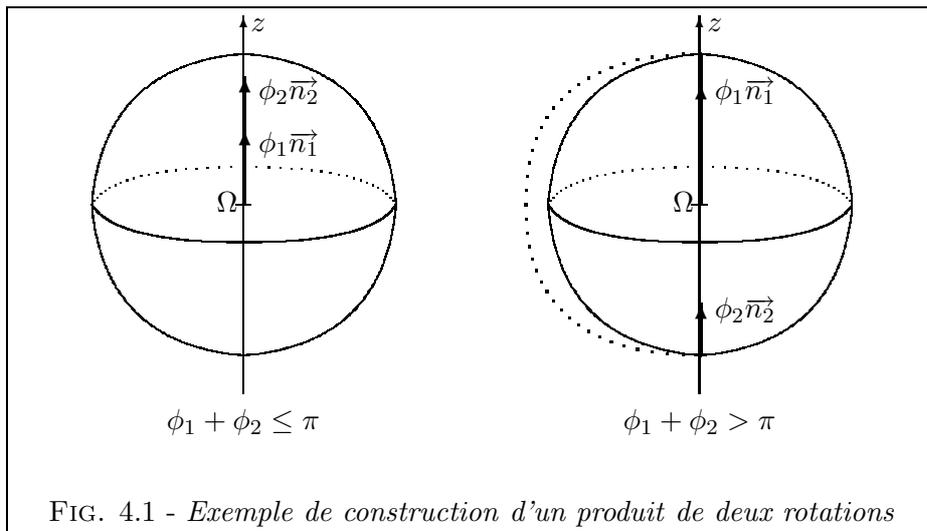


FIG. 4.1 - Exemple de construction d'un produit de deux rotations

On voit donc clairement que certains chemins (ceux pour lesquels $\|\phi_1 \vec{n}_1 + \phi_2 \vec{n}_2\| > \pi$) présentent un « saut », d'un hémisphère à l'autre. Nous pouvons par conséquent diviser les chemins correspondants au produit de deux rotations en deux classes distinctes :

Chemins de classe 0 \longrightarrow chemins ne comportant pas de saut.

Chemins de classe 1 \longrightarrow chemins comportant un saut.

On montre alors [121] que l'on obtient le système de facteurs cherché (i.e. adapté aux RS), en faisant l'association suivante :

$$\text{Chemin associé à } R_i R_j \text{ de classe } \begin{cases} 0 & \longrightarrow & \llbracket R_i, R_j \rrbracket = +1 \\ 1 & \longrightarrow & \llbracket R_i, R_j \rrbracket = -1 \end{cases}$$

Cette méthode de détermination des $\llbracket R_i, R_j \rrbracket$ étant néanmoins un peu laborieuse, nous allons exposer maintenant une procédure rigoureusement équivalente, et illustrer celle-ci sur l'exemple du groupe O .

4.2.3 Paramètres d'Euler-Rodrigues et détermination du système de facteurs

Effectuons le changement de paramètres suivant :

$$R(\phi, \vec{n}) = R(\lambda, \vec{\Lambda}) , \text{ avec } \lambda = \cos \frac{\phi}{2} , \vec{\Lambda} = \sin \frac{\phi}{2} \vec{n} \quad (4.10)$$

où λ et $\vec{\Lambda}$ sont appelés paramètres d'Euler-Rodrigues [124]. A l'aide de la relation (4.8), il apparaît alors immédiatement que si ϕ et \vec{n} définissent un pôle standard, on a de manière équivalente :

$$\lambda > 0 , \text{ ou } \lambda = 0 \text{ et } \vec{\Lambda} \in \mathbf{H}.$$

Dans ce cas, λ et $\vec{\Lambda}$ sont qualifiés de *paramètres standards*.

Le produit de deux rotations quelconques s'exprime alors analytiquement par [124] :

$$R(\lambda_1, \vec{\Lambda}_1) R(\lambda_2, \vec{\Lambda}_2) = R(\lambda_3, \vec{\Lambda}_3) , \text{ avec } \begin{cases} \lambda_3 = \lambda_1 \lambda_2 - \vec{\Lambda}_1 \cdot \vec{\Lambda}_2 \\ \vec{\Lambda}_3 = \lambda_1 \vec{\Lambda}_2 + \lambda_2 \vec{\Lambda}_1 + \vec{\Lambda}_1 \wedge \vec{\Lambda}_2 \end{cases} \quad (4.11)$$

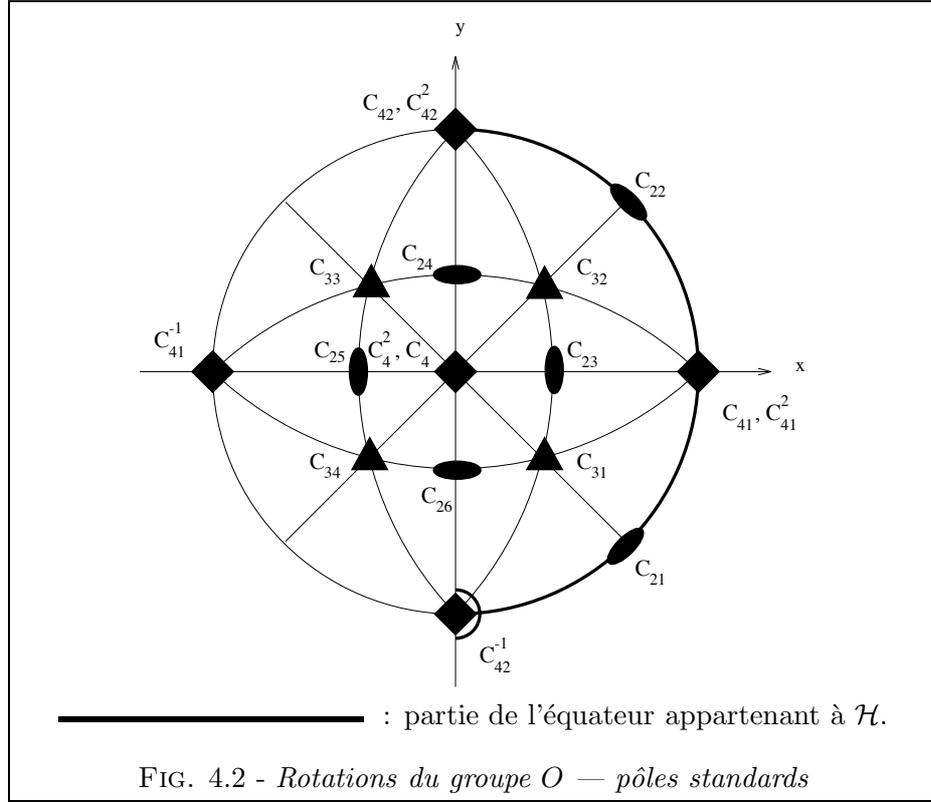
On peut ensuite montrer [124] que la méthode de détermination du système de facteurs adapté aux RS décrite précédemment (§ 4.2.2) est strictement équivalente aux deux règles suivantes :

$(\lambda_3, \vec{\Lambda}_3)$ standards,	\longrightarrow	$\llbracket R(\lambda_1, \vec{\Lambda}_1), R(\lambda_2, \vec{\Lambda}_2) \rrbracket = +1$
$(\lambda_3, \vec{\Lambda}_3)$ non-standards,	\longrightarrow	$\llbracket R(\lambda_1, \vec{\Lambda}_1), R(\lambda_2, \vec{\Lambda}_2) \rrbracket = -1$

On notera que les *paramètres non-standards* sont définis par :

$$\lambda < 0 , \text{ ou } \lambda = 0 \text{ et } \vec{\Lambda} \in \overline{\mathbf{H}} ,$$

(ce qui correspond soit à $\phi > \pi$, soit à $\phi = \pi$ et $\vec{n} \in \overline{\mathbf{H}}$). Cette procédure, qui peut être programmée très facilement, permet donc d'obtenir simultanément la table de multiplication et un système de facteurs adapté aux RS pour tout groupe ponctuel de rotations pures (groupes propres). Nous verrons plus loin comment ceci peut être étendu aux groupes impropres, mais nous allons d'abord l'appliquer au cas de O .



4.3 Détermination des représentations spinorielles de $SO(3)$ et O

4.3.1 Les rotations du groupe O

Nous donnons dans la table 4.3 les paramètres que nous avons choisi pour les 24 éléments de O . Dans ce même tableau, sont également donnés les paramètres complexes ρ et τ , qui nous seront utiles par la suite. Ceux-ci sont définis à partir des paramètres d'Euler-Rodrigues par les relations :

$$\rho = \lambda + i\Lambda_z \quad , \quad \tau = \Lambda_x + i\Lambda_y \quad (4.12)$$

La figure 4.2 montre schématiquement les pôles correspondants à nos choix. Les tables 4.4 et 4.5 donnent respectivement la table de multiplication de O (pour nos notations des éléments de O) et le système de facteurs adapté aux RS, déterminé par la méthode exposée au paragraphe 4.2.3 (et en utilisant les paramètres de la table 4.3).

4.3.2 Matrices de $SU(2)$ et de O^S

Nous allons maintenant chercher à déterminer un jeu de vecteurs de base et de matrices pour les RS de O précédemment définies (les matrices des RV seront celles de la référence [109]). Pour cela, nous partirons des matrices et de la base standard de $SU(2)$.

Remarquons tout d'abord que la représentation spinorielle E_1' peut être qualifiée de *représentation irréductible fondamentale* pour O^S , au sens défini par Butler et Wybourne [126] : toutes les autres RI/RS de O^S s'obtiennent par produits de E_1' avec elle-même. Ainsi, en utilisant le fait que

$$\chi^{(E_1'^l)}(R) = [\chi^{(E_1')}(R)]^l \quad ,$$

TAB. 4.3 - Paramètres pour les rotations du groupe O

	E	C_4	C_4^{-1}	C_{41}	C_{41}^{-1}	C_{42}
ϕ	0	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$
\vec{n}	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
λ	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$\vec{\Lambda}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
ρ^\dagger	1	ω	ω^*	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
τ	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{i}{\sqrt{2}}$

$\dagger \omega = e^{i\frac{\pi}{4}}$

	C_{42}^{-1}	C_4^2	C_{41}^2	C_{42}^2	C_{31}	C_{31}^{-1}
ϕ	$\frac{\pi}{2}$	π	π	π	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$
\vec{n}	$\begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$
λ	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\vec{\Lambda}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$
ρ	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	i	0	0	$\frac{\omega}{\sqrt{2}}$	$\frac{\omega^*}{\sqrt{2}}$
τ	$-\frac{i}{\sqrt{2}}$	0	1	i	$\frac{\omega^*}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\omega^*}{\sqrt{2}}$

TAB. 4.3 - (suite)

	C_{32}	C_{32}^{-1}	C_{33}	C_{33}^{-1}	C_{34}	C_{34}^{-1}
ϕ	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$
\vec{n}	$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$
λ	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\vec{\Lambda}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$
ρ	$\frac{\omega}{\sqrt{2}}$	$\frac{\omega^*}{\sqrt{2}}$	$\frac{\omega}{\sqrt{2}}$	$\frac{\omega^*}{\sqrt{2}}$	$\frac{\omega}{\sqrt{2}}$	$\frac{\omega^*}{\sqrt{2}}$
τ	$\frac{\omega}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\omega}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\omega^*}{\sqrt{2}}$	$\frac{\omega^*}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\omega}{\sqrt{2}}$	$\frac{\omega}{\sqrt{2}}$

	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
ϕ	π	π	π	π	π	π
\vec{n}	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$
λ	0	0	0	0	0	0
$\vec{\Lambda}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$
ρ	0	0	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	$\frac{i}{\sqrt{2}}$
τ	ω^*	ω	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{i}{\sqrt{2}}$

(l entier et $R \in G$), on obtient, après réduction, la séquence suivante :

$$\begin{aligned}
E_1^{\prime 0} &= \boxed{A_1} \\
E_1^{\prime 1} &= \boxed{E_1'} \\
E_1^{\prime 2} &= A_1 + \boxed{F_1} \\
E_1^{\prime 3} &= 2E_1' + \boxed{G'} \\
E_1^{\prime 4} &= 2A_1 + \boxed{E} + 3F_1 + \boxed{F_2} \\
E_1^{\prime 5} &= 5E_1' + \boxed{E_2'} + 5G' \\
E_1^{\prime 6} &= 5A_1 + \boxed{A_2} + 5E + 10F_1 + 6F_2
\end{aligned}$$

Nous chercherons donc en premier lieu à construire les matrices de E_1' .

En adoptant *le point de vue passif*⁵, les éléments matriciels des rotations de $SU(2)$ dans la base standard $\{|j, j\rangle, \dots, |j, -j\rangle\}$ peuvent s'exprimer par :

$$\begin{aligned}
\left[\mathcal{D}^{(j)}(\rho, \tau) \right]_m^{m'} &= \sqrt{(j+m)! (j-m)! (j+m')! (j-m')!} i^{m-m'} \times \\
&\times \sum_r (-1)^r \frac{\rho^{j-m'-r} (\rho^*)^{j+m-r} (\tau^*)^r \tau^{m'-m+r}}{(j-m'-r)! (j+m-r)! r! (m'-m+r)!} \quad (4.13)
\end{aligned}$$

Ici, et dans toute la suite, notre notation pour les éléments matriciels est telle que *l'indice supérieur est un indice de ligne, et l'indice inférieur un indice de colonne*. Dans (4.13), ρ et τ sont les paramètres complexes définis par (4.12). Une formule similaire à (4.13) est donnée dans [124], mais l'auteur y adopte le point de vue actif ainsi qu'un choix de variances différent⁶.

Les matrices (4.13) sont construites de telle manière qu'elles constituent également *les matrices des RS de $SO(3)$* (pour j demi-entier ; si j est entier, nous avons simplement les RV de $SO(3)$). Considérons maintenant le cas $j = 1/2$. On obtient, dans la base $\{|1/2, 1/2\rangle, |1/2, -1/2\rangle\}$, la matrice :

$$\left[\mathcal{D}^{(1/2)}(\rho, \tau) \right] = \begin{pmatrix} \rho^* & -i\tau \\ -i\tau^* & \rho \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

Si l'on se restreint aux éléments de O (cf. table 4.3), il est facile de constater que les caractères de $\mathcal{D}^{(1/2)}(\rho, \tau)$ sont identiques à ceux de la RS E_1' (cf. table 4.1). Par conséquent nous prendrons pour les matrices de E_1' , les $\mathcal{D}^{(1/2)}(\rho, \tau)$, et la base

$$\left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\},$$

(les matrices des RI/RS étant définies à une similitude près, ceci est le choix le plus simple).

De la même manière, nous choisirons comme matrices de G' , les $\mathcal{D}^{(3/2)}(\rho, \tau)$, et la base

$$\left\{ \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right\}$$

Pour E_2' , le problème est un peu plus complexe, car aucune RS de $SO(3)$ n'est identique (même à une similitude près) à celle-ci. En nous inspirant de ce qui a été fait par Harnung [117] (dans le cas

⁵Nous utiliserons ce point de vue dans toute la suite. C'est aussi celui de la référence [109].

⁶Contrairement à ce qui est fait dans cette référence, nous utilisons, dans le repère du laboratoire (fixe), des kets $|j, m\rangle$ covariants. Ceci sera commenté plus longuement dans le chapitre suivant. Notons toutefois à ce propos une erreur dans la référence [101], où toutes les matrices doivent être conjuguées. Les matrices (4.13) sont les transposées de celles de [124].

du groupe double), nous utiliserons ici (4.13) avec $j = 5/2$, pour calculer les matrices des éléments de O dans la base suivante :

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle, \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \right\}$$

Nous pouvons ainsi calculer les matrices des RS de O . Un moyen de vérification est de s'assurer que l'on retrouve bien les facteurs projectifs déjà calculés, en effectuant les produits $\check{D}(R_i)\check{D}(R_j)$. La table 4.7 donne toutes les matrices des RI/RS de O ⁷ (point de vue passif) ; les caractères sont indiqués sous les matrices et les bases utilisées sont rappelées⁸. Ce sont ces matrices que nous utiliserons dans toute la suite.

4.4 Introduction de l'inversion — groupe O_h^S

Pour terminer ce chapitre, il nous reste à considérer l'extension du concept des RS au groupe O_h ⁹. Aussi allons nous considérer tout d'abord le cas des RS du groupe $C_I = \{E, I\}$ (I étant l'inversion).

4.4.1 Les représentations spinorielles du groupe C_I

Cherchons en premier lieu à construire un système de facteurs pour ce groupe. Si nous imposons les mêmes conditions que celles énoncées à la page 4.1.1, pour la définition des RS, nous devons avoir :

$$[E, E] = [E, I] = [I, E] = 1 \quad , \quad [I, I] = \pm 1 .$$

Il y a donc deux choix de système de facteurs possibles, i.e. deux jauges possibles [123, 127], ainsi que l'on peut le voir dans la table 4.6, où est également rappelée la table de multiplication de C_I .

TAB. 4.6 - Les deux jauges possibles pour les RS de C_I

	E	I
E	1	1
I	1	1

Jauge de Pauli

	E	I
E	1	1
I	1	-1

Jauge de Cartan

	E	I
E	E	I
I	I	E

Table de multiplication de C_I

– Dans la jauge de Pauli, on aura : $\check{D}(I)\check{D}(I) = \check{D}(I)^2 = +\check{D}(E) = 1$ (identité), soit $\check{D}(I) = \pm 1$.

– Dans la jauge de Cartan, on aura : $\check{D}(I)^2 = -\check{D}(E) = -1$, soit $\check{D}(I) = \pm i 1$.

La définition la plus générale d'un élément régulier¹⁰ étant [124]

$$\forall R \in G, \quad [[RR_iR^{-1}, R] = [R, R_i] \Leftrightarrow R_i \text{ régulier}, \quad (4.15)$$

on voit immédiatement que C_I n'a que deux éléments réguliers. On a donc ici deux classes régulières, et donc (théorème 4.1) deux RS, que nous nommerons A'_g et A'_u . Ceci donne les deux tables de caractères possibles de la table 4.8.

⁷A partir de maintenant, l'ensemble des RI et RS de O sera simplement désigné comme l'ensemble des RI de O^S .

⁸i.e., pour la composante σ de la RI C , nous donnons le ket $|C, \sigma\rangle$, en fonction des kets $|j_{\min}, m\rangle$, où j_{\min} est la plus petite valeur de j telle que $\mathcal{D}^{(j)} \supset C$.

⁹En fait, le problème plus général des RP pour un groupe impropre quelconque (comme C_{3v}, \dots) a été très bien traité dans la référence [123]. Nous nous limitons ici au problème qui nous concerne, celui de O_h .

¹⁰i.e. d'un élément d'une classe régulière.

TAB. 4.7 - Matrices des RI de O^S

	E	$C_4(0,0,1)$	$C_4^{-1}(0,0,-1)$	$C_4(1,0,0)$	$C_4^{-1}(-1,0,0)$	$C_{42}(0,1,0)$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	-1	-1	-1	-1	-1
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$
F_1	2	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
F_2	3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
E_1^\dagger	3	$\begin{pmatrix} \omega^* & 0 \\ 0 & \omega \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \omega & 0 \\ 0 & \omega^* \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$
E_2^\dagger	2	$\begin{pmatrix} \sqrt{2} & 0 \\ 0 & -\omega \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \sqrt{2} & 0 \\ 0 & -\omega^* \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} -1 & i \\ i & -1 \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} -1 & -i \\ -i & -1 \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$
C'	2	$\begin{pmatrix} -\omega & 0 & 0 \\ 0 & \omega^* & 0 \\ 0 & 0 & -\omega^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\omega^* & 0 & 0 \\ 0 & \omega & 0 \\ 0 & 0 & \omega \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & -i\sqrt{3} & -\sqrt{3} & i \\ -i\sqrt{3} & -1 & -i & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -i & -1 & -i\sqrt{3} \\ i & -\sqrt{3} & -i\sqrt{3} & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & i\sqrt{3} & -\sqrt{3} & -i \\ i\sqrt{3} & -1 & i & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & i & -1 & i\sqrt{3} \\ -i & -\sqrt{3} & i\sqrt{3} & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} & \sqrt{3} & 1 \\ -\sqrt{3} & -1 & 1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 & -1 & \sqrt{3} \\ -1 & \sqrt{3} & -\sqrt{3} & 1 \end{pmatrix}$
	4	0	0	$\times \sqrt{2}/4$	$\times \sqrt{2}/4$	$\times \sqrt{2}/4$

 $^\dagger \omega = e^{i\pi/4}$

TAB. 4.7 - (suite)

	$C_{42}^{-1}(0, -1, 0)$	$C_{41}^2(0, 0, 1)$	$C_{41}^2(1, 0, 0)$	$C_{42}^2(0, 1, 0)$	$C_{31}(1, -1, 1)$	$C_{31}^{-1}(-1, 1, -1)$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	-1	1	1	1	1	1
E	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$
F_1	0 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	2 $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	2 $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	2 $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	-1 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	-1 $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
F_2	1 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	-1 $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	-1 $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	-1 $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	0 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	0 $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
E_1'	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega^* & -\omega \\ \omega^* & \omega \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega & \omega \\ -\omega^* & \omega^* \end{pmatrix}$
E_2'	$\sqrt{2} \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$	0 $\begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$	0 $\begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$	0 $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	1 $\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega^* & -\omega \\ \omega^* & \omega \end{pmatrix}$	1 $\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega & \omega \\ -\omega^* & \omega^* \end{pmatrix}$
G'	$-\sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} & \sqrt{3} & -1 \\ \sqrt{3} & -1 & -1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 1 & -1 & -\sqrt{3} \\ 1 & \sqrt{3} & \sqrt{3} & 1 \end{pmatrix}$ $\times \sqrt{2}/4$	0 $\begin{pmatrix} i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \end{pmatrix}$	0 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	0 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	1 $\begin{pmatrix} -\omega & -\sqrt{3}\omega^* & \sqrt{3}\omega & \omega^* \\ -\sqrt{3}\omega & -\omega^* & -\omega & -\sqrt{3}\omega^* \\ -\sqrt{3}\omega & \omega^* & -\omega & \sqrt{3}\omega^* \\ -\omega & \sqrt{3}\omega^* & \sqrt{3}\omega & -\omega^* \end{pmatrix}$ $\times \sqrt{2}/4$	1 $\begin{pmatrix} -\omega^* & -\sqrt{3}\omega & -\sqrt{3}\omega^* & -\omega^* \\ -\sqrt{3}\omega & -\omega & \omega & \sqrt{3}\omega \\ \sqrt{3}\omega^* & -\omega^* & -\omega^* & \sqrt{3}\omega^* \\ \omega & -\sqrt{3}\omega & \sqrt{3}\omega & -\omega \end{pmatrix}$ $\times \sqrt{2}/4$
	0	0	0	0	-1	-1

TAB. 4.7 - (suite)

	$C_{32}(1, 1, 1)$	$C_{32}^{-1}(-1, -1, -1)$	$C_{33}(-1, 1, 1)$	$C_{33}^{-1}(1, -1, -1)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1
E	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$
F_1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
F_2	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
E_1	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega^* & \omega^* \\ -\omega & \omega \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega & -\omega^* \\ \omega & \omega^* \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega^* & \omega \\ -\omega^* & \omega \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega & -\omega \\ \omega^* & \omega^* \end{pmatrix}$
E_2	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega^* & \omega^* \\ -\omega & \omega \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega & -\omega^* \\ \omega & \omega^* \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega^* & \omega \\ -\omega^* & \omega \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega & -\omega \\ \omega^* & \omega^* \end{pmatrix}$
G'	$\begin{pmatrix} -\omega & -\sqrt{3}\omega & -\sqrt{3}\omega & -\omega \\ -\sqrt{3}\omega^* & -\omega^* & \omega^* & \sqrt{3}\omega^* \\ \sqrt{3}\omega & -\omega & -\omega & \sqrt{3}\omega \\ \omega^* & -\sqrt{3}\omega^* & \sqrt{3}\omega^* & -\omega^* \end{pmatrix} \times \sqrt{2}/4$	$\begin{pmatrix} -\omega^* & -\sqrt{3}\omega & \sqrt{3}\omega^* & \omega \\ -\sqrt{3}\omega^* & -\omega & -\omega^* & -\sqrt{3}\omega^* \\ -\sqrt{3}\omega^* & \omega & -\omega^* & \sqrt{3}\omega \\ -\omega^* & \sqrt{3}\omega & \sqrt{3}\omega^* & -\omega \end{pmatrix} \times \sqrt{2}/4$	$\begin{pmatrix} -\omega & \sqrt{3}\omega^* & \sqrt{3}\omega & -\omega^* \\ \sqrt{3}\omega & -\omega^* & \omega & -\sqrt{3}\omega^* \\ -\sqrt{3}\omega & -\omega^* & -\omega & -\sqrt{3}\omega^* \\ \omega & \sqrt{3}\omega^* & -\sqrt{3}\omega & -\omega^* \end{pmatrix} \times \sqrt{2}/4$	$\begin{pmatrix} -\omega^* & \sqrt{3}\omega^* & -\sqrt{3}\omega^* & \omega^* \\ \sqrt{3}\omega & -\omega & -\omega & \sqrt{3}\omega \\ \sqrt{3}\omega^* & \omega^* & -\omega^* & -\sqrt{3}\omega^* \\ -\omega & -\sqrt{3}\omega & -\sqrt{3}\omega & -\omega \end{pmatrix} \times \sqrt{2}/4$
	-1	-1	-1	-1

TAB. 4.7 - (suite)

	$C_{34}(-1, -1, 1)$	$C_{34}^1(1, 1, -1)$	$C_{21}(1, -1, 0)$	$C_{22}(1, 1, 0)$	$C_{23}(1, 0, 1)$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	-1
E	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$
F_1	-1	-1	0	0	0
	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
F_2	0	0	-1	-1	-1
	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
E'_1	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega^* & -\omega^* \\ \omega & \omega \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega & \omega^* \\ -\omega & \omega^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -\omega \\ \omega^* & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \omega^* \\ -\omega & 0 \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} -i & -i \\ -i & i \end{pmatrix}$
E'_2	1	1	0	0	0
	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega^* & -\omega^* \\ \omega & \omega \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} \omega & \omega^* \\ -\omega & \omega^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \omega \\ -\omega^* & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -\omega^* \\ \omega & 0 \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} i & i \\ i & -i \end{pmatrix}$
G'	1	1	0	0	0
	$\begin{pmatrix} -\omega & \sqrt{3}\omega & -\sqrt{3}\omega & \omega \\ \sqrt{3}\omega^* & -\omega^* & -\omega^* & \sqrt{3}\omega^* \\ \sqrt{3}\omega & \omega & -\omega & -\sqrt{3}\omega \\ -\omega^* & -\sqrt{3}\omega^* & -\sqrt{3}\omega^* & -\omega^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\omega^* & \sqrt{3}\omega & \sqrt{3}\omega^* & -\omega \\ \sqrt{3}\omega^* & -\omega & \omega^* & -\sqrt{3}\omega \\ -\sqrt{3}\omega^* & -\omega & -\omega^* & -\sqrt{3}\omega \\ \omega^* & \sqrt{3}\omega & -\sqrt{3}\omega^* & -\omega \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \omega^* \\ 0 & 0 & \omega & 0 \\ 0 & -\omega^* & 0 & 0 \\ -\omega & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\omega \\ 0 & 0 & -\omega^* & 0 \\ 0 & \omega & 0 & 0 \\ \omega^* & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} i & i\sqrt{3} & i\sqrt{3} & i \\ i\sqrt{3} & i & -i & -i\sqrt{3} \\ i\sqrt{3} & -i & -i & i\sqrt{3} \\ i & -i\sqrt{3} & i\sqrt{3} & -i \end{pmatrix}$
	$\times \sqrt{2}/4$	$\times \sqrt{2}/4$	0	0	$\times \sqrt{2}/4$
	-1	-1	0	0	0

TAB. 4.7 - (suite)

	$C_{24}(0,1,1)$	$C_{24}(-1,0,1)$	$C_{24}(0,-1,1)$	Bases
A_1	1	1	1	$ A_1\rangle = 0,0\rangle$
A_2	-1	-1	-1	$ A_2\rangle = -i/\sqrt{2}(3,-2\rangle - 3,2\rangle)$
E	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$ E,1\rangle = 2,0\rangle$ $ E,2\rangle = 1/\sqrt{2}(2,-2\rangle + 2,2\rangle)$
F_1	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$ F_1,x\rangle = 1/\sqrt{2}(1,-1\rangle - 1,1\rangle)$ $ F_1,y\rangle = -i/\sqrt{2}(1,-1\rangle + 1,1\rangle)$ $ F_1,z\rangle = 1,0\rangle$
F_2	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$ F_2,x\rangle = -i/\sqrt{2}(2,-1\rangle + 2,1\rangle)$ $ F_2,y\rangle = 1/\sqrt{2}(2,-1\rangle - 2,1\rangle)$ $ F_2,z\rangle = -i/\sqrt{2}(2,-2\rangle - 2,2\rangle)$
E'_1	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} -i & 1 \\ -1 & i \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} -i & i \\ i & i \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} -i & -1 \\ 1 & i \end{pmatrix}$	$ E'_1,a\rangle = 1/2,1/2\rangle$ $ E'_1,b\rangle = 1/2,-1/2\rangle$
E'_2	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} i & -1 \\ 1 & -i \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} i & -i \\ -i & -i \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} i & 1 \\ -1 & -i \end{pmatrix}$	$ E'_2,a\rangle = 1/\sqrt{6}(5/2,5/2\rangle - \sqrt{5/6} 5/2,-3/2\rangle)$ $ E'_2,b\rangle = 1/\sqrt{6}(5/2,-5/2\rangle - \sqrt{5/6} 5/2,3/2\rangle)$
G'	$\begin{pmatrix} i & -\sqrt{3} & -i\sqrt{3} & 1 \\ \sqrt{3} & i & 1 & i\sqrt{3} \\ -i\sqrt{3} & -1 & -i & -\sqrt{3} \\ -1 & i\sqrt{3} & \sqrt{3} & -i \end{pmatrix}$ $\times \sqrt{2}/4$	$\begin{pmatrix} i & -i\sqrt{3} & i\sqrt{3} & -i \\ -i\sqrt{3} & i & i & -i\sqrt{3} \\ i\sqrt{3} & i & -i & -i\sqrt{3} \\ -i & -i\sqrt{3} & -i\sqrt{3} & -i \end{pmatrix}$ $\times \sqrt{2}/4$	$\begin{pmatrix} i & \sqrt{3} & -i\sqrt{3} & -1 \\ -\sqrt{3} & i & -1 & i\sqrt{3} \\ -i\sqrt{3} & 1 & -i & \sqrt{3} \\ 1 & i\sqrt{3} & -\sqrt{3} & -i \end{pmatrix}$ $\times \sqrt{2}/4$	$ G',\kappa\rangle = 3/2,3/2\rangle$ $ G',\lambda\rangle = 3/2,1/2\rangle$ $ G',\mu\rangle = 3/2,-1/2\rangle$ $ G',\nu\rangle = 3/2,-3/2\rangle$

TAB. 4.8 - Les deux tables de caractères possibles pour C_I

	E	I
A_u	1	1
A_g	1	-1
A'_u	1	1
A'_g	1	-1

Jauge de Pauli

	E	I
A_u	1	1
A_g	1	-1
A'_u	1	$-i$
A'_g	1	$-i$

Jauge de Cartan

Pour la jauge de Pauli, on voit en fait que $A'_g \equiv A_g$, $A'_u \equiv A_u$, alors que pour la jauge de Cartan, apparaissent deux RS complexes (non équivalentes à A_g et A_u).

4.4.2 Les représentations spinorielles du groupe O_h

Le groupe O_h est un groupe produit direct :

$$O_h = O \otimes C_I \quad (4.16)$$

Or, pour tout groupe produit direct, $G \otimes H$, Altmann [123] a montré que :

$$\begin{aligned} \forall (R_i, R_j) \in G, \forall (S_i, S_j) \in H, \\ [[R_i S_i, R_j S_j] = [R_i, R_j][S_i, S_j][R_i R_j, S_i S_j][R_i, S_i]^{-1}[R_j, S_j]^{-1} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Ceci va nous permettre de trouver le nombre de classes régulières de O_h . En effet, soit T_i un élément régulier de O_h et T un élément quelconque de O_h . Par définition du produit direct, ces deux éléments peuvent se décomposer de manière unique sous la forme

$$T_i = R_i S_i, \quad T = R S,$$

R_i et R appartenant à O et S_i et S à C_I . Par ailleurs, l'inversion ne changeant pas le pôle d'une rotation [123], on peut écrire

$$[[R, I] = [I, R] = 1, \forall R \in O$$

Ainsi, en appliquant à T_i la définition d'un élément régulier (relation (4.15)), en utilisant les considérations précédentes, les relations (4.3), la définition des RS et le fait que les éléments de O commutent avec ceux de C_I , on obtient :

$$\begin{aligned} T_i = R_i S_i \in O_h \text{ régulier} &\iff \\ [[RR_i R^{-1}, R][SS_i S^{-1}, S] = [R, R_i][S, S_i] \end{aligned} \quad (4.18)$$

Comme nous avons vu au paragraphe précédent que les deux éléments de C_I sont réguliers, on peut en déduire la conclusion suivante :

$$R_i \in O \text{ régulier} \iff ER_i \text{ et } IR_i \text{ réguliers.}$$

ER_i et IR_i appartenant, dans O_h , à deux classes distinctes, et O ayant trois classes régulières (§ 4.1.2), on en déduit immédiatement que O_h a six classes régulières et donc six RS (indépendamment du choix de jauge pour C_I). Par conséquent, le groupe O_h^S (O_h avec ses RS) possède 16 RI en tout, et :

- La jauge de Pauli donne uniquement ces 16 RI (chaque RI C de O^S donne les RI $C_g = C \otimes A_g$ et $C_u = C \otimes A_u$ de O_h^S).
- La jauge de Cartan donne 16 autres RI, nécessairement équivalentes aux précédentes.

Nous choisirons *la jauge de Pauli*, dans toute la suite. On pourra donc écrire :

$$\forall R_i, R_j \in O \implies \begin{cases} \llbracket SR_i, SR_j \rrbracket = \llbracket R_i, R_j \rrbracket, \forall S \in C_I \\ \llbracket R_i, I \rrbracket = \llbracket I, R_i \rrbracket = 1 \end{cases} \quad (4.19)$$

Finalement, de la même manière que ce qui est habituellement fait pour O et O_h [109], on voit que les matrices de O_h^S se déduiront de celles de O^S par :

$$R \in O \implies \begin{cases} D^{(C_\tau)}(R) = +D^{(C)}(R) & , \tau = g \text{ ou } u \\ D^{(C_g)}(IR) = +D^{(C)}(R) \\ D^{(C_u)}(IR) = -D^{(C)}(R) \end{cases} \quad (4.20)$$

4.4.3 Les représentations spinorielles du groupe $O(3)$

Nous avons vu que la relation 4.13 donnait les matrices des RI/RS de $SO(3)$. En réalisant, de la même manière que ci-dessus, une extension à $O(3) = SO(3) \otimes C_I$, on obtient :

$$R \in SO(3) \implies \begin{cases} \mathcal{D}^{(j_\tau)}(R) = +\mathcal{D}^{(j)}(R) & , \tau = g \text{ ou } u \\ \mathcal{D}^{(j_g)}(IR) = +\mathcal{D}^{(j)}(R) \\ \mathcal{D}^{(j_u)}(IR) = -\mathcal{D}^{(j)}(R) \end{cases} \quad (4.21)$$

Ces matrices sont également les matrices des RI de $SU(2) \otimes C_I$ ¹¹.

¹¹Rappelons que $U(2)$ peut être vu comme le groupe des matrices unitaires 2×2 , $SU(2)$ comme le groupe des matrices unitaires 2×2 de déterminant $+1$, et $SU(2) \otimes C_I$ comme le groupe des matrices unitaires 2×2 de déterminant ± 1 . Bien qu'étant parfois noté $SU'(2)$ [124], ce dernier groupe n'a pas, à notre connaissance, de dénomination « officielle ».

Orientation dans la chaîne de groupes — Formalisme tensoriel

Dans le chapitre 4, nous avons réexaminé la paramétrisation des opérations de rotation, et nous avons défini la notion de représentation spinorielle, ainsi que les groupes O^S et O_h^S . Nous sommes maintenant à même de développer un formalisme tensoriel adapté à la chaîne $SU(2) \otimes C_I \supset O_h^S$. Comme mentionné précédemment, nous nous attacherons ici à garder une totale cohérence avec les travaux concernant la chaîne $O(3) \supset O_h$. Notre démarche consistera à regarder tout d'abord la chaîne $SU(2) \supset O^S$, puis à considérer plus tard l'introduction de l'inversion.

5.1 Choix de variance des ensembles tensoriels

En vue d'applications ultérieures aux molécules, nous suivons les références [109, 128, 111], pour fixer les variances des tenseurs irréductibles et des kets. Ainsi, dans le *repère moléculaire*,

- les ensembles du type $|\dots\rangle$ seront pris contravariants : $\Psi_{(j)}^m$;
- les ensembles du type $\langle\dots|$ seront pris covariants : $\Psi_m^{(j)}$

La convention inverse est prise dans le *repère du laboratoire*.

5.2 Rappels sur les coefficients de couplage de $SU(2)$

Nous allons tout d'abord rappeler rapidement ici quelques notions que nous exploiterons abondamment par la suite.

5.2.1 Relations générales

D'une manière générale, le passage des composantes covariantes aux composantes contravariantes se fait par l'intermédiaire du tenseur métrique selon les relations [109]¹ :

$$T_m^{(j)} = \varepsilon_j \begin{bmatrix} j \\ m \ m' \end{bmatrix} T_{(j)}^{m'} \quad (5.1)$$

$$T_{(j)}^m = \varepsilon'_j \begin{bmatrix} m' \ m \\ j \end{bmatrix} T_{m'}^{(j)} \quad (5.2)$$

¹Dans toute la suite, nous emploierons la convention d'Einstein (sommation implicite sur tous les indices présents à la fois « en haut » et « en bas » dans un même membre d'une équation), sauf cas d'ambiguïté.

où le tenseur métrique

$$\begin{bmatrix} j \\ m \ m' \end{bmatrix}$$

est tel que

$$\begin{bmatrix} j \\ m \ m' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m \ m' \\ j \end{bmatrix}^* . \quad (5.3)$$

ε_j et ε'_j sont des facteurs de phase à choisir. Si l'on veut de plus des transformations involutives, il faut :

$$\varepsilon'_j = \varepsilon_j \quad , \quad \varepsilon_j^2 = 1 \quad (5.4)$$

On a alors nécessairement :

$$\begin{bmatrix} m \ m' \\ j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j \\ m'' \ m' \end{bmatrix} = \delta_{m,m''} \quad , \quad \begin{bmatrix} m \ m' \\ j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j \\ m \ m'' \end{bmatrix} = \delta_{m',m''} \quad (5.5)$$

Notons maintenant (avec le choix de variance du § 5.1) :

$$|\psi_{((j_1 j_2) j)}^m\rangle = F \begin{matrix} (j_1 & j_2) & m \\ m_1 & m_2 & (j) \end{matrix} |\psi_{(j_1)}^{m_1}\rangle |\psi_{(j_2)}^{m_2}\rangle \quad (5.6)$$

Dans (5.6), les F sont des coefficients de Clebsch-Gordan de $SU(2)$. On peut alors montrer [109] que les composantes de variances différentes du tenseur F sont reliées entre elles par les relations suivantes :

$$F \begin{matrix} m_1 & m_2 & (j) \\ (j_1 & j_2) & m \end{matrix} = K(j_1 j_2 j) \begin{bmatrix} j \\ m \ m' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m'_1 \ m_1 \\ j_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m'_2 \ m_2 \\ j_2 \end{bmatrix} F \begin{matrix} (j_1 & j_2) & m' \\ m'_1 & m'_2 & (j) \end{matrix} \quad (5.7)$$

$$F \begin{matrix} m_1 & m_2 & m \\ (j_1 & j_2 & j) \end{matrix} = K'(j_1 j_2 j) \begin{bmatrix} m'_1 \ m_1 \\ j_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m'_2 \ m_2 \\ j_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m' \ m \\ j \end{bmatrix} F \begin{matrix} (j_1 & j_2 & j) \\ m'_1 & m'_2 & m' \end{matrix} \quad (5.8)$$

$$F \begin{matrix} (j_1 & j_2) & m \\ m_1 & m_2 & (j) \end{matrix} = \varepsilon_j e^{i\phi(j_1 j_2 j)} [j]^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} m' \ m \\ j \end{bmatrix} F \begin{matrix} (j_1 & j_2 & j) \\ m_1 & m_2 & m' \end{matrix} \quad (5.9)$$

$$F \begin{matrix} m_1 & m_2 & (j) \\ (j_1 & j_2) & m \end{matrix} = \varepsilon_j e^{i\psi(j_1 j_2 j)} [j]^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} j \\ m \ m' \end{bmatrix} F \begin{matrix} m_1 & m_2 & m' \\ (j_1 & j_2 & j) \end{matrix} \quad (5.10)$$

où $[j] = 2j + 1$, comme à l'habitude, et où les différents facteurs de phase (K , K' , $e^{i\phi}$ et $e^{i\psi}$) sont à choisir.

5.2.2 Les choix de phases réalisés

Les choix des facteurs $K(j_1 j_2 j)$, $K'(j_1 j_2 j)$, $e^{i\phi(j_1 j_2 j)}$ et $e^{i\psi(j_1 j_2 j)}$ doivent être examinés avec attention, afin de respecter notre souci de cohérence. Notons en particulier que pour les choix :

$$\begin{aligned} \varepsilon_j &= \varepsilon'_j = (-1)^{2j} \\ K(j_1 j_2 j) &= (-1)^{2j} \quad , \quad K'(j_1 j_2 j) = 1 \\ e^{i\phi(j_1 j_2 j)} &= (-1)^{j_1 - j_2 - j} \quad , \quad e^{i\psi(j_1 j_2 j)} = (-1)^{j_1 - j_2 + j} \end{aligned}$$

les équations (5.7) à (5.10) se réduisent à celles bien connues [129] reliant les Clebsch-Gordan et les $3j - m$ de Wigner pour la chaîne $SU(2) \supset SO(2)$. On a dans ce cas, pour le tenseur métrique, noté

$$\begin{pmatrix} j \\ m \ m' \end{pmatrix} ,$$

les relations :

$$\begin{pmatrix} j \\ m \ m' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m \ m' \\ j \end{pmatrix} = (-1)^{2j} \begin{pmatrix} j \\ m' \ m \end{pmatrix} = [j]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j & 0 & j \\ m & 0 & m' \end{pmatrix} = (-1)^{j+m} \delta_{m,-m'}$$

et tous les coefficients sont réels ; les (...) sont les coefficients $3j - m$ de $SU(2)$.

Pour notre travail, nous conservons les choix antérieurement réalisés par Michelot [109] :

$$\begin{aligned} \varepsilon_j &= \varepsilon'_j = 1 \\ K(j_1 j_2 j) &= (-1)^{2j} \quad , \quad K'(j_1 j_2 j) = 1 \\ e^{i\phi(j_1 j_2 j)} &= (-1)^{2j_1} \quad , \quad e^{i\psi(j_1 j_2 j)} = (-1)^{2j_2} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Ceci implique, pour le tenseur métrique :

$$\begin{pmatrix} j \\ m \ m' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m \ m' \\ j \end{pmatrix} = (-1)^{2j} \begin{pmatrix} j \\ m' \ m \end{pmatrix} = [j]^{\frac{1}{2}} \overline{V} \begin{pmatrix} j & 0 & j \\ m & 0 & m' \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \delta_{m,-m'} \quad (5.12)$$

où les $\overline{V}(\dots)$ sont les coefficients V « barre » de Racah [130].

On peut alors écrire dans ce cas :

$$F \begin{matrix} m_1 & m_2 & m_3 \\ (j_1 & j_2 & j_3) \end{matrix} = \overline{V} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

$$F \begin{matrix} m_1 & m_2 & (j_3) \\ (j_1 & j_2) & m_3 \end{matrix} = F \begin{matrix} (j_1 & j_2) & m_3 \\ m_1 & m_2 & (j_3) \end{matrix} \quad (5.14)$$

$$F \begin{matrix} m_1 & m_2 & m_3 \\ (j_1 & j_2 & j_3) \end{matrix} = F \begin{matrix} (j_1 & j_2 & j_3) \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{matrix} \quad (5.15)$$

Les relations (5.9) et (5.10) deviennent :

$$F \begin{matrix} (j_1 & j_2) & m_3 \\ m_1 & m_2 & (j_3) \end{matrix} = (-1)^{2j_1} [j_3]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} m'_3 & m_3 \\ j_3 \end{pmatrix} F \begin{matrix} (j_1 & j_2 & j_3) \\ m_1 & m_2 & m'_3 \end{matrix} \quad (5.16)$$

$$F \begin{matrix} m_1 & m_2 & (j_3) \\ (j_1 & j_2) & m_3 \end{matrix} = (-1)^{2j_2} [j_3]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_3 \\ m_3 \ m'_3 \end{pmatrix} F \begin{matrix} m_1 & m_2 & m'_3 \\ (j_1 & j_2 & j_3) \end{matrix} \quad (5.17)$$

et, ici encore, tous les coefficients sont réels.

5.3 Coefficients de couplage orientés dans la chaîne $SU(2) \supset O^S$

5.3.1 Liaison tensorielle groupe–sous-groupe, base non-standard

Soit maintenant G la matrice effectuant la réduction des représentations de $SU(2)$ dans le sous-groupe O^S (i.e. l'orientation dans la chaîne $SU(2) \supset O^S$). On a alors, pour tout élément R de O :

$$\left[D^{(C)}(R) \right]_{\sigma}^{\sigma'} \delta_{n',n} \delta_{C',C} = \sum_{m,m'} {}^{(j)}G_{m'}^{n' C' \sigma'} \left[\mathcal{D}^{(j)}(R) \right]_m^{m'} {}^{(j)}G_{nC\sigma}^m \quad (5.18)$$

où C est une RI de O^S , σ une de ses composantes, et n un indice de multiplicité qui apparaît lorsque C est contenue plus d'une fois dans $\mathcal{D}^{(j)}$.

Il existe différentes manières de déterminer la matrice G , le principal problème résidant toutefois dans la définition de l'indice de multiplicité n . Nous exposerons plus loin la méthode que nous avons choisie ; supposons pour l'instant les ${}^{(j)}G_{nC\sigma}^m$ connus.

La base *non-standard* de $SU(2)$ correspondra alors simplement à l'orientation dans la chaîne de la base standard $|j, m\rangle$. Par exemple, pour des quantités covariantes, on écrira :

$$\Psi_{nC\sigma}^{(j)} = \sum_m {}^{(j)}G_{nC\sigma}^m \Psi_m^{(j)} \quad (5.19)$$

La table 5.1 rappelle les règles de réduction dans $SU(2) \supset O^S$ (qui sont les mêmes que pour $SU(2) \supset O^*$ [125]).

TAB. 5.1 - Réduction des représentations $\mathcal{D}^{(j)}$ de $SU(2)$ dans O^S

j entier [†]	R.I. de O^S	11 $12p + q$	$A_2 + 2E + 3F_1 + 3F_2$ $p(A_1 + A_2 + 2E + 3F_1 + 3F_2) + (q)$
0	A_1		
1	F_1		
2	$E + F_2$		
3	$A_2 + F_1 + F_2$		
4	$A_1 + E + F_1 + F_2$		
5	$E + 2F_1 + F_2$		
6	$A_1 + A_2 + E + F_1 + 2F_2$		
7	$A_2 + E + 2F_1 + 2F_2$		
8	$A_1 + 2E + 2F_1 + 2F_2$		
9	$A_1 + A_2 + E + 3F_1 + 2F_2$		
10	$A_1 + A_2 + 2E + 2F_1 + 3F_2$		

j demi-entier [‡]	R.I. de O^S
1/2	E'_1
3/2	G'
5/2	$E'_2 + G'$
7/2	$E'_1 + E'_2 + G'$
9/2	$E'_1 + 2G'$
11/2	$E'_1 + E'_2 + 2G'$
$6 + j'$	$E'_1 + E'_2 + 2G' + (j', E'_1 \leftrightarrow E'_2)$
$12k + j'$	$2k(E'_1 + E'_2 + 2G') + (j')$

† : p et q entiers, $(q) = \mathcal{D}^{(q)}$

‡ : k entier, j' demi-entier, $(j') = \mathcal{D}^{(j')}$

5.3.2 Orientation du tenseur métrique et des coefficients de couplage

Dans tout ce qui suit, nous désignerons par p le triplet $nC\sigma$. Nous pouvons écrire ici l'analogue des relations (5.1) et (5.2),

$$T_p^{(j)} = \varepsilon_j \begin{pmatrix} j \\ p \ p' \end{pmatrix} T_{(j)}^{p'} \quad (5.20)$$

$$T_{(j)}^p = \varepsilon'_j \begin{pmatrix} p' \ p \\ j \end{pmatrix} T_{p'}^{(j)} \quad (5.21)$$

ainsi que l'équivalent de (5.7) à (5.10) pour les composantes des tenseurs F orientés :

$$F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & (j) \\ (j_1 & j_2) & p \end{pmatrix} = K(j_1 j_2 j) \begin{pmatrix} j \\ p \ p' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p'_1 \ p_1 \\ j_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p'_2 \ p_2 \\ j_2 \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} (j_1 & j_2) & p' \\ p'_1 & p'_2 & (j) \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

$$F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ (j_1 & j_2 & j) \end{pmatrix} = K'(j_1 j_2 j) \begin{pmatrix} p'_1 \ p_1 \\ j_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p'_2 \ p_2 \\ j_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p' \ p \\ j \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} (j_1 & j_2 & j) \\ p'_1 & p'_2 & p' \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

$$F \begin{pmatrix} (j_1 & j_2) & p \\ p_1 & p_2 & (j) \end{pmatrix} = \varepsilon_j e^{i\phi(j_1 j_2 j)} [j]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} p' \ p \\ j \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} (j_1 & j_2 & j) \\ p_1 & p_2 & p' \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

$$F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & (j) \\ (j_1 & j_2) & p \end{pmatrix} = \varepsilon_j e^{i\psi(j_1 j_2 j)} [j]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j \\ p \ p' \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p' \\ (j_1 & j_2 & j) \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

Toujours de manière à suivre ce qui a été fait dans le cas $SO(3) \supset O$, nous définissons ici nos coefficients F par :

$$F \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ p_1 & p_2 & p \end{pmatrix} = {}_{(j_1)} G_{p_1}^{m_1} {}_{(j_2)} G_{p_2}^{m_2} {}_{(j)} G_p^m \overline{V} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

Dans (5.26), nous effectuons *les choix de phase* (5.11). Avec (5.24) et (5.25), ceci nous permet d'établir l'équivalent des relations (5.14) à (5.17), soit :

$$F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & (j_3) \\ (j_1 & j_2) & p_3 \end{pmatrix} = F \begin{pmatrix} (j_1 & j_2) & p_3 \\ p_1 & p_2 & (j_3) \end{pmatrix}^* \quad (5.27)$$

$$F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p_3 \\ (j_1 & j_2 & j_3) \end{pmatrix} = F \begin{pmatrix} (j_1 & j_2 & j_3) \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{pmatrix}^* \quad (5.28)$$

$$F \begin{pmatrix} (j_1 & j_2) & p_3 \\ p_1 & p_2 & (j_3) \end{pmatrix} = (-1)^{2j_1} [j_3]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} p'_3 & p_3 \\ j_3 \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} (j_1 & j_2 & j_3) \\ p_1 & p_2 & p'_3 \end{pmatrix} \quad (5.29)$$

$$F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & (j_3) \\ (j_1 & j_2) & p_3 \end{pmatrix} = (-1)^{2j_2} [j_3]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_3 \\ p_3 & p'_3 \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p'_3 \\ (j_1 & j_2 & j_3) \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

Mais, cette fois-ci, il n'y a plus de raison d'avoir tous les coefficients réels.

Notre tenseur métrique orienté est alors donné par :

$$\begin{pmatrix} j \\ p & p' \end{pmatrix} = \sum_{m, m'} \begin{pmatrix} j \\ m & m' \end{pmatrix} {}_{(j)} G_p^m {}_{(j)} G_{p'}^{m'} = \sum_m (-1)^{j-m} {}_{(j)} G_p^m {}_{(j)} G_{p'}^{-m} \quad (5.31)$$

– Pour j entier (et donc C, C' entières²), les ${}_{(j)} G_{nC\sigma}^m$ sont tels que [109, 113] :

$${}_{(j)} G_p^{-m} = (-1)^m {}_{(j)} G_m^p = (-1)^m [{}_{(j)} G_p^m]^* \quad (5.32)$$

(ceci afin d'assurer la réalité des harmoniques « cubiques » $Y_{nC\sigma}^{(j)}$ [113], i.e. des harmoniques sphériques $Y_m^{(j)}$ orientées grâce à (5.19), qui n'existent que si j est entier). Dans ce cas, en considérant l'unitarité de la matrice G , (5.31) se réduit à :

$$\begin{pmatrix} j \\ p & p' \end{pmatrix} = (-1)^j \delta_{p', p} \quad (5.33)$$

– Pour j demi-entier (et donc C, C' demi-entières), (5.32) n'est plus réalisable.

Pour pouvoir aller plus loin, il nous faut définir, pour chaque composante σ de chaque RI C de O^S (entière ou demi-entière) deux quantités que nous nommerons $-\sigma$ et $(-1)^{C-\sigma}$, respectivement. Celles-ci vont nous être tout particulièrement utiles pour expliciter les différents termes de phase dépendant de C et σ . Leurs valeurs, ainsi que celles de $(-1)^{C+\sigma} = (-1)^{C-(-\sigma)}$, sont données dans la table 5.2 ; la valeur minimale j_{\min} de j telle que $\mathcal{D}^{(j)}$ contienne C et le coefficient $(-1)^{2C}$ (eq. (5.34) ci-dessous), pour chaque RI C , y figurent également.

²Pour $C = A_1, A_2, E, F_1$ ou F_2 , on a :

$$\sum_{R \in O} \chi^{(C)}(R^2) = +[O] = +24,$$

alors que pour $C = E'_1, E'_2$ ou G' cette même somme vaut $-[O] = -24$. Par conséquent, A_1, A_2, E, F_1 ou F_2 (qui apparaissent par ailleurs dans la réduction des $\mathcal{D}^{(j)}$, pour j entier) peuvent être qualifiées de RI entières, et E'_1, E'_2 ou G' (j demi-entier) de RI demi-entières [125].

TAB. 5.2 - Définition de quelques symboles et facteurs de phase utiles

C	A_1	A_2	E	F_1	F_2	E'_1	E'_2	G'			
σ	1	1	1 2	$x y z$	$x y z$	$a \quad b$	$a \quad b$	κ	λ	μ	ν
$-\sigma$	1	1	1 2	$x y z$	$x y z$	$b \quad a$	$b \quad a$	ν	μ	λ	κ
$(-1)^{C-\sigma}$	1	1	1 1	1 1 1	1 1 1	1 -1	1 -1	1	-1	1	-1
$(-1)^{C+\sigma}$	1	1	1 1	1 1 1	1 1 1	-1 1	-1 1	-1	1	-1	1
j_{\min}	0	3	2	1	2	1/2	5/2	3/2			
$(-1)^{2C}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1			

Nous pouvons de plus écrire :

$$(-1)^{2C} = (-1)^{2j_{\min}} \quad (5.34)$$

$$(-1)^{C+\sigma} = (-1)^{2C} (-1)^{C-\sigma} \quad (5.35)$$

Notons que l'écriture $(-1)^C$ n'a de sens que pour C entière, et vaut ± 1 , suivant que C est paire ou impaire³.

Utilisons alors la relation :

$$\sum_{\sigma} \left[D^{(C)}(R) \right]_{\sigma}^{\sigma'} {}^{(j)}G_m^{nC\sigma} = \sum_{m'} {}^{(j)}G_{m'}^{nC\sigma'} \left[\mathcal{D}^{(j)}(R) \right]_m^{m'} \quad , \quad R \in O \quad (5.36)$$

qui découle de (5.18) et de l'unitarité de la matrice G , en l'appliquant au cas $R = C_{42}^2$. On a alors, d'après les tables 4.7 et 5.2,

$$\begin{aligned} \left[\mathcal{D}^{(j)}(C_{42}^2) \right]_m^{m'} &= (-1)^{j+m} \delta_{m',-m} \quad , \quad (j \text{ demi-entier}) \\ \left[D^{(C)}(C_{42}^2) \right]_{\sigma}^{\sigma'} &= (-1)^{C+\sigma} \delta_{\sigma',-\sigma} \quad , \quad (C \text{ demi-entière}) \end{aligned} \quad (5.37)$$

ce qui donne, pour j demi-entier :

$${}^{(j)}G_{nC\sigma}^{-m} = (-1)^{C-\sigma} (-1)^{j+m} {}^{(j)}G_{nC-\sigma}^m \quad (5.38)$$

Comme nous le verrons plus loin, nous choisirons, pour j demi-entier, une matrice G réelle⁴. Dans ce cas, et en tenant compte de l'unitarité de la matrice G , (5.31) donne :

$$\begin{pmatrix} j \\ p \ p' \end{pmatrix} = (-1)^{C+\sigma} (-1)^{2j} \delta_{n',n} \delta_{C',C} \delta_{\sigma',-\sigma} \quad , \quad j \text{ demi-entier} \quad (5.39)$$

Finalement, comme pour C entière $-\sigma = \sigma$ et $(-1)^{C+\sigma} = 1$ (table 5.2), (5.33) et (5.39) peuvent se ramener à une seule formule :

$$\begin{pmatrix} j \\ p \ p' \end{pmatrix} = (-1)^{C+\sigma} (-1)^{\varphi(j)} \delta_{n',n} \delta_{C',C} \delta_{\sigma',-\sigma} \quad , \quad \forall j \quad (5.40)$$

où nous avons posé :

$$\varphi(j) = \begin{cases} j & \text{si } j \text{ entier} \\ 2j & \text{si } j \text{ demi-entier} \end{cases} \quad (5.41)$$

Notons également les relations :

$$\begin{pmatrix} j \\ p \ p' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p \ p' \\ j \end{pmatrix} = (-1)^{2j} \begin{pmatrix} j \\ p' \ p \end{pmatrix} \quad (5.42)$$

³Si C entière, sa parité est celle de j_{\min} ; A_1 , E et F_2 sont paires, A_2 et F_1 sont impaires.

⁴Ce ne sera pas le cas pour j entier, notre matrice G étant alors celle de [109, 115] ; pour j demi-entier, notre choix va nous donner en particulier une expression relativement simple du tenseur métrique.

5.3.3 Quelques remarques

Nous pouvons enfin noter les deux points suivants :

- Nos coefficients

$$F \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{pmatrix}$$

sont multipliés par $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ dans toute permutation impaire des colonnes, et sont invariants dans toute permutation paire (tout comme les \bar{V}).

- Nos F sont reliés aux coefficients f définis par Kibler [118, 120] de manière formelle (indépendamment du calcul de la matrice G) par :

$$F \begin{pmatrix} j_2 & j_3 \\ p_2 & p_3 \end{pmatrix} \begin{matrix} p_1 \\ (j_1) \end{matrix} = (-1)^{2j_3} [j_1]^{\frac{1}{2}} f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{pmatrix}$$

On peut remarquer que la notation de Kibler ne fait pas explicitement référence aux variances des différents indices.

5.4 Le théorème de Wigner-Eckart dans $SU(2) \supset O^S$

5.4.1 Relations générales

D'une manière générale, dans la chaîne $SU(2) \supset O^S$, nous pouvons écrire pour les éléments matriciels d'un opérateur tensoriel irréductible (OTI) :

$$\langle \Psi_{(j')}^{p'} | T_{(k)}^{p_0} | \Psi_{(j)}^p \rangle = [j']^{-\frac{1}{2}} F \begin{pmatrix} k & j \\ p_0 & p \end{pmatrix} \begin{matrix} p' \\ (j') \end{matrix} e^{i\phi_E} \langle j' || T^{(k)} || j \rangle \quad (5.43)$$

$$\langle \Psi_{p'}^{(j')} | T_{p_0}^{(k)} | \Psi_p^{(j)} \rangle = (-1)^{2j'} K(k, j, j') [j']^{-\frac{1}{2}} F \begin{pmatrix} p_0 & p \\ (k) & (j) \end{pmatrix} \begin{matrix} (j') \\ p' \end{matrix} e^{i\phi_E} \langle j' || T^{(k)} || j \rangle \quad (5.44)$$

$$\langle \Psi_{(j')}^{p'} | T_{(k)}^{p_0} | \Psi_{(j)}^p \rangle = \varepsilon_{j'} e^{-i\phi(k, j, j')} \begin{pmatrix} j' \\ p'' & p' \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} p_0 & p \\ (k) & (j) \end{pmatrix} \begin{matrix} p'' \\ (j') \end{matrix} e^{i\phi_E} \langle j' || T^{(k)} || j \rangle \quad (5.45)$$

$$\langle \Psi_{p'}^{(j')} | T_{p_0}^{(k)} | \Psi_p^{(j)} \rangle = \varepsilon_{j'} (-1)^{2j'} K(k, j, j') e^{-i\psi(k, j, j')} \begin{pmatrix} p' & p'' \\ j' \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} k & j \\ p_0 & p \end{pmatrix} \begin{matrix} j' \\ p'' \end{matrix} e^{i\phi_E} \langle j' || T^{(k)} || j \rangle \quad (5.46)$$

où $\langle j' || T^{(k)} || j \rangle$ est l'élément matriciel réduit.

5.4.2 Les choix réalisés

Etant donnés nos choix (5.11), il ne reste, dans (5.43) à (5.46), qu'une seule phase à choisir : $e^{i\phi_E}$. Nous reprendrons ici le choix fait pour $SO(3)$ dans la référence [109], soit⁵ :

$$e^{i\phi_E} = 1 \quad (5.47)$$

Nous aurons ainsi par exemple (pour des grandeurs covariantes) à l'aide de (5.11), (5.47) et (5.40) :

$$\langle \Psi_{p'}^{(j')} | T_{p_0}^{(k)} | \Psi_p^{(j)} \rangle = (-1)^{C'+\sigma'} (-1)^{2j+\varphi(j')} F \begin{pmatrix} k & j & j' \\ n_0 C_0 \sigma_0 & n C \sigma & n' C' - \sigma' \end{pmatrix} \langle j' || T^{(k)} || j \rangle \quad (5.48)$$

Nous sommes maintenant en mesure d'exposer notre méthode de calcul de la matrice G .

⁵Notons que ceci n'est pas le choix « usuel » pour $SU(2)$, pour lequel on prend souvent (cf. ref. [109]) :

$$e^{i\phi_E} = (-1)^{k-j+j'}$$

5.5 Calcul explicite de la matrice G

5.5.1 Choix de la méthode

Ainsi que nous l'avons mentionné plus haut, différentes méthodes s'offrent à nous pour le calcul des coefficients ${}^{(j)}G_{nC\sigma}^m$. Elles se distinguent en particulier par une définition différente de l'indice de multiplicité n . En voici un bref aperçu, non-exhaustif (pour plus de détails, voir par exemple la référence [131]) :

- La méthode des projecteurs utilisée par Conte *et al.* [131] ou par Kibler [119], consiste à utiliser des projecteurs dans une chaîne de sous-groupes adaptée à la symétrie du problème et permettant une détermination unique de tous les kets ainsi orientés. Ceci est très commode dans le cas de molécules légèrement déformées, en phase solide, par exemple. Ainsi Kibler utilise des chaînes du type :

$$SU(2) \supset O^* \supset D_4^* \supset D_2^*$$

- La méthode développée par Conte et Raynal [132], consiste à déduire les kets de base $|j, nC\sigma\rangle$ pour C demi-entière à partir de ceux obtenus pour C entière (par exemple par la méthode précédente).

Dans ces deux méthodes, l'indice n n'a pas de signification physique précise.

- La méthode de diagonalisation d'un opérateur invariant consiste à rendre diagonal un opérateur du type $H^{(A_1)}$ (mais non-totalement symétrique dans $SU(2)$) jouant un rôle important dans le problème physique considéré.

Dans ce dernier cas, l'indice n sera relié aux différentes valeurs propres de l'opérateur considéré, pour chaque couple (j, C) . Ceci implique bien sûr que l'on ait choisi un opérateur ne présentant aucune dégénérescence accidentelle (dans chaque bloc (j, C)), pour éviter tout problème d'étiquetage. Cette méthode est très utile dans le cas des molécules en phase gazeuse, où il n'existe aucune cause particulière de déformation permanente (statique)⁶.

Ce sont ces raisons qui nous ont fait choisir cette troisième méthode. D'autre part, celle-ci a déjà été utilisée pour les précédents travaux sur les molécules de type toupie sphérique et les chaînes $SO(3) \supset O$ ou $SO(3) \supset T_d$ [113–115]. En effet, dans ces travaux comme dans le nôtre, le hamiltonien est construit comme une superposition linéaire de tenseurs sphériques irréductibles invariants dans le groupe de la molécule (O^S ici) et notés $H^{(k, A_1)}$, soit :

$$H^{(A_1)} = \sum_k C_k H^{(k, A_1)} \quad (5.49)$$

Il s'agira donc ici de diagonaliser l'un de ces opérateurs, $H^{(A_1)}$, qu'il nous faut choisir.

Dans $SU(2) \supset O^S$, seuls les tenseurs de rang 0, 4, 6, 8, 9, ... possèdent une composante A_1 . De plus, $H^{(0, A_1)}$ est d'ores et déjà diagonal. En fait, les opérateurs $H^{(4, A_1)}$ et $H^{(6, A_1)}$ forment une base d'intégrité de sorte qu'à partir d'eux peuvent être obtenus tous les autres $H^{(k, A_1)}$.

Ici, comme dans [113, 115] nous choisissons simplement l'opérateur $H^{(4, A_1)}$ et ce pour deux raisons principales :

- Cet opérateur apparaît dans les problèmes considérés ici. Comme nous le verrons, il est, dans les cas étudiés, l'opérateur prépondérant pour l'éclatement octaédrique des niveaux. C'est aussi celui qui a déjà été choisi pour $SO(3) \supset O$ dans [113, 115].
- Son spectre ne présente pas de quasi-dégénérescence accidentelle, contrairement à $H^{(6, A_1)}$ [114]. Ceci est vérifié pour j entier et semble l'être aussi pour j demi-entier (pour les valeurs que nous avons considérées, jusqu'à $j = 51/2$), même si certaines valeurs propres sont relativement proches, comme on peut le voir sur l'exemple donné dans la table 5.3.

⁶Et donc aucune raison de choisir une chaîne de sous-groupes plutôt qu'une autre.

TAB. 5.3 - Valeurs propres de $H^{(4,A_1)}$ pour $j = 51/2$

n°	Valeur propre [†]	Dégénérescence	Symétrie [‡]
1	$-5.9029286991068 \times 10^{-2}$	4	G'
2	$-5.8726952410514 \times 10^{-2}$	4	G'
3	$-4.0073506992427 \times 10^{-2}$	2	E'
4	$-3.8450885138490 \times 10^{-2}$	4	G'
5	$-3.6469353646783 \times 10^{-2}$	2	E'
6	$-2.7121021855730 \times 10^{-2}$	2	E'
7	$-2.4345321093252 \times 10^{-2}$	4	G'
8	$-1.5539761767069 \times 10^{-2}$	2	E'
9	$-1.2854750398523 \times 10^{-2}$	4	G'
10	$2.7828409708217 \times 10^{-3}$	4	G'
11	$3.3829855420556 \times 10^{-3}$	2	E'
12	$2.5140950093970 \times 10^{-2}$	4	G'
13	$2.5228390530337 \times 10^{-2}$	2	E'
14	$5.3142992004966 \times 10^{-2}$	2	E'
15	$5.3149981077198 \times 10^{-2}$	4	G'
16	$8.7371882719256 \times 10^{-2}$	2	E'
17	$8.7372120619896 \times 10^{-2}$	4	G'

[†] : Pour un élément matriciel réduit pris égal à 1.

[‡] : $E' = E'_1$ ou E'_2 .

5.5.2 Développement de la méthode

Grâce à (5.19), nous pouvons alors écrire :

$$\langle j, nC\sigma | H_1^{(4,A_1)} | j, nC\sigma \rangle = \sum_{m,m',q} {}^{(j)}G_m^{nC\sigma} {}^{(4)}G_{A_1}^q {}^{(j)}G_{nC\sigma}^{m'} \langle j, m | H_q^{(4)} | j, m' \rangle \quad (5.50)$$

En utilisant le théorème de Wigner-Eckart dans $SU(2)$ [109] pour chaque membre de l'équation précédente et en simplifiant par l'élément matriciel réduit, on obtient :

$$[j]^{-\frac{1}{2}} F \begin{matrix} (4 & j) \\ A_1 & nC\sigma \end{matrix} \begin{matrix} nC\sigma \\ (j) \end{matrix} = \sum_{m,m'} {}^{(j)}G_m^{nC\sigma} \left[(-1)^{j-m} \sum_q {}^{(4)}G_{A_1}^q \bar{V} \begin{pmatrix} 4 & j & j \\ q & -m & m' \end{pmatrix} \right] {}^{(j)}G_{nC\sigma}^{m'} \quad (5.51)$$

L'équation (5.51) signifie simplement que nous diagonalisons (pour chaque valeur de j) la matrice $A(j)$ d'éléments matriciels :

$$A(j)_m^{m'} = (-1)^{j-m} \sum_q {}^{(4)}G_{A_1}^q \bar{V} \begin{pmatrix} 4 & j & j \\ q & -m & m' \end{pmatrix}, \quad (5.52)$$

et dont les valeurs propres sont

$$[j]^{-\frac{1}{2}} F \begin{matrix} (4 & j) \\ A_1 & nC\sigma \end{matrix} \begin{matrix} nC\sigma \\ (j) \end{matrix}.$$

Les vecteurs propres vont nous mener à la détermination de la matrice G , à condition, bien sûr, d'effectuer les choix de phases appropriés. Les ${}^{(4)}G_{A_1}^q$ sont donnés par exemple dans la référence [113].

En fait, comme expliqué dans [115], il n'est ni nécessaire ni judicieux de diagonaliser l'ensemble de la matrice $A(j)$. Il suffit en fait de prendre des valeurs particulières de m et m' permettant d'obtenir

une composante pour chaque représentation ; les autres composantes sont alors déterminées à l'aide des matrices des RI de O^S . Le cas des RI entières a déjà été traité [115] ; rappelons simplement que, si l désigne un entier, on a :

–	Les composantes	A_1	sont obtenues pour	$m, m' = 4l$
–	”	A_2	”	$4l + 2$
–	”	$E1$	”	$4l$
–	”	F_1z	”	$4l$
–	”	F_2z	”	$4l + 2$

Dans le cas des RI demi-entières, en appliquant (5.18) à $R = C_4$ (cf. table 4.7), on en tire que :

–	Les composantes	E'_1a	sont obtenues pour	$m, m' = 4l + 1/2$
–	”	E'_2b	”	$4l + 5/2$
–	”	$G'\kappa$	”	$4l + 3/2$

Il nous reste à fixer les phases des composantes ainsi obtenues. On pose :

$$\Xi(j, n, C, \sigma) = \frac{{}^{(j)}G_{nC\sigma}^{m_{\max}}}{|{}^{(j)}G_{nC\sigma}^{m_{\max}}|} \quad (5.53)$$

où m_{\max} est la plus grande valeur de m telle que ${}^{(j)}G_{nC\sigma}^m$ soit non-nul (pour j, n, C et σ fixés).

– Pour les RI entières, les choix sont ceux de [115] :

$$C = A_1, A_2, E \longrightarrow \begin{cases} j \text{ pair} & , \quad \Xi(j, n, C, \sigma) = 1 \\ j \text{ impair} & , \quad \Xi(j, n, C, \sigma) = i \end{cases} \quad (5.54)$$

$$C = F_1, F_2 \longrightarrow \begin{cases} j \text{ pair} & , \quad \Xi(j, n, C, \sigma) = i \\ j \text{ impair} & , \quad \Xi(j, n, C, \sigma) = 1 \end{cases} \quad (5.55)$$

– Pour les RI demi-entières, nous faisons un choix semblable à celui de Harnung [117], soit :

$$\Xi(j, n, C, \sigma) = (-1)^{j-m_{\max}} \quad (5.56)$$

Notons que ceci mène, dans ce cas, à des coefficients ${}^{(j)}G_{nC\sigma}^m$ réels (comme déjà mentionné en page 62 ; ce n'est pas le cas pour j entier).

Pour calculer les autres composantes à partir de celles ainsi calculées, il nous suffit alors d'utiliser (5.18) pour des éléments R de O appropriés. En effet, grâce à (4.13) et à la table 4.7, nous pouvons écrire :

$${}^{(j)}G_{nE2}^m = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2} {}^{(j)}G_{nE1}^m + \sum_{m'} {}^{(j)}G_{nE1}^{m'} \left[\mathcal{D}^{(j)}(C_{32}) \right]_{m'}^m \right) \quad (5.57)$$

$${}^{(j)}G_{nFx}^m = \sum_{m'} {}^{(j)}G_{nFz}^{m'} \left[\mathcal{D}^{(j)}(C_{32}) \right]_{m'}^m \quad (5.58)$$

$${}^{(j)}G_{nFy}^m = \sum_{m'} {}^{(j)}G_{nFz}^{m'} \left[\mathcal{D}^{(j)}(C_{32}^{-1}) \right]_{m'}^m \quad (5.59)$$

$${}^{(j)}G_{nE'_1b}^m = {}^{(j)}G_{nE'_1a}^{-m} \left[\mathcal{D}^{(j)}(C_{42}^2) \right]_{-m}^m \quad (5.60)$$

$${}^{(j)}G_{nE'_2b}^m = {}^{(j)}G_{nE'_2a}^{-m} \left[\mathcal{D}^{(j)}(C_{42}^2) \right]_{-m}^m \quad (5.61)$$

où F désigne soit F_1 soit F_2 . En ce qui concerne la représentation G' , le calcul est moins direct, car il n'existe pas de matrice ${}^{(G')}D(R)$ permutant les composantes κ , λ , μ et ν entre elles. Il nous faut donc résoudre un système d'équations, par exemple :

$$\begin{aligned}
& \left(-\frac{i\sqrt{6}}{4}\right) {}^{(j)}G_{nG'\lambda}^m - \left(\frac{\sqrt{6}}{4}\right) {}^{(j)}G_{nG'\mu}^m + \left(\frac{i\sqrt{2}}{4}\right) {}^{(j)}G_{nG'\nu}^m = \\
& \sum_{m'} {}^{(j)}G_{nG'\kappa}^{m'} [\mathcal{D}^{(j)}(C_{41})]_{m'}^m - \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right) {}^{(j)}G_{nG'\kappa}^m \\
& \left(\frac{-\sqrt{6}}{4}\omega\right) {}^{(j)}G_{nG'\lambda}^m - \left(\frac{\sqrt{6}}{4}\omega\right) {}^{(j)}G_{nG'\mu}^m - \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\omega\right) {}^{(j)}G_{nG'\nu}^m = \\
& \sum_{m'} {}^{(j)}G_{nG'\kappa}^{m'} [\mathcal{D}^{(j)}(C_{32})]_{m'}^m + \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\omega\right) {}^{(j)}G_{nG'\kappa}^m \\
& {}^{(j)}G_{nG'\nu}^m = {}^{(j)}G_{nG'\kappa}^{-m} [\mathcal{D}^{(j)}(C_{42}^2)]_{-m}^m
\end{aligned} \tag{5.62}$$

où $\omega = e^{i\frac{\pi}{4}}$.

5.5.3 Résultats

Nous avons réalisé un programme de calcul des coefficients ${}^{(j)}G_{nC\sigma}^m$ pour j quelconque utilisant la méthode décrite ci-dessus. L'annexe A donne les valeurs numériques de quelques-uns de ces coefficients, pour j demi-entier. La table 5.4 donne les valeurs exactes des kets orientés covariants $|j, C\sigma\rangle$ pour les plus petites valeurs demi-entières de j (pour lesquelles n est inutile).

TAB. 5.4 - Quelques $|j, C\sigma\rangle$ (j demi-entier, grandeurs covariantes)

$ 1/2, E'_1 a\rangle$	$=$	$ 1/2, 1/2\rangle$
$ 1/2, E'_1 b\rangle$	$=$	$ 1/2, -1/2\rangle$
$ 3/2, G' \kappa\rangle$	$=$	$ 3/2, 3/2\rangle$
$ 3/2, G' \lambda\rangle$	$=$	$ 3/2, 1/2\rangle$
$ 3/2, G' \mu\rangle$	$=$	$ 3/2, -1/2\rangle$
$ 3/2, G' \nu\rangle$	$=$	$ 3/2, -3/2\rangle$
$ 5/2, E'_2 a\rangle$	$=$	$\frac{1}{\sqrt{6}} 5/2, 5/2\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} 5/2, -3/2\rangle$
$ 5/2, E'_2 b\rangle$	$=$	$-\sqrt{\frac{5}{6}} 5/2, 3/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} 5/2, -5/2\rangle$
$ 5/2, G' \kappa\rangle$	$=$	$-\frac{1}{\sqrt{6}} 5/2, 3/2\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} 5/2, -5/2\rangle$
$ 5/2, G' \lambda\rangle$	$=$	$ 5/2, 1/2\rangle$
$ 5/2, G' \mu\rangle$	$=$	$- 5/2, -1/2\rangle$
$ 5/2, G' \nu\rangle$	$=$	$\sqrt{\frac{5}{6}} 5/2, 5/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} 5/2, -3/2\rangle$

TAB. 5.4 - (suite)

$ 7/2, E'_1 a\rangle$	$=$	$-\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} 7/2, 1/2\rangle - \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} 7/2, -7/2\rangle$
$ 7/2, E'_1 b\rangle$	$=$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} 7/2, 7/2\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} 7/2, -1/2\rangle$
$ 7/2, E'_2 a\rangle$	$=$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} 7/2, 5/2\rangle + \frac{1}{2} 7/2, -3/2\rangle$
$ 7/2, E'_2 b\rangle$	$=$	$-\frac{1}{2} 7/2, 3/2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} 7/2, -5/2\rangle$
$ 7/2, G' \kappa\rangle$	$=$	$\frac{\sqrt{3}}{2} 7/2, 3/2\rangle + \frac{1}{2} 7/2, -5/2\rangle$
$ 7/2, G' \lambda\rangle$	$=$	$-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} 7/2, 1/2\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} 7/2, -7/2\rangle$
$ 7/2, G' \mu\rangle$	$=$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} 7/2, 7/2\rangle - \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} 7/2, -1/2\rangle$
$ 7/2, G' \nu\rangle$	$=$	$\frac{1}{2} 7/2, 5/2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} 7/2, -3/2\rangle$

La table 5.5 donne les valeurs exactes de quelques coefficients de Clebsch-Gordan orientés, calculés à l'aide de la matrice G et des relations (5.26) et (5.29).

TAB. 5.5 - Quelques coefficients de Clebsch-Gordan orientés

j_1	j_2	j_3	C_1	C_2	C_3	σ_1^\dagger	σ_2	σ_3	F
0	0	0	A_1	A_1	A_1				1
1/2	0	1/2	E'_1	A_1	E'_1	σ		σ	1
1/2	1/2	0	E'_1	E'_1	A_1	a	b		$1/\sqrt{2}$
1/2	1/2	1	E'_1	E'_1	F_1	a	a	x	$-1/\sqrt{2}$
						b	b	x	$1/\sqrt{2}$
						a	a	y	$i/\sqrt{2}$
						b	b	y	$i/\sqrt{2}$
						a	b	z	$1/\sqrt{2}$
1	0	1	F_1	A_1	F_1	σ		σ	1
1	1/2	1/2	F_1	E'_1	E'_1	x	b	a	$-1/\sqrt{3}$
						y	b	a	$-i/\sqrt{3}$
						z	a	a	$-1/\sqrt{3}$
						x	a	b	$-1/\sqrt{3}$
						y	a	b	$i/\sqrt{3}$
						z	b	b	$1/\sqrt{3}$
1	1/2	3/2	F_1	E'_1	G'	x	a	κ	$-1/\sqrt{2}$
						y	a	κ	$-i/\sqrt{2}$

† : σ désigne une composante quelconque.

TAB. 5.5 - (suite)

j_1	j_2	j_3	C_1	C_2	C_3	σ_1^\dagger	σ_2	σ_3	F			
1	1/2	3/2	F_1	E'_1	G'	z	σ	κ	0			
						x	b	λ	$-1/\sqrt{6}$			
						y	b	λ	$-i/\sqrt{6}$			
						z	a	λ	$2/\sqrt{6}$			
						x	a	μ	$1/\sqrt{6}$			
						y	a	μ	$-i/\sqrt{6}$			
						z	b	μ	$2/\sqrt{6}$			
						x	b	ν	$1/\sqrt{2}$			
						y	b	ν	$-i/\sqrt{2}$			
						z	σ	ν	0			
1	1	0	F_1	F_1	A_1	σ	σ		$1/\sqrt{3}$			
						y	z	x	$-i/\sqrt{2}$			
1	1	2	F_1	F_1	E	x	x	1	$-1/\sqrt{15}$			
						y	y	1	$-1/\sqrt{15}$			
						z	z	1	$2/\sqrt{15}$			
						x	x	2	$1/\sqrt{5}$			
						y	y	2	$-1/\sqrt{5}$			
						F_1	F_1	F_2	y	z	x	$1/\sqrt{5}$
						z	x	y	$1/\sqrt{5}$			
						x	y	z	$1/\sqrt{5}$			
						σ		σ	1			
						3/2	0	3/2	G'	A_1	G'	σ
κ	b	x	$-\sqrt{3}/2\sqrt{2}$									
λ	a	x	$1/2\sqrt{2}$									
μ	b	x	$1/2\sqrt{2}$									
ν	a	x	$-\sqrt{3}/2\sqrt{2}$									
κ	b	y	$i\sqrt{3}/2\sqrt{2}$									
λ	a	y	$-i/2\sqrt{2}$									
μ	b	y	$i/2\sqrt{2}$									
ν	a	y	$-i\sqrt{3}/2\sqrt{2}$									
λ	b	z	$1/\sqrt{2}$									
3/2	1/2	2	G'	E'_1	E	μ	a	z	$-1/\sqrt{2}$			
						λ	b	1	$1/\sqrt{5}$			
						μ	a	1	$1/\sqrt{5}$			
						κ	a	2	$1/\sqrt{5}$			
						ν	b	2	$1/\sqrt{5}$			

TAB. 5.5 - (suite)

j_1	j_2	j_3	C_1	C_2	C_3	σ_1^\dagger	σ_2	σ_3	F
3/2	1/2	2	G'	E'_1	F_2	κ	b	x	$i\sqrt{3}/2\sqrt{10}$
						λ	a	x	$3i/2\sqrt{10}$
						μ	b	x	$3i/2\sqrt{10}$
						ν	a	x	$i\sqrt{3}/2\sqrt{10}$
						κ	b	y	$-\sqrt{3}/2\sqrt{10}$
						λ	a	y	$-3/2\sqrt{10}$
						μ	b	y	$3/2\sqrt{10}$
						ν	a	y	$\sqrt{3}/2\sqrt{10}$
						κ	a	z	$-i\sqrt{3}/\sqrt{10}$
						ν	b	z	$i\sqrt{3}/\sqrt{10}$
3/2	1	1/2	G'	F_1	E'_1	κ	x	a	1/2
							y	a	$-i/2$
						λ	z	a	$-1/\sqrt{3}$
						μ	x	a	$-1/2\sqrt{3}$
							y	a	$-i/2\sqrt{3}$
						λ	x	b	$1/2\sqrt{3}$
							y	a	$-i/2\sqrt{3}$
						μ	z	b	$-1/\sqrt{3}$
						ν	x	b	$-1/2$
							y	b	$-i/2$

La figure 5.1 montre le spectre de $H^{(4,A_1)}$ obtenu pour j demi-entier. La figure 5.2 montre les cas j entier et j demi-entier ensemble.

5.6 Extension à la chaîne $SU(2) \otimes C_I \supset O_h^S$

L'introduction de l'inversion est ici quasiment triviale. Les équations (4.20), (4.21) et (5.18) permettent en effet d'écrire :

$${}^{(j_g)}G_{nC_g\sigma}^m = {}^{(j_u)}G_{nC_u\sigma}^m = {}^{(j)}G_{nC\sigma}^m \quad (5.63)$$

Les coefficients $3j - m$ orientés (ou $3j - p$) sont alors donnés par (cf. équation 5.26) :

$$F \begin{pmatrix} j_{1\tau} & j_{2\nu} & j_{3\chi} \\ n_1 C_{1\tau} \sigma_1 & n_2 C_{2\nu} \sigma_2 & n_3 C_{3\chi} \sigma_3 \end{pmatrix} = F \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ n_1 C_1 \sigma_1 & n_2 C_2 \sigma_2 & n_3 C_3 \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (5.64)$$

où l'on a :

$$\begin{cases} \tau, \nu, \chi = g \text{ ou } u, \\ \tau \otimes \nu \otimes \chi = g. \end{cases} \quad (5.65)$$

Ceci implique bien entendu des choix cohérents pour les divers facteurs de phase. Nous prenons ici :

$$\begin{aligned}
 (-1)^{2j_\tau} &= (-1)^{2j} \\
 (-1)^{2C_\tau} &= (-1)^{2C} \\
 \\
 (-1)^{j_\tau \pm m} &= (-1)^{j \pm m} \\
 (-1)^{C_\tau \pm \sigma} &= (-1)^{C \pm \sigma} \\
 \\
 (-1)^{j_{1\tau} + j_{2\nu} + j_{3\chi}} &= (-1)^{j_1 + j_2 + j_3}
 \end{aligned}
 \tag{5.66}$$

en tenant compte de (5.65).

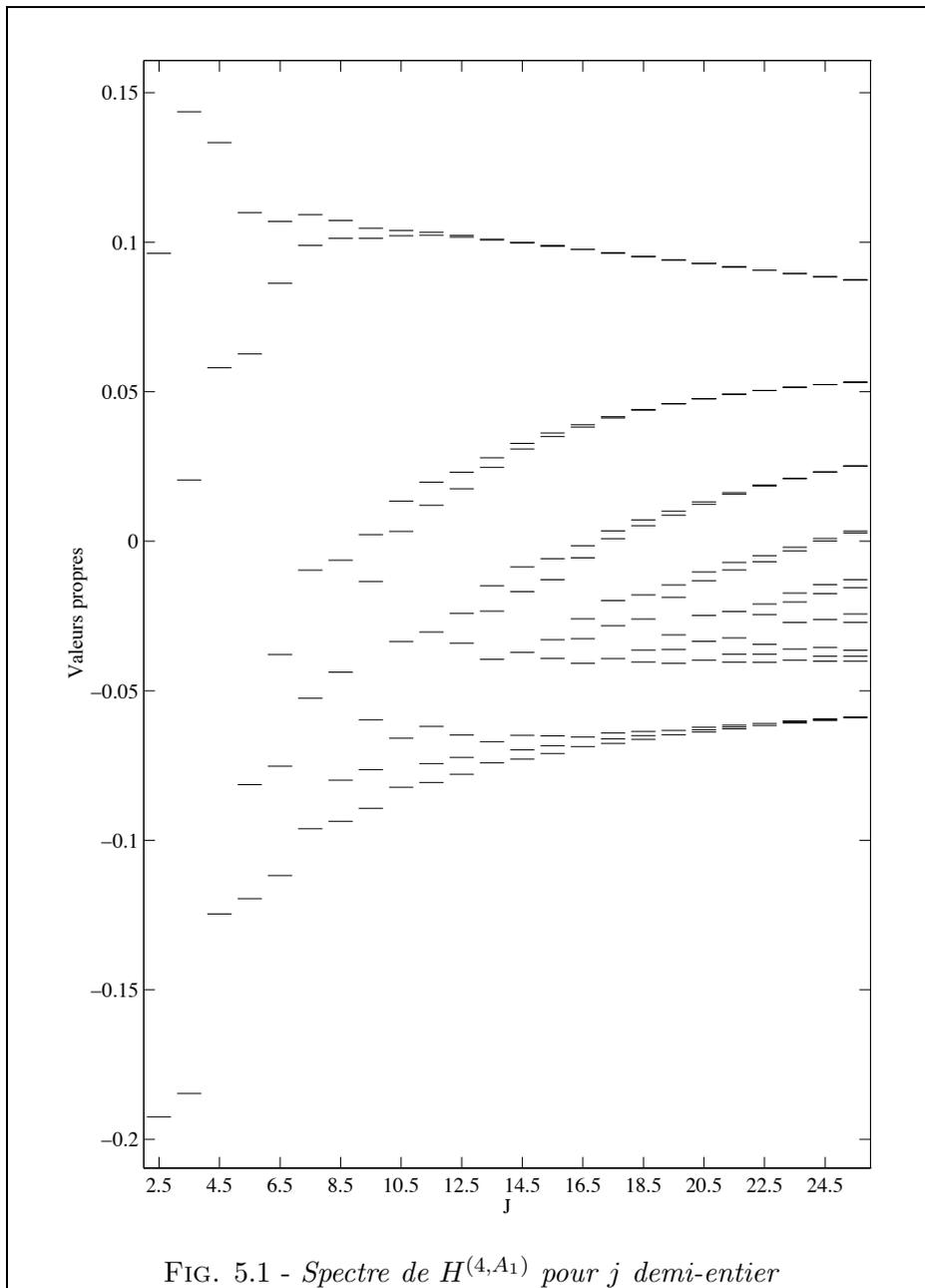
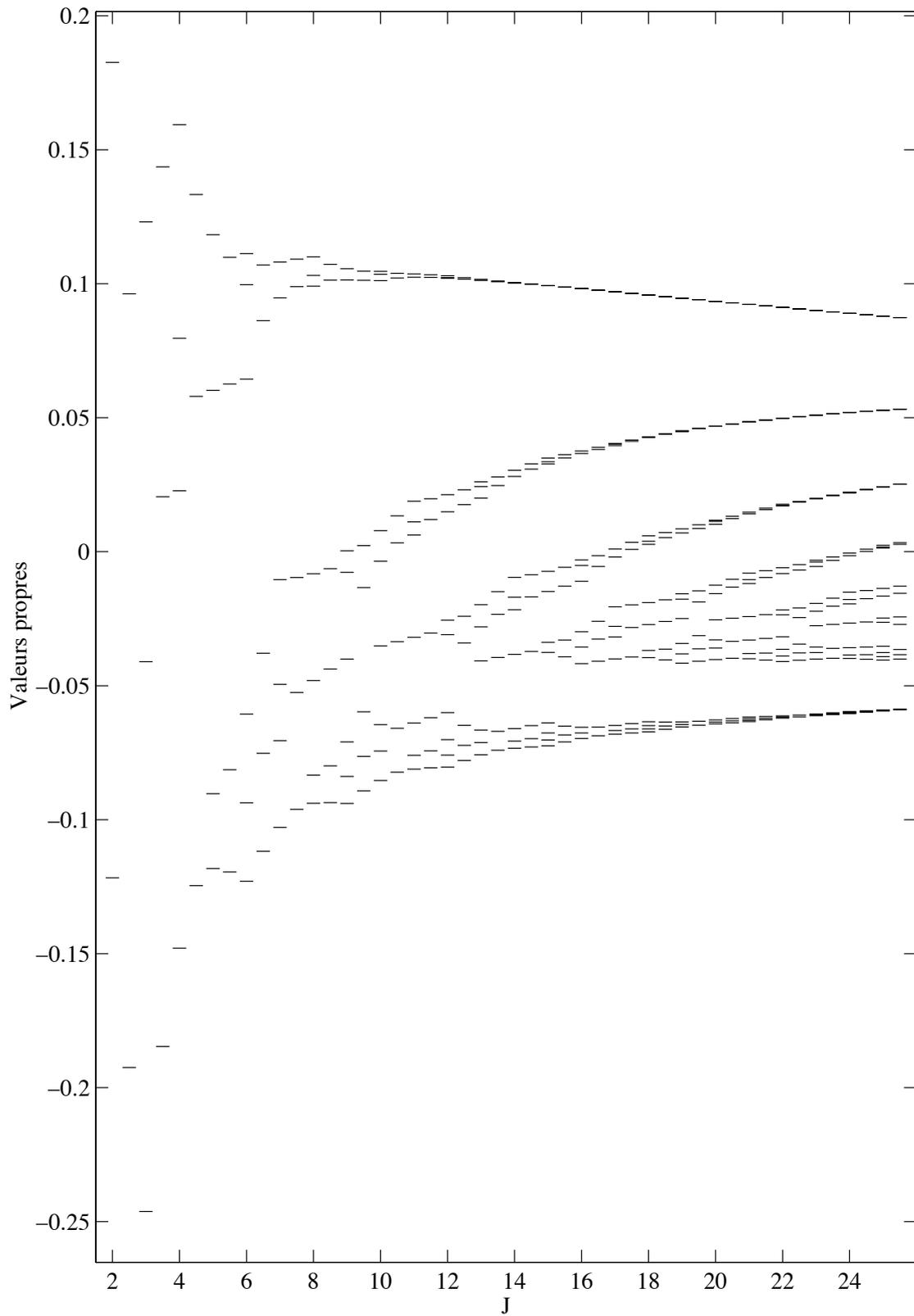


FIG. 5.1 - Spectre de $H^{(4, A_1)}$ pour j demi-entier

FIG. 5.2 - Spectre de $H^{(4, A_1)}$ pour j entier et demi-entier

Formalisme tensoriel dans le groupe de l'octaèdre

Afin de disposer d'un outil tensoriel complet, il nous faut à présent définir un formalisme associé au groupe O^S (et/ou O_h^S) lui-même. Nous devons en particulier déterminer les coefficients et relations de couplage pour ce groupe, ainsi que l'expression du théorème de Wigner-Eckart. Toujours par souci de cohérence, nous ferons en sorte que ceci se déduise de ce que nous avons développé au chapitre 5. Par la même occasion, nous serons en mesure de préciser les liens entre ces deux formalismes, grâce aux facteurs isoscalaires et à leurs propriétés.

6.1 Les coefficients de couplage de O^S

6.1.1 Généralités

La principale difficulté vient ici du fait que le groupe O^S est un groupe *non-simplement réductible* : une multiplicité peut apparaître dans certains produits de deux RI, ainsi qu'on peut le voir dans la table 4.2.

De plus, nous voulons déterminer les coefficients de couplage de ce groupe en les reliant de manière étroite à ceux de la chaîne $SU(2) \supset O^S$. Pour cette raison, nous n'utiliserons pas la méthode développée par Butler et Wybourne [126], qui consiste à déduire les $3C-\sigma$ d'un groupe donné à partir d'un calcul préliminaire de ses $6C$, sans relation aucune avec une quelconque chaîne de groupe. Les coefficients donnés par Harnung [117] seraient, dans cette optique, meilleurs pour nous, mais ses choix de phases sont relativement complexes et incompatibles avec ceux concernant notre base orientée.

Pour ces raisons, nous préférons utiliser la méthode développée par Lulek *et al.* [133–136]. Cette méthode, basée sur le *lemme de factorisation de Racah*, permet de calculer les $3C-\sigma$ à partir des $3j-p$. Nous allons ici adapter cette méthode à nos $3j-p$ (ceux utilisés par Lulek [134] résultent de conventions différentes de celles du chapitre 5) et effectuer nos propres choix de phases.

Le lemme de factorisation de Racah donne ici les formules suivantes :

$$F \begin{matrix} (j_1 & j_2) & p_3 \\ p_1 & p_2 & (j_3) \end{matrix} = \sum_{\beta} \beta K \begin{matrix} (j_1 & j_2) & n_3 C_3 \\ n_1 C_1 & n_2 C_2 & (j_3) \end{matrix} \beta F \begin{matrix} (C_1 & C_2) & \sigma_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & (C_3) \end{matrix} \quad (6.1)$$

$$F \begin{matrix} p_1 & p_2 & (j_3) \\ (j_1 & j_2) & p_3 \end{matrix} = \sum_{\beta} \beta K \begin{matrix} n_1 C_1 & n_2 C_2 & (j_3) \\ (j_1 & j_2) & n_3 C_3 \end{matrix} \beta F \begin{matrix} \sigma_1 & \sigma_2 & (C_3) \\ (C_1 & C_2) & \sigma_3 \end{matrix} \quad (6.2)$$

$$F \begin{matrix} (j_1 & j_2 & j_3) \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{matrix} = \sum_{\beta} \beta K \begin{matrix} (j_1 & j_2 & j_3) \\ (n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_3 C_3) \end{matrix} \beta F \begin{matrix} (C_1 & C_2 & C_3) \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{matrix} \quad (6.3)$$

$$F \begin{matrix} p_1 & p_2 & p_3 \\ (j_1 & j_2 & j_3) \end{matrix} = \sum_{\beta} \beta K \begin{matrix} (n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_3 C_3) \\ (j_1 & j_2 & j_3) \end{matrix} \beta F \begin{matrix} \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \\ (C_1 & C_2 & C_3) \end{matrix} \quad (6.4)$$

où β désigne l'indice de multiplicité intervenant lorsque C_3 apparaît plusieurs fois dans le produit $C_1 \otimes C_2$. Les coefficients K sont les *facteurs isoscalaires*.

6.1.2 Calcul des $3C - \sigma$ de O^S

La méthode de Lulek [133] et une méthode de *renormalisation* des $3j - p$. Notons qu'une méthode semblable est exposée dans [115], pour le cas plus simple du groupe O .

Nous allons ici exploiter la relation (6.3), afin de déterminer les $3C - \sigma$. Notons $\mathcal{C}(C_1 C_2, C_3)$ le nombre d'occurrences de C_3 dans $C_1 \otimes C_2$. Soit π un élément quelconque du groupe de permutation \mathcal{S}_3 , i.e.¹,

$$\pi = \left\langle \begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ a & b & c \end{array} \right\rangle.$$

Ainsi, les six membres de ce groupe seront notés :

$$\begin{aligned} \pi_1 &= \left\langle \begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{array} \right\rangle, & \pi_2 &= \left\langle \begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{array} \right\rangle, & \pi_3 &= \left\langle \begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{array} \right\rangle, \\ \pi_4 &= \left\langle \begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{array} \right\rangle, & \pi_5 &= \left\langle \begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{array} \right\rangle, & \pi_6 &= \left\langle \begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{array} \right\rangle \end{aligned} \quad (6.5)$$

Appelons de plus $M(\pi, C_1 C_2 C_3)$ la *matrice de permutation* des colonnes des coefficients $3C - \sigma$, définie par [135] :

$${}_{\beta}F \begin{pmatrix} C_a & C_b & C_c \\ \sigma_a & \sigma_b & \sigma_c \end{pmatrix} = \sum_{\alpha} M(\pi, C_1 C_2 C_3)_{\beta}^{\alpha} {}_{\alpha}F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

Considérons alors (6.3) dans les conditions suivantes :

- j_1 (resp. j_2) prend la valeur minimum j_{\min_1} (resp. j_{\min_2}) telle que $\mathcal{D}^{(j_{\min_1})}$ (resp. $\mathcal{D}^{(j_{\min_2})}$) contienne C_1 (resp. C_2) une seule fois (cf. table 5.2).
- j_3 prend les $\mathcal{C}(C_1 C_2, C_3)$ plus petites valeurs telles que $\mathcal{D}^{(j_3)}$ contienne C_3 une seule fois et compatibles avec

$$|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq j_1 + j_2.$$

On obtient :

$${}_{F} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ C_1 \sigma_1 & C_2 \sigma_2 & C_3 \sigma_3 \end{pmatrix} = \sum_{\beta=1}^{\mathcal{C}(C_1 C_2, C_3)} {}_{\beta}K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ C_1 & C_2 & C_3 \end{pmatrix} {}_{\beta}F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

La matrice des $3C - \sigma$ étant unitaire, nous pouvons définir la quantité :

$$N(j_1 C_1, j_2 C_2, j_3 C_3) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} \left| {}_{F} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ C_1 \sigma_1 & C_2 \sigma_2 & C_3 \sigma_3 \end{pmatrix} \right|^2 = \sum_{\beta=1}^{\mathcal{C}(C_1 C_2, C_3)} \left| {}_{\beta}K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ C_1 & C_2 & C_3 \end{pmatrix} \right|^2 \quad (6.8)$$

Il s'agit donc en fait ici de résoudre le système d'équations donné par (6.7) avec la condition (6.8), pour obtenir les coefficients cherchés. La solution sera de la forme :

$${}_{\beta}F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \sum_{j_3} a_{\beta j_3}(C_1 C_2 C_3) {}_{F} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ C_1 \sigma_1 & C_2 \sigma_2 & C_3 \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

¹Nous les notons ici $\langle \dots \rangle$ au lieu de

$$\left(\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 3 \\ a & b & c \end{array} \right)$$

(notation habituelle), afin d'éviter toute confusion avec les symboles $3j - m$ de $SU(2)$.

où j_3 prend les $\mathcal{C}(C_1C_2, C_3)$ plus petites valeurs définies plus haut. En utilisant une nouvelle fois l'unitarité des $3C - \sigma$, ainsi que les relations (6.6) et (6.9), nous pouvons de plus écrire :

$$M(\pi, C_1C_2C_3)_\beta^\alpha = \sum_{j_3, j_c} a_{\alpha j_3}^* (C_1C_2C_3)_{\alpha\beta j_c} (C_aC_bC_c) \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3} F \begin{matrix} C_1\sigma_1 & C_2\sigma_2 & C_3\sigma_3 \\ (j_1 & j_2 & j_3) \end{matrix} F \begin{matrix} (j_a & j_b & j_c) \\ C_a\sigma_a & C_b\sigma_b & C_c\sigma_c \end{matrix} \quad (6.10)$$

Trois cas sont alors à distinguer :

(i) Si $\mathcal{C}(C_1C_2, C_3) = 1$ (pas de multiplicité)

Dans ce cas, il n'y a pas de problème. La solution est simplement donnée par :

$$F \begin{matrix} (C_1 & C_2 & C_3) \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{matrix} = \varepsilon_{C_1C_2C_3} \frac{1}{\sqrt{N(j_1C_1, j_2C_2, j_3C_3)}} F \begin{matrix} (j_1 & j_2 & j_3) \\ C_1\sigma_1 & C_2\sigma_2 & C_3\sigma_3 \end{matrix} \quad (6.11)$$

où $\varepsilon_{C_1C_2C_3}$ est un facteur de phase à choisir. Pour les RI entières, nous avons effectué des choix redonnant les coefficients des références [109, 115]. Quand le triplet (C_1, C_2, C_3) contient des RI demi-entières, le choix n'est pas complètement libre. En fait, les choix de l'équation (5.11) pour $SU(2) \supset O^S$ ainsi que d'autres similaires que nous effectuerons pour O^S (voir plus loin) impliquent une relation entre les facteurs isoscalaires et leurs conjugués (eq. (B.25), annexe B) qui mène à la condition :

$$\varepsilon_{C_1C_2C_3}^2 = (-1)^{\varphi(j_1)+\varphi(j_2)+\varphi(j_3)} \quad (6.12)$$

Par conséquent, nous prenons les facteurs de phase suivants :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{E'_1E'_1F_1} = i & , \quad \varepsilon_{E'_1E'_1A_1} = 1 & , \quad \varepsilon_{E'_2E'_2A_1} = i & , \quad \varepsilon_{E'_2E'_2A_1} = 1 & , \quad \varepsilon_{E'_2E'_1F_2} = 1 \\ \varepsilon_{E'_2E'_1A_2} = i & , \quad \varepsilon_{G'G'E} = 1 & , \quad \varepsilon_{G'E'_2F_2} = 1 & , \quad \varepsilon_{G'E'_2F_1} = i & , \quad \varepsilon_{G'E'_2E} = 1 \\ \varepsilon_{G'E'_1F_2} = 1 & , \quad \varepsilon_{GE'_1F_1} = i & , \quad \varepsilon_{G'E'_1E} = 1 & , \quad \varepsilon_{G'G'A_2} = i & , \quad \varepsilon_{G'G'A_1} = 1 \end{aligned} \quad (6.13)$$

Si de plus nous imposons à nos $3C - \sigma$ d'être invariants dans toute permutation paire de leurs colonnes et d'être multipliés par le facteur

$$(-1)^{C_1+C_2+C_3} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \quad (6.14)$$

dans toute permutation impaire (avec j_1, j_2 et j_3 définis comme précédemment ; il n'y a dans le cas présent qu'une seule valeur pour j_3), nous avons nécessairement :

$$\varepsilon_{C_aC_bC_c} = \varepsilon_{C_1C_2C_3} \quad (6.15)$$

pour toute permutation (a, b, c) de $(1, 2, 3)$.

Les deux cas suivants sont plus complexes. Le tableau 6.1 résume la situation, en donnant dans chaque cas le nombre de valeurs de j_3 permises pour le produit direct $\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_2)}$.

(ii) Si $(C_1, C_2, C_3) = (G', G', F_1), (G', F_1, G'), (F_1, G', G')$ ou (G', G', F_2)

On a ici $\mathcal{C}(C_1C_2, C_3) = 2$ et il n'y a que deux valeurs possibles pour j_3 . Ainsi, comme dans la référence [135], nous pouvons tout simplement identifier β et j_3 :

$$\beta \equiv j_3 .$$

On obtient alors :

$${}_\beta F \begin{matrix} (C_1 & C_2 & C_3) \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{matrix} = \delta_{\beta, j_3} \varepsilon_{C_1C_2, j_3C_3} \sqrt{\frac{[j_3]}{[C_3]}} F \begin{matrix} (j_1 & j_2 & j_3) \\ C_1\sigma_1 & C_2\sigma_2 & C_3\sigma_3 \end{matrix} \quad (6.16)$$

TAB. 6.1 - Valeurs de j_3 si $\mathcal{C}(C_1C_2, C_3) = 2$

C_1	C_2	C_3	j_1	j_2	Valeurs de j_3 possibles
F_1	G'	G'	1	3/2	3/2, 5/2
G'	F_1	G'	3/2	1	3/2, 5/2
G'	G'	F_1	3/2	3/2	1, 3
G'	G'	F_2	3/2	3/2	2, 3
F_2	G'	G'	2	3/2	3/2, 5/2, 7/2
G'	F_2	G'	3/2	2	3/2, 5/2, 7/2

} cas (ii).
} cas (iii).

où $\varepsilon_{C_1C_2, j_3C_3}$ est un facteur de phase. Pour des raisons similaires à celles évoquées au cas (i), nous choisissons :

$$\varepsilon_{G'G', 1F_1} = i \quad , \quad \varepsilon_{G'G', 3F_1} = i \quad , \quad \varepsilon_{G'G', 2F_2} = 1 \quad , \quad \varepsilon_{G'G', 3F_2} = i \quad (6.17)$$

Si nous imposons de plus aux matrices $M_i = M(\pi_i, C_1C_2C_3)$ ($i = 1 \dots 6$) de former une représentation de \mathcal{S}_3 ², soit en particulier

$$M_2 = M_6M_5 \quad , \quad M_3 = M_4M_5 \quad , \quad M_4^2 = M_1 \quad , \quad (M_4M_5)^3 = M_1 \quad , \quad (6.18)$$

on montre via (6.10) qu'il est alors nécessaire de poser :

$$\varepsilon_{G'F_1, \frac{3}{2}G'} = i \quad , \quad \varepsilon_{G'F_1, \frac{5}{2}G'} = -i \quad , \quad \varepsilon_{F_1G', \frac{3}{2}G'} = i \quad , \quad \varepsilon_{F_1G', \frac{5}{2}G'} = i \quad (6.19)$$

Notons que dans ce cas, (6.17) et (6.19) donnent avec (6.10) des matrices M_i toutes égales à l'identité.

Nous pouvons également faire la remarque suivante, pour le cas $(C_1, C_2, C_3) = (G', G', F_2)$: il est bien connu que

$$\mathcal{D}^{(3)} \subset \left[\mathcal{D}^{(3/2)} \otimes \mathcal{D}^{(3/2)} \right] \quad , \quad \mathcal{D}^{(2)} \subset \left\{ \mathcal{D}^{(3/2)} \otimes \mathcal{D}^{(3/2)} \right\} \quad , \quad (6.20)$$

[...] et {...} désignant, comme à l'habitude, la partie symétrique et la partie antisymétrique, respectivement. D'où, en descendant dans O^S , il devient clair (cf. table 4.2) que l'on peut écrire les deux propositions suivantes :

- le triplet $(G'G', 2F_2)$ correspond à $F_2 \subset \{G' \otimes G'\}$,
- le triplet $(G'G', 3F_2)$ correspond à $F_2 \subset [G' \otimes G']$.

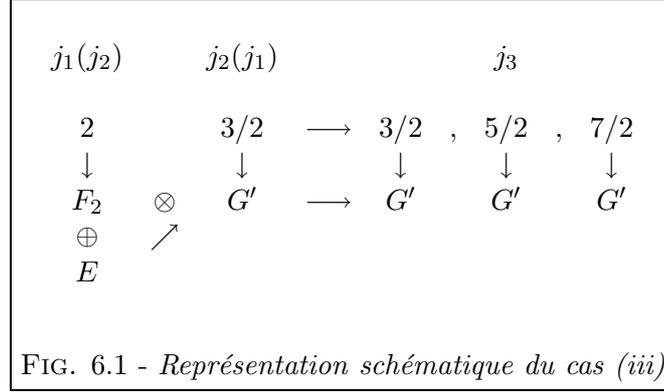
En conséquence, nous préférons étiqueter ces deux triplets non plus par la valeur de j_3 (2 ou 3) mais par $\beta = a$ (antisymétrique) et $\beta = s$ (symétrique), respectivement [134]. Cette propriété va se révéler très importante dans le troisième et dernier cas.

(iii) Si $(C_1, C_2, C_3) = (G', F_2, G')$ ou (F_2, G', G')

Le produit $\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_2)}$ autorise ici trois valeurs pour j_3 (3/2, 5/2, 7/2) (cf. table 6.1), mais nous avons seulement deux valeurs pour β dans $F_2 \otimes G' = G' \otimes F_2$. Comme on peut le voir sur la figure 6.1, ceci s'explique simplement par le fait que $\mathcal{D}^{(2)}$ se réduit dans O^S en deux RI : $E \oplus F_2$; on a alors bien trois représentations G' , en effectuant le produit $(E \oplus F_2) \otimes G'$. Essayons maintenant de voir pourquoi le problème ne se réduit plus ici à un simple choix de phases. Considérons par exemple la matrice \mathcal{K} d'éléments

$$\mathcal{K}_{C_1, \beta}^{j_3} = \beta K \begin{pmatrix} 2 & 3/2 & j_3 \\ C_1 & G' & G' \end{pmatrix}$$

²i.e. si nous imposons à ces matrices d'avoir les mêmes règles de multiplication que les éléments de \mathcal{S}_3 , cf. ref. [135].



avec $C_1 = E$ ou F_2 , $j = 3/2, 5/2$ ou $7/2$ et β prenant deux valeurs que nous nommerons provisoirement « 1 » et « 2 ». Les éléments $k_{j_3} = \mathcal{K}_{j_3}^E$ relèvent du cas (i) et se calculent par (6.11) et (6.13). La matrice \mathcal{K} est donc de la forme :

$$\mathcal{K} = \begin{pmatrix} (E, -) & (F_2, 1) & (F_2, 2) \\ k_{3/2} & A_1 & A_2 \\ k_{5/2} & B_1 & B_2 \\ k_{7/2} & C_1 & C_2 \end{pmatrix} \begin{matrix} (3/2) \\ (5/2) \\ (7/2) \end{matrix}, \quad \begin{cases} k_{3/2} = \sqrt{2/5} \\ k_{5/2} = \sqrt{47/105} \\ k_{7/2} = 4/\sqrt{105} \end{cases} \quad (6.21)$$

Il nous faut par conséquent déterminer les éléments A_β, B_β et C_β ($\beta = 1$ ou 2), avec comme seule condition, pour l'instant, l'unitarité de la matrice \mathcal{K} ³. On voit immédiatement que ces seules contraintes conduisent à une infinité de choix possibles, qui ne consistent pas seulement à fixer des facteurs de phase : des choix distincts pourront conduire à des facteurs isoscalaires, et donc à des coefficients $3C - \sigma$, de module différent. On pourrait, par exemple, choisir ici encore d'identifier j_3 et β (pour les triplets (G', F_2, G') et (F_2, G', G')), i.e. imposer :

$$A_2 = B_2 = 0.$$

Mais ceci entraînerait des règles de permutation des colonnes complexes (matrices M_i non-diagonales). De plus, la signification de β serait confuse.

C'est ici notre *problème physique* qui va nous permettre d'imposer certaines conditions supplémentaires, au niveau des matrices de permutation M_i . Ecrivons tout d'abord ce que donnent (6.10) et (6.17) dans le cas $(C_1, C_2, C_3) = (G', G', F_2)$, pour M_4, M_5 et M_6 :

$$M_5 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \alpha = 2, 3; \quad \beta = 2, 3 \quad (6.22)$$

$$\begin{cases} M_{4\beta}^2 = -\sqrt{\frac{3}{5}} a_{\beta\frac{3}{2}}(G'F_2G') - 2\sqrt{\frac{2}{105}} a_{\beta\frac{5}{2}}(G'F_2G') \\ M_{4\beta}^3 = \sqrt{\frac{10}{21}} a_{\beta\frac{3}{2}}(G'F_2G') \end{cases} \quad (6.23)$$

$$\begin{cases} M_{6\beta}^2 = -\sqrt{\frac{3}{5}} a_{\beta\frac{3}{2}}(F_2G'G') + 2\sqrt{\frac{2}{105}} a_{\beta\frac{5}{2}}(F_2G'G') \\ M_{6\beta}^3 = \sqrt{\frac{10}{21}} a_{\beta\frac{5}{2}}(F_2G'G') \end{cases} \quad (6.24)$$

³Cf. les relations d'orthogonalité des facteurs isoscalaires, données dans l'annexe B.

Nous imposons alors aux matrices de permutation :

- (1) de former une représentation de \mathcal{S}_3 .
- (2) d'être *diagonales*, afin que la signification de $\beta = a$ et $\beta = s$ soit préservée par permutation.

C'est cette deuxième condition qui est liée à nos considérations physiques. En effet, comme nous le verrons dans la partie suivante, l'étude des hexafluorures à nombre impair d'électrons amène à tenir compte, entre autres, de l'existence d'un effet Jahn-Teller⁴ dans des états électroniques de symétrie G' . Dans ce cas, il est nécessaire de faire intervenir des opérateurs vibrationnels de symétrie F_2 , avec la condition :

$$F_2 \subset \{G' \otimes G'\} .$$

Ceci explique l'importance de la signification de β (expliquée plus haut), mais aussi de sa conservation par permutation des colonnes des $3C - \sigma$.

En conséquence, les valeurs «1» et «2» de (6.21) et (6.23) à (6.24) peuvent alors être remplacés par «a» et «s», respectivement. On obtient, par les deux conditions ci-dessus et avec (6.18), les résultats suivants :

$$\begin{aligned} a_{a\frac{3}{2}}(G'F_2G') &= \sqrt{\frac{5}{3}} , & a_{s\frac{3}{2}}(G'F_2G') &= -\frac{2}{\sqrt{15}} , & a_{a\frac{5}{2}}(G'F_2G') &= 0 , & a_{s\frac{5}{2}}(G'F_2G') &= \sqrt{\frac{21}{10}} \\ a_{a\frac{3}{2}}(F_2G'G') &= \sqrt{\frac{5}{3}} , & a_{s\frac{3}{2}}(F_2G'G') &= \frac{2}{\sqrt{15}} , & a_{a\frac{5}{2}}(F_2G'G') &= 0 , & a_{s\frac{5}{2}}(F_2G'G') &= \sqrt{\frac{21}{10}} \end{aligned} \quad (6.25)$$

Ceci nous permet de calculer les $3C - \sigma$ pour les deux triades considérées, grâce à (6.9). Enfin, pour en revenir au problème des facteurs isoscalaires évoqué ci-dessus, (6.7) nous donne alors :

$$\begin{aligned} A_1 = A_a = {}_aK \begin{pmatrix} 2 & 3/2 & 3/2 \\ F_2 & G' & G' \end{pmatrix} &= \sqrt{\frac{3}{5}} , & A_2 = A_s = {}_sK \begin{pmatrix} 2 & 3/2 & 3/2 \\ F_2 & G' & G' \end{pmatrix} &= 0 \\ B_1 = B_a = {}_aK \begin{pmatrix} 2 & 3/2 & 5/2 \\ F_2 & G' & G' \end{pmatrix} &= -2\sqrt{\frac{2}{105}} , & B_2 = B_s = {}_sK \begin{pmatrix} 2 & 3/2 & 5/2 \\ F_2 & G' & G' \end{pmatrix} &= \sqrt{\frac{10}{21}} \end{aligned} \quad (6.26)$$

Et l'on obtient de manière similaire :

$$\begin{aligned} {}_aK \begin{pmatrix} 3/2 & 2 & 3/2 \\ G' & F_2 & G' \end{pmatrix} &= \sqrt{\frac{3}{5}} , & {}_sK \begin{pmatrix} 3/2 & 2 & 3/2 \\ G' & F_2 & G' \end{pmatrix} &= 0 \\ {}_aK \begin{pmatrix} 3/2 & 2 & 5/2 \\ G' & F_2 & G' \end{pmatrix} &= 2\sqrt{\frac{2}{105}} , & {}_sK \begin{pmatrix} 3/2 & 2 & 5/2 \\ G' & F_2 & G' \end{pmatrix} &= \sqrt{\frac{10}{21}} \end{aligned} \quad (6.27)$$

Avec les équations (6.6), (6.23) à (6.24), et les résultats précédents (équation (6.25)), il est facile de constater que les symétries de nos $3C - \sigma$

$${}_{\beta}F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

résultant des choix ci-dessus obéissent à la règle simple suivante (valable pour tout triplet (C_1, C_2, C_3)) : ces coefficients sont inchangés par toute permutation paire de leurs colonnes et sont multipliés par le facteur

$$(-1)^{C_1+C_2+C_3+\beta} = (-1)^{j_{\min_1}+j_{\min_2}+j_{\min_3}+\beta} \quad (6.28)$$

⁴Et, plus généralement, de couplages (ro)vibroniques.

pour toute permutation impaire. Dans la relation (6.28), intervient un nouveau facteur de phase, $(-1)^\beta$, que nous définissons de la manière suivante :

$$\begin{cases} (-1)^s = -1 & \text{pour } (C_1 C_2 C_3) = (G' G' F_2), (G' F_2 G'), \text{ ou } (F_2 G' G'), \\ (-1)^\beta = 1 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (6.29)$$

La table 6.2 donne les valeurs exactes de nos coefficients $3C - \sigma$ pour O^S , calculés par la méthode exposée ci-dessus. Les coefficients non-nuls ne figurant pas dans cette table sont déduits à partir de (6.28) et (6.29).

6.2 Tenseur métrique et propriétés des facteurs isoscalaires

6.2.1 Tenseur métrique

Pou être complets, il nous faut maintenant définir un tenseur métrique pour O^S . Les analogues des équations (5.1) et (5.2) pour ce groupe sont :

$$T_\sigma^{(C)} = \varepsilon_C \begin{pmatrix} C \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix} T_{(C)}^{\sigma'} \quad (6.30)$$

$$T_{(C)}^\sigma = \varepsilon'_C \begin{pmatrix} \sigma' \sigma \\ C \end{pmatrix} T_{\sigma'}^{(C)} \quad (6.31)$$

De même, les coefficients de Clebsch-Gordan peuvent être déterminés par des relations similaires à (5.22)–(5.25), mais avec certains facteurs de phase remplacés par des matrices :

$$\beta F \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & (C) \\ (C_1 & C_2) & \sigma \end{pmatrix} = K(C_1 C_2 C)_\beta^\alpha \begin{pmatrix} C \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma'_1 \sigma_1 \\ C_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma'_2 \sigma_2 \\ C_2 \end{pmatrix} \alpha F \begin{pmatrix} (C_1 & C_2) & \sigma' \\ \sigma'_1 & \sigma'_2 & (C) \end{pmatrix} \quad (6.32)$$

$$\beta F \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \\ (C_1 & C_2 & C) \end{pmatrix} = K'(C_1 C_2 C)_\beta^\alpha \begin{pmatrix} \sigma'_1 \sigma_1 \\ C_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma'_2 \sigma_2 \\ C_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma' \sigma \\ C \end{pmatrix} \alpha F \begin{pmatrix} (C_1 & C_2 & C) \\ \sigma'_1 & \sigma'_2 & \sigma' \end{pmatrix} \quad (6.33)$$

$$\beta F \begin{pmatrix} (C_1 & C_2) & \sigma \\ \sigma_1 & \sigma_2 & (C) \end{pmatrix} = \varepsilon_C \phi(C_1 C_2 C)_\beta^\alpha [C]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \sigma' \sigma \\ C \end{pmatrix} \alpha F \begin{pmatrix} (C_1 & C_2 & C) \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma' \end{pmatrix} \quad (6.34)$$

$$\beta F \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & (C) \\ (C_1 & C_2) & \sigma \end{pmatrix} = \varepsilon_C \psi(C_1 C_2 C)_\beta^\alpha [C]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} C \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix} \alpha F \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma' \\ (C_1 & C_2 & C) \end{pmatrix} \quad (6.35)$$

Afin d'assurer un analogie complète avec le chapitre 5, nous effectuons les choix suivants :

$$\begin{aligned} \varepsilon_C &= \varepsilon'_C = 1 \\ K(C_1 C_2 C)_\beta^\alpha &= (-1)^{2C} \delta_{\alpha,\beta} \quad , \quad K'(C_1 C_2 C)_\beta^\alpha = \delta_{\alpha,\beta} \\ \phi(C_1 C_2 C)_\beta^\alpha &= (-1)^{2C_1} \delta_{\alpha,\beta} \quad , \quad \psi(C_1 C_2 C)_\beta^\alpha = (-1)^{2C_2} \delta_{\alpha,\beta} \end{aligned} \quad (6.36)$$

Il vient alors :

$$\beta F \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & (C) \\ (C_1 & C_2) & \sigma \end{pmatrix} = \beta F \begin{pmatrix} (C_1 & C_2) & \sigma \\ \sigma_1 & \sigma_2 & (C) \end{pmatrix}^* \quad (6.37)$$

$$\beta F \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \\ (C_1 & C_2 & C) \end{pmatrix} = \beta F \begin{pmatrix} (C_1 & C_2 & C) \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{pmatrix}^* \quad (6.38)$$

$$\beta F \begin{pmatrix} (C_1 & C_2) & \sigma \\ \sigma_1 & \sigma_2 & (C) \end{pmatrix} = (-1)^{2C_1} [C]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \sigma' \sigma \\ C \end{pmatrix} \beta F \begin{pmatrix} (C_1 & C_2 & C) \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma' \end{pmatrix} \quad (6.39)$$

TAB. 6.2 - Coefficients $3C - \sigma$ du groupe O^S

C_1, C_2, C_3 toutes entières				Avec des R.I. demi-entières, sans multiplicité			
C_1	σ_1	C_2	σ_2	C_3	σ_3	$3C - \sigma$	
A_1		A_1		A_1		1	
A_2		A_2		A_1		1	
E	1	E	1	E	1	$-1/2$	
E	2	E	2	E	1	$1/2$	
E	2	E	1	A_2		$-1/\sqrt{2}$	
E	1	E	1	A_1		$1/\sqrt{2}$	
E	2	E	2	A_1		$1/\sqrt{2}$	
F_1	z	F_1	y	F_1	x	$1/\sqrt{6}$	
F_1	x	F_1	x	E	1	$1/2\sqrt{3}$	
F_1	y	F_1	y	E	1	$1/2\sqrt{3}$	
F_1	z	F_1	z	E	1	$-1/\sqrt{3}$	
F_1	x	F_1	x	E	2	$-1/2$	
F_1	y	F_1	y	E	2	$1/2$	
F_1	x	F_1	x	A_1		$1/\sqrt{3}$	
F_1	y	F_1	y	A_1		$1/\sqrt{3}$	
F_1	z	F_1	z	A_1		$1/\sqrt{3}$	
F_2	z	F_2	y	F_2	x	$-1/\sqrt{6}$	
F_2	y	F_2	x	F_1	z	$1/\sqrt{6}$	
F_2	z	F_2	x	F_1	y	$-1/\sqrt{6}$	
F_2	z	F_2	y	F_1	x	$1/\sqrt{6}$	
F_2	x	F_2	x	E	1	$1/2\sqrt{3}$	
F_2	y	F_2	y	E	1	$1/2\sqrt{3}$	
F_2	z	F_2	z	E	1	$-1/\sqrt{3}$	
F_2	x	F_2	x	E	2	$-1/2$	
F_2	y	F_2	y	E	2	$1/2$	
F_2	x	F_2	x	A_1		$1/\sqrt{3}$	
F_2	y	F_2	y	A_1		$1/\sqrt{3}$	
F_2	z	F_2	z	A_1		$1/\sqrt{3}$	
F_2	x	F_1	z	F_1	y	$-1/\sqrt{6}$	
F_2	y	F_1	z	F_1	x	$-1/\sqrt{6}$	
F_2	z	F_1	y	F_1	x	$-1/\sqrt{6}$	
F_2	x	F_1	x	E	1	$1/2$	
F_2	y	F_1	y	E	1	$-1/2$	
F_2	x	F_1	x	E	2	$1/2\sqrt{3}$	
F_2	y	F_1	y	E	2	$1/2\sqrt{3}$	
F_2	z	F_1	z	E	2	$-1/\sqrt{3}$	
F_2	x	F_1	x	A_2		$1/\sqrt{3}$	
F_2	y	F_1	y	A_2		$1/\sqrt{3}$	
F_2	z	F_1	z	A_2		$1/\sqrt{3}$	
E'_1	a	E'_1	a	F_1	x	$-i/\sqrt{6}$	
E'_1	b	E'_1	b	F_1	x	$i/\sqrt{6}$	
E'_1	a	E'_1	a	F_1	y	$-1/\sqrt{6}$	
E'_1	b	E'_1	b	F_1	y	$-1/\sqrt{6}$	
E'_1	b	E'_1	a	F_1	z	$i/\sqrt{6}$	
E'_1	b	E'_1	a	A_1		$1/\sqrt{2}$	
E'_2	a	E'_2	a	F_1	x	$i/\sqrt{6}$	
E'_2	a	E'_2	a	F_1	y	$1/\sqrt{6}$	
E'_2	b	E'_2	b	F_1	x	$-i/\sqrt{6}$	
E'_2	b	E'_2	b	F_1	y	$1/\sqrt{6}$	
E'_2	b	E'_2	a	F_1	z	$-i/\sqrt{6}$	
E'_2	b	E'_2	a	A_1		$1/\sqrt{2}$	
E'_2	a	E'_1	a	F_2	x	$-i/\sqrt{6}$	
E'_2	a	E'_1	a	F_2	y	$-1/\sqrt{6}$	
E'_2	a	E'_1	b	F_2	z	$i/\sqrt{6}$	
E'_2	b	E'_1	b	F_2	x	$i/\sqrt{6}$	
E'_2	b	E'_1	b	F_2	y	$-1/\sqrt{6}$	
E'_2	b	E'_1	a	F_2	z	$i/\sqrt{6}$	
E'_2	a	E'_1	b	A_2		$1/\sqrt{2}$	
E'_2	b	E'_1	a	A_2		$-1/\sqrt{2}$	
G'	μ	G'	λ	E	1	$1/2\sqrt{2}$	
G'	ν	G'	κ	E	1	$1/2\sqrt{2}$	
G'	λ	G'	κ	E	2	$1/2\sqrt{2}$	
G'	ν	G'	μ	E	2	$1/2\sqrt{2}$	
G'	λ	G'	κ	A_2		$1/2$	
G'	ν	G'	μ	A_2		$-1/2$	
G'	μ	G'	λ	A_1		$-1/2$	
G'	ν	G'	κ	A_1		$1/2$	
G'	λ	E'_2	a	F_2	x	$i/2\sqrt{6}$	
G'	ν	E'_2	a	F_2	x	$-i/2\sqrt{2}$	
G'	λ	E'_2	a	F_2	y	$1/2\sqrt{6}$	
G'	ν	E'_2	a	F_2	y	$1/2\sqrt{2}$	
G'	μ	E'_2	a	F_2	z	$-i/\sqrt{6}$	
G'	κ	E'_2	b	F_2	x	$-i/2\sqrt{2}$	
G'	μ	E'_2	b	F_2	x	$i/2\sqrt{6}$	
G'	κ	E'_2	b	F_2	y	$-1/2\sqrt{2}$	
G'	μ	E'_2	b	F_2	y	$-1/2\sqrt{6}$	
G'	λ	E'_2	b	F_2	z	$i/\sqrt{6}$	

TAB. 6.2 - (suite)

Avec des R.I. demi-entières, sans multiplicité (suite)						
C_1	σ_1	C_2	σ_2	C_3	σ_3	$3C - \sigma$
G'	κ	E'_2	a	F_1	z	$-i/\sqrt{6}$
G'	λ	E'_2	a	F_1	x	$i/2\sqrt{6}$
G'	λ	E'_2	a	F_1	y	$-1/2\sqrt{2}$
G'	ν	E'_2	a	F_1	x	$i/2\sqrt{6}$
G'	ν	E'_2	a	F_1	y	$1/2\sqrt{6}$
G'	κ	E'_2	b	F_1	x	$i/2\sqrt{6}$
G'	κ	E'_2	b	F_1	y	$-1/2\sqrt{6}$
G'	μ	E'_2	b	F_1	x	$i/2\sqrt{2}$
G'	μ	E'_2	b	F_1	y	$1/2\sqrt{2}$
G'	ν	E'_2	b	F_1	z	$i/\sqrt{6}$
G'	κ	E'_2	a	E	1	$1/2$
G'	μ	E'_2	a	E	2	$-1/2$
G'	ν	E'_2	b	E	1	$1/2$
G'	λ	E'_2	b	E	2	$-1/2$
G'	κ	E'_1	b	F_2	x	$-i/2\sqrt{6}$
G'	λ	E'_1	a	F_2	x	$-i/2\sqrt{2}$
G'	μ	E'_1	b	F_2	x	$-i/2\sqrt{2}$
G'	ν	E'_1	a	F_2	x	$-i/2\sqrt{6}$
G'	κ	E'_1	b	F_2	y	$1/2\sqrt{6}$
G'	λ	E'_1	a	F_2	y	$1/2\sqrt{2}$
G'	μ	E'_1	b	F_2	y	$-1/2\sqrt{2}$
G'	ν	E'_1	a	F_2	y	$-1/2\sqrt{6}$
G'	κ	E'_1	a	F_2	z	$i/\sqrt{6}$
G'	ν	E'_1	b	F_2	z	$-i/\sqrt{6}$
G'	κ	E'_1	b	F_1	x	$-i/2\sqrt{2}$
G'	κ	E'_1	b	F_1	y	$-1/2\sqrt{2}$
G'	λ	E'_1	a	F_1	x	$i/2\sqrt{6}$
G'	λ	E'_1	a	F_1	y	$1/2\sqrt{6}$
G'	λ	E'_1	b	F_1	z	$i/\sqrt{6}$
G'	μ	E'_1	b	F_1	x	$i/2\sqrt{6}$
G'	μ	E'_1	b	F_1	y	$-1/2\sqrt{6}$
G'	μ	E'_1	a	F_1	z	$-i/\sqrt{6}$
G'	ν	E'_1	a	F_1	x	$-i/2\sqrt{2}$
G'	ν	E'_1	a	F_1	y	$1/2\sqrt{2}$
G'	λ	E'_1	b	E	1	$-1/2$
G'	μ	E'_1	a	E	1	$-1/2$
G'	κ	E'_1	a	E	2	$-1/2$
G'	ν	E'_1	b	E	2	$-1/2$

Triplet (G', G', F_1)							
C_1	σ_1	C_2	σ_2	C_3	σ_3	β	$3C - \sigma$
G'	λ	G'	λ	F_1	x	1	$i/\sqrt{15}$
G'	λ	G'	λ	F_1	y	1	$1/\sqrt{15}$
G'	μ	G'	κ	F_1	x	1	$-i/2\sqrt{5}$
G'	μ	G'	κ	F_1	y	1	$-1/2\sqrt{5}$
G'	μ	G'	λ	F_1	z	1	$-i/2\sqrt{15}$
G'	μ	G'	μ	F_1	x	1	$-i/\sqrt{15}$
G'	μ	G'	μ	F_1	y	1	$1/\sqrt{15}$
G'	ν	G'	κ	F_1	z	1	$3i/2\sqrt{15}$
G'	ν	G'	λ	F_1	x	1	$i/2\sqrt{5}$
G'	ν	G'	λ	F_1	y	1	$-1/2\sqrt{5}$
G'	κ	G'	κ	F_1	x	3	$-5i/4\sqrt{15}$
G'	λ	G'	λ	F_1	x	3	$3i/4\sqrt{15}$
G'	μ	G'	κ	F_1	x	3	$i/4\sqrt{5}$
G'	μ	G'	μ	F_1	x	3	$-3i/4\sqrt{15}$
G'	ν	G'	λ	F_1	x	3	$-i/4\sqrt{5}$
G'	ν	G'	ν	F_1	x	3	$5i/4\sqrt{15}$
G'	κ	G'	κ	F_1	y	3	$5/4\sqrt{15}$
G'	λ	G'	λ	F_1	y	3	$3/4\sqrt{15}$
G'	μ	G'	κ	F_1	y	3	$1/4\sqrt{5}$
G'	μ	G'	μ	F_1	y	3	$3/4\sqrt{15}$
G'	ν	G'	λ	F_1	y	3	$1/4\sqrt{5}$
G'	ν	G'	ν	F_1	y	3	$5/4\sqrt{15}$
G'	μ	G'	λ	F_1	z	3	$3i/2\sqrt{15}$
G'	ν	G'	κ	F_1	z	3	$i/2\sqrt{15}$

Triplet (G', G', F_2)							
C_1	σ_1	C_2	σ_2	C_3	σ_3	β	$3C - \sigma$
G'	μ	G'	κ	F_2	x	a	$i/2\sqrt{3}$
G'	ν	G'	λ	F_2	x	a	$i/2\sqrt{3}$
G'	μ	G'	κ	F_2	y	a	$-1/2\sqrt{3}$
G'	ν	G'	λ	F_2	y	a	$1/2\sqrt{3}$
G'	λ	G'	κ	F_2	z	a	$-i/2\sqrt{3}$
G'	ν	G'	μ	F_2	z	a	$i/2\sqrt{3}$
G'	κ	G'	κ	F_2	x	s	$i/4$
G'	λ	G'	λ	F_2	x	s	$i/4$
G'	μ	G'	κ	F_2	x	s	$i/4\sqrt{3}$
G'	μ	G'	μ	F_2	x	s	$-i/4$
G'	ν	G'	λ	F_2	x	s	$-i/4\sqrt{3}$

TAB. 6.2 - (suite)

Triplet (G', G', F_2) (suite)							
C_1	σ_1	C_2	σ_2	C_3	σ_3	β	$3C - \sigma$
G'	ν	G'	ν	F_2	x	s	$-i/4$
G'	κ	G'	κ	F_2	y	s	$1/4$
G'	λ	G'	λ	F_2	y	s	$-1/4$
G'	μ	G'	κ	F_2	y	s	$-1/4\sqrt{3}$
G'	μ	G'	μ	F_2	y	s	$-1/4$
G'	ν	G'	λ	F_2	y	s	$-1/4\sqrt{3}$
G'	ν	G'	ν	F_2	y	s	$1/4$
G'	λ	G'	κ	F_2	z	s	$i/2\sqrt{3}$
G'	ν	G'	μ	F_2	z	s	$i/2\sqrt{3}$

$${}_{\beta}F \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ C_1 & C_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ \sigma \end{pmatrix} = (-1)^{2C_2} [C]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} C \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix} {}_{\beta}F \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma' \\ C_1 & C_2 & C \end{pmatrix} \quad (6.40)$$

Avec la convention usuelle [109],

$$F \begin{pmatrix} \sigma' \\ C' A_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ \sigma \end{pmatrix} = \delta_{C',C} \delta_{\sigma',\sigma} = F \begin{pmatrix} C' A_1 \\ \sigma' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ C \end{pmatrix}, \quad (6.41)$$

les équations (6.39) et (6.40) mènent à l'expression suivante pour le tenseur métrique :

$$\begin{pmatrix} C \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix} = [C]^{\frac{1}{2}} F \begin{pmatrix} C A_1 C \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix} = (-1)^{C-\sigma} \delta_{\sigma',-\sigma} \quad (6.42)$$

Nous avons également :

$$\begin{pmatrix} C \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma \sigma' \\ C \end{pmatrix} = (-1)^{2C} \begin{pmatrix} C \\ \sigma' \sigma \end{pmatrix} \quad (6.43)$$

6.2.2 Lien entre les différents facteurs isoscalaires de O^S

Notons tout d'abord que (5.40) et (6.42) permettent d'écrire :

$$\begin{pmatrix} j \\ p p' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j \\ nC n'C' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ \sigma \sigma' \end{pmatrix}, \quad (6.44)$$

avec :

$$\begin{pmatrix} j \\ nC n'C' \end{pmatrix} = (-1)^{2C} (-1)^{\varphi(j)} \delta_{n',n} \delta_{C',C} \quad (6.45)$$

Il est alors possible de montrer également les relations suivantes :

$$K \begin{pmatrix} j & 0 & j \\ nC & A_1 & n'C' \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{[C]}{[j]}} \begin{pmatrix} j \\ nC n'C' \end{pmatrix} \quad (6.46)$$

$$\begin{pmatrix} j \\ nC n'C' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j \\ n'C' nC \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} nC n'C' \\ j \end{pmatrix} \quad (6.47)$$

Remarquons au passage que (6.46) est cohérente avec nos choix concernant ε_{CA_1C} .

Grâce à (5.27)–(5.30), (6.37)–(6.40), (6.1)–(6.4), et (6.45), il vient finalement :

$${}_{\beta}K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & n_3C_3 \\ n_1C_1 & n_2C_2 & j_3 \end{pmatrix} = {}_{\beta}K \begin{pmatrix} n_1C_1 & n_2C_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & n_3C_3 \end{pmatrix}^* \quad (6.48)$$

$${}_{\beta}K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ n_1C_1 & n_2C_2 & n_3C_3 \end{pmatrix} = {}_{\beta}K \begin{pmatrix} n_1C_1 & n_2C_2 & n_3C_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix}^* \quad (6.49)$$

$${}_{\beta}K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & n_3C_3 \\ n_1C_1 & n_2C_2 & j_3 \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{[j_3]}{[C_3]}} \begin{pmatrix} n'_3C'_3 & n_3C_3 \\ j_3 \end{pmatrix} {}_{\beta}K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ n_1C_1 & n_2C_2 & n'_3C'_3 \end{pmatrix} \quad (6.50)$$

$${}_{\beta}K \begin{pmatrix} n_1C_1 & n_2C_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & n_3C_3 \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{[j_3]}{[C_3]}} \begin{pmatrix} n_3C_3 & n'_3C'_3 \\ j_3 \end{pmatrix} {}_{\beta}K \begin{pmatrix} n_1C_1 & n_2C_2 & n'_3C'_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} \quad (6.51)$$

6.3 Le théorème de Wigner-Eckart dans O^S

En prenant en compte les équations (6.36) et (6.42), nous pouvons écrire les expressions suivantes du théorème de Wigner-Eckart dans le groupe O^S (pour des grandeurs covariantes) :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\sigma'}^{(C')} | T_{\sigma_0}^{(C_0)} | \Psi_{\sigma}^{(C)} \rangle &= [C']^{-\frac{1}{2}} \sum_{\beta} {}_{\beta}F \begin{pmatrix} C_0 & C \\ \sigma_0 & \sigma \end{pmatrix} \begin{matrix} \sigma' \\ (C') \end{matrix} \langle \beta C' || T^{(C_0)} || C \rangle \\ &= (-1)^{2C_0} \begin{pmatrix} \sigma'' & \sigma' \\ C' \end{pmatrix} \sum_{\beta} {}_{\beta}F \begin{pmatrix} C_0 & C & C' \\ \sigma_0 & \sigma & \sigma'' \end{pmatrix} \langle \beta C' || T^{(C_0)} || C \rangle \\ &= (-1)^{C'+\sigma'} (-1)^{2C_0} \sum_{\beta} {}_{\beta}F \begin{pmatrix} C_0 & C & C' \\ \sigma_0 & \sigma & -\sigma' \end{pmatrix} \langle \beta C' || T^{(C_0)} || C \rangle \end{aligned} \quad (6.52)$$

Par analogie avec (5.47), nous choisissons ici :

$$e^{i\phi_E} = 1 \quad (6.53)$$

Nous pouvons également noter une formule très utile, qui relie les éléments matriciels réduits dans O^S d'un tenseur orienté à ceux dans $SU(2)$:

$$\begin{aligned} \langle \beta j' n' C' || T^{(kn_0C_0)} || j n C \rangle &= \sqrt{\frac{[C']}{[j']}} {}_{\beta}K \begin{pmatrix} k & j & n' C' \\ n_0 C_0 & n C & j' \end{pmatrix} \langle j' || T^{(k)} || j \rangle \\ &= (-1)^{2C'+\varphi(j')} {}_{\beta}K \begin{pmatrix} k & j & j' \\ n_0 C_0 & n C & n' C' \end{pmatrix} \langle j' || T^{(k)} || j \rangle \end{aligned} \quad (6.54)$$

6.4 Les coefficients et relations de recouplage de O^S

Il nous faut maintenant considérer les coefficients de recouplage du groupe O^S . Nous chercherons aussi à développer des relations de recouplage analogues à celles, bien connues, de $SU(2)$ [130, 137].

6.4.1 Les symboles $6C$ de O^S

Définition

Par analogie avec ce qui a été fait par Racah pour $SU(2)$ [130, 138], nous pouvons définir les symboles $6C$ à partir de la matrice de recouplage de trois RI par la relation suivante :

$$|| |C_1\rangle \times |C_2\rangle ; \beta_{12} C_{12}\rangle \times |C_3\rangle ; \beta C, \sigma \rangle = (-1)^{C_1+C_2+C_3+C} [C_{12}]^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\times \sum_{\beta', \beta_{23}, C_{23}} [C_{23}]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C & C_{23} \end{array} \right\}_{\beta' \beta_{23} \beta \beta_{12}} \quad ||C_1\rangle \times ||C_2\rangle \times |C_3\rangle; \beta_{23} C_{23}\rangle; \beta' C, \sigma\rangle \quad (6.55)$$

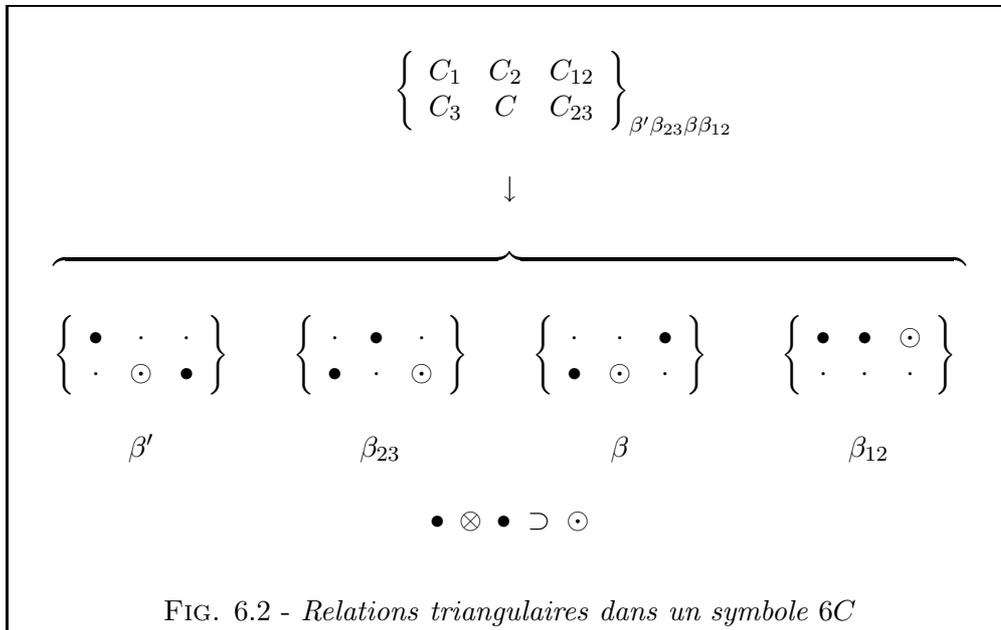
En développant les deux membres de cette expression et en prenant en compte nos conventions, on obtient alors pour les $6C$ l'expression suivante :

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C & C_{23} \end{array} \right\}_{\beta' \beta_{23} \beta \beta_{12}} = (-1)^{C_1+C_2-C_3+C} \times \\ & \times \sum_{\text{all } \sigma} (-1)^{C_{23}-\sigma_{23}} (-1)^{C_{12}-\sigma_{12}} \beta' F \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_{23} & -\sigma \\ C_1 & C_{23} & C \end{pmatrix} \beta_{23} F \begin{pmatrix} \sigma_2 & \sigma_3 & -\sigma_{23} \\ C_2 & C_3 & C_{23} \end{pmatrix} \times \\ & \times \beta_{12} F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C_{12} \\ \sigma_1 & \sigma_2 & -\sigma_{12} \end{pmatrix} \beta F \begin{pmatrix} C_{12} & C_3 & C \\ \sigma_{12} & \sigma_3 & -\sigma \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.56)$$

La non-nullité des $6C$ implique quatre relations triangulaires :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C & C_{23} \end{array} \right\}_{\beta' \beta_{23} \beta \beta_{12}} \neq 0 \implies \begin{cases} C_1 \otimes C_{23} \supset \beta' C \\ C_2 \otimes C_3 \supset \beta_{23} C_{23} \\ C_{12} \otimes C_3 \supset \beta C \\ C_1 \otimes C_2 \supset \beta_{12} C_{12} \end{cases} \quad (6.57)$$

Ces relations sont schématisées sur la figure 6.2.



Notons également le cas particulier suivant⁵ :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} A_1 & C_2 & C_2 \\ C_3 & C & C \end{array} \right\}_{1\beta' \beta_1} = \frac{(-1)^{C+C_2+C_3}}{\sqrt{[C][C_2]}} \delta_{\beta', \beta} \quad (6.58)$$

⁵Pour les triplets sans multiplicité, l'indice β des $6C$ et $9C$ est noté « 1 ».

Symétries des $6C$

Du fait des indices de multiplicité, les propriétés de nos symboles $6C$ ne sont pas aussi simples que celles des $6j$ de $SU(2)$ [137]. En utilisant les équations (6.5), (6.28), (6.29) et (6.56), il est possible de montrer que pour une permutation π des colonnes, on a :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} C_a & C_b & C_c \\ \Gamma_a & \Gamma_b & \Gamma_c \end{array} \right\}_{\beta_a, \beta_b, \beta_c, \beta} = e^{i\Psi_\pi(\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta)} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_3 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \end{array} \right\}_{\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta} \quad (6.59)$$

avec :

$$\begin{aligned} e^{i\Psi_{\pi_1}(\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta)} &= 1 \\ e^{i\Psi_{\pi_2}(\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta)} &= (-1)^{\beta_1 + \beta_3} \\ e^{i\Psi_{\pi_3}(\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta)} &= (-1)^{\beta_2 + \beta_3} \\ e^{i\Psi_{\pi_4}(\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta)} &= (-1)^{\beta_1 + \beta} \\ e^{i\Psi_{\pi_5}(\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta)} &= (-1)^{\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta} \\ e^{i\Psi_{\pi_6}(\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta)} &= (-1)^{\beta_2 + \beta} \end{aligned} \quad (6.60)$$

On peut également monter les trois règles de symétrie suivantes :

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ \Gamma_1 & C_2 & C_3 \end{array} \right\}_{\beta''', \beta'', \beta', \beta} &= (-1)^{\beta + \beta' + \beta'' + \beta'''} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_3 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \end{array} \right\}_{\beta, \beta', \beta'', \beta'''} \\ \left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_1 & \Gamma_2 & C_3 \\ C_1 & C_2 & \Gamma_3 \end{array} \right\}_{\beta', \beta, \beta''', \beta''} &= \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_3 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \end{array} \right\}_{\beta, \beta', \beta'', \beta'''} \\ \left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_1 & C_2 & \Gamma_3 \\ C_1 & \Gamma_2 & C_3 \end{array} \right\}_{\beta'', \beta''', \beta, \beta'} &= (-1)^{\beta + \beta' + \beta'' + \beta'''} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_3 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \end{array} \right\}_{\beta, \beta', \beta'', \beta'''} \end{aligned} \quad (6.61)$$

L'annexe C donne les valeurs exactes de nos symboles $6C$.

Relations de recouplage faisant intervenir les $6C$

Il est alors possible de démontrer une formule très utile, donnant les éléments matriciels réduits de deux opérateurs tensoriels de O^S couplés, agissant sur le même espace :

$$\begin{aligned} \langle \beta C' \| [T^{(C_1)} \times T^{(C_2)}]^{(\beta_0 C_0)} \| C \rangle = \\ \sum_{C'', \beta''_1, \beta''_2} (-1)^{C_1 + C_2 + C + C'} [C_0]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_0 \\ C & C' & C'' \end{array} \right\}_{\beta''_1, \beta''_2, \beta, \beta_0} \langle \beta''_1 C' \| T^{(C_1)} \| C'' \rangle \langle \beta''_2 C'' \| T^{(C_2)} \| C \rangle \end{aligned} \quad (6.62)$$

On peut également considérer le cas d'un seul opérateur agissant sur un seul des deux espaces (cas d'une base couplée), ce qui donne :

– Opérateur $T^{(\Gamma_1)}$ agissant sur le premier espace :

$$\begin{aligned} \langle C'_1 C_2, \beta \beta'_{12} C' \| T^{(\Gamma_1)} \| C_1 C_2, \beta_{12} C \rangle = \\ (-1)^{\Gamma_1 + C_1 + C_2 + C'} \sqrt{[C][C']} \sum_{\beta_1} \left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_1 & C_1 & C'_1 \\ C_2 & C' & C \end{array} \right\}_{\beta, \beta_{12}, \beta'_1, \beta_1} \langle \beta_1 C'_1 \| T^{(\Gamma_1)} \| C_1 \rangle \end{aligned} \quad (6.63)$$

– Opérateur $U^{(\Gamma_2)}$ agissant sur le deuxième espace :

$$\begin{aligned} \langle C_1 C'_2, \beta \beta'_{12} C' \| U^{(\Gamma_2)} \| C_1 C_2, \beta_{12} C \rangle = \\ (-1)^{\Gamma_2 + C_1 + C'_2 + C + \beta_{12} + \beta'_{12}} \sqrt{[C][C']} \sum_{\beta_2} \left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_2 & C_2 & C'_2 \\ C_1 & C' & C \end{array} \right\}_{\beta \beta_{12} \beta'_{12} \beta_2} \langle \beta_2 C'_2 \| U^{(\Gamma_2)} \| C_2 \rangle \end{aligned} \quad (6.64)$$

6.4.2 Les symboles $9C$ de O^S

Définition

De la même manière que pour les $6C$ ci-dessus, les symboles $9C$ peuvent être définis à partir de la matrice de recouplage de quatre RI :

$$\begin{aligned} ||| |C_1\rangle \times |C_2\rangle; \beta_{12} C_{12} \rangle \times || |C_3\rangle \times |C_4\rangle; \beta_{34} C_{34} \rangle; \beta C, \sigma \rangle = \\ \sum_{\beta', \beta_{13}, C_{13}, \beta_{24}, C_{24}} ([C_{12}][C_{34}][C_{13}][C_{24}])^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C_4 & C_{34} \\ C_{13} & C_{24} & C \end{array} \right\}_{\beta_{12} \beta_{34} \beta' \beta_{13} \beta_{24} \beta} \times \\ \times ||| |C_1\rangle \times |C_3\rangle; \beta_{13} C_{13} \rangle \times || |C_2\rangle \times |C_4\rangle; \beta_{24} C_{24} \rangle; \beta' C, \sigma \rangle \end{aligned} \quad (6.65)$$

Par développement des deux membres de cette expression, il vient :

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C_4 & C_{34} \\ C_{13} & C_{24} & C \end{array} \right\}_{\beta_{12} \beta_{34} \beta' \beta_{13} \beta_{24} \beta} = \frac{1}{[C]([C_{12}][C_{34}][C_{13}][C_{24}])^{\frac{1}{2}}} \times \\ \times \sum_{\text{tous les } \sigma} \beta_{12} F \begin{array}{ccc} \sigma_1 & \sigma_2 & (C_{12}) \\ (C_1 & C_2) & \sigma_{12} \end{array} \beta_{34} F \begin{array}{ccc} \sigma_3 & \sigma_4 & (C_{34}) \\ (C_3 & C_4) & \sigma_{34} \end{array} \beta F \begin{array}{ccc} \sigma_{12} & \sigma_{34} & (C) \\ (C_{12} & C_{34}) & \sigma \end{array} \times \\ \times \beta_{13} F \begin{array}{ccc} (C_1 & C_3) & \sigma_{13} \\ \sigma_1 & \sigma_3 & (C_{13}) \end{array} \beta_{24} F \begin{array}{ccc} (C_2 & C_4) & \sigma_{24} \\ \sigma_2 & \sigma_4 & (C_{24}) \end{array} \beta' F \begin{array}{ccc} (C_{13} & C_{24}) & \sigma \\ \sigma_{13} & \sigma_{24} & (C) \end{array} \end{aligned} \quad (6.66)$$

En fait, on montre que les symboles $9C$ peuvent être calculés plus simplement à partir des $6C$ par la relation :

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_1 & C_1 & C'_1 \\ \Gamma_2 & C_2 & C'_2 \\ \Gamma_0 & C & C' \end{array} \right\}_{\beta_1 \beta_2 \beta \beta_0 \beta_{12} \beta'_{12}} = \sum_{C'', \beta''_1, \beta''_2, \beta''_{12}} [C''] (-1)^{2C'' + \beta''_1 + \beta''_2 + \beta_1 + \beta_2} \times \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_0 \\ C & C' & C'' \end{array} \right\}_{\beta''_1 \beta''_2 \beta \beta_0} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C \\ \Gamma_2 & C'' & C'_2 \end{array} \right\}_{\beta''_{12} \beta_2 \beta''_{12}} \left\{ \begin{array}{ccc} C'_1 & C'_2 & C' \\ C'' & \Gamma_1 & C_1 \end{array} \right\}_{\beta_1 \beta''_{12} \beta'_1 \beta'_{12}} \end{aligned} \quad (6.67)$$

La non-nullité des $9C$ implique six relations triangulaires :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C_4 & C_{34} \\ C_{13} & C_{24} & C \end{array} \right\}_{\beta_{12} \beta_{34} \beta' \beta_{13} \beta_{24} \beta} \neq 0 \implies \left\{ \begin{array}{l} C_1 \otimes C_2 \supset \beta_{12} C_{12} \\ C_3 \otimes C_4 \supset \beta_{34} C_{34} \\ C_{13} \otimes C_{24} \supset \beta' C \\ C_1 \otimes C_3 \supset \beta_{13} C_{13} \\ C_2 \otimes C_4 \supset \beta_{24} C_{24} \\ C_{12} \otimes C_{34} \supset \beta C \end{array} \right. \quad (6.68)$$

Ces relations sont illustrées sur la figure 6.3.

Les deux cas particuliers suivants nous seront souvent utiles par la suite :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} A_1 & C_1 & C_1 \\ \Gamma_0 & C_2 & C'_2 \\ \Gamma_0 & C & C' \end{array} \right\}_{1\beta_2\beta_1\beta_{12}\beta'_{12}} = \frac{(-1)^{\Gamma_0+C_1+C'_2+C+\beta_{12}+\beta'_{12}}}{([\Gamma_0][C_1])^{\frac{1}{2}}} \left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_0 & C_2 & C'_2 \\ C_1 & C' & C \end{array} \right\}_{\beta\beta_{12}\beta'_{12}\beta_2} \quad (6.69)$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma & C_1 & C'_1 \\ \Gamma & C_2 & C'_2 \\ A_1 & C & C \end{array} \right\}_{\beta_1\beta_211\beta_3\beta_4} = \frac{(-1)^{C_2+C'_1-C-\Gamma}}{([\Gamma][C])^{\frac{1}{2}}} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C & C_2 \\ C'_2 & \Gamma & C'_1 \end{array} \right\}_{\beta_1\beta_4\beta_2\beta_3} \quad (6.70)$$

Symétries des $9C$

Comme pour le cas des $6C$, les symétries de nos $9C$ sont moins simples à exprimer que celles des $9j$ de $SU(2)$ [137]. Nous nous contenterons simplement ici de noter quatre relations de symétrie utiles.

– Transposition par rapport à une diagonale :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & D_1 & E_1 \\ C_2 & D_2 & E_2 \\ C_3 & D_3 & E_3 \end{array} \right\}_{\alpha\alpha'\alpha''\beta\beta'\beta''} = \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_3 \\ D_1 & D_2 & D_3 \\ E_1 & E_2 & E_3 \end{array} \right\}_{\beta\beta'\beta''\alpha\alpha'\alpha''} \quad (6.71)$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} E_3 & D_3 & C_3 \\ E_2 & D_2 & C_2 \\ E_1 & D_1 & C_1 \end{array} \right\}_{\alpha''\alpha'\alpha\beta''\beta'\beta} = (-1)^{\beta+\beta'+\beta''+\alpha+\alpha'+\alpha''} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_3 \\ D_1 & D_2 & D_3 \\ E_1 & E_2 & E_3 \end{array} \right\}_{\beta\beta'\beta''\alpha\alpha'\alpha''} \quad (6.72)$$

– Autres symétries :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} C_2 & C_1 & C_3 \\ D_2 & D_1 & D_3 \\ E_2 & E_1 & E_3 \end{array} \right\}_{\beta_1\beta_2\beta_3\alpha_2\alpha_1\alpha_3} = (-1)^{C_1+C_2+C_3+D_1+D_2+D_3+E_1+E_2+E_3+\beta_1+\beta_2+\beta_3} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_3 \\ D_1 & D_2 & D_3 \\ E_1 & E_2 & E_3 \end{array} \right\}_{\beta_1\beta_2\beta_3\alpha_1\alpha_2\alpha_3} \quad (6.73)$$

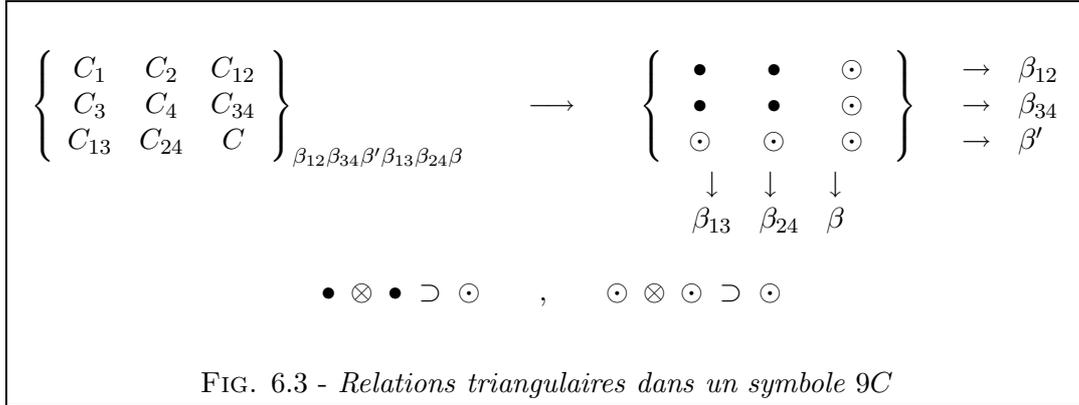
$$\left\{ \begin{array}{ccc} D_1 & D_2 & D_3 \\ C_1 & C_2 & C_3 \\ E_1 & E_2 & E_3 \end{array} \right\}_{\beta_2\beta_1\beta_3\alpha_1\alpha_2\alpha_3} = (-1)^{C_1+C_2+C_3+D_1+D_2+D_3+E_1+E_2+E_3+\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_3 \\ D_1 & D_2 & D_3 \\ E_1 & E_2 & E_3 \end{array} \right\}_{\beta_1\beta_2\beta_3\alpha_1\alpha_2\alpha_3} \quad (6.74)$$

D'autres expressions utiles concernant les $9C$ (règles de sommation, ... etc) sont données dans l'annexe B.

Une relation de recouplage faisant intervenir les $9C$

Ce qui précède nous permet d'exprimer les éléments matriciels réduits de deux opérateurs tensoriels agissant sur deux espaces différents :

$$\langle C'_1 C'_2, \beta\beta'_{12} C' \parallel [T^{(\Gamma_1)} \times U^{(\Gamma_2)}]^{(\beta_0 \Gamma_0)} \parallel C_1 C_2, \beta_{12} C \rangle =$$



$$([C][C'][\Gamma_0])^{\frac{1}{2}} \sum_{\beta_1\beta_2} \left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_1 & C_1 & C'_1 \\ \Gamma_2 & C_2 & C'_2 \\ \Gamma_0 & C & C' \end{array} \right\}_{\beta_1\beta_2\beta_0\beta_{12}\beta'_{12}} \langle \beta_1 C'_1 \| T^{(\Gamma_1)} \| C_1 \rangle \langle \beta_2 C'_2 \| U^{(\Gamma_2)} \| C_2 \rangle \quad (6.75)$$

6.5 Extension au groupe O_h^S

A l'aide des mêmes arguments qu'au paragraphe 5.6, on voit que l'on peut choisir les facteurs isoscalaires pour la chaîne $SU(2) \otimes C_I \supset O_h^S$ tels que :

$${}_{\beta}K \begin{pmatrix} j_{1\tau} & j_{2\nu} & j_{3\chi} \\ n_1 C_{1\tau} & n_2 C_{2\nu} & n_3 C_{3\chi} \end{pmatrix} = {}_{\beta}K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_3 C_3 \end{pmatrix} , \quad \tau \otimes \nu \otimes \chi = g \quad (6.76)$$

Les $3C - \sigma$ de O_h^S sont alors donnés par :

$${}_{\beta}F \begin{pmatrix} C_{1\tau} & C_{2\nu} & C_{3\chi} \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} = F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} , \quad \tau \otimes \nu \otimes \chi = g , \quad (6.77)$$

autrement dit, ils sont identiques aux coefficients correspondants de O^S . Il nous faut prendre de plus ici :

$$(-1)^{C_{1\tau}+C_{2\nu}+C_{3\chi}} = (-1)^{C_1+C_2+C_3} , \quad \tau \otimes \nu \otimes \chi = g \quad (6.78)$$

A

Valeurs numériques de quelques coefficients ${}^{(j)}G_{nC\sigma}^m$

Nous donnons dans les tableaux suivants les valeurs numériques des coefficients ${}^{(j)}G_{nC\sigma}^m$, pour j demi-entier et jusqu'à $j = 17/2$, obtenus par la méthode décrite au chapitre 5. Ceux-ci permettent de calculer les symboles $3j - p$ de $SU(2) \supset O^S$ via l'équation (5.26).

j	m	n	C	σ	G
0.5	0.5	0	E'_1	a	1.0000000
0.5	-0.5	0	E'_1	b	1.0000000
1.5	1.5	0	G'	κ	1.0000000
1.5	0.5	0	G'	λ	1.0000000
1.5	-0.5	0	G'	μ	1.0000000
1.5	-1.5	0	G'	ν	1.0000000
2.5	-1.5	0	E'_2	a	-0.9128709
2.5	2.5	0	E'_2	a	0.4082483
2.5	-2.5	0	E'_2	b	0.4082483
2.5	1.5	0	E'_2	b	-0.9128709
2.5	-2.5	0	G'	κ	-0.9128709
2.5	1.5	0	G'	κ	-0.4082483
2.5	0.5	0	G'	λ	1.0000000
2.5	-0.5	0	G'	μ	-1.0000000
2.5	-1.5	0	G'	ν	0.4082483
2.5	2.5	0	G'	ν	0.9128709
3.5	-3.5	0	E'_1	a	-0.6454972
3.5	0.5	0	E'_1	a	-0.7637626
3.5	-0.5	0	E'_1	b	0.7637626
3.5	3.5	0	E'_1	b	0.6454972

j	m	n	C	σ	G
3.5	-1.5	0	E'_2	a	0.5000000
3.5	2.5	0	E'_2	a	-0.8660254
3.5	-2.5	0	E'_2	b	0.8660254
3.5	1.5	0	E'_2	b	-0.5000000
3.5	-2.5	0	G'	κ	0.5000000
3.5	1.5	0	G'	κ	0.8660254
3.5	-3.5	0	G'	λ	0.7637626
3.5	0.5	0	G'	λ	-0.6454972
3.5	-0.5	0	G'	μ	-0.6454972
3.5	3.5	0	G'	μ	0.7637626
3.5	-1.5	0	G'	ν	0.8660254
3.5	2.5	0	G'	ν	0.5000000
4.5	-3.5	0	E'_1	a	0.2041241
4.5	0.5	0	E'_1	a	0.7637626
4.5	4.5	0	E'_1	a	0.6123724
4.5	-4.5	0	E'_1	b	0.6123724
4.5	-0.5	0	E'_1	b	0.7637626
4.5	3.5	0	E'_1	b	0.2041241
4.5	-2.5	0	G'	κ	0.8721775
4.5	-2.5	1	G'	κ	-0.4891895

j	m	n	C	σ	G
4.5	1.5	0	G'	κ	-0.4891895
4.5	1.5	1	G'	κ	-0.8721775
4.5	-3.5	0	G'	λ	-0.9530084
4.5	-3.5	1	G'	λ	-0.2238491
4.5	0.5	0	G'	λ	0.2980751
4.5	0.5	1	G'	λ	-0.5725538
4.5	4.5	0	G'	λ	-0.0540955
4.5	4.5	1	G'	λ	0.7887165
4.5	-4.5	0	G'	μ	0.0540955
4.5	-4.5	1	G'	μ	-0.7887165
4.5	-0.5	0	G'	μ	-0.2980751
4.5	-0.5	1	G'	μ	0.5725538
4.5	3.5	0	G'	μ	0.9530084
4.5	3.5	1	G'	μ	0.2238491
4.5	-1.5	0	G'	ν	0.4891895
4.5	-1.5	1	G'	ν	0.8721775
4.5	2.5	0	G'	ν	-0.8721775
4.5	2.5	1	G'	ν	0.4891895
5.5	-3.5	0	E'_1	a	-0.8539126
5.5	0.5	0	E'_1	a	0.3535534
5.5	4.5	0	E'_1	a	-0.3818813
5.5	-4.5	0	E'_1	b	0.3818813
5.5	-0.5	0	E'_1	b	-0.3535534
5.5	3.5	0	E'_1	b	0.8539126
5.5	-5.5	0	E'_2	a	0.5590170
5.5	-1.5	0	E'_2	a	-0.6770032
5.5	2.5	0	E'_2	a	-0.4787136
5.5	-2.5	0	E'_2	b	0.4787136
5.5	1.5	0	E'_2	b	0.6770032
5.5	5.5	0	E'_2	b	-0.5590170
5.5	-2.5	0	G'	κ	0.8433515
5.5	-2.5	1	G'	κ	0.2441139
5.5	1.5	0	G'	κ	-0.5316144
5.5	1.5	1	G'	κ	0.5089723
5.5	5.5	0	G'	κ	0.0783861
5.5	5.5	1	G'	κ	0.8254427
5.5	-3.5	0	G'	λ	0.4369316
5.5	-3.5	1	G'	λ	0.2827085
5.5	0.5	0	G'	λ	0.0884314
5.5	0.5	1	G'	λ	0.9312249
5.5	4.5	0	G'	λ	-0.8951372
5.5	4.5	1	G'	λ	0.2299913

j	m	n	C	σ	G
5.5	-4.5	0	G'	μ	-0.8951372
5.5	-4.5	1	G'	μ	0.2299913
5.5	-0.5	0	G'	μ	0.0884314
5.5	-0.5	1	G'	μ	0.9312249
5.5	3.5	0	G'	μ	0.4369316
5.5	3.5	1	G'	μ	0.2827085
5.5	-5.5	0	G'	ν	0.0783861
5.5	-5.5	1	G'	ν	0.8254427
5.5	-1.5	0	G'	ν	-0.5316144
5.5	-1.5	1	G'	ν	0.5089723
5.5	2.5	0	G'	ν	0.8433515
5.5	2.5	1	G'	ν	0.2441139
6.5	-3.5	0	E'_1	a	0.4330127
6.5	0.5	0	E'_1	a	-0.3535534
6.5	4.5	0	E'_1	a	0.8291562
6.5	-4.5	0	E'_1	b	0.8291562
6.5	-0.5	0	E'_1	b	-0.3535534
6.5	3.5	0	E'_1	b	0.4330127
6.5	-5.5	0	E'_2	a	-0.1762416
6.5	-5.5	1	E'_2	a	0.6456435
6.5	-1.5	0	E'_2	a	-0.7153865
6.5	-1.5	1	E'_2	a	0.2863077
6.5	2.5	0	E'_2	a	-0.3784526
6.5	2.5	1	E'_2	a	-0.7015627
6.5	6.5	0	E'_2	a	0.5602987
6.5	6.5	1	E'_2	a	0.0947738
6.5	-6.5	0	E'_2	b	0.5602987
6.5	-6.5	1	E'_2	b	0.0947738
6.5	-2.5	0	E'_2	b	-0.3784526
6.5	-2.5	1	E'_2	b	-0.7015627
6.5	1.5	0	E'_2	b	-0.7153865
6.5	1.5	1	E'_2	b	0.2863077
6.5	5.5	0	E'_2	b	-0.1762416
6.5	5.5	1	E'_2	b	0.6456435
6.5	-6.5	0	G'	κ	-0.8212850
6.5	-6.5	1	G'	κ	0.0507381
6.5	-2.5	0	G'	κ	-0.3686881
6.5	-2.5	1	G'	κ	-0.4781761
6.5	1.5	0	G'	κ	-0.4257076
6.5	1.5	1	G'	κ	0.4743659
6.5	5.5	0	G'	κ	-0.0912859
6.5	5.5	1	G'	κ	-0.7373942

j	m	n	C	σ	G
6.5	-3.5	0	G'	λ	0.3194444
6.5	-3.5	1	G'	λ	-0.8428851
6.5	0.5	0	G'	λ	0.9203546
6.5	0.5	1	G'	λ	0.1671746
6.5	4.5	0	G'	λ	0.2256161
6.5	4.5	1	G'	λ	0.5114659
6.5	-4.5	0	G'	μ	-0.2256161
6.5	-4.5	1	G'	μ	-0.5114659
6.5	-0.5	0	G'	μ	-0.9203546
6.5	-0.5	1	G'	μ	-0.1671746
6.5	3.5	0	G'	μ	-0.3194444
6.5	3.5	1	G'	μ	0.8428851
6.5	-5.5	0	G'	ν	0.0912859
6.5	-5.5	1	G'	ν	0.7373942
6.5	-1.5	0	G'	ν	0.4257076
6.5	-1.5	1	G'	ν	-0.4743659
6.5	2.5	0	G'	ν	0.3686881
6.5	2.5	1	G'	ν	0.4781761
6.5	6.5	0	G'	ν	0.8212850
6.5	6.5	1	G'	ν	-0.0507381
7.5	-7.5	0	E'_1	a	-0.5818433
7.5	-3.5	0	E'_1	a	-0.3307189
7.5	0.5	0	E'_1	a	-0.7180703
7.5	4.5	0	E'_1	a	-0.1909407
7.5	-4.5	0	E'_1	b	0.1909407
7.5	-0.5	0	E'_1	b	0.7180703
7.5	3.5	0	E'_1	b	0.3307189
7.5	7.5	0	E'_1	b	0.5818433
7.5	-5.5	0	E'_2	a	0.2393568
7.5	-1.5	0	E'_2	a	0.4506939
7.5	2.5	0	E'_2	a	-0.5818433
7.5	6.5	0	E'_2	a	-0.6332785
7.5	-6.5	0	E'_2	b	0.6332785
7.5	-2.5	0	E'_2	b	0.5818433
7.5	1.5	0	E'_2	b	-0.4506939
7.5	5.5	0	E'_2	b	-0.2393568
7.5	-6.5	0	G'	κ	0.7603499
7.5	-6.5	1	G'	κ	0.1121260
7.5	-6.5	2	G'	κ	-0.0908526
7.5	-2.5	0	G'	κ	-0.5423643
7.5	-2.5	1	G'	κ	0.5663967
7.5	-2.5	2	G'	κ	0.2156248

j	m	n	C	σ	G
7.5	1.5	0	G'	κ	0.2176711
7.5	1.5	1	G'	κ	0.7986383
7.5	1.5	2	G'	κ	-0.3341723
7.5	5.5	0	G'	κ	0.2834226
7.5	5.5	1	G'	κ	0.1697037
7.5	5.5	2	G'	κ	0.9130064
7.5	-7.5	0	G'	λ	-0.0764354
7.5	-7.5	1	G'	λ	0.8093010
7.5	-7.5	2	G'	λ	-0.0254534
7.5	-3.5	0	G'	λ	0.8574615
7.5	-3.5	1	G'	λ	-0.1452598
7.5	-3.5	2	G'	λ	0.3664483
7.5	0.5	0	G'	λ	-0.2097033
7.5	0.5	1	G'	λ	-0.5478385
7.5	0.5	2	G'	λ	-0.3745297
7.5	4.5	0	G'	λ	-0.4636183
7.5	4.5	1	G'	λ	-0.1542871
7.5	4.5	2	G'	λ	0.8513491
7.5	-4.5	0	G'	μ	-0.4636183
7.5	-4.5	1	G'	μ	-0.1542871
7.5	-4.5	2	G'	μ	0.8513491
7.5	-0.5	0	G'	μ	-0.2097033
7.5	-0.5	1	G'	μ	-0.5478385
7.5	-0.5	2	G'	μ	-0.3745297
7.5	3.5	0	G'	μ	0.8574615
7.5	3.5	1	G'	μ	-0.1452598
7.5	3.5	2	G'	μ	0.3664483
7.5	7.5	0	G'	μ	-0.0764354
7.5	7.5	1	G'	μ	0.8093010
7.5	7.5	2	G'	μ	-0.0254534
7.5	-5.5	0	G'	ν	0.2834226
7.5	-5.5	1	G'	ν	0.1697037
7.5	-5.5	2	G'	ν	0.9130064
7.5	-1.5	0	G'	ν	0.2176711
7.5	-1.5	1	G'	ν	0.7986383
7.5	-1.5	2	G'	ν	-0.3341723
7.5	2.5	0	G'	ν	-0.5423643
7.5	2.5	1	G'	ν	0.5663967
7.5	2.5	2	G'	ν	0.2156248
7.5	6.5	0	G'	ν	0.7603499
7.5	6.5	1	G'	ν	0.1121260
7.5	6.5	2	G'	ν	-0.0908526

j	m	n	C	σ	G
8.5	-7.5	0	E'_1	a	0.0514062
8.5	-7.5	1	E'_1	a	-0.5400261
8.5	-3.5	0	E'_1	a	0.3131072
8.5	-3.5	1	E'_1	a	0.6738303
8.5	0.5	0	E'_1	a	0.7088208
8.5	0.5	1	E'_1	a	-0.1148828
8.5	4.5	0	E'_1	a	0.2493895
8.5	4.5	1	E'_1	a	-0.4897838
8.5	8.5	0	E'_1	a	0.5785320
8.5	8.5	1	E'_1	a	0.0351888
8.5	-8.5	0	E'_1	b	0.5785320
8.5	-8.5	1	E'_1	b	0.0351888
8.5	-4.5	0	E'_1	b	0.2493895
8.5	-4.5	1	E'_1	b	-0.4897838
8.5	-0.5	0	E'_1	b	0.7088208
8.5	-0.5	1	E'_1	b	-0.1148828
8.5	3.5	0	E'_1	b	0.3131072
8.5	3.5	1	E'_1	b	0.6738303
8.5	7.5	0	E'_1	b	0.0514062
8.5	7.5	1	E'_1	b	-0.5400261
8.5	-5.5	0	E'_2	a	-0.8228507
8.5	-1.5	0	E'_2	a	0.3385016
8.5	2.5	0	E'_2	a	-0.2700309
8.5	6.5	0	E'_2	a	0.3679900
8.5	-6.5	0	E'_2	b	0.3679900
8.5	-2.5	0	E'_2	b	-0.2700309
8.5	1.5	0	E'_2	b	0.3385016
8.5	5.5	0	E'_2	b	-0.8228507
8.5	-6.5	0	G'	κ	0.3455818
8.5	-6.5	1	G'	κ	-0.1047950
8.5	-6.5	2	G'	κ	-0.8568398
8.5	-2.5	0	G'	κ	0.7236840
8.5	-2.5	1	G'	κ	-0.5849239
8.5	-2.5	2	G'	κ	0.2474447
8.5	1.5	0	G'	κ	-0.5186996
8.5	1.5	1	G'	κ	-0.7844336
8.5	1.5	2	G'	κ	0.0321143
8.5	5.5	0	G'	κ	-0.2963198
8.5	5.5	1	G'	κ	-0.1776119
8.5	5.5	2	G'	κ	-0.4511821
8.5	-7.5	0	G'	λ	-0.8280657

j	m	n	C	σ	G
8.5	-7.5	1	G'	λ	-0.0414453
8.5	-7.5	2	G'	λ	-0.1353466
8.5	-3.5	0	G'	λ	-0.4743630
8.5	-3.5	1	G'	λ	-0.2405526
8.5	-3.5	2	G'	λ	0.4062399
8.5	0.5	0	G'	λ	0.2125007
8.5	0.5	1	G'	λ	-0.5174765
8.5	0.5	2	G'	λ	-0.4140490
8.5	4.5	0	G'	λ	0.2091003
8.5	4.5	1	G'	λ	-0.1054355
8.5	4.5	2	G'	λ	0.8019209
8.5	8.5	0	G'	λ	-0.0201859
8.5	8.5	1	G'	λ	0.8133377
8.5	8.5	2	G'	λ	-0.0462257
8.5	-8.5	0	G'	μ	0.0201859
8.5	-8.5	1	G'	μ	-0.8133377
8.5	-8.5	2	G'	μ	0.0462257
8.5	-4.5	0	G'	μ	-0.2091003
8.5	-4.5	1	G'	μ	0.1054355
8.5	-4.5	2	G'	μ	-0.8019209
8.5	-0.5	0	G'	μ	-0.2125007
8.5	-0.5	1	G'	μ	0.5174765
8.5	-0.5	2	G'	μ	0.4140490
8.5	3.5	0	G'	μ	0.4743630
8.5	3.5	1	G'	μ	0.2405526
8.5	3.5	2	G'	μ	-0.4062399
8.5	7.5	0	G'	μ	0.8280657
8.5	7.5	1	G'	μ	0.0414453
8.5	7.5	2	G'	μ	0.1353466
8.5	-5.5	0	G'	ν	0.2963198
8.5	-5.5	1	G'	ν	0.1776119
8.5	-5.5	2	G'	ν	0.4511821
8.5	-1.5	0	G'	ν	0.5186996
8.5	-1.5	1	G'	ν	0.7844336
8.5	-1.5	2	G'	ν	-0.0321143
8.5	2.5	0	G'	ν	-0.7236840
8.5	2.5	1	G'	ν	0.5849239
8.5	2.5	2	G'	ν	-0.2474447
8.5	6.5	0	G'	ν	-0.3455818
8.5	6.5	1	G'	ν	0.1047950
8.5	6.5	2	G'	ν	0.8568398

Formulaire

Nous donnons ici quelques relations utiles, complétant le formalisme développé aux chapitres 5 et 6 ; cette liste n'est pas exhaustive.

B.1 Couplages d'opérateurs tensoriels irréductibles

B.1.1 Couplages dans $SU(2) \supset O^S$

Le couplage de deux opérateurs tensoriels irréductibles (OTI) de $SU(2) \supset O^S$ (co- ou contravariants) s'effectue de façon totalement analogue à ce qui se passe dans $SU(2)$ [137, 109] :

$$\left[S^{(k_1)} \times T^{(k_2)} \right]_p^{(k)} = \sum_{p_1, p_2} F \begin{matrix} p_1 & p_2 & (k) \\ (k_1) & (k_2) & p \end{matrix} S_{p_1}^{(k_1)} T_{p_2}^{(k_2)} \quad (\text{B.1})$$

$$\left[S_{(k_1)} \times T_{(k_2)} \right]_{(k)}^p = \sum_{p_1, p_2} F \begin{matrix} (k_1) & (k_2) & p \\ p_1 & p_2 & (k) \end{matrix} S_{(k_1)}^{p_1} T_{(k_2)}^{p_2} \quad (\text{B.2})$$

$$\left[S^{(j_1)} \times T^{(j_2)} \right]_{(j)}^p = (-1)^{2j_2} [j]^{1/2} \sum_{p_1, p_2} F \begin{matrix} p_1 & p_2 & p \\ (j_1) & (j_2) & j \end{matrix} S_{p_1}^{(j_1)} T_{p_2}^{(j_2)} \quad (\text{B.3})$$

$$\left[S_{(j_1)} \times T_{(j_2)} \right]_p^{(j)} = (-1)^{2j_1} [j]^{1/2} \sum_{p_1, p_2} F \begin{matrix} (j_1) & (j_2) & j \\ p_1 & p_2 & p \end{matrix} S_{(j_1)}^{p_1} T_{(j_2)}^{p_2} \quad (\text{B.4})$$

Le produit scalaire de deux OTI s'exprime ici par :

$$S^{(k)} \cdot T^{(k)} = [k]^{1/2} (-1)^k \left[S^{(k)} \times T^{(k)} \right]_{A_1}^{(0)} = \sum_p S_p^{(k)} T_p^{(k)} \quad (\text{B.5})$$

B.1.2 Couplages dans O^S

De même, on aura :

$$\left[S^{(C_1)} \times T^{(C_2)} \right]_{\sigma}^{(\beta C)} = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \beta F \begin{matrix} \sigma_1 & \sigma_2 & (C) \\ (C_1) & (C_2) & \sigma \end{matrix} S_{\sigma_1}^{(C_1)} T_{\sigma_2}^{(C_2)} \quad (\text{B.6})$$

$$\left[S_{(C_1)} \times T_{(C_2)} \right]_{(\beta C)}^{\sigma} = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \beta F \begin{matrix} (C_1) & (C_2) & \sigma \\ \sigma_1 & \sigma_2 & (C) \end{matrix} S_{(C_1)}^{\sigma_1} T_{(C_2)}^{\sigma_2} \quad (\text{B.7})$$

$$\left[S^{(C_1)} \times T^{(C_2)} \right]_{(\beta C)}^{\sigma} = (-1)^{2C_2} [C]^{1/2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \beta F \begin{matrix} \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \\ (C_1) & (C_2) & C \end{matrix} S_{\sigma_1}^{(C_1)} T_{\sigma_2}^{(C_2)} \quad (\text{B.8})$$

$$\left[S_{(C_1)} \times T_{(C_2)} \right]_{\sigma}^{(\beta C)} = (-1)^{2C_1} [C]^{1/2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \beta F \begin{matrix} (C_1) & (C_2) & C \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{matrix} S_{(C_1)}^{\sigma_1} T_{(C_2)}^{\sigma_2} \quad (\text{B.9})$$

Pour le produit scalaire :

$$S^{(C)} \cdot T^{(C)} = [C]^{\frac{1}{2}} \left[S^{(C)} \times T^{(C)} \right]_1^{(A_1)} = \sum_p S_\sigma^{(C)} T_\sigma^{(C)} \quad (\text{B.10})$$

B.2 Relations d'orthogonalité

Nous donnons ici les relations d'orthogonalité des différents symboles que nous utilisons.

B.2.1 Coefficients $3j - p$ et Clebsch-Gordan de $SU(2) \supset O^S$

$$\sum_{p_1, p_2} F \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p'_3 \\ j_1 & j_2 & j'_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{[j_3]} \delta_{j'_3, j_3} \delta_{p'_3, p_3} \quad (\text{B.11})$$

$$\sum_{j_3, p_3} [j_3] F \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} p'_1 & p'_2 & p_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} = \delta_{p'_1, p_1} \delta_{p'_2, p_2} \quad (\text{B.12})$$

$$\sum_{p_1, p_2} F \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & p_3 \\ p_1 & p_2 & (j_3) \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & (j'_3) \\ j_1 & j_2 & p'_3 \end{pmatrix} = \delta_{j'_3, j_3} \delta_{p'_3, p_3} \quad (\text{B.13})$$

$$\sum_{j_3, p_3} F \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & p_3 \\ p_1 & p_2 & (j_3) \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} p'_1 & p'_2 & (j_3) \\ j_1 & j_2 & p_3 \end{pmatrix} = \delta_{p'_1, p_1} \delta_{p'_2, p_2} \quad (\text{B.14})$$

B.2.2 Facteurs isoscalaires

$$\sum_{\beta} \sum_{n_1, C_1} \sum_{n_2, C_2} \beta K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & n_3 C_3 \\ n_1 C_1 & n_2 C_2 & (j_3) \end{pmatrix} \beta K \begin{pmatrix} n_1 C_1 & n_2 C_2 & (j'_3) \\ j_1 & j_2 & n'_3 C'_3 \end{pmatrix} = \delta_{j'_3, j_3} \delta_{n'_3, n_3} \delta_{C'_3, C_3} \quad (\text{B.15})$$

$$\sum_{j_3, n_3, C_3} \beta K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & n_3 C_3 \\ n_1 C_1 & n_2 C_2 & (j_3) \end{pmatrix} \beta K \begin{pmatrix} n'_1 C'_1 & n'_2 C'_2 & (j_3) \\ j_1 & j_2 & n_3 C_3 \end{pmatrix} = \delta_{n'_1, n_1} \delta_{C'_1, C_1} \delta_{n'_2, n_2} \delta_{C'_2, C_2} \quad (\text{B.16})$$

$$\sum_{\beta} \sum_{n_1, C_1} \sum_{n_2, C_2} \beta K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_3 C_3 \end{pmatrix} \beta K \begin{pmatrix} n_1 C_1 & n_2 C_2 & n'_3 C'_3 \\ j_1 & j_2 & j'_3 \end{pmatrix} = \frac{[C_3]}{[j_3]} \delta_{j'_3, j_3} \delta_{n'_3, n_3} \delta_{C'_3, C_3} \quad (\text{B.17})$$

$$\sum_{j_3, n_3, C_3} \frac{[C_3]}{[j_3]} \beta K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_3 C_3 \end{pmatrix} \beta K \begin{pmatrix} n'_1 C'_1 & n'_2 C'_2 & n_3 C_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} = \delta_{n'_1, n_1} \delta_{C'_1, C_1} \delta_{n'_2, n_2} \delta_{C'_2, C_2} \quad (\text{B.18})$$

B.2.3 Coefficients $3C - \sigma$ et Clebsch-Gordan de O^S

$$\sum_{\sigma_1, \sigma_2} \beta F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} \beta' F \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma'_3 \\ C_1 & C_2 & C'_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{[C_3]} \delta_{\beta', \beta} \delta_{C'_3, C_3} \delta_{\sigma'_3, \sigma_3} \quad (\text{B.19})$$

$$\sum_{\beta, C_3, \sigma_3} [C_3] \beta F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} \beta F \begin{pmatrix} \sigma'_1 & \sigma'_2 & \sigma_3 \\ C_1 & C_2 & C_3 \end{pmatrix} = \delta_{\sigma'_1, \sigma_1} \delta_{\sigma'_2, \sigma_2} \quad (\text{B.20})$$

$$\sum_{\sigma_1, \sigma_2} \beta F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & \sigma_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & (C_3) \end{pmatrix} \beta' F \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & (C'_3) \\ C_1 & C_2 & \sigma'_3 \end{pmatrix} = \delta_{\beta', \beta} \delta_{C'_3, C_3} \delta_{\sigma'_3, \sigma_3} \quad (\text{B.21})$$

$$\sum_{\beta, C_3, \sigma_3} \beta F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & \sigma_3 \\ \sigma_1 & \sigma_2 & (C_3) \end{pmatrix} \beta F \begin{pmatrix} \sigma'_1 & \sigma'_2 & (C_3) \\ C_1 & C_2 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \delta_{\sigma'_1, \sigma_1} \delta_{\sigma'_2, \sigma_2} \quad (\text{B.22})$$

B.2.4 Coefficients $6C$ de O^S

$$\sum_{\beta_{23}, C_{23}} [C_{23}][C_{12}] \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C & C_{23} \end{array} \right\}_{\beta' \beta_{23} \beta \beta_{12}} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C'_{12} \\ C_3 & C & C_{23} \end{array} \right\}_{\tilde{\beta}' \beta_{23} \tilde{\beta} \beta'_{12}} = \delta_{\beta'_{12}, \beta_{12}} \delta_{\tilde{\beta}, \beta} \delta_{\tilde{\beta}', \beta'} \delta_{C'_{12}, C_{12}} \quad (\text{B.23})$$

B.2.5 Coefficients $9C$ de O^S

$$\begin{aligned} & \sum_{\beta_{12}, C_{12}, \beta_{34}, C_{34}} [C_{12}][C_{34}][C_{13}][C_{24}] \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C_4 & C_{34} \\ C_{13} & C_{24} & C \end{array} \right\}_{\beta_{12} \beta_{34} \beta' \beta_{13} \beta_{24} \beta} \times \\ & \times \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C_4 & C_{34} \\ C'_{13} & C'_{24} & C \end{array} \right\}_{\beta_{12} \beta_{34} \tilde{\beta}' \beta'_{13} \beta'_{24} \tilde{\beta}} = \delta_{\beta'_{13}, \beta_{13}} \delta_{\beta'_{24}, \beta_{24}} \delta_{\tilde{\beta}, \beta} \delta_{\tilde{\beta}', \beta'} \delta_{C'_{13}, C_{13}} \delta_{C'_{24}, C_{24}} \quad (\text{B.24}) \end{aligned}$$

B.3 Quelques propriétés des facteurs isoscalaires

B.3.1 Symétries des facteurs isoscalaires

Les facteurs isoscalaires

$${}_{\beta} K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_3 C_3 \end{pmatrix}$$

sont inchangés par toute permutation paire de leurs colonnes, et sont multipliés par le facteur

$$(-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + C_1 + C_2 + C_3 + \beta}$$

pour toute permutation impaire. Ceci se déduit immédiatement des relations (6.3), (6.28), (6.29) et du paragraphe 5.3.3.

B.3.2 Lien entre un facteur isoscalaire et son conjugué

On peut noter la relation suivante, qui permet de déduire l'équation (6.12) :

$${}_{\beta} K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_3 C_3 \end{pmatrix}^* = (-1)^{\varphi(j_1) + \varphi(j_2) + \varphi(j_3)} {}_{\beta} K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_3 C_3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.25})$$

B.3.3 Lien entre les tenseurs couplés dans $SU(2) \otimes C_I$ et dans O_h^S

Soient R et S deux tenseurs symétrisés dans $SU(2) \otimes C_I \supset O_h^S$. Les deux relations suivantes nous seront très utiles par la suite ; elles généralisent les relations équivalentes données par Michelot [109] pour j entier :

$$\begin{aligned} & [R^{(j_{1\tau})} \times S^{(j_{2\nu})}]_{nC\sigma}^{(j_\chi)} = \\ & (-1)^{\varphi(j) + 2C} \left(\frac{[j]}{[C]} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{n_1, C_1, n_2, C_2, \beta_0} {}_{\beta_0} K \begin{pmatrix} n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_3 C_3 \\ j_{1\tau} & j_{2\nu} & j_\chi \end{pmatrix} [R^{(j_{1\tau}, n_1 C_1)} \times S^{(j_{2\nu}, n_2 C_2)}]_{\sigma}^{(\beta_0 C)} \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

$$\begin{aligned} & \left[R^{(j_{1\tau}, n_1 C_1)} \times S^{(j_{2\nu}, n_2 C_2)} \right]_{\sigma}^{(\beta_0 C)} = \\ & \sum_{j, n} (-1)^{\varphi(j)+2C} \left(\frac{[j]}{[C]} \right)^{\frac{1}{2}} \beta_0 K \begin{pmatrix} j_{1\tau} & j_{2\nu} & j_{\chi} \\ n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_3 C_3 \end{pmatrix} \left[R^{(j_{1\tau})} \times S^{(j_{2\nu})} \right]_{nC\sigma}^{(j_{\chi})} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

Ici, τ , ν and χ prennent les valeurs g ou u , avec la condition :

$$\tau \otimes \nu \otimes \chi = g .$$

β_0 est l'index de multiplicité de C dans $C_1 \otimes C_2$.

B.3.4 Valeurs exactes de quelques facteurs isoscalaires

Les valeurs exactes de quelques coefficients

$$\beta K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_3 C_3 \end{pmatrix} ,$$

pour les plus petites valeurs de j , sont données dans la table B.1 page suivante.

B.4 Quelques propriétés des $6C$ et $9C$ de O^S

B.4.1 Règles de sommation

Les relations suivantes sont les équivalents des règles données par Rotenberg *et al.* [137] pour les $6j$ et $9j$ de $SU(2)$.

Symboles $6C$

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_3 \\ \Gamma_2 & \Gamma_1 & C \end{array} \right\}_{\beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4} = \sum_{\Gamma_3, \alpha_1, \alpha_2} [\Gamma_3] (-1)^{\Gamma_3 + C_3 + C + \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4} \times \\ & \times \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_3 \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \end{array} \right\}_{\alpha_1 \alpha_2 \beta_3 \beta_4} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & \Gamma_1 & C \\ C_2 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \end{array} \right\}_{\alpha_1 \alpha_2 \beta_2 \beta_1} \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

$$\sum_{\Gamma, \alpha} [\Gamma] \left\{ \begin{array}{ccc} C & C & \Gamma \\ C & C & C' \end{array} \right\}_{\beta \beta \alpha \alpha} = (-1)^{\beta} \quad (\text{B.29})$$

$$\sum_{\Gamma} (-1)^{\Gamma + 2C + \beta} \frac{[\Gamma]}{[C]} \left\{ \begin{array}{ccc} C & C & C' \\ C & C & \Gamma \end{array} \right\}_{\beta \beta 1 \alpha} = \delta_{\alpha, 1} \delta_{C', A_1} \quad (\text{B.30})$$

Symboles $9C$

$$\begin{aligned} & \sum_{\beta_{12}, C_{12}} [C_{12}] \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C_4 & C_{34} \\ C_{13} & C_{24} & C \end{array} \right\}_{\beta_{12} \beta_{34} \beta' \beta_{13} \beta_{24} \beta} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_{34} & C & \Gamma \end{array} \right\}_{\beta''_1 \beta''_{12} \beta \beta_{12}} = \\ & \sum_{\beta''_2} (-1)^{2\Gamma + \beta''_1 + \beta_{12} + \beta''_{12} + \beta_{24}} \left\{ \begin{array}{ccc} C_3 & C_4 & C_{34} \\ C_2 & \Gamma & C_{24} \end{array} \right\}_{\beta''_2 \beta_{24} \beta''_{12} \beta_{34}} \left\{ \begin{array}{ccc} C_{13} & C_{24} & C \\ \Gamma & C_1 & C_3 \end{array} \right\}_{\beta_{12} \beta''_2 \beta''_{12} \beta'} \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

TAB. B.1 - Valeurs de quelques facteurs isoscalaires de $SU(2) \supset O^S$

j_1	j_2	j_3	C_1	C_2	C_3	β	K
0	0	0	A_1	A_1	A_1	-	1
1/2	1/2	0	E'_1	E'_1	A_1	-	1
1	1	1	F_1	F_1	F_1	-	i
1	1	0	F_1	F_1	A_1	-	-1
1	1/2	1/2	F_1	E'_1	E'_1	-	$-i$
3/2	3/2	3	G'	G'	F_2	3	$\sqrt{3/7}$
3/2	3/2	3	G'	G'	F_1	3	$-i\sqrt{3/7}$
3/2	3/2	2	G'	G'	F_2	2	$\sqrt{3/5}$
3/2	3/2	1	G'	G'	F_1	1	$-i$
3/2	3/2	0	G'	G'	A_1	-	1
3/2	2	5/2	G'	F_2	G'	a	$2\sqrt{2/105}$
3/2	2	5/2	G'	F_2	G'	s	$\sqrt{10/21}$
3/2	2	3/2	G'	F_2	G'	a	$\sqrt{3/5}$
3/2	2	3/2	G'	F_2	G'	s	0
3/2	1	1/2	G'	F_1	E'_1	-	$-i$
2	2	2	F_2	F_2	F_2	-	$3/\sqrt{35}$
2	2	2	F_2	F_2	E	-	$-\sqrt{6/35}$
2	2	2	E	E	E	-	$2\sqrt{2/35}$
2	2	1	F_2	F_2	F_1	-	$i/\sqrt{5}$
2	2	1	F_2	E	F_1	-	$-i\sqrt{2/5}$
2	2	0	F_2	F_2	A_1	-	$\sqrt{3/5}$
2	2	0	E	E	A_1	-	$\sqrt{2/5}$
2	3/2	5/2	F_2	G'	G'	a	$-2\sqrt{2/105}$
2	3/2	5/2	F_2	G'	G'	s	$\sqrt{10/21}$
2	3/2	3/2	F_2	G'	G'	a	$\sqrt{3/5}$
2	3/2	3/2	F_2	G'	G'	s	0
2	3/2	3/2	E	G'	G'	-	$\sqrt{2/5}$
2	3/2	1/2	F_2	G'	E'_1	-	$\sqrt{3/5}$
2	3/2	1/2	E	G'	E'_1	-	$\sqrt{2/5}$
2	1	1	F_2	F_1	F_1	-	$-\sqrt{3/5}$
2	1	1	E	F_1	F_1	-	$-\sqrt{2/5}$
5/2	5/2	1	E'_2	E'_2	F_1	-	$-i\sqrt{5}/3\sqrt{7}$
5/2	5/2	0	E'_2	E'_2	A_1	-	$1/\sqrt{3}$
5/2	2	3/2	E'_2	F_2	G'	-	$1/\sqrt{21}$
5/2	2	3/2	E'_2	E	G'	-	$\sqrt{2/7}$
5/2	3/2	1	E'_2	G'	F_1	-	$-i/\sqrt{3}$
5/2	1/2	2	E'_2	E'_1	F_2	-	$1/\sqrt{3}$
3	3	0	A_2	A_2	A_1	-	$-1/\sqrt{7}$
3	5/2	1/2	A_2	E'_2	E'_1	-	$-i/\sqrt{7}$
3	2	2	A_2	E	E	-	$-i/\sqrt{7}$
3	2	1	A_2	F_2	F_1	-	$-1/\sqrt{7}$
3	3/2	3/2	A_2	G'	G'	-	$-i/\sqrt{7}$

B.4.2 Lien $nj - nC$

Notons enfin pour mémoire les deux expressions suivantes, reliant les symboles $6j$ (resp. $9j$) de $SU(2)$ aux $6C$ (resp. $9C$) de O^S :

$$\begin{aligned}
\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{array} \right\} = & \sum_{\substack{n_1 C_1, n_2 C_2, n_3 C_3 \\ n_{12} C_{12}, n_{23} C_{23}, nC}} (-1)^{2C_{12}+2C_{23}+\varphi(j_{12})+\varphi(j_{23})} \times \\
& \times \sum_{\beta' \beta \beta_{12} \beta_{23}} \beta' K \begin{pmatrix} n_1 C_1 & n_{23} C_{23} & nC \\ j_1 & j_{23} & j \end{pmatrix} \beta_{23} K \begin{pmatrix} n_2 C_2 & n_3 C_3 & n_{23} C_{23} \\ j_2 & j_3 & j_{23} \end{pmatrix} \times \\
& \times \beta K \begin{pmatrix} j_{12} & j_3 & j \\ n_{12} C_{12} & n_3 C_3 & nC \end{pmatrix} \beta_{12} K \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_{12} C_{12} \end{pmatrix} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C & C_{23} \end{array} \right\}_{\beta' \beta_{23} \beta \beta_{12}}
\end{aligned} \tag{B.32}$$

$$\begin{aligned}
\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{array} \right\} = & \sum_{\text{tous les } n_i C_i} \sum_{\text{tous les } \beta} (-1)^{\varphi(j_{12})+\varphi(j_{34})+\varphi(j_{13})+\varphi(j_{24})} \times \\
& \times \beta_{12} K \begin{pmatrix} n_1 C_1 & n_2 C_2 & n_{12} C_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{12} \end{pmatrix} \beta_{34} K \begin{pmatrix} n_3 C_3 & n_4 C_4 & n_{34} C_{34} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \end{pmatrix} \beta' K \begin{pmatrix} n_{13} C_{13} & n_{24} C_{24} & nC \\ j_{13} & j_{24} & j \end{pmatrix} \times \\
& \times \beta_{13} K \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_{13} \\ n_1 C_1 & n_3 C_3 & n_{13} C_{13} \end{pmatrix} \beta_{24} K \begin{pmatrix} j_2 & j_4 & j_{24} \\ n_2 C_2 & n_4 C_4 & n_{24} C_{24} \end{pmatrix} \beta K \begin{pmatrix} j_{12} & j_{34} & j \\ n_{12} C_{12} & n_{34} C_{34} & nC \end{pmatrix} \times \\
& \times \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C_4 & C_{34} \\ C_{13} & C_{24} & C \end{array} \right\}_{\beta_{12} \beta_{34} \beta' \beta_{13} \beta_{24} \beta}
\end{aligned} \tag{B.33}$$

Symboles $6C$ de O^S

Les tableaux suivants donnent les valeurs exactes de nos coefficients $6C$,

$$\left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_3 \\ C_4 & C_5 & C_6 \end{array} \right\}_{\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4},$$

pour le groupe O^S . Les coefficients non-nuls n'y figurant pas se déduisent par les relations (6.59) et (6.60).

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	$6C$
A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	—	—	—	—	1
A_2	A_2	A_1	A_1	A_1	A_2	—	—	—	—	1
A_2	A_2	A_1	A_2	A_2	A_1	—	—	—	—	1
E	E	A_1	A_1	A_1	E	—	—	—	—	$\sqrt{2}/2$
E	E	A_1	A_2	A_2	E	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/2$
E	E	A_1	E	E	A_1	—	—	—	—	1/2
E	E	A_1	E	E	A_2	—	—	—	—	-1/2
E	E	A_1	E	E	E	—	—	—	—	1/2
E	E	A_2	A_2	A_1	E	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/2$
E	E	A_2	E	E	A_1	—	—	—	—	-1/2
E	E	A_2	E	E	A_2	—	—	—	—	1/2
E	E	A_2	E	E	E	—	—	—	—	1/2
E	E	E	E	A_1	E	—	—	—	—	1/2
E	E	E	E	A_2	E	—	—	—	—	1/2
E	E	E	E	E	A_1	—	—	—	—	1/2

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	$6C$
E	E	E	E	E	A_2	—	—	—	—	$1/2$
E	E	E	E	E	E	—	—	—	—	0
F_1	F_1	A_1	A_1	A_1	F_1	—	—	—	—	$\sqrt{3}/3$
F_1	F_1	A_1	E	E	F_1	—	—	—	—	$\sqrt{6}/6$
F_1	F_1	A_1	F_1	F_1	A_1	—	—	—	—	$1/3$
F_1	F_1	A_1	F_1	F_1	E	—	—	—	—	$1/3$
F_1	F_1	A_1	F_1	F_1	F_1	—	—	—	—	$-1/3$
F_1	F_1	E	E	A_1	F_1	—	—	—	—	$\sqrt{6}/6$
F_1	F_1	E	E	E	F_1	—	—	—	—	$\sqrt{3}/6$
F_1	F_1	E	F_1	F_1	A_1	—	—	—	—	$1/3$
F_1	F_1	E	F_1	F_1	E	—	—	—	—	$1/3$
F_1	F_1	E	F_1	F_1	F_1	—	—	—	—	$1/6$
F_1	F_1	F_1	F_1	A_1	F_1	—	—	—	—	$-1/3$
F_1	F_1	F_1	F_1	E	F_1	—	—	—	—	$1/6$
F_1	F_1	F_1	F_1	F_1	A_1	—	—	—	—	$-1/3$
F_1	F_1	F_1	F_1	F_1	E	—	—	—	—	$1/6$
F_1	F_1	F_1	F_1	F_1	F_1	—	—	—	—	$1/6$
F_2	F_1	A_2	A_1	A_2	F_1	—	—	—	—	$\sqrt{3}/3$
F_2	F_1	A_2	E	E	F_1	—	—	—	—	$-\sqrt{6}/6$
F_2	F_1	A_2	F_2	F_1	A_2	—	—	—	—	$1/3$
F_2	F_1	A_2	F_2	F_1	E	—	—	—	—	$1/3$
F_2	F_1	A_2	F_2	F_1	F_1	—	—	—	—	$1/3$
F_2	F_1	E	A_1	E	F_1	—	—	—	—	$-\sqrt{6}/6$
F_2	F_1	E	E	A_2	F_1	—	—	—	—	$-\sqrt{6}/6$
F_2	F_1	E	E	E	F_1	—	—	—	—	$\sqrt{3}/6$
F_2	F_1	E	F_1	F_1	E	—	—	—	—	0
F_2	F_1	E	F_1	F_1	F_1	—	—	—	—	$-\sqrt{3}/6$
F_2	F_1	E	F_2	F_1	A_2	—	—	—	—	$1/3$
F_2	F_1	E	F_2	F_1	E	—	—	—	—	$1/3$
F_2	F_1	E	F_2	F_1	F_1	—	—	—	—	$-1/6$
F_2	F_1	F_1	A_1	F_1	F_1	—	—	—	—	$1/3$
F_2	F_1	F_1	E	F_1	F_1	—	—	—	—	$-1/6$
F_2	F_1	F_1	F_1	E	F_1	—	—	—	—	$-\sqrt{3}/6$
F_2	F_1	F_1	F_1	F_1	E	—	—	—	—	$-\sqrt{3}/6$
F_2	F_1	F_1	F_1	F_1	F_1	—	—	—	—	$1/6$
F_2	F_1	F_1	F_2	A_2	F_1	—	—	—	—	$1/3$
F_2	F_1	F_1	F_2	E	F_1	—	—	—	—	$-1/6$
F_2	F_1	F_1	F_2	F_1	A_2	—	—	—	—	$1/3$
F_2	F_1	F_1	F_2	F_1	E	—	—	—	—	$-1/6$
F_2	F_1	F_1	F_2	F_1	F_1	—	—	—	—	$1/6$
F_2	F_2	A_1	A_1	A_1	F_2	—	—	—	—	$\sqrt{3}/3$
F_2	F_2	A_1	A_2	A_2	F_1	—	—	—	—	$\sqrt{3}/3$
F_2	F_2	A_1	E	E	F_1	—	—	—	—	$-\sqrt{6}/6$
F_2	F_2	A_1	E	E	F_2	—	—	—	—	$\sqrt{6}/6$

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	$6C$
F_2	F_2	A_1	F_1	F_1	A_2	-	-	-	-	1/3
F_2	F_2	A_1	F_1	F_1	E	-	-	-	-	-1/3
F_2	F_2	A_1	F_1	F_1	F_1	-	-	-	-	1/3
F_2	F_2	A_1	F_1	F_1	F_2	-	-	-	-	-1/3
F_2	F_2	A_1	F_2	F_2	A_1	-	-	-	-	1/3
F_2	F_2	A_1	F_2	F_2	E	-	-	-	-	1/3
F_2	F_2	A_1	F_2	F_2	F_1	-	-	-	-	-1/3
F_2	F_2	A_1	F_2	F_2	F_2	-	-	-	-	1/3
F_2	F_2	E	E	A_1	F_2	-	-	-	-	$\sqrt{6}/6$
F_2	F_2	E	E	A_2	F_1	-	-	-	-	$\sqrt{6}/6$
F_2	F_2	E	E	E	F_1	-	-	-	-	$\sqrt{3}/6$
F_2	F_2	E	E	E	F_2	-	-	-	-	$\sqrt{3}/6$
F_2	F_2	E	F_1	F_1	A_2	-	-	-	-	1/3
F_2	F_2	E	F_1	F_1	E	-	-	-	-	-1/3
F_2	F_2	E	F_1	F_1	F_1	-	-	-	-	-1/6
F_2	F_2	E	F_1	F_1	F_2	-	-	-	-	1/6
F_2	F_2	E	F_2	F_1	E	-	-	-	-	0
F_2	F_2	E	F_2	F_1	F_1	-	-	-	-	$\sqrt{3}/6$
F_2	F_2	E	F_2	F_1	F_2	-	-	-	-	$-\sqrt{3}/6$
F_2	F_2	E	F_2	F_2	A_1	-	-	-	-	1/3
F_2	F_2	E	F_2	F_2	E	-	-	-	-	1/3
F_2	F_2	E	F_2	F_2	F_1	-	-	-	-	1/6
F_2	F_2	E	F_2	F_2	F_2	-	-	-	-	-1/6
F_2	F_2	F_1	F_1	A_1	F_2	-	-	-	-	-1/3
F_2	F_2	F_1	F_1	E	F_1	-	-	-	-	$\sqrt{3}/6$
F_2	F_2	F_1	F_1	E	F_2	-	-	-	-	1/6
F_2	F_2	F_1	F_1	F_1	A_2	-	-	-	-	-1/3
F_2	F_2	F_1	F_1	F_1	E	-	-	-	-	-1/6
F_2	F_2	F_1	F_1	F_1	F_1	-	-	-	-	1/6
F_2	F_2	F_1	F_1	F_1	F_2	-	-	-	-	1/6
F_2	F_2	F_1	F_2	A_2	F_1	-	-	-	-	-1/3
F_2	F_2	F_1	F_2	E	F_1	-	-	-	-	1/6
F_2	F_2	F_1	F_2	E	F_2	-	-	-	-	$-\sqrt{3}/6$
F_2	F_2	F_1	F_2	F_1	E	-	-	-	-	$\sqrt{3}/6$
F_2	F_2	F_1	F_2	F_1	F_1	-	-	-	-	1/6
F_2	F_2	F_1	F_2	F_1	F_2	-	-	-	-	1/6
F_2	F_2	F_1	F_2	F_2	A_1	-	-	-	-	-1/3
F_2	F_2	F_1	F_2	F_2	E	-	-	-	-	1/6
F_2	F_2	F_1	F_2	F_2	F_1	-	-	-	-	1/6
F_2	F_2	F_1	F_2	F_2	F_2	-	-	-	-	1/6
F_2	F_2	F_2	F_1	A_2	F_1	-	-	-	-	1/3
F_2	F_2	F_2	F_1	E	F_1	-	-	-	-	1/6
F_2	F_2	F_2	F_1	E	F_2	-	-	-	-	$-\sqrt{3}/6$
F_2	F_2	F_2	F_1	F_1	A_2	-	-	-	-	1/3

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	6C
F_2	F_2	F_2	F_1	F_1	E	—	—	—	—	1/6
F_2	F_2	F_2	F_1	F_1	F_1	—	—	—	—	1/6
F_2	F_2	F_2	F_1	F_1	F_2	—	—	—	—	1/6
F_2	F_2	F_2	F_2	A_1	F_2	—	—	—	—	1/3
F_2	F_2	F_2	F_2	E	F_1	—	—	—	—	$-\sqrt{3}/6$
F_2	F_2	F_2	F_2	E	F_2	—	—	—	—	-1/6
F_2	F_2	F_2	F_2	F_1	E	—	—	—	—	$-\sqrt{3}/6$
F_2	F_2	F_2	F_2	F_1	F_1	—	—	—	—	1/6
F_2	F_2	F_2	F_2	F_1	F_2	—	—	—	—	1/6
F_2	F_2	F_2	F_2	F_2	A_1	—	—	—	—	1/3
F_2	F_2	F_2	F_2	F_2	E	—	—	—	—	-1/6
F_2	F_2	F_2	F_2	F_2	F_1	—	—	—	—	1/6
F_2	F_2	F_2	F_2	F_2	F_2	—	—	—	—	1/6
E'_1	E'_1	A_1	A_1	A_1	E'_1	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/2$
E'_1	E'_1	A_1	F_1	F_1	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{6}/6$
E'_1	E'_1	A_1	E'_1	E'_1	A_1	—	—	—	—	-1/2
E'_1	E'_1	A_1	E'_1	E'_1	F_1	—	—	—	—	1/2
E'_1	E'_1	F_1	F_1	A_1	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{6}/6$
E'_1	E'_1	F_1	F_1	F_1	E'_1	—	—	—	—	-1/3
E'_1	E'_1	F_1	E'_1	E'_1	A_1	—	—	—	—	1/2
E'_1	E'_1	F_1	E'_1	E'_1	F_1	—	—	—	—	1/6
E'_2	E'_1	A_2	A_1	A_2	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{2}/2$
E'_2	E'_1	A_2	F_1	F_2	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{6}/6$
E'_2	E'_1	A_2	E'_2	E'_1	A_2	—	—	—	—	-1/2
E'_2	E'_1	A_2	E'_2	E'_1	F_2	—	—	—	—	1/2
E'_2	E'_1	F_2	A_1	F_2	E'_1	—	—	—	—	$-\sqrt{6}/6$
E'_2	E'_1	F_2	F_1	A_2	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{6}/6$
E'_2	E'_1	F_2	F_1	F_2	E'_1	—	—	—	—	1/3
E'_2	E'_1	F_2	E'_2	E'_1	A_2	—	—	—	—	1/2
E'_2	E'_1	F_2	E'_2	E'_1	F_2	—	—	—	—	1/6
E'_2	E'_2	A_1	A_1	A_1	E'_2	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/2$
E'_2	E'_2	A_1	A_2	A_2	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{2}/2$
E'_2	E'_2	A_1	F_1	F_1	E'_2	—	—	—	—	$\sqrt{6}/6$
E'_2	E'_2	A_1	F_2	F_2	E'_1	—	—	—	—	$-\sqrt{6}/6$
E'_2	E'_2	A_1	E'_1	E'_1	A_2	—	—	—	—	1/2
E'_2	E'_2	A_1	E'_1	E'_1	F_2	—	—	—	—	-1/2
E'_2	E'_2	A_1	E'_2	E'_2	A_1	—	—	—	—	-1/2
E'_2	E'_2	A_1	E'_2	E'_2	F_1	—	—	—	—	1/2
E'_2	E'_2	F_1	F_1	A_1	E'_2	—	—	—	—	$\sqrt{6}/6$
E'_2	E'_2	F_1	F_1	F_1	E'_2	—	—	—	—	1/3
E'_2	E'_2	F_1	F_2	A_2	E'_1	—	—	—	—	$-\sqrt{6}/6$
E'_2	E'_2	F_1	F_2	F_2	E'_1	—	—	—	—	-1/3
E'_2	E'_2	F_1	E'_1	E'_1	A_2	—	—	—	—	1/2
E'_2	E'_2	F_1	E'_1	E'_1	F_2	—	—	—	—	1/6

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	$6C$
E'_2	E'_2	F_1	E'_2	E'_2	A_1	-	-	-	-	1/2
E'_2	E'_2	F_1	E'_2	E'_2	F_1	-	-	-	-	1/6
G'	E'_1	E	A_1	E	E'_1	-	-	-	-	1/2
G'	E'_1	E	F_1	F_1	E'_1	-	-	-	-	$\sqrt{3}/6$
G'	E'_1	E	F_1	F_2	E'_1	-	-	-	-	$-\sqrt{3}/6$
G'	E'_1	E	G'	E'_1	E	-	-	-	-	-1/4
G'	E'_1	E	G'	E'_1	F_1	-	-	-	-	1/4
G'	E'_1	E	G'	E'_1	F_2	-	-	-	-	1/4
G'	E'_1	F_1	A_1	F_1	E'_1	-	-	-	-	$-\sqrt{6}/6$
G'	E'_1	F_1	F_1	E	E'_1	-	-	-	-	$\sqrt{3}/6$
G'	E'_1	F_1	F_1	F_1	E'_1	-	-	-	-	-1/6
G'	E'_1	F_1	F_1	F_2	E'_1	-	-	-	-	$\sqrt{3}/6$
G'	E'_1	F_1	E'_1	E'_1	F_1	-	-	-	-	-1/3
G'	E'_1	F_1	G'	E'_1	E	-	-	-	-	1/4
G'	E'_1	F_1	G'	E'_1	F_1	-	-	-	-	-1/12
G'	E'_1	F_1	G'	E'_1	F_2	-	-	-	-	1/4
G'	E'_1	F_2	A_1	F_2	E'_1	-	-	-	-	$\sqrt{6}/6$
G'	E'_1	F_2	F_1	E	E'_1	-	-	-	-	$-\sqrt{3}/6$
G'	E'_1	F_2	F_1	F_1	E'_1	-	-	-	-	$\sqrt{3}/6$
G'	E'_1	F_2	F_1	F_2	E'_1	-	-	-	-	1/6
G'	E'_1	F_2	E'_2	E'_1	F_2	-	-	-	-	-1/3
G'	E'_1	F_2	G'	E'_1	E	-	-	-	-	1/4
G'	E'_1	F_2	G'	E'_1	F_1	-	-	-	-	1/4
G'	E'_1	F_2	G'	E'_1	F_2	-	-	-	-	-1/12
G'	E'_2	E	A_1	E	E'_2	-	-	-	-	1/2
G'	E'_2	E	A_2	E	E'_1	-	-	-	-	-1/2
G'	E'_2	E	F_1	F_1	E'_2	-	-	-	-	$\sqrt{3}/6$
G'	E'_2	E	F_1	F_2	E'_2	-	-	-	-	$-\sqrt{3}/6$
G'	E'_2	E	F_2	F_1	E'_1	-	-	-	-	$\sqrt{3}/6$
G'	E'_2	E	F_2	F_2	E'_1	-	-	-	-	$-\sqrt{3}/6$
G'	E'_2	E	G'	E'_1	E	-	-	-	-	1/4
G'	E'_2	E	G'	E'_1	F_1	-	-	-	-	1/4
G'	E'_2	E	G'	E'_1	F_2	-	-	-	-	1/4
G'	E'_2	E	G'	E'_2	E	-	-	-	-	-1/4
G'	E'_2	E	G'	E'_2	F_1	-	-	-	-	1/4
G'	E'_2	E	G'	E'_2	F_2	-	-	-	-	1/4
G'	E'_2	F_1	A_1	F_1	E'_2	-	-	-	-	$-\sqrt{6}/6$
G'	E'_2	F_1	A_2	F_2	E'_1	-	-	-	-	$\sqrt{6}/6$
G'	E'_2	F_1	F_1	E	E'_2	-	-	-	-	$\sqrt{3}/6$
G'	E'_2	F_1	F_1	F_1	E'_2	-	-	-	-	1/6
G'	E'_2	F_1	F_1	F_2	E'_2	-	-	-	-	$-\sqrt{3}/6$
G'	E'_2	F_1	F_2	E	E'_1	-	-	-	-	$-\sqrt{3}/6$
G'	E'_2	F_1	F_2	F_1	E'_1	-	-	-	-	$-\sqrt{3}/6$
G'	E'_2	F_1	F_2	F_2	E'_1	-	-	-	-	-1/6

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	6C
G'	E'_2	F_1	E'_1	E'_1	F_2	—	—	—	—	$-1/3$
G'	E'_2	F_1	E'_2	E'_2	F_1	—	—	—	—	$-1/3$
G'	E'_2	F_1	G'	E'_1	E	—	—	—	—	$1/4$
G'	E'_2	F_1	G'	E'_1	F_1	—	—	—	—	$-1/4$
G'	E'_2	F_1	G'	E'_1	F_2	—	—	—	—	$1/12$
G'	E'_2	F_1	G'	E'_2	E	—	—	—	—	$1/4$
G'	E'_2	F_1	G'	E'_2	F_1	—	—	—	—	$-1/12$
G'	E'_2	F_1	G'	E'_2	F_2	—	—	—	—	$1/4$
G'	E'_2	F_2	A_1	F_2	E'_2	—	—	—	—	$\sqrt{6}/6$
G'	E'_2	F_2	A_2	F_1	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{6}/6$
G'	E'_2	F_2	F_1	E	E'_2	—	—	—	—	$-\sqrt{3}/6$
G'	E'_2	F_2	F_1	F_1	E'_2	—	—	—	—	$-\sqrt{3}/6$
G'	E'_2	F_2	F_1	F_2	E'_2	—	—	—	—	$-1/6$
G'	E'_2	F_2	F_2	E	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{3}/6$
G'	E'_2	F_2	F_2	F_1	E'_1	—	—	—	—	$-1/6$
G'	E'_2	F_2	F_2	F_2	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{3}/6$
G'	E'_2	F_2	E'_1	E'_2	F_2	—	—	—	—	$-1/3$
G'	E'_2	F_2	E'_2	E'_1	F_1	—	—	—	—	$1/3$
G'	E'_2	F_2	G'	E'_1	E	—	—	—	—	$1/4$
G'	E'_2	F_2	G'	E'_1	F_1	—	—	—	—	$1/12$
G'	E'_2	F_2	G'	E'_1	F_2	—	—	—	—	$-1/4$
G'	E'_2	F_2	G'	E'_2	E	—	—	—	—	$1/4$
G'	E'_2	F_2	G'	E'_2	F_1	—	—	—	—	$1/4$
G'	E'_2	F_2	G'	E'_2	F_2	—	—	—	—	$-1/12$
G'	G'	A_1	A_1	A_1	G'	—	—	—	—	$-1/2$
G'	G'	A_1	A_2	A_2	G'	—	—	—	—	$1/2$
G'	G'	A_1	E	E	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_1	E	E	E'_2	—	—	—	—	$\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_1	E	E	G'	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_1	F_1	F_1	E'_1	—	—	—	—	$-\sqrt{3}/6$
G'	G'	A_1	F_1	F_1	E'_2	—	—	—	—	$-\sqrt{3}/6$
G'	G'	A_1	F_1	F_1	G'	1	1	—	—	$\sqrt{3}/6$
G'	G'	A_1	F_1	F_1	G'	1	3	—	—	0
G'	G'	A_1	F_1	F_1	G'	3	1	—	—	0
G'	G'	A_1	F_1	F_1	G'	3	3	—	—	$\sqrt{3}/6$
G'	G'	A_1	F_2	F_2	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{3}/6$
G'	G'	A_1	F_2	F_2	E'_2	—	—	—	—	$\sqrt{3}/6$
G'	G'	A_1	F_2	F_2	G'	a	a	—	—	$-\sqrt{3}/6$
G'	G'	A_1	F_2	F_2	G'	a	s	—	—	0
G'	G'	A_1	F_2	F_2	G'	s	a	—	—	0
G'	G'	A_1	F_2	F_2	G'	s	s	—	—	$\sqrt{3}/6$
G'	G'	A_1	E'_1	E'_1	E	—	—	—	—	$\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_1	E'_1	E'_1	F_1	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_1	E'_1	E'_1	F_2	—	—	—	—	$\sqrt{2}/4$

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	$6C$
G'	G'	A_1	E'_2	E'_2	E	—	—	—	—	$\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_1	E'_2	E'_2	F_1	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_1	E'_2	E'_2	F_2	—	—	—	—	$\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_1	G'	G'	A_1	—	—	—	—	$-1/4$
G'	G'	A_1	G'	G'	A_2	—	—	—	—	$1/4$
G'	G'	A_1	G'	G'	E	—	—	—	—	$-1/4$
G'	G'	A_1	G'	G'	F_1	1	1	—	—	$1/4$
G'	G'	A_1	G'	G'	F_1	1	3	—	—	0
G'	G'	A_1	G'	G'	F_1	3	1	—	—	0
G'	G'	A_1	G'	G'	F_1	3	3	—	—	$1/4$
G'	G'	A_1	G'	G'	F_2	a	a	—	—	$-1/4$
G'	G'	A_1	G'	G'	F_2	a	s	—	—	0
G'	G'	A_1	G'	G'	F_2	s	a	—	—	0
G'	G'	A_1	G'	G'	F_2	s	s	—	—	$1/4$
G'	G'	A_2	A_2	A_1	G'	—	—	—	—	$1/2$
G'	G'	A_2	E	E	E'_1	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_2	E	E	E'_2	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_2	E	E	G'	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_2	F_2	F_1	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{3}/6$
G'	G'	A_2	F_2	F_1	E'_2	—	—	—	—	$\sqrt{3}/6$
G'	G'	A_2	F_2	F_1	G'	1	a	—	—	$\sqrt{15}/30$
G'	G'	A_2	F_2	F_1	G'	1	s	—	—	$\sqrt{15}/15$
G'	G'	A_2	F_2	F_1	G'	3	a	—	—	$\sqrt{15}/15$
G'	G'	A_2	F_2	F_1	G'	3	s	—	—	$-\sqrt{15}/30$
G'	G'	A_2	E'_2	E'_1	E	—	—	—	—	$\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_2	E'_2	E'_1	F_1	—	—	—	—	$\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_2	E'_2	E'_1	F_2	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/4$
G'	G'	A_2	G'	G'	A_1	—	—	—	—	$1/4$
G'	G'	A_2	G'	G'	A_2	—	—	—	—	$-1/4$
G'	G'	A_2	G'	G'	E	—	—	—	—	$-1/4$
G'	G'	A_2	G'	G'	F_1	1	1	—	—	$3/20$
G'	G'	A_2	G'	G'	F_1	1	3	—	—	$-1/5$
G'	G'	A_2	G'	G'	F_1	3	1	—	—	$-1/5$
G'	G'	A_2	G'	G'	F_1	3	3	—	—	$-3/20$
G'	G'	A_2	G'	G'	F_2	a	a	—	—	$1/4$
G'	G'	A_2	G'	G'	F_2	a	s	—	—	0
G'	G'	A_2	G'	G'	F_2	s	a	—	—	0
G'	G'	A_2	G'	G'	F_2	s	s	—	—	$1/4$
G'	G'	E	E	A_1	G'	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/4$
G'	G'	E	E	A_2	G'	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/4$
G'	G'	E	E	E	E'_1	—	—	—	—	$\sqrt{2}/4$
G'	G'	E	E	E	E'_2	—	—	—	—	$-\sqrt{2}/4$
G'	G'	E	E	E	G'	—	—	—	—	0

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	$6C$
G'	G'	E	F_1	F_1	E'_1	—	—	—	—	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	E	F_1	F_1	E'_2	—	—	—	—	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	E	F_1	F_1	G'	1	1	—	—	$-\sqrt{6}/15$
G'	G'	E	F_1	F_1	G'	1	3	—	—	$-\sqrt{6}/20$
G'	G'	E	F_1	F_1	G'	3	1	—	—	$-\sqrt{6}/20$
G'	G'	E	F_1	F_1	G'	3	3	—	—	$\sqrt{6}/15$
G'	G'	E	F_2	F_1	E'_1	—	—	—	—	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	E	F_2	F_1	E'_2	—	—	—	—	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	E	F_2	F_1	G'	1	a	—	—	$\sqrt{30}/30$
G'	G'	E	F_2	F_1	G'	1	s	—	—	$\sqrt{30}/60$
G'	G'	E	F_2	F_1	G'	3	a	—	—	$-\sqrt{30}/60$
G'	G'	E	F_2	F_1	G'	3	s	—	—	$\sqrt{30}/30$
G'	G'	E	F_2	F_2	E'_1	—	—	—	—	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	E	F_2	F_2	E'_2	—	—	—	—	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	E	F_2	F_2	G'	a	a	—	—	0
G'	G'	E	F_2	F_2	G'	a	s	—	—	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	E	F_2	F_2	G'	s	a	—	—	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	E	F_2	F_2	G'	s	s	—	—	0
G'	G'	E	G'	E'_1	E	—	—	—	—	$-1/4$
G'	G'	E	G'	E'_1	F_1	—	1	—	—	$-\sqrt{5}/10$
G'	G'	E	G'	E'_1	F_1	—	3	—	—	$\sqrt{5}/20$
G'	G'	E	G'	E'_1	F_2	—	a	—	—	0
G'	G'	E	G'	E'_1	F_2	—	s	—	—	$-1/4$
G'	G'	E	G'	E'_2	E	—	—	—	—	$-1/4$
G'	G'	E	G'	E'_2	F_1	—	1	—	—	$\sqrt{5}/10$
G'	G'	E	G'	E'_2	F_1	—	3	—	—	$-\sqrt{5}/20$
G'	G'	E	G'	E'_2	F_2	—	a	—	—	0
G'	G'	E	G'	E'_2	F_2	—	s	—	—	$1/4$
G'	G'	E	G'	G'	A_1	—	—	—	—	$-1/4$
G'	G'	E	G'	G'	A_2	—	—	—	—	$-1/4$
G'	G'	E	G'	G'	E	—	—	—	—	0
G'	G'	E	G'	G'	F_1	1	1	—	—	$1/20$
G'	G'	E	G'	G'	F_1	1	3	—	—	$1/10$
G'	G'	E	G'	G'	F_1	3	1	—	—	$1/10$
G'	G'	E	G'	G'	F_1	3	3	—	—	$1/5$
G'	G'	E	G'	G'	F_2	a	a	—	—	$1/4$
G'	G'	E	G'	G'	F_2	a	s	—	—	0
G'	G'	E	G'	G'	F_2	s	a	—	—	0
G'	G'	E	G'	G'	F_2	s	s	—	—	0
G'	G'	F_1	F_1	A_1	G'	—	1	—	1	$\sqrt{3}/6$
G'	G'	F_1	F_1	A_1	G'	—	1	—	3	0
G'	G'	F_1	F_1	A_1	G'	—	3	—	1	0
G'	G'	F_1	F_1	A_1	G'	—	3	—	3	$\sqrt{3}/6$
G'	G'	F_1	F_1	E	E'_1	—	—	—	1	$\sqrt{30}/60$

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	$6C$
G'	G'	F_1	F_1	E	E'_1	-	-	-	3	$-\sqrt{30}/20$
G'	G'	F_1	F_1	E	E'_2	-	-	-	1	$\sqrt{30}/20$
G'	G'	F_1	F_1	E	E'_2	-	-	-	3	$\sqrt{30}/60$
G'	G'	F_1	F_1	E	G'	-	1	-	1	$-\sqrt{6}/15$
G'	G'	F_1	F_1	E	G'	-	1	-	3	$-\sqrt{6}/20$
G'	G'	F_1	F_1	E	G'	-	3	-	1	$-\sqrt{6}/20$
G'	G'	F_1	F_1	E	G'	-	3	-	3	$\sqrt{6}/15$
G'	G'	F_1	F_1	F_1	E'_1	-	-	-	1	$\sqrt{10}/12$
G'	G'	F_1	F_1	F_1	E'_1	-	-	-	3	0
G'	G'	F_1	F_1	F_1	E'_2	-	-	-	1	$-\sqrt{10}/20$
G'	G'	F_1	F_1	F_1	E'_2	-	-	-	3	$\sqrt{10}/15$
G'	G'	F_1	F_1	F_1	G'	1	1	-	1	$-\sqrt{10}/30$
G'	G'	F_1	F_1	F_1	G'	1	1	-	3	0
G'	G'	F_1	F_1	F_1	G'	1	3	-	1	0
G'	G'	F_1	F_1	F_1	G'	1	3	-	3	$\sqrt{10}/20$
G'	G'	F_1	F_1	F_1	G'	3	1	-	1	0
G'	G'	F_1	F_1	F_1	G'	3	1	-	3	$\sqrt{10}/20$
G'	G'	F_1	F_1	F_1	G'	3	3	-	1	$\sqrt{10}/20$
G'	G'	F_1	F_1	F_1	G'	3	3	-	3	$\sqrt{10}/30$
G'	G'	F_1	F_2	A_2	G'	-	a	-	1	$\sqrt{15}/30$
G'	G'	F_1	F_2	A_2	G'	-	a	-	3	$\sqrt{15}/15$
G'	G'	F_1	F_2	A_2	G'	-	s	-	1	$-\sqrt{15}/15$
G'	G'	F_1	F_2	A_2	G'	-	s	-	3	$\sqrt{15}/30$
G'	G'	F_1	F_2	E	E'_1	-	-	-	1	$-\sqrt{30}/20$
G'	G'	F_1	F_2	E	E'_1	-	-	-	3	$-\sqrt{30}/60$
G'	G'	F_1	F_2	E	E'_2	-	-	-	1	$-\sqrt{30}/60$
G'	G'	F_1	F_2	E	E'_2	-	-	-	3	$\sqrt{30}/20$
G'	G'	F_1	F_2	E	G'	-	a	-	1	$\sqrt{30}/30$
G'	G'	F_1	F_2	E	G'	-	a	-	3	$-\sqrt{30}/60$
G'	G'	F_1	F_2	E	G'	-	s	-	1	$-\sqrt{30}/60$
G'	G'	F_1	F_2	E	G'	-	s	-	3	$-\sqrt{30}/30$
G'	G'	F_1	F_2	F_1	E'_1	-	-	-	1	$\sqrt{30}/60$
G'	G'	F_1	F_2	F_1	E'_1	-	-	-	3	$\sqrt{30}/30$
G'	G'	F_1	F_2	F_1	E'_2	-	-	-	1	$\sqrt{30}/60$
G'	G'	F_1	F_2	F_1	E'_2	-	-	-	3	$\sqrt{30}/30$
G'	G'	F_1	F_2	F_1	G'	1	a	-	1	$-\sqrt{6}/15$
G'	G'	F_1	F_2	F_1	G'	1	a	-	3	$\sqrt{6}/30$
G'	G'	F_1	F_2	F_1	G'	1	s	-	1	0
G'	G'	F_1	F_2	F_1	G'	1	s	-	3	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_1	F_2	F_1	G'	3	a	-	1	$\sqrt{6}/30$
G'	G'	F_1	F_2	F_1	G'	3	a	-	3	$-\sqrt{6}/60$
G'	G'	F_1	F_2	F_1	G'	3	s	-	1	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_1	F_2	F_1	G'	3	s	-	3	0

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	$6C$
G'	G'	F_1	F_2	F_2	E'_1	—	—	—	1	$\sqrt{10}/20$
G'	G'	F_1	F_2	F_2	E'_1	—	—	—	3	$-\sqrt{10}/15$
G'	G'	F_1	F_2	F_2	E'_2	—	—	—	1	$-\sqrt{10}/12$
G'	G'	F_1	F_2	F_2	E'_2	—	—	—	3	0
G'	G'	F_1	F_2	F_2	G'	a	a	—	1	$-\sqrt{10}/30$
G'	G'	F_1	F_2	F_2	G'	a	a	—	3	$-\sqrt{10}/15$
G'	G'	F_1	F_2	F_2	G'	a	s	—	1	$-\sqrt{10}/30$
G'	G'	F_1	F_2	F_2	G'	a	s	—	3	$\sqrt{10}/60$
G'	G'	F_1	F_2	F_2	G'	s	a	—	1	$\sqrt{10}/30$
G'	G'	F_1	F_2	F_2	G'	s	a	—	3	$-\sqrt{10}/60$
G'	G'	F_1	F_2	F_2	G'	s	s	—	1	$-\sqrt{10}/60$
G'	G'	F_1	F_2	F_2	G'	s	s	—	3	$-\sqrt{10}/30$
G'	G'	F_1	E'_1	E'_1	E	—	—	—	1	$\sqrt{10}/20$
G'	G'	F_1	E'_1	E'_1	E	—	—	—	3	$\sqrt{10}/10$
G'	G'	F_1	E'_1	E'_1	F_1	—	—	—	1	$\sqrt{10}/12$
G'	G'	F_1	E'_1	E'_1	F_1	—	—	—	3	0
G'	G'	F_1	E'_1	E'_1	F_2	—	—	—	1	$\sqrt{10}/20$
G'	G'	F_1	E'_1	E'_1	F_2	—	—	—	3	$-\sqrt{10}/15$
G'	G'	F_1	E'_2	E'_2	E	—	—	—	1	$-\sqrt{10}/20$
G'	G'	F_1	E'_2	E'_2	E	—	—	—	3	$-\sqrt{10}/10$
G'	G'	F_1	E'_2	E'_2	F_1	—	—	—	1	$\sqrt{10}/20$
G'	G'	F_1	E'_2	E'_2	F_1	—	—	—	3	$-\sqrt{10}/15$
G'	G'	F_1	E'_2	E'_2	F_2	—	—	—	1	$\sqrt{10}/12$
G'	G'	F_1	E'_2	E'_2	F_2	—	—	—	3	0
G'	G'	F_1	G'	E'_1	E	—	—	—	1	$-\sqrt{5}/10$
G'	G'	F_1	G'	E'_1	E	—	—	—	3	$\sqrt{5}/20$
G'	G'	F_1	G'	E'_1	F_1	—	1	—	1	1/6
G'	G'	F_1	G'	E'_1	F_1	—	1	—	3	0
G'	G'	F_1	G'	E'_1	F_1	—	3	—	1	0
G'	G'	F_1	G'	E'_1	F_1	—	3	—	3	-1/4
G'	G'	F_1	G'	E'_1	F_2	—	a	—	1	$-\sqrt{5}/10$
G'	G'	F_1	G'	E'_1	F_2	—	a	—	3	$-\sqrt{5}/30$
G'	G'	F_1	G'	E'_1	F_2	—	s	—	1	0
G'	G'	F_1	G'	E'_1	F_2	—	s	—	3	$-\sqrt{5}/12$
G'	G'	F_1	G'	E'_2	E	—	—	—	1	$\sqrt{5}/10$
G'	G'	F_1	G'	E'_2	E	—	—	—	3	$-\sqrt{5}/20$
G'	G'	F_1	G'	E'_2	F_1	—	1	—	1	-1/10
G'	G'	F_1	G'	E'_2	F_1	—	1	—	3	-1/5
G'	G'	F_1	G'	E'_2	F_1	—	3	—	1	-1/5
G'	G'	F_1	G'	E'_2	F_1	—	3	—	3	1/60
G'	G'	F_1	G'	E'_2	F_2	—	a	—	1	$\sqrt{5}/30$
G'	G'	F_1	G'	E'_2	F_2	—	a	—	3	$-\sqrt{5}/10$
G'	G'	F_1	G'	E'_2	F_2	—	s	—	1	$\sqrt{5}/15$

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	$6C$
G'	G'	F_1	G'	E_2'	F_2	—	s	—	3	$\sqrt{5}/20$
G'	G'	F_1	G'	G'	A_1	—	—	1	1	1/4
G'	G'	F_1	G'	G'	A_1	—	—	1	3	0
G'	G'	F_1	G'	G'	A_1	—	—	3	1	0
G'	G'	F_1	G'	G'	A_1	—	—	3	3	1/4
G'	G'	F_1	G'	G'	A_2	—	—	1	1	3/20
G'	G'	F_1	G'	G'	A_2	—	—	1	3	-1/5
G'	G'	F_1	G'	G'	A_2	—	—	3	1	-1/5
G'	G'	F_1	G'	G'	A_2	—	—	3	3	-3/20
G'	G'	F_1	G'	G'	E	—	—	1	1	1/20
G'	G'	F_1	G'	G'	E	—	—	1	3	1/10
G'	G'	F_1	G'	G'	E	—	—	3	1	1/10
G'	G'	F_1	G'	G'	E	—	—	3	3	1/5
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	1	1	1	1	-11/60
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	1	1	1	3	0
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	1	1	3	1	0
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	1	1	3	3	3/20
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	1	3	1	1	0
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	1	3	1	3	-1/10
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	1	3	3	1	-1/10
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	1	3	3	3	1/10
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	3	1	1	1	0
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	3	1	1	3	-1/10
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	3	1	3	1	-1/10
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	3	1	3	3	1/10
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	3	3	1	1	3/20
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	3	3	1	3	1/10
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	3	3	3	1	1/10
G'	G'	F_1	G'	G'	F_1	3	3	3	3	-1/30
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	a	a	1	1	1/20
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	a	a	1	3	-1/15
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	a	a	3	1	-1/15
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	a	a	3	3	-1/20
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	a	s	1	1	0
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	a	s	1	3	-1/6
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	a	s	3	1	1/6
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	a	s	3	3	0
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	s	a	1	1	0
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	s	a	1	3	1/6
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	s	a	3	1	-1/6
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	s	a	3	3	0
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	s	s	1	1	3/20
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	s	s	1	3	-1/30
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	s	s	3	1	-1/30

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	$6C$
G'	G'	F_1	G'	G'	F_2	s	s	3	3	$1/10$
G'	G'	F_2	F_1	A_2	G'	$-$	1	$-$	a	$\sqrt{15}/30$
G'	G'	F_2	F_1	A_2	G'	$-$	1	$-$	s	$-\sqrt{15}/15$
G'	G'	F_2	F_1	A_2	G'	$-$	3	$-$	a	$\sqrt{15}/15$
G'	G'	F_2	F_1	A_2	G'	$-$	3	$-$	s	$\sqrt{15}/30$
G'	G'	F_2	F_1	E	E'_1	$-$	$-$	$-$	a	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_1	E	E'_1	$-$	$-$	$-$	s	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_1	E	E'_2	$-$	$-$	$-$	a	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_1	E	E'_2	$-$	$-$	$-$	s	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_1	E	G'	$-$	1	$-$	a	$\sqrt{30}/30$
G'	G'	F_2	F_1	E	G'	$-$	1	$-$	s	$-\sqrt{30}/60$
G'	G'	F_2	F_1	E	G'	$-$	3	$-$	a	$-\sqrt{30}/60$
G'	G'	F_2	F_1	E	G'	$-$	3	$-$	s	$-\sqrt{30}/30$
G'	G'	F_2	F_1	F_1	E'_1	$-$	$-$	$-$	a	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_1	F_1	E'_1	$-$	$-$	$-$	s	0
G'	G'	F_2	F_1	F_1	E'_2	$-$	$-$	$-$	a	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_1	F_1	E'_2	$-$	$-$	$-$	s	0
G'	G'	F_2	F_1	F_1	G'	1	1	$-$	a	$-\sqrt{6}/15$
G'	G'	F_2	F_1	F_1	G'	1	1	$-$	s	0
G'	G'	F_2	F_1	F_1	G'	1	3	$-$	a	$\sqrt{6}/30$
G'	G'	F_2	F_1	F_1	G'	1	3	$-$	s	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_1	F_1	G'	3	1	$-$	a	$\sqrt{6}/30$
G'	G'	F_2	F_1	F_1	G'	3	1	$-$	s	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_1	F_1	G'	3	3	$-$	a	$-\sqrt{6}/60$
G'	G'	F_2	F_1	F_1	G'	3	3	$-$	s	0
G'	G'	F_2	F_2	A_1	G'	$-$	a	$-$	a	$-\sqrt{3}/6$
G'	G'	F_2	F_2	A_1	G'	$-$	a	$-$	s	0
G'	G'	F_2	F_2	A_1	G'	$-$	s	$-$	a	0
G'	G'	F_2	F_2	A_1	G'	$-$	s	$-$	s	$-\sqrt{3}/6$
G'	G'	F_2	F_2	E	E'_1	$-$	$-$	$-$	a	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_2	E	E'_1	$-$	$-$	$-$	s	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_2	E	E'_2	$-$	$-$	$-$	a	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_2	E	E'_2	$-$	$-$	$-$	s	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_2	E	G'	$-$	a	$-$	a	0
G'	G'	F_2	F_2	E	G'	$-$	a	$-$	s	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_2	E	G'	$-$	s	$-$	a	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_2	E	G'	$-$	s	$-$	s	0
G'	G'	F_2	F_2	F_1	E'_1	$-$	$-$	$-$	a	$\sqrt{2}/12$
G'	G'	F_2	F_2	F_1	E'_1	$-$	$-$	$-$	s	$\sqrt{2}/6$
G'	G'	F_2	F_2	F_1	E'_2	$-$	$-$	$-$	a	$\sqrt{2}/12$
G'	G'	F_2	F_2	F_1	E'_2	$-$	$-$	$-$	s	$-\sqrt{2}/6$
G'	G'	F_2	F_2	F_1	G'	1	a	$-$	a	$-\sqrt{10}/30$
G'	G'	F_2	F_2	F_1	G'	1	a	$-$	s	$\sqrt{10}/30$
G'	G'	F_2	F_2	F_1	G'	1	s	$-$	a	$\sqrt{10}/30$

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	$6C$
G'	G'	F_2	F_2	F_1	G'	1	s	—	s	$\sqrt{10}/60$
G'	G'	F_2	F_2	F_1	G'	3	a	—	a	$-\sqrt{10}/15$
G'	G'	F_2	F_2	F_1	G'	3	a	—	s	$-\sqrt{10}/60$
G'	G'	F_2	F_2	F_1	G'	3	s	—	a	$-\sqrt{10}/60$
G'	G'	F_2	F_2	F_1	G'	3	s	—	s	$\sqrt{10}/30$
G'	G'	F_2	F_2	F_2	E'_1	—	—	—	a	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_2	F_2	E'_1	—	—	—	s	0
G'	G'	F_2	F_2	F_2	E'_2	—	—	—	a	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_2	F_2	E'_2	—	—	—	s	0
G'	G'	F_2	F_2	F_2	G'	a	a	—	a	0
G'	G'	F_2	F_2	F_2	G'	a	a	—	s	0
G'	G'	F_2	F_2	F_2	G'	a	s	—	a	0
G'	G'	F_2	F_2	F_2	G'	a	s	—	s	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_2	F_2	G'	s	a	—	a	0
G'	G'	F_2	F_2	F_2	G'	s	a	—	s	$\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_2	F_2	G'	s	s	—	a	$-\sqrt{6}/12$
G'	G'	F_2	F_2	F_2	G'	s	s	—	s	0
G'	G'	F_2	E'_2	E'_1	E	—	—	—	a	$\sqrt{2}/4$
G'	G'	F_2	E'_2	E'_1	E	—	—	—	s	0
G'	G'	F_2	E'_2	E'_1	F_1	—	—	—	a	$-\sqrt{2}/12$
G'	G'	F_2	E'_2	E'_1	F_1	—	—	—	s	$-\sqrt{2}/6$
G'	G'	F_2	E'_2	E'_1	F_2	—	—	—	a	$\sqrt{2}/12$
G'	G'	F_2	E'_2	E'_1	F_2	—	—	—	s	$-\sqrt{2}/6$
G'	G'	F_2	G'	E'_1	E	—	—	—	a	0
G'	G'	F_2	G'	E'_1	E	—	—	—	s	1/4
G'	G'	F_2	G'	E'_1	F_1	—	1	—	a	$-\sqrt{5}/10$
G'	G'	F_2	G'	E'_1	F_1	—	1	—	s	0
G'	G'	F_2	G'	E'_1	F_1	—	3	—	a	$-\sqrt{5}/30$
G'	G'	F_2	G'	E'_1	F_1	—	3	—	s	$\sqrt{5}/12$
G'	G'	F_2	G'	E'_1	F_2	—	a	—	a	-1/6
G'	G'	F_2	G'	E'_1	F_2	—	a	—	s	-1/6
G'	G'	F_2	G'	E'_1	F_2	—	s	—	a	1/6
G'	G'	F_2	G'	E'_1	F_2	—	s	—	s	-1/12
G'	G'	F_2	G'	E'_2	E	—	—	—	a	0
G'	G'	F_2	G'	E'_2	E	—	—	—	s	-1/4
G'	G'	F_2	G'	E'_2	F_1	—	1	—	a	$\sqrt{5}/30$
G'	G'	F_2	G'	E'_2	F_1	—	1	—	s	$-\sqrt{5}/15$
G'	G'	F_2	G'	E'_2	F_1	—	3	—	a	$-\sqrt{5}/10$
G'	G'	F_2	G'	E'_2	F_1	—	3	—	s	$-\sqrt{5}/20$
G'	G'	F_2	G'	E'_2	F_2	—	a	—	a	-1/6
G'	G'	F_2	G'	E'_2	F_2	—	a	—	s	1/6
G'	G'	F_2	G'	E'_2	F_2	—	s	—	a	-1/6
G'	G'	F_2	G'	E'_2	F_2	—	s	—	s	-1/12

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	β_1	β_2	β_3	β_4	$6C$
G'	G'	F_2	G'	G'	A_1	—	—	a	a	$-1/4$
G'	G'	F_2	G'	G'	A_1	—	—	a	s	0
G'	G'	F_2	G'	G'	A_1	—	—	s	a	0
G'	G'	F_2	G'	G'	A_1	—	—	s	s	$1/4$
G'	G'	F_2	G'	G'	A_2	—	—	a	a	$1/4$
G'	G'	F_2	G'	G'	A_2	—	—	a	s	0
G'	G'	F_2	G'	G'	A_2	—	—	s	a	0
G'	G'	F_2	G'	G'	A_2	—	—	s	s	$1/4$
G'	G'	F_2	G'	G'	E	—	—	a	a	$1/4$
G'	G'	F_2	G'	G'	E	—	—	a	s	0
G'	G'	F_2	G'	G'	E	—	—	s	a	0
G'	G'	F_2	G'	G'	E	—	—	s	s	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	1	1	a	a	$1/20$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	1	1	a	s	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	1	1	s	a	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	1	1	s	s	$3/20$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	1	3	a	a	$-1/15$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	1	3	a	s	$1/6$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	1	3	s	a	$-1/6$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	1	3	s	s	$-1/30$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	3	1	a	a	$-1/15$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	3	1	a	s	$-1/6$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	3	1	s	a	$1/6$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	3	1	s	s	$-1/30$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	3	3	a	a	$-1/20$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	3	3	a	s	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	3	3	s	a	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_1	3	3	s	s	$1/10$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	a	a	a	a	$1/12$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	a	a	a	s	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	a	a	s	a	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	a	a	s	s	$1/12$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	a	s	a	a	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	a	s	a	s	$1/6$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	a	s	s	a	$1/6$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	a	s	s	s	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	s	a	a	a	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	s	a	a	s	$1/6$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	s	a	s	a	$1/6$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	s	a	s	s	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	s	s	a	a	$1/12$
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	s	s	a	s	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	s	s	s	a	0
G'	G'	F_2	G'	G'	F_2	s	s	s	s	$-1/6$

Troisième partie

**Couplages rovibroniques dans les
hexafluorures**

Structure électronique des hexafluorures colorés

Dans la partie II, nous avons développé un formalisme tensoriel adapté à la présence de moments angulaires demi-entiers en symétrie octaédrique. Ceci va nous permettre, tout au long de cette troisième partie, de tenter d'étendre les outils puissants déjà utilisés pour l'étude des molécules de type toupie sphérique « normales », à la spectroscopie des hexafluorures à nombre impair d'électrons. En particulier, il va nous falloir examiner de près les « nouveaux » phénomènes qui interviennent en présence d'états électroniques dégénérés. Nous aurons ainsi à considérer l'influence de couplages vibroniques, voire rovibroniques.

De nombreux auteurs ont d'ores et déjà traité différentes parties de ce sujet de manière séparée. Mais, à notre avis, ces travaux, et tout particulièrement ceux concernant l'effet Jahn-Teller [139, 140], ne tirent pas suffisamment avantage des méthodes de la théorie des groupes et du formalisme tensoriel, d'où d'inévitables limitations à des cas simplifiés. Comme nous l'avons mentionné précédemment, un des travaux les plus complets concernant les hexafluorures de métaux de transition fut publié en 1965 par Weinstock et Goodman [1]. Il s'agissait d'une étude systématique de toutes les molécules connues¹ de ce type. Les méthodes de calcul étaient plutôt complexes et difficiles à manier. Nous nous proposons par conséquent de tenter d'utiliser notre formalisme pour le traitement de ces phénomènes d'une manière suffisamment générale, pour permettre l'application à différents cas.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord examiner succinctement la structure électronique des hexafluorures colorés ; nous exposerons un modèle très simplifié permettant de la décrire grossièrement.

7.1 La théorie du champ de coordinats

7.1.1 Introduction — Exposé du problème

La molécule IrF_6 compte cent trente et un électrons. Comme nous l'avons déjà remarqué au chapitre 2, il est clair que l'élaboration d'une théorie précise d'une telle structure électronique constituerait une tâche énorme, bien au-delà de l'objet de ce travail. Notre but est ici d'effectuer une description simple des niveaux électroniques les plus bas des molécules qui nous intéressent, et d'obtenir une base électronique utilisable dans les calculs tensoriels ultérieurs. Insistons sur le fait que nous voulons surtout pouvoir modéliser la structure vibronique, voire rovibronique, d'un état électronique donné, et non pas décrire l'ensemble du spectre électronique lui-même.

Dans cette optique, nous allons nous baser sur un modèle très simple, dit *modèle ionique* ou *modèle du champ de coordinats (ligands)* [1, 141], que nous chercherons ensuite à améliorer légèrement, pour permettre une formulation tensorielle. Ce modèle consiste à regarder une molécule du type MF_6 (M étant un atome métallique) comme un assemblage ionique, constitué d'un ion M^{6+} entouré de six ions

¹à l'époque ; quelques autres ont été découvertes depuis, cf. chapitre 1.

F^- placés aux sommets d'un octaèdre régulier. Le problème se réduit alors à l'étude des *électrons de valence de l'ion central* M^{6+} placés dans un potentiel de symétrie octaédrique. Ces électrons, dont nous noterons n le nombre, correspondent en fait aux n électrons non-liants du tableau 1.1 (chapitre 1) et de la figure 1.2 (chapitre 2). En conséquence, la partie électronique effective du hamiltonien² relative à ces électrons de valence peut s'écrire symboliquement :

$$\begin{array}{ccccccccc} \tilde{H}_{el} & = & H_0 & + & H_c & + & H_{so} & + & V_{oct} \\ & & \text{Energie cinétique + partie} & & \text{Interaction} & & \text{Interaction} & & \text{Potentiel} \\ & & \text{sphérique des potentiels} & & \text{coulombienne} & & \text{spin-orbite} & & \text{octaédrique} \end{array} \quad (7.1)$$

Si M est un métal de la deuxième, troisième ou quatrième série de transition, il nous faudra écrire (7.1) pour une configuration $(4d)^n$, $(5d)^n$ ou $(5f)^n$, respectivement. Nous nous limiterons volontairement ici aux deux premiers cas, i.e. à l'étude de n électrons d dans O_h .

7.1.2 Calcul du potentiel octaédrique

Considérons les ions M^{6+} et F^- comme ponctuels. Le potentiel U créé en un point $P(x, y, z)$ par les six coordinats F_i^- ($i = 1 \dots 6$) se calcule tout simplement par :

$$U(x, y, z) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{r_i} \quad (7.2)$$

où r_i est la distance entre le point P et la charge F_i^- . L'énergie potentielle d'un électron placé en P sera donnée par :

$$V_{oct}(x, y, z) = -eU(x, y, z) \quad (7.3)$$

Appelons r la distance MP et a la distance MF . Dans l'approximation raisonnable $r < a$, on peut utiliser le développement suivant :

$$\frac{1}{r_i} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r^k}{a^{k+1}} Y_m^{(k)}(\theta, \varphi) Y_m^{(k)*}(\theta_i, \varphi_i) \quad (7.4)$$

où les $Y_m^{(k)}$ sont les harmoniques sphériques habituelles, (r, θ, φ) les coordonnées sphériques (repère moléculaire de centre M) du point P , (a, θ_i, φ_i) celles de l'ion F_i^- (connues et fixes).

Si l'on s'intéresse aux éléments matriciels de V_{oct} dans la base $|l, m\rangle$ des orbitales de valence de M^{6+} , il est facile de constater, à l'aide de (7.4), que ceux-ci sont nuls pour l impair, et pour $k > 2l$. Le terme constant en $k = 0$ pouvant être intégré dans H_0 , il reste, tous calculs faits, et pour le cas $l = 2$ (électrons d) :

$$4\pi\epsilon_0 V_{oct} = \frac{7}{3} \sqrt{\pi} \frac{e^2 r^4}{a^5} \left[Y_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^{(4)} + Y_{-4}^{(4)}) \right] \quad (7.5)$$

En écrivant que [113, 114] :

$$Y^{(4, A_1)} = \sqrt{\frac{5}{24}} (Y_4^{(4)} + Y_{-4}^{(4)}) + \sqrt{\frac{7}{12}} Y_0^{(4)}, \quad (7.6)$$

et en utilisant la notation :

$$C_m^{(l)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_m^{(l)}, \quad (7.7)$$

²pour une configuration octaédrique fixe des « ions », c'est-à-dire en fait des noyaux atomiques ; nous reviendrons sur ce sujet ultérieurement.

on arrive finalement à :

$$4\pi\varepsilon_0 V_{\text{oct}} = \sqrt{21} \frac{e^2 r^4}{a^5} C^{(4,A_1)} \quad (7.8)$$

Considérons par ailleurs les fonctions d'onde associées aux orbitales d de M^{6+} sous la forme habituelle :

$$\Psi_{\mathbf{n}m}^{(2)}(r, \theta, \varphi) = R_{\mathbf{n},2}(r) Y_m^{(2)}(\theta, \varphi), \quad (7.9)$$

\mathbf{n} étant le nombre quantique principal ($\mathbf{n} = 4$ ou 5 , ici). Le facteur r^4 de V_{oct} étant le seul opérateur agissant sur la coordonnée radiale, on peut intégrer \tilde{H}_{el} sur celle-ci, en posant :

$$Dq = \frac{1}{24\pi\varepsilon_0} \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{a^5}, \quad (7.10)$$

avec :

$$\langle r^4 \rangle = \int_0^\infty R_{\mathbf{n},2}^*(r) r^4 R_{\mathbf{n},2}(r) r^2 dr, \quad (7.11)$$

i.e., on peut écrire :

$$V_{\text{oct}} = 10Dq \frac{3\sqrt{21}}{5} C^{(4,A_1)} \quad (7.12)$$

$10Dq$ est ici le paramètre du « champ cristallin » habituel [141] ($10Dq > 0$). Notons que ceci peut également s'écrire plus explicitement :

$$V_{\text{oct}}(\theta, \varphi) = 10Dq \left\{ \frac{21}{16} (\sin \theta)^4 \cos(4\varphi) + \frac{21}{80} [35 (\cos \theta)^4 - 30 (\cos \theta)^2 + 3] \right\} \quad (7.13)$$

La figure 7.1 donne une représentation graphique de $V_{\text{oct}}(\theta, \varphi)$.

Nous allons tout d'abord regarder l'action de V_{oct} dans le cas simple d' un seul électron d ($n = 1$, cas de ReF_6 et TcF_6)³.

7.1.3 Cas d' un seul électron d dans O_h

Ce cas est le seul que nous pouvons traiter sans nouvelle approximation. L'interaction coulombienne H_c n'intervient pas, et H_0 est un terme constant que l'on ignorera. On peut écrire :

$$H_{\text{so}} = \zeta_d \vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{\zeta_d}{2} (j^2 - l^2 - s^2) \quad (7.14)$$

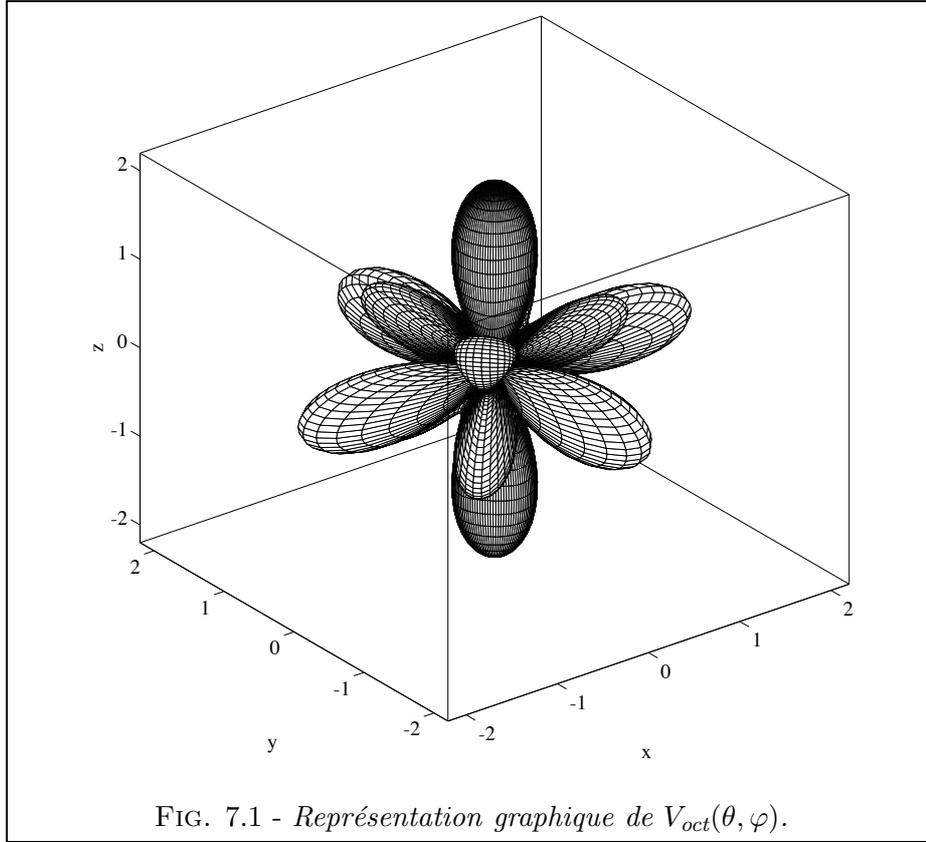
où ζ_d est la constante d'interaction spin-orbite (pour les électrons \mathbf{nd} considérés), \vec{l} le moment angulaire orbital de l'électron considéré ($l = 2$ ici), \vec{s} son spin ($s = 1/2$) et :

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad (7.15)$$

On peut alors distinguer deux cas extrêmes, pour effectuer le calcul des éléments matriciels de \tilde{H}_{el} :

³Notons que dans le cas de n électrons f ($l = 3$, quatrième série de transition), on doit pousser le développement un peu plus loin et l'on obtient :

$$4\pi\varepsilon_0 V_{\text{oct}} = \sqrt{21} \frac{e^2 r^4}{a^5} C^{(4,A_1)} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{e^2 r^6}{a^7} C^{(6,A_1)}$$

FIG. 7.1 - Représentation graphique de $V_{\text{oct}}(\theta, \varphi)$.

Cas du « champ faible »

C'est le cas où l'interaction spin-orbite domine,

$$H_{\text{so}} \gg V_{\text{oct}}$$

On peut utiliser la base :

$$|ls, j\Gamma\gamma\rangle = \left| 2\frac{1}{2}, j\Gamma\gamma \right\rangle, \quad (7.16)$$

qui diagonalise H_{so} . A l'aide des formules des chapitres 5 et 6 on trouve alors :

$$\left\langle 2\frac{1}{2}, j\Gamma\gamma \left| H_{\text{so}} \right| 2\frac{1}{2}, j\Gamma\gamma \right\rangle = \frac{\zeta_d}{2} \left[j(j+1) - \frac{27}{4} \right] \quad (7.17)$$

$$\left\langle 2\frac{1}{2}, j'\Gamma\gamma' \left| V_{\text{oct}} \right| 2\frac{1}{2}, j\Gamma\gamma \right\rangle = 6\sqrt{\frac{30[j][j']}{[C]}} (-1)^{\frac{3}{2}+j'+\varphi(j')} \left\{ \begin{array}{ccc} 4 & 2 & 2 \\ 1/2 & j' & j \end{array} \right\} K \begin{array}{ccc} (4 & j & j') \\ (A_1 & \Gamma & \Gamma) \end{array} Dq, \quad (7.18)$$

où l'on a utilisé le fait que :

$$\langle l' || C^{(k)} || l \rangle = (-1)^{l'} \sqrt{[l][l']} \begin{pmatrix} l' & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.19)$$

La matrice obtenue est alors :

$$\tilde{H}_{\text{el}}^{(n=1)} = \begin{array}{ccc|c} E'_2 & G' & G' & |ls, j\Gamma\rangle \\ \hline \zeta_d & 0 & 0 & |2\frac{1}{2}, \frac{5}{2}, E'_2\rangle \\ 0 & \zeta_d + 2Dq & -2\sqrt{6}Dq & |2\frac{1}{2}, \frac{5}{2}, G'\rangle \\ 0 & -2\sqrt{6}Dq & -\frac{3}{2}\zeta_d & |2\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, G'\rangle \end{array} \quad (7.20)$$

D'où les énergies des trois niveaux électroniques résultants :

$$E(E'_2) = \zeta_d - 4Dq \quad (7.21)$$

$$E_{\pm}(G') = \frac{1}{2} \left[2Dq - \frac{1}{2}\zeta_d \pm \sqrt{\left(\frac{5}{2}\zeta_d + 10Dq\right)^2 - 40\zeta_d Dq} \right] \quad (7.22)$$

Dans l'approximation du champ faible [141],

$$10Dq \ll \zeta_d, \quad (7.23)$$

on a alors :

$$E(E'_2) = \zeta_d - 4Dq, \quad E_+(G') \simeq \zeta_d + 2Dq, \quad E_-(G') \simeq -\frac{3}{2}\zeta_d \quad (7.24)$$

Cas du « champ fort »

C'est le cas où V_{oct} domine,

$$V_{\text{oct}} \gg H_{\text{so}}$$

On peut utiliser la base :

$$|l\Gamma_l, s\Gamma_s, \Gamma\sigma\rangle = \left| 2\Gamma_l, \frac{1}{2}E'_1, \Gamma\gamma \right\rangle, \quad \Gamma_l = E \text{ ou } F_2, \quad (7.25)$$

qui diagonalise V_{oct} . On obtient cette fois-ci :

$$\tilde{H}_{\text{el}}^{(n=1)} = \begin{array}{ccc|c} E'_2 & G' & G' & |l\Gamma_l, s\Gamma_s, \Gamma\rangle \\ \hline \zeta_d - 4Dq & 0 & 0 & |2F_2, \frac{1}{2}E'_1, E'_2\rangle \\ 0 & \frac{1}{2}\zeta_d - 4Dq & -\sqrt{\frac{3}{2}}\zeta_d & |2F_2, \frac{1}{2}E'_1, G'\rangle \\ 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}}\zeta_d & 6Dq & |2E, \frac{1}{2}E'_1, G'\rangle \end{array} \quad (7.26)$$

Dans l'approximation du champ fort [141],

$$10Dq \gg \zeta_d, \quad (7.27)$$

on a alors :

$$E(E'_2) = \zeta_d - 4Dq, \quad E_+(G') \simeq 6Dq, \quad E_-(G') \simeq -\frac{\zeta_d}{2} - 4Dq \quad (7.28)$$

La figure 7.2 résume les deux cas décrits ci-dessus⁴. A l'aide de (7.21) et (7.22), on trouve le diagramme de la figure 7.3 [76].

7.1.4 Cas de n électrons d dans O_h

Nous allons retrouver ici les deux cas ci-dessus, selon que V_{oct} est ou non le terme dominant, mais le calcul devient beaucoup plus complexe. Dans le cas des *hexafluorures colorés*, il s'avère [76] que l'on se situe plutôt dans le *cas du champ fort*, avec $10Dq \sim 30000 \text{ cm}^{-1}$ et $\zeta_d \sim \text{qq. } 1000 \text{ cm}^{-1}$ (cf. table 7.2).

Nous allons donc considérer tout d'abord l'action de

$$V_{\text{oct}}^{(n)} = \sum_{i=1}^n V_{\text{oct}}(i) \quad (7.29)$$

(somme des interactions ligands-électrons) où $V_{\text{oct}}(i)$ n'agit que sur les coordonnées de l'électron i . Soit maintenant

$$|d^n \alpha, \Gamma_S \gamma_S \Gamma_L \gamma_L\rangle = \left| (e_g)^k (f_{2g})^{n-k}, \Gamma_S \gamma_S \Gamma_L \gamma_L \right\rangle \quad (7.30)$$

une base électronique (non-couplée) totalement antisymétrique (cf. annexe D), avec $\Gamma_L \subset (E_g \oplus F_{2g})^n$, $\Gamma_S \subset (E'_{1g})^n$ et $k \leq 4$; on suppose ici que les n électrons se répartissent entre les « sous-couches moléculaires » e_g et f_{2g} .

A l'aide des formules du chapitre 6 et de l'annexe D, on montre alors :

$$\begin{aligned} \langle d^n \alpha, \Gamma_S \gamma_S, \Gamma_L \gamma_L | V_{\text{oct}}^{(n)} | d^n \alpha, \Gamma_S \gamma_S, \Gamma_L \gamma_L \rangle = \\ \frac{1}{\sqrt{[\Gamma_L]}} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{\Gamma_{S_1}, \Gamma_{L_1} \\ \Gamma_{S_2}, \Gamma_{L_2}, \beta_S}} \left\langle (e_g)^k (f_{2g})^{n-k} \alpha \beta_S \Gamma_S \Gamma_L \mid \right\rangle (e_g)^k \alpha_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{L_1}, (f_{2g})^{n-k} \alpha_2 \Gamma_{S_2} \Gamma_{L_2} \rangle \times \\ \times \left\langle (e_g)^k \Gamma_{L_1}, (f_{2g})^{n-k} \Gamma_{L_2}, \Gamma_L \mid \mid V_{\text{oct}}(i) \mid \mid (e_g)^k \Gamma_{L_1}, (f_{2g})^{n-k} \Gamma_{L_2}, \Gamma_L \right\rangle \times \\ \times \left\langle (e_g)^k \alpha_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{L_1}, (f_{2g})^{n-k} \alpha_2 \Gamma_{S_2} \Gamma_{L_2} \mid \right\rangle (e_g)^k (f_{2g})^{n-k} \alpha \beta_S \Gamma_S \Gamma_L \rangle \quad (7.31) \end{aligned}$$

La somme $\sum_{i=1}^n$ peut être décomposée en $\sum_{i=1}^k + \sum_{i=k}^n$. Ainsi, pour la première somme, $V_{\text{oct}}(i)$ n'agit que sur Γ_{L_1} , alors que pour la seconde, il n'agit que sur Γ_{L_2} . On obtient alors rapidement :

$$\langle d^n \alpha, \Gamma_S \gamma_S, \Gamma_L \gamma_L | V_{\text{oct}}^{(n)} | d^n \alpha, \Gamma_S \gamma_S, \Gamma_L \gamma_L \rangle = \sum_{i=1}^k (6Dq) + \sum_{i=k}^n (-4Dq) \quad (7.32)$$

que nous résumerons en :

$$\left\langle (e_g)^k (f_{2g})^{n-k} \mid V_{\text{oct}}^{(n)} \mid (e_g)^k (f_{2g})^{n-k} \right\rangle = 10Dq \left(k - \frac{2}{5}n \right) \quad (7.33)$$

La figure 7.4 montre le cas $n = 3$ (IrF_6 ou RhF_6).

L'effet de $V_{\text{oct}}^{(n)}$ est donc d'éclater la configuration d^n , en une série de multiplets $(e_g)^k (f_{2g})^{n-k}$, séparés de la quantité $10Dq$. Le multiplet $(f_{2g})^n \equiv (e_g)^0 (f_{2g})^n$ a toujours l'énergie la plus basse.

Il existe des méthodes permettant de traiter l'ensemble de la configuration d^n dans O_h [142, 143], mais comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, nous ferons ici des approximations supplémentaires, afin de restreindre le problème.

⁴Ici, les notations du type $2^{S+1}L_J$ désignent, comme à l'habitude les *termes* électroniques. D'autre part, dans le cas du champ fort, la sous-couche atomique d est éclatée par V_{oct} en deux niveaux $E_{(g)}$ et $F_{2(g)}$ que nous désignerons selon la notation traditionnelle [76, 141] comme deux « sous-couches moléculaires » e_g et f_{2g} , respectivement. Nous utiliserons abondamment cette notation dans la suite.

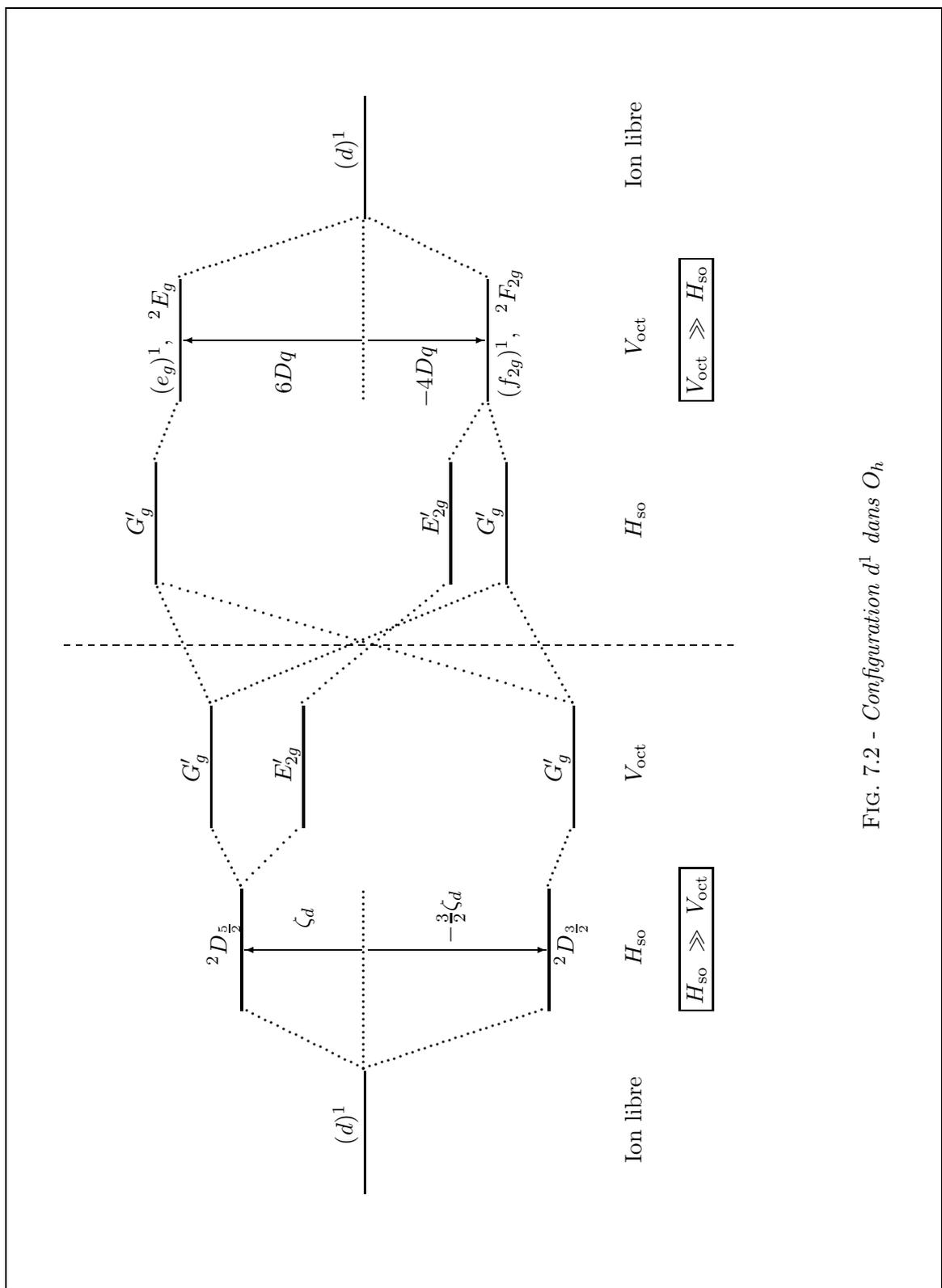
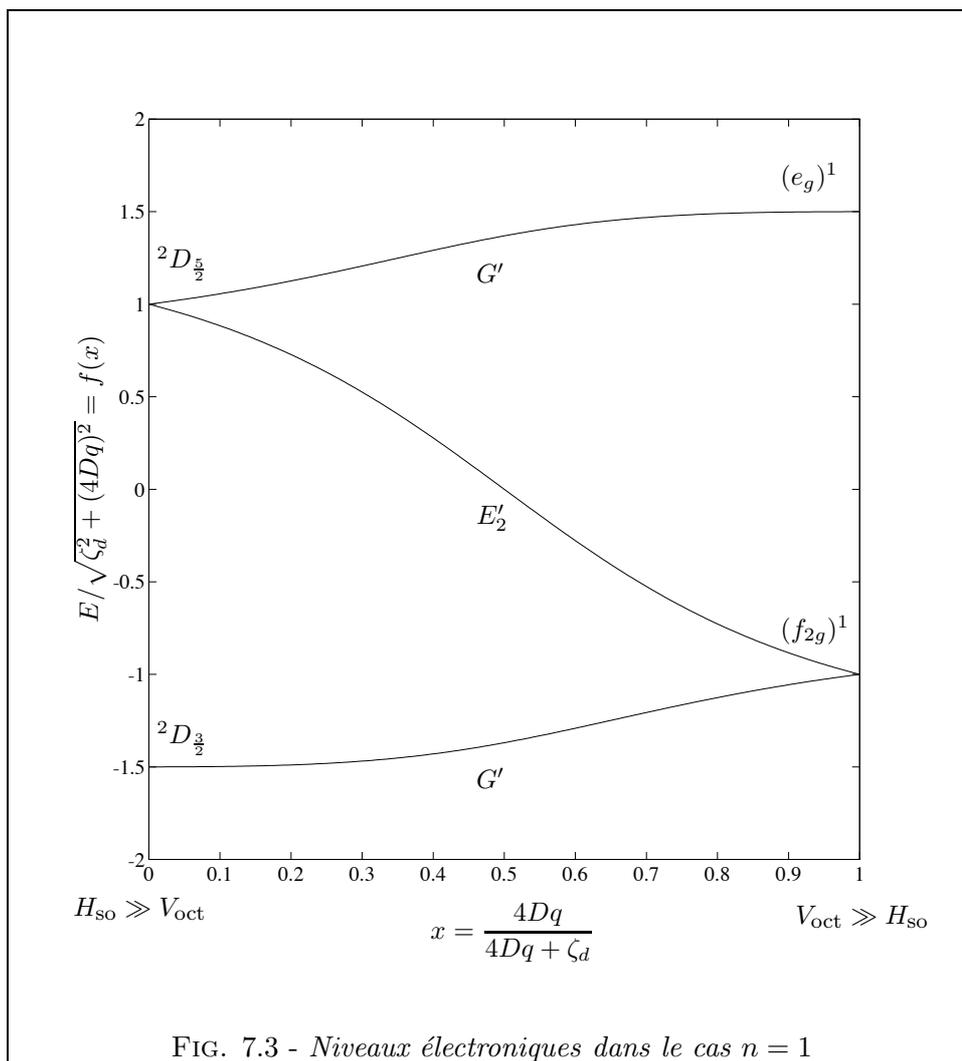


FIG. 7.2 - Configuration d^1 dans O_h



7.2 Un modèle électronique simplifié

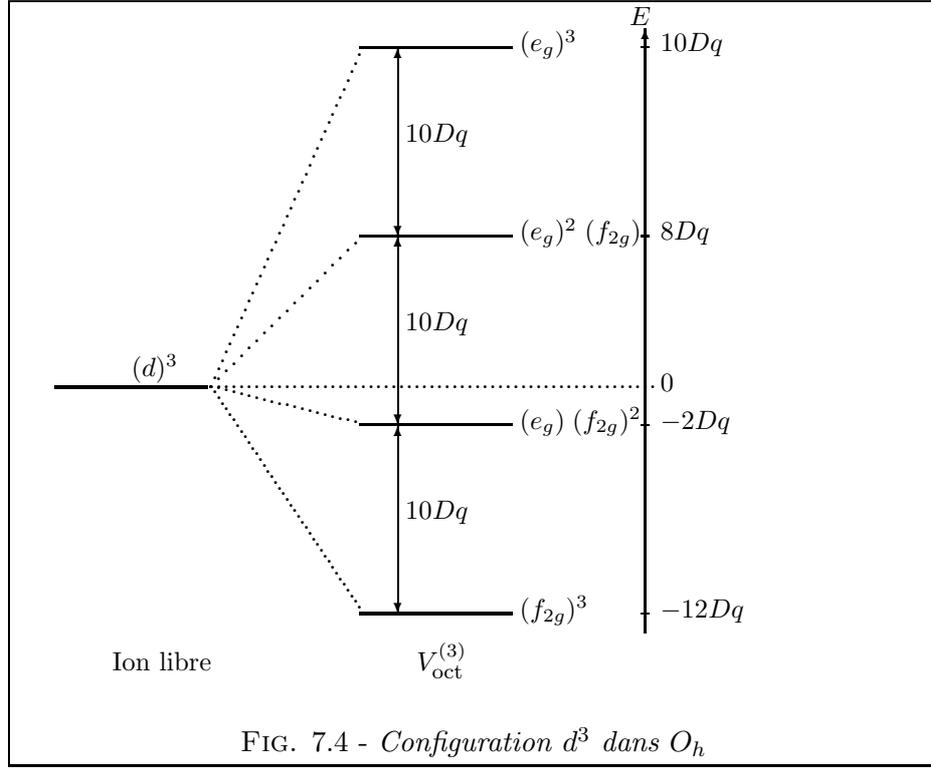
Nous allons maintenant développer un modèle simplifié permettant de traiter uniquement les niveaux du multiplet $(f_{2g})^n$; nous faisons une telle restriction pour les raisons suivantes :

- Comme nous l’avons mentionné plus haut, les molécules qui nous intéressent se situent plutôt dans le cas du champ fort, soit

$$V_{oct} \gg H_c \gg H_{so} ,$$

et, par conséquent, ce multiplet est relativement bien séparé des autres.

- Les niveaux des autres multiplets nous seront expérimentalement inaccessibles (il s’agit de transitions ultraviolettes), et, à notre connaissance, il n’existe pas suffisamment de données précises sur ces niveaux.
- Ces niveaux supérieurs peuvent de plus être mélangés avec des niveaux de transfert de charge (dont la prise en compte obligerait à inclure dans l’étude les électrons des atomes de fluor).
- Enfin, insistons encore sur le fait que nous cherchons essentiellement à construire une base électronique qui soit à la fois utilisable par la suite, et permettant une description relativement

FIG. 7.4 - Configuration d^3 dans O_h

correcte des niveaux qui nous concernent.

7.2.1 Moment angulaire effectif

Pour traiter le cas de la configuration $(f_{2g})^n$, le plus simple est d'associer à chaque électron f_{2g} un *moment angulaire effectif* \vec{l}' , avec $l' = 1$ [76] ; ceci mène à étudier une configuration équivalente $(p')^n$. Dans un schéma de couplage $L - S$, nous avons alors :

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l}'_i \quad , \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i \quad , \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (7.34)$$

Il est ici nécessaire de considérer les symétries avec attention : celle de la fonction d'onde de chaque électron d est 2_g dans $O(3)$; l'équivalence précédente entre les électrons f_{2g} et p introduit des fonctions d'onde avec une symétrie effective 1_u . Or, nous avons :

$$(1_u)^n \sim (f_{1u})^n \begin{cases} \equiv (f_{2g})^n & \text{si } n \text{ pair} \\ \equiv (f_{2g})^n \otimes A_{2u} & \text{si } n \text{ impair} \end{cases} \quad (7.35)$$

En conséquence, les niveaux caractérisés par le nombre quantique J' ont dans $SU(2) \otimes C_I$ la *symétrie effective* J'_τ , avec $\tau = g$ pour n pair et $\tau = u$ pour n impair⁵. Ainsi, la réduction de $\mathcal{D}^{(J'_\tau)}$ dans O_h^S donne également une symétrie effective, que nous appellerons Γ' . La symétrie réelle Γ est obtenue par :

$$\Gamma = \Gamma' \otimes (A_{2u})^n \quad (7.36)$$

Nos kets de base seront notés :

$$|(p')^n \alpha S_g L'_\tau, J'_\tau \Gamma' \gamma'\rangle ,$$

⁵Comme à l'habitude, nous supposons que les fonctions de spin électronique ont la parité g .

TAB. 7.1 - Symétries pour la configuration $(f_{2g})^3$

Termes	${}^2D'_{\frac{3}{2}u}$	${}^2D'_{\frac{5}{2}u}$	${}^2P'_{\frac{1}{2}u}$	${}^2P'_{\frac{3}{2}u}$	${}^4S'_{\frac{3}{2}u}$
Symétries effectives	G'_u	$G'_u \oplus E'_{2u}$	E'_{1u}	G'_u	G'_u
Symétries réelles	G'_g	$G'_g \oplus E'_{1g}$	E'_{2g}	G'_g	G'_g

avec τ défini comme ci-dessus ; α représente tous les nombres quantiques intermédiaires. Notons qu'ici il n'intervient jamais de multiplicité dans la réduction de $\mathcal{D}^{(J'_\tau)}$, J' ne dépassant pas $5/2$ (pour $2 \leq n \leq 5$). Les termes ${}^{2S+1}L'_{J'}$ sont obtenus par les méthodes habituelles utilisées en spectroscopie atomique [144]. L'exemple $n = 3$ est donné dans la table 7.1.

7.2.2 Le modèle utilisé

Kibler [145] a développé un hamiltonien formel décrivant l'ensemble de la configuration d^n (dans O^*). Ici, nous allons simplement transposer ce modèle au cas d'une configuration $(p')^n$. Ceci donne le hamiltonien électronique effectif suivant :

$$\tilde{H}_{\text{el}}^{(n)} = \sum_{\text{tous les } k, a_0} \sum_{i \neq j=1}^n \left\{ \left\{ u_s^{(k_{1g})}(i) \otimes u_s^{(k_{2g})}(j) \right\}^{(k_{Sg})} \otimes \left\{ u_l^{(k_{3g})}(i) \otimes u_l^{(k_{4g})}(j) \right\}^{(k_{Lg})} \right\}_{a_0 A_{1g}}^{(k_g)} \times D[(k_1 k_2) k_S (k_3 k_4) k_L k a_0] \quad (7.37)$$

où les $D[(k_1 k_2) k_S (k_3 k_4) k_L k a_0]$ sont des paramètres, a_0 est l'indice de multiplicité de A_{1g} dans $\mathcal{D}^{(k_g)}$, et les $u^{(k_g)}$ sont des tenseurs unité de Racah [146], i.e. :

$$\langle \alpha_1, j_{1\tau_1} \| u^{(k_g)} \| \alpha_2, j_{2\tau_2} \rangle = \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \delta_{j_1, j_2} \delta_{\tau_1, \tau_2} \quad (7.38)$$

où α_1 and α_2 représentent les nombres quantiques additionnels. En fait, l'approximation $\alpha_1 = \alpha_2$ est très grossière, mais elle sera suffisante pour notre propos. Dans (7.37), les différents opérateurs ont la signification suivante :

- $u_s^{(k_{1g})}(i)$ est un opérateur relatif au spin de l'électron i .
- $u_s^{(k_{2g})}(j)$ est un opérateur relatif au spin de l'électron j .
- $u_l^{(k_{3g})}(i)$ est un opérateur relatif au moment angulaire orbital effectif de l'électron i .
- $u_l^{(k_{4g})}(j)$ est un opérateur relatif au moment angulaire orbital effectif de l'électron j .

En fait, comme nous considérons ici n électrons équivalents, la somme sur i et j dans 7.37 peut être simplement remplacée par le facteur $n(n-1)$. A l'aide des formules des chapitres 5 et 6 et de l'annexe D, on peut déterminer la relation donnant les éléments matriciels de $\tilde{H}_{\text{el}}^{(n)}$ dans la base définie plus haut, soit :

$$\langle (p')^n \alpha_1 S_{1g} L'_{1\tau}, J'_{1\tau} \Gamma' \gamma' | \tilde{H}_{\text{el}}^{(n)} | (p')^n \alpha_2 S_{2g} L'_{2\tau}, J'_{2\tau} \Gamma' \gamma' \rangle = n(n-1) \sum_{\substack{k_1, k_2, k_S, \\ k_3, k_4, k_L, \\ k, a_0}} \sum_{\substack{\alpha_3, L'_3, S_3, \\ S_4, L'_4, \\ S_5, L'_5}} \sum_{J'_3, J'_4, J'_5} (-1)^{J'_2 + J'_3 + J'_5 - k} \sqrt{[S_1][S_2][L'_1][L'_2][S_4][S_5][L'_4][L'_5][k_S][k_L][k][J'_2]} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \langle (p')^n \alpha_1 S_1 L'_1 \{ | (p')^{n-2} \alpha_3 S_3 L'_3, (p')^2 S_5 L'_5 \} \rangle \langle (p')^{n-2} \alpha_3 S_3 L'_3, (p')^2 S_4 L'_4 \{ | (p')^n \alpha_2 S_2 L'_2 \} \rangle \quad \times \\
& \times \left\{ \begin{array}{ccc} S_3 & L'_3 & J'_3 \\ S_4 & L'_4 & J'_4 \\ S_2 & L'_2 & J'_2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} S_3 & L'_3 & J'_3 \\ S_5 & L'_5 & J'_5 \\ S_1 & L'_1 & J'_1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} k_S & S_4 & S_5 \\ k_L & L'_4 & L'_5 \\ k & J'_4 & J'_5 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} k_1 & s & s \\ k_2 & s & s \\ k_S & S_4 & S_5 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} k_3 & l & l \\ k_4 & l & l \\ k_L & L'_4 & L'_5 \end{array} \right\} \quad \times \\
& \times \left\{ \begin{array}{ccc} k & J'_4 & J'_5 \\ J'_3 & J'_1 & J'_2 \end{array} \right\} [J'_3][J'_4][J'_5] F \left(\begin{array}{cc} k_g & J'_{2\tau} \\ a_0 A_{1g} & \Gamma' \gamma' \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \Gamma' \gamma' \\ J'_{1\tau} \end{array} \right) D[(k_1 k_2) k_S (k_3 k_4) k_L k a_0] \quad (7.39)
\end{aligned}$$

où les $\langle \dots | \dots \rangle$ sont des coefficients de parenté fractionnelle (CPF), définis dans l'annexe D. Dans (7.39), on a de plus utilisé (7.38).

Comme ici $l' = 1$ et $s = 1/2$, k_1 et k_2 (resp. k_3 et k_4) ne prennent que les valeurs 0 ou 1 (resp. 0, 1 ou 2) ; en conséquence k est au plus égal à six. Considérant le petit nombre d'électrons mis en jeu, nous prendrons ici un modèle à trois paramètres :

$$\begin{aligned}
\frac{\tilde{H}_{\text{el}}^{(n)}}{n(n-1)} &= 2G \left\{ \left\{ u_s^{(0g)} \otimes u_s^{(0g)} \right\}^{(0g)} \otimes \left\{ u_l^{(0g)} \otimes u_l^{(0g)} \right\}^{(0g)} \right\}_{A_{1g}}^{(0g)} \rightarrow H_1 \\
&+ 10\sqrt{5}G \left\{ \left\{ u_s^{(0g)} \otimes u_s^{(0g)} \right\}^{(0g)} \otimes \left\{ u_l^{(2g)} \otimes u_l^{(2g)} \right\}^{(0g)} \right\}_{A_{1g}}^{(0g)} \rightarrow H_2 \\
&+ \frac{9\sqrt{2}\zeta}{n-1} \left\{ \left\{ u_s^{(1g)} \otimes u_s^{(0g)} \right\}^{(1g)} \otimes \left\{ u_l^{(1g)} \otimes u_l^{(0g)} \right\}^{(1g)} \right\}_{A_{1g}}^{(0g)} \rightarrow H_3 \\
&+ D \left\{ \left\{ u_s^{(0g)} \otimes u_s^{(0g)} \right\}^{(0g)} \otimes \left\{ u_l^{(2g)} \otimes u_l^{(2g)} \right\}^{(4g)} \right\}_{A_{1g}}^{(4g)} \rightarrow H_4
\end{aligned} \quad (7.40)$$

où G et ζ sont choisis afin de retrouver les matrices de la référence [1] lorsque $D = 0$. Dans (7.40), les différents termes ont la signification physique suivante :

- $H_1 + H_2$ est un terme d'interaction coulombienne isotrope.
- H_3 est un terme d'interaction spin-orbite.
- H_4 est un terme d'interaction coulombienne anisotrope.

7.2.3 Le cas $n = 3$ (IrF_6 , RhF_6)

Comme nous l'avons déjà mentionné, ce cas sera le plus important pour nous. On obtient la matrice suivante :

$$\begin{array}{cccccc}
G'_u & G'_u & G'_u & G'_u & E'_{1u} & E'_{2u} & |S_g L'_u, J'_u, \Gamma'\rangle & ({}^{2S+1}L'_{J'}) \\
\tilde{H}_{\text{el}}^{(n=3)} = & \left[\begin{array}{cccc}
-3G & 0 & 0 & \zeta \\
0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2}\zeta \\
0 & 0 & -\frac{D}{5\sqrt{30}} & 0 \\
\zeta & \frac{\sqrt{5}}{2}\zeta & 0 & 2G \\
& & & & & 2G \\
& & & & & & & \frac{2D}{5\sqrt{30}}
\end{array} \right] & \left[\begin{array}{l}
|\frac{3}{2}g 0_u, \frac{3}{2}u, G'_u\rangle \quad ({}^4S'_{\frac{3}{2}}) \\
|\frac{1}{2}g 2_u, \frac{3}{2}u, G'_u\rangle \quad ({}^2D'_{\frac{3}{2}}) \\
|\frac{1}{2}g 2_u, \frac{5}{2}u, G'_u\rangle \quad ({}^2D'_{\frac{5}{2}}) \\
|\frac{1}{2}g 1_u, \frac{3}{2}u, G'_u\rangle \quad ({}^2P'_{\frac{3}{2}}) \\
|\frac{1}{2}g 1_u, \frac{1}{2}u, E'_{1u}\rangle \quad ({}^2P'_{\frac{1}{2}}) \\
|\frac{1}{2}g 2_u, \frac{5}{2}u, E'_{2u}\rangle \quad ({}^2D'_{\frac{5}{2}})
\end{array} \right]
\end{array} \quad (7.41)$$

où l'on a indiqué les symétries effectives. Pour IrF_6 , à l'aide des données du chapitre 2, on trouve :

$$G \simeq 2313 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad \zeta \simeq 3385 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad D \simeq 7586 \text{ cm}^{-1} .$$

Comme on peut le voir dans la table 7.2, l'ajustement est assez mauvais, mais ceci sera suffisant pour notre propos ; il faut de plus prendre en compte les très nombreuses approximations que nous avons effectuées.

7.2.4 Les cas $n = 2$ et $n = 4$

Nous donnons ici pour mémoire les matrices obtenues dans ces deux cas.

$$\tilde{H}_{\text{el}}^{(n=2)} = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccccc} A_{1g} & A_{1g} & F_1 & E_g & E_g & F_{2g} & F_{2g} \end{array} \\ \left[\begin{array}{ccccccc} 4G & \zeta\sqrt{2} & & & & & \\ \zeta\sqrt{2} & \zeta - G & & & & & \\ & & \frac{\zeta}{2} - G & & & & \\ & & & -\frac{\zeta}{2} - G & -\frac{\zeta}{\sqrt{2}} & & \\ & & & -\frac{\zeta}{\sqrt{2}} & G + \frac{3D}{5\sqrt{30}} & & \\ & & & & & -\frac{\zeta}{2} - G & -\frac{\zeta}{\sqrt{2}} \\ & & & & & -\frac{\zeta}{\sqrt{2}} & G - \frac{2D}{5\sqrt{30}} \end{array} \right] \begin{array}{l} |S_g L'_g, J'_g, \Gamma'\rangle \quad ({}^{2S+1}L'_{J'}) \\ |0_g 0_g, 0_g, A_{1g}\rangle \quad ({}^1S'_0) \\ |1_g 1_g, 0_g, A_{1g}\rangle \quad ({}^3P'_0) \\ |1_g 1_g, 1_g, F_{1g}\rangle \quad ({}^3P'_1) \\ |1_g 1_g, 2_g, E_g\rangle \quad ({}^3P'_2) \\ |0_g 2_g, 2_g, E_g\rangle \quad ({}^1D'_2) \\ |1_g 1_g, 2_g, F_{2g}\rangle \quad ({}^3P'_2) \\ |0_g 2_g, 2_g, F_{2g}\rangle \quad ({}^1D'_2) \end{array} \end{array} \quad (7.42)$$

$$\tilde{H}_{\text{el}}^{(n=4)} = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccccc} A_{1g} & A_{1g} & F_1 & E_g & E_g & F_{2g} & F_{2g} \end{array} \\ \left[\begin{array}{ccccccc} 4G & \zeta\sqrt{2} & & & & & \\ \zeta\sqrt{2} & -\zeta - G & & & & & \\ & & -\frac{\zeta}{2} - G & & & & \\ & & & \frac{\zeta}{2} - G & \frac{\zeta}{\sqrt{2}} & & \\ & & & \frac{\zeta}{\sqrt{2}} & G + \frac{3D}{5\sqrt{30}} & & \\ & & & & & \frac{\zeta}{2} - G & \frac{\zeta}{\sqrt{2}} \\ & & & & & \frac{\zeta}{\sqrt{2}} & G - \frac{2D}{5\sqrt{30}} \end{array} \right] \begin{array}{l} |S_g L'_g, J'_g, \Gamma'\rangle \quad ({}^{2S+1}L'_{J'}) \\ |0_g 0_g, 0_g, A_{1g}\rangle \quad ({}^1S'_0) \\ |1_g 1_g, 0_g, A_{1g}\rangle \quad ({}^3P'_0) \\ |1_g 1_g, 1_g, F_{1g}\rangle \quad ({}^3P'_1) \\ |1_g 1_g, 2_g, E_g\rangle \quad ({}^3P'_2) \\ |0_g 2_g, 2_g, E_g\rangle \quad ({}^1D'_2) \\ |1_g 1_g, 2_g, F_{2g}\rangle \quad ({}^3P'_2) \\ |0_g 2_g, 2_g, F_{2g}\rangle \quad ({}^1D'_2) \end{array} \end{array} \quad (7.43)$$

7.2.5 Le cas $n = 5$

Dans le cas de l'hypothétique molécule AuF_6 , on trouve la matrice très simple suivante :

$$\tilde{H}_{\text{el}}^{(n=5)} = \begin{array}{cc} E'_2 & G' \\ |S_g L'_u, J'_u, \Gamma'\rangle \\ \left[\begin{array}{cc} -\zeta & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\zeta \end{array} \right] & \begin{array}{l} \left| \frac{1}{2}_g 1_u, \frac{1}{2}_u, E'_{1u} \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}_g 1_u, \frac{3}{2}_u, G'_u \right\rangle \end{array} \end{array} \quad (7.44)$$

7.3 Quelques résultats

La table 7.2 donne les résultats des ajustements du modèle décrit ci-dessus, pour les hexafluorures colorés de la deuxième et de la troisième série de transition (à partir des données du chapitre 2). La figure 7.5 montre les diagrammes de niveaux obtenus pour la troisième série de transition (les énergies indiquées sont les valeurs expérimentales).

TAB. 7.2 - Niveaux électroniques expérimentaux et calculés pour quelques hexafluorures

Molécule	Etat élect.	Obs. (cm^{-1})	Calc. (cm^{-1})	Paramètres
TcF_6^\dagger ($n = 1$)	$X(G'_g)$	0	0	$\zeta = 1281 \text{ cm}^{-1}$
	$a(E'_{2g})$	1921	1921	
RuF_6 ($n = 2$)	$X(F_{2g})$	0	0	$G = 3408 \text{ cm}^{-1}$ $\zeta = 1161 \text{ cm}^{-1}$ $D = -1417 \text{ cm}^{-1}$
	$a(E_g)$	0	3	
	$b(F_{1g})$	1400	1253	
	$c(A_{1g})$	1950	1666	
	$d(F_{2g})$	6900	7426	
	$e(E_g)$	6900	7682	
RhF_6 ($n = 3$)	$X(G'_g)$	0	0	$G = 2891 \text{ cm}^{-1}$ $\zeta = 3656 \text{ cm}^{-1}$ $D = -3123 \text{ cm}^{-1}$
	$a(G'_g)$	8762	7886	
	$b(G'_g)$	9078	9420	
	$c(E'_{1g})$	9078	9762	
	$d(E'_{2g})$	15056	15430	
	$e(G'_g)$	18650	18168	

[†] : Pour la configuration $(f_{2g})^1$, on peut se contenter du modèle à un paramètre :

$$\tilde{H}_{\text{el}}^{(n=1)} = 3\sqrt{3}\zeta (u_s^{(1g)} \otimes u_t^{(1g)})_{A_{1g}}^{(O_g)}.$$

TAB. 7.2 - (suite)

Molécule	Etat élect.	Obs. (cm ⁻¹)	Calc. (cm ⁻¹)	Paramètres
ReF ₆ (<i>n</i> = 1)	<i>X</i> (<i>G'</i> _{<i>g</i>})	0	0	$\zeta_d = 3045 \text{ cm}^{-1}$ $10Dq = 30110 \text{ cm}^{-1}$
	<i>a</i> (<i>E'</i> _{<i>2g</i>})	5001	5001	
	<i>b</i> (<i>G'</i> _{<i>g</i>})	32500	32500	
OsF ₆ (<i>n</i> = 2)	<i>X</i> (<i>E</i> _{<i>g</i>})	0	0	$G = 2481 \text{ cm}^{-1}$ $\zeta = 3598 \text{ cm}^{-1}$ $D = 301 \text{ cm}^{-1}$
	<i>a</i> (<i>F</i> _{<i>2g</i>})	100	6	
	<i>b</i> (<i>F</i> _{<i>1g</i>})	4316	3924	
	<i>c</i> (<i>A</i> _{<i>1g</i>})	4371	4451	
	<i>d</i> (<i>F</i> _{<i>2g</i>})	8482	8444	
	<i>e</i> (<i>E</i> _{<i>g</i>})	8482	8493	
IrF ₆ (<i>n</i> = 3)	<i>X</i> (<i>G'</i> _{<i>g</i>})	0	0	$G = 2313 \text{ cm}^{-1}$ $\zeta = 3385 \text{ cm}^{-1}$ $D = 7586 \text{ cm}^{-1}$
	<i>a</i> (<i>G'</i> _{<i>g</i>})	6261	6311	
	<i>b</i> (<i>G'</i> _{<i>g</i>})	8333	7721	
	<i>c</i> (<i>E'</i> _{<i>1g</i>})	8858	8552	
	<i>d</i> (<i>E'</i> _{<i>2g</i>})	12328	12625	
PtF ₆ (<i>n</i> = 4)	<i>X</i> (<i>A</i> _{<i>1g</i>})	0	0	$G = 1640 \text{ cm}^{-1}$ $\zeta = 3867 \text{ cm}^{-1}$ $D = 1816 \text{ cm}^{-1}$
	<i>a</i> (<i>F</i> _{<i>1g</i>})	3300	4043	
	<i>b</i> (<i>F</i> _{<i>2g</i>})	5200	5716	
	<i>c</i> (<i>E</i> _{<i>g</i>})	5400	5841	
	<i>d</i> (<i>F</i> _{<i>2g</i>})	12000	11318	
	<i>e</i> (<i>E</i> _{<i>g</i>})	12000	11524	
	<i>f</i> (<i>A</i> _{<i>1g</i>})	16000	16286	

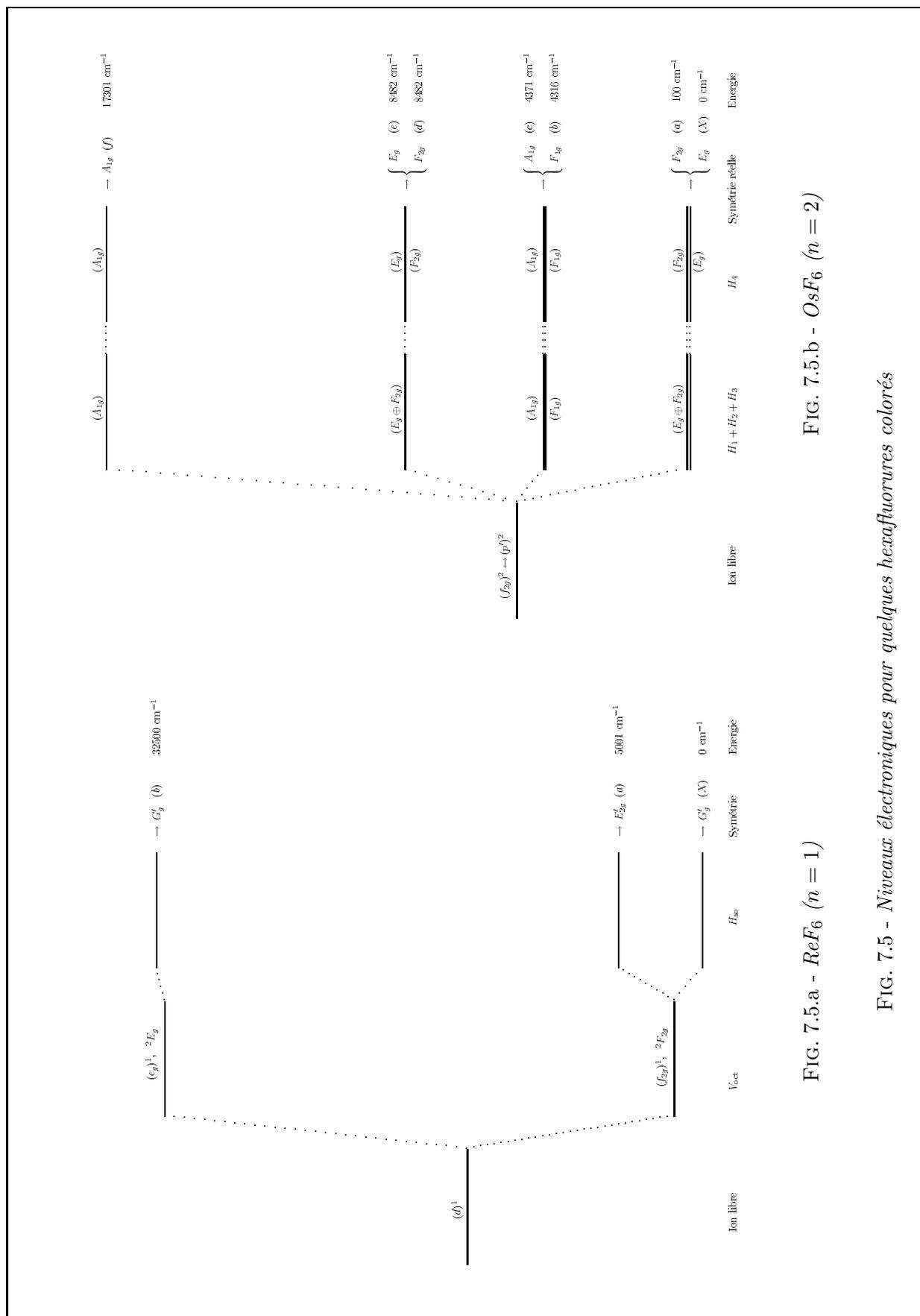


FIG. 7.5.b - OsF_6 ($n = 2$)

FIG. 7.5.a - ReF_6 ($n = 1$)

FIG. 7.5 - Niveaux électroniques pour quelques hexafluorures colorés

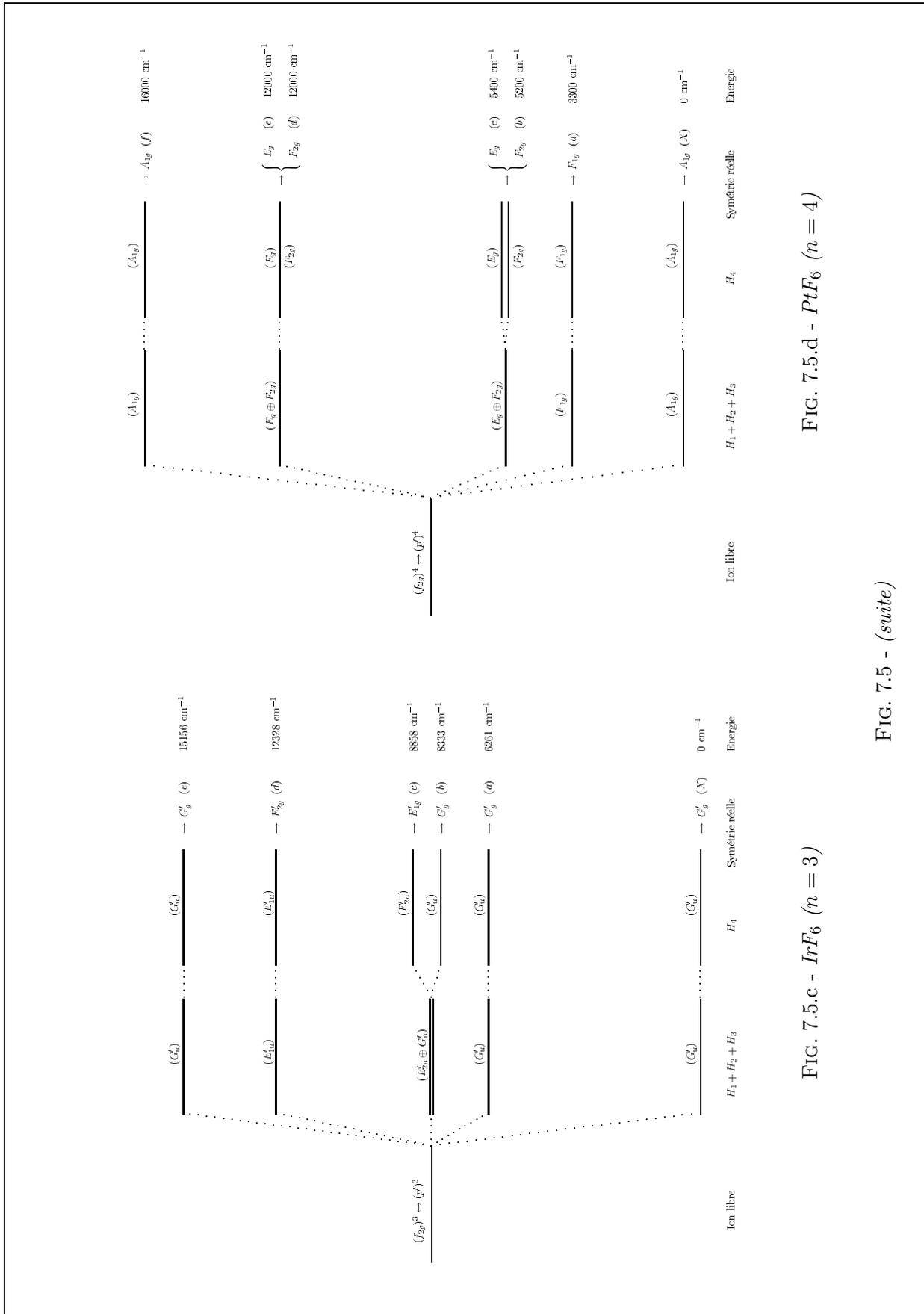


FIG. 7.5.d - PtF₆ (n = 4)

FIG. 7.5.c - IrF₆ (n = 3)

FIG. 7.5 - (suite)

L'effet Jahn-Teller — Traitement classique

Nous allons maintenant considérer les différentes possibilités de couplages particuliers qui interviennent dans un état électronique dégénéré. Nous commencerons par l'étude du plus important d'entre eux, connu sous le nom *d'effet Jahn-Teller*¹.

Dans ce chapitre, nous commencerons par reconsidérer les méthodes classiques de traitement de cet effet (dans les cas qui nous intéressent), et nous essaierons d'en tirer quelques renseignements utiles pour la suite. La molécule qui, du point de vue expérimental, nous intéresse le plus étant IrF_6 , nous ne considérons ici que le cas n impair. Le cas n pair (en particulier les états électroniques E_g , F_{1g} ou F_{2g} de OsF_6 ou PtF_6) ne présente pas de difficulté supplémentaire, et se traiterait de manière tout à fait similaire².

8.1 Rappels : Interactions vibroniques et théorème Jahn-Teller

De nombreux ouvrages existent sur ce sujet. Citons en particulier les références [139] et [140], très complètes. Nous allons ici rappeler dans ses grandes lignes l'origine de l'effet Jahn-Teller.

8.1.1 Expression du hamiltonien vibronique — Approximations

Ecrivons le hamiltonien moléculaire sous la forme :

$$\begin{array}{rccccccc}
 H(\varrho, \mathcal{Q}) & = & H(\varrho) & + & V(\varrho, \mathcal{Q}) & + & T(\mathcal{Q}) & \\
 & & \text{Energie cinétique des électrons} & & \text{Interaction coulombienne} & & \text{Energie cinétique} & (8.1) \\
 & & + \text{interactions entre électrons} & & e^- \text{-noyaux et noyaux-noyaux} & & \text{des noyaux} &
 \end{array}$$

où ϱ représente l'ensemble des coordonnées électroniques, et \mathcal{Q} l'ensemble des coordonnées de position des noyaux. La masse des électrons étant très inférieure à celle des noyaux, ces derniers se déplacent très lentement par rapport aux électrons. $T(\mathcal{Q})$ peut donc être considéré comme une petite perturbation. Examinons tout d'abord les différentes approximations habituellement utilisées.

Approximation adiabatique

Supposons que l'on dispose d'une solution du problème électronique pour toute position \mathcal{Q} des noyaux :

$$[H(\varrho) + V(\varrho, \mathcal{Q})] \varphi_n(\varrho, \mathcal{Q}) = \varepsilon_n(\mathcal{Q}) \varphi_n(\varrho, \mathcal{Q}) \quad (8.2)$$

¹En fait, le terme d'« effet » est inapproprié, puisqu'il s'agit ici d'une propriété intrinsèque (et permanente) de la molécule, sans aucune cause extérieure.

²Il en va de même pour les méthodes exposées au chapitre 9.

Si l'on cherche les fonctions propres de $H(\varrho, \mathcal{Q})$ sous la forme :

$$\Psi(\varrho, \mathcal{Q}) = \sum_n \chi_n(\mathcal{Q}) \varphi_n(\varrho, \mathcal{Q}), \quad (8.3)$$

et si on écrit :

$$T(\mathcal{Q}) = -\hbar^2 \sum_i \frac{1}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}, \quad (8.4)$$

l'indice i désignant le noyau i , M_i étant sa masse, on obtient facilement (après intégration sur ϱ) :

$$\sum_n [T_{mn}(\mathcal{Q}) + U_{mn}(\mathcal{Q})] \chi_n(\mathcal{Q}) = E \chi_m(\mathcal{Q}) \quad (8.5)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} U_{mn}(\mathcal{Q}) = \varepsilon_n(\mathcal{Q}) \delta_{m,n} \quad , \quad T_{mn}(\mathcal{Q}) = T(\mathcal{Q}) \delta_{m,n} + \Lambda_{mn}(\mathcal{Q}) \\ \Lambda_{mn}(\mathcal{Q}) = -\hbar^2 \sum_i \frac{1}{M_i} \left[A_{mn}^i(\mathcal{Q}) \frac{\partial}{\partial Q_i} + \frac{1}{2} B_{mn}^i(\mathcal{Q}) \right] \\ A_{mn}^i(\mathcal{Q}) = \int \varphi_n^*(\varrho, \mathcal{Q}) \frac{\partial \varphi_m(\varrho, \mathcal{Q})}{\partial Q_i} d\varrho \quad , \quad B_{mn}^i(\mathcal{Q}) = \int \varphi_n^*(\varrho, \mathcal{Q}) \frac{\partial^2 \varphi_m(\varrho, \mathcal{Q})}{\partial Q_i^2} d\varrho \end{array} \right. \quad (8.6)$$

Notons que pour l'instant, il n'y a pas d'approximation sur les opérateurs. Le système (8.5) reste exact, pour la base choisie.

Considérons maintenant un état électronique non-dégénéré $\varphi_{n_0}(\varrho, \mathcal{Q})$, éloigné de tous les autres. Pour un calcul perturbatif à l'ordre un, on aura :

$$H_{n_0}(\mathcal{Q}) = T(\mathcal{Q}) + \Lambda_{n_0 n_0}(\mathcal{Q}) + \varepsilon_{n_0}(\mathcal{Q}) \quad , \quad \Psi(\varrho, \mathcal{Q}) = \chi_{n_0}(\mathcal{Q}) \varphi_{n_0}(\varrho, \mathcal{Q}) \quad (8.7)$$

Dans ce cas, le mouvement des noyaux déforme la distribution des électrons, mais n'amène pas de transition entre états électroniques ; une distribution électronique stationnaire est obtenue pour chaque position instantanée des noyaux. Les électrons suivent *adiabatement* le mouvement des noyaux. Les fonctions d'onde des noyaux sont ici les $\chi_{n_0}(\mathcal{Q})$, et les $\varepsilon_{n_0}(\mathcal{Q})$ sont appelés les *potentiels adiabatiques*. L'*approximation adiabatique* consiste donc à négliger les *opérateurs de non-adiabaticité* $\Lambda_{mn}(\mathcal{Q})$ ($m \neq n$). Notons par ailleurs que si on choisit des $\varphi_{n_0}(\varrho, \mathcal{Q})$ réels, on a $A_{n_0 n_0}^i = 0$, i.e. $\Lambda_{n_0 n_0}(\mathcal{Q})$ ne comporte pas d'opérateur différentiel, et $\Lambda_{n_0 n_0}(\mathcal{Q}) + \varepsilon_{n_0}(\mathcal{Q})$ est le terme de potentiel.

L'approximation adiabatique cesse d'être valable dans le cas de niveaux dégénérés (ou quasi-dégénérés), les $\Lambda_{mn}(\mathcal{Q})$ ($m \neq n$) ne pouvant plus être négligés.

Approximation de Born-Oppenheimer

Soit \mathcal{Q}_0 une configuration de référence des noyaux. Considérons cette fois-ci de petits déplacements du type $\mathcal{Q} = \mathcal{Q}_0 + \kappa q$ (κ petit). L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à partir cette fois-ci des fonctions propres $\psi_n(\varrho) = \varphi_n(\varrho, \mathcal{Q}_0)$ de :

$$H(\varrho, \mathcal{Q}_0) = H(\varrho) + V(\varrho, \mathcal{Q}_0) \quad (8.8)$$

En cherchant pour $H(\varrho, \mathcal{Q})$ des fonctions propres de la forme :

$$\Psi(\varrho, \mathcal{Q}) = \sum_n \chi_n(\mathcal{Q}) \psi_n(\varrho), \quad (8.9)$$

on obtient (toujours après intégration sur ϱ) :

$$\sum_n [T_{mn}(\mathcal{Q}) + U_{mn}(\mathcal{Q})] \chi_n(\mathcal{Q}) = E \chi_m(\mathcal{Q}) \quad (8.10)$$

avec :

$$T_{mn}(\mathcal{Q}) = T(\mathcal{Q})\delta_{m,n} \quad , \quad U_{mn}(\mathcal{Q}) = \int \psi_m^*(\varrho) [H(\varrho) + V(\varrho, \mathcal{Q})] \psi_n(\varrho) d\varrho \quad (8.11)$$

Bien que l'on ait ici une base différente de celle utilisée pour (8.5) et (8.6), le système (8.10) reste un système exact, pour la base (8.9).

Considérons à nouveau un niveau électronique non-dégénéré et isolé, $\psi_{n_0}(\varrho)$, (d'énergie $\varepsilon_{n_0}(\mathcal{Q}_0)$). Pour un calcul perturbatif à l'ordre un, on aura :

$$H_{n_0}(\mathcal{Q}) = T(\mathcal{Q}) + U_{n_0 n_0}(\mathcal{Q}) \quad , \quad \Psi(\varrho, \mathcal{Q}) = \chi_{n_0}(\mathcal{Q})\psi_{n_0}(\varrho) \quad (8.12)$$

Dans cette approximation, appelée *approximation de Born-Oppenheimer* (BO), $U_{n_0 n_0}(\mathcal{Q})$ est l'énergie potentielle des noyaux.

De plus, si $\varepsilon_{n_0}(\mathcal{Q})$ présente une importante anharmonicité, impliquant une grande amplitude pour $\mathcal{Q} - \mathcal{Q}_0$, il est clair que BO (où l'on a dû considérer \mathcal{Q} voisin de \mathcal{Q}_0) n'est plus valide. Ceci peut être le cas pour des molécules non-rigides pour lesquelles $\varepsilon_{n_0}(\mathcal{Q})$ présente plusieurs minima, séparés par des barrières faibles. Il faut alors utiliser l'approximation adiabatique. BO suppose en particulier que l'on a un seul minimum de potentiel, i.e. une seule configuration d'équilibre.

Enfin, BO ne peut pas non plus être utilisée dans le cas de niveaux électroniques très proches, voire dégénérés. Dans un tel cas, *ni BO, ni l'approximation adiabatique ne sont valables*³.

Hamiltonien vibronique pour un état électronique dégénéré

Considérons donc un état électronique dégénéré, i.e. un ensemble de k niveaux électroniques ($k > 1$) de même énergie, suffisamment éloignés de tous les autres (de manière à ce que l'on puisse négliger les interactions non-adiabatiques entre ces autres états et les k états considérés).

Soit toujours \mathcal{Q}_0 une *configuration de référence*. Celle-ci est connue expérimentalement. C'est, en principe, la configuration de symétrie maximale. Mais notons bien que cette configuration n'est pas, *a priori*, une configuration d'équilibre.

Considérons alors un jeu de coordonnées notées $Q_\sigma^{(C)}$, que nous définirons à partir des coordonnées de position par *les mêmes relations formelles* que les *coordonnées normales* des molécules octaédriques « classiques » [147]. Ces coordonnées seront ici qualifiées de *normales*, bien que ce terme soit abusif, compte-tenu des remarques ci-dessus (si \mathcal{Q}_0 n'est pas une configuration d'équilibre). Réécrivons alors $H(\varrho, \mathcal{Q})$, en développant $V(\varrho, \mathcal{Q})$ en série de ces coordonnées $Q_\sigma^{(C)}$, autour de \mathcal{Q}_0 :

$$H(\varrho, \mathcal{Q}) = T(\mathcal{Q}) + U(\varrho, \mathcal{Q}) \quad (8.13)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} U(\varrho, \mathcal{Q}) = H(\varrho, \mathcal{Q}_0) + \sum_{C,\sigma} V_{C\sigma}(\varrho) Q_\sigma^{(C)} + \frac{1}{2} \sum_{C_1,\sigma_1} \sum_{C_2,\sigma_2} W_{C_1\sigma_1 C_2\sigma_2}(\varrho) Q_{\sigma_1}^{(C_1)} Q_{\sigma_2}^{(C_2)} + \dots \\ H(\varrho, \mathcal{Q}_0) = H(\varrho) + V(\varrho, \mathcal{Q}_0) \\ V_{C\sigma}(\varrho) = \left(\frac{\partial V(\varrho, \mathcal{Q})}{\partial Q_\sigma^{(C)}} \right)_{\mathcal{Q}_0} \quad , \quad W_{C_1\sigma_1 C_2\sigma_2}(\varrho) = \left(\frac{\partial^2 V(\varrho, \mathcal{Q})}{\partial Q_{\sigma_1}^{(C_1)} \partial Q_{\sigma_2}^{(C_2)}} \right)_{\mathcal{Q}_0} \end{array} \right. \quad (8.14)$$

³N.B. : Quand on parle d'approximation adiabatique ou BO, on considère à la fois l'approximation sur les fonctions d'onde, et la possibilité d'effectuer un calcul perturbatif à partir du système d'équations exactes obtenu dans la base choisie.

Comme de plus $H(\varrho, \mathcal{Q})$ est totalement symétrique (scalaire), il est nécessairement possible de réécrire le terme de potentiel $U(\varrho, \mathcal{Q})$ sous la forme :

$$U(\varrho, \mathcal{Q}) = H(\varrho, \mathcal{Q}_0) + \sum_{C,\sigma} V_\sigma^{(C)}(\varrho) Q_\sigma^{(C)} + \frac{1}{2} \sum_{C_1, C_2, C, \sigma} c_{1, C_2} W_\sigma^{(C)}(\varrho) [Q^{(C_1)} \otimes Q^{(C_2)}]_\sigma^{(C)} + \dots \quad (8.15)$$

i.e. on obtient une somme dont chaque terme est le produit scalaire d'un opérateur électronique (V, W, \dots) et d'un opérateur construit à partir des $Q_\sigma^{(C)}$.

C'est donc le hamiltonien ci-dessus qu'il va nous falloir utiliser. Nous allons d'abord examiner les conditions d'existence des termes V, W, \dots , ce qui va nous amener à l'énoncé du théorème Jahn-Teller.

8.1.2 Théorème Jahn-Teller

Hamiltonien vibronique matriciel

Supposons que Γ soit la symétrie de l'état électronique dégénéré considéré (donc $k = [\Gamma]$). Jusqu'à présent, tous les auteurs [139, 140] ont employé une méthode consistant à considérer les éléments matriciels de $H(\varrho, \mathcal{Q})$ dans la base de ces k niveaux électroniques :

$$\hat{H}(\mathcal{Q})_{\gamma'}^\gamma = \langle \varphi_{\gamma'}^{(\Gamma)}(\varrho, \mathcal{Q}) | H(\varrho, \mathcal{Q}) | \varphi_\gamma^{(\Gamma)}(\varrho, \mathcal{Q}) \rangle ; \quad (8.16)$$

il en résulte un hamiltonien effectif matriciel (k lignes et k colonnes) fonction des seuls opérateurs vibrationnels. Nous verrons au chapitre suivant que cette méthode en deux étapes n'est pas la meilleure pour le calcul général des niveaux vibroniques. Mais nous allons la suivre pour l'instant, car elle va nous permettre d'explicitier un certain nombre de points importants. On peut donc écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{C \neq A_{1g}} \sum_{\sigma, \beta} \beta t^C Q_\sigma^{(C)} \hat{T}_\sigma^{(C)} + \frac{1}{2} \sum_{C \neq A_{1g}} \sum_{C_1, C_2} \sum_{\sigma, \beta} \beta t_{\{C_1 C_2\}}^C [Q^{(C_1)} \otimes Q^{(C_2)}]_\sigma^{(C)} \hat{T}_\sigma^{(C)} + \dots \\ \hat{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_{C, \sigma} (P_\sigma^{(C)2} + \omega_C^2 Q_\sigma^{(C)2}) \hat{T}^{(A_{1g})} \end{array} \right. \quad (8.17)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta \hat{T}_\sigma^{(C)} \gamma' = [C]^{-\frac{1}{2}} \beta F \begin{array}{cc} (C & \Gamma) \\ \sigma & \gamma \end{array} \begin{array}{c} \gamma' \\ (\Gamma) \end{array} \quad , \quad \hat{T}^{(A_{1g})} = \hat{I}_{[\Gamma]} \text{ (identité)} \\ \beta t^C = \langle \beta \Gamma || V^{(C)} || \Gamma \rangle \quad , \quad \beta t_{\{C_1 C_2\}}^C = \langle \beta \Gamma || c_{1, C_2} W^{(C)} || \Gamma \rangle \end{array} \right. \quad (8.18)$$

Les βt^C et $\beta t_{\{C_1 C_2\}}^C$ pourront être pris comme des paramètres. Dans (8.17), les $P_\sigma^{(C)}$ sont les moments conjugués des $Q_\sigma^{(C)}$. De plus, on a noté :

$$\omega_C^2 = \beta t_{\{CC\}}^{A_{1g}} \quad (8.19)$$

Remarquons également que les termes linéaires en $C = A_{1g}$ sont éliminés par un simple changement de variable, en posant :

$$\tilde{Q}^{(A_{1g})} = Q^{(A_{1g})} + \frac{t^{A_{1g}}}{\omega_{A_{1g}}^2} \quad (8.20)$$

Le hamiltonien ci-dessus est considérablement simplifié, par rapport au hamiltonien exact. En particulier, nous avons négligé les interactions non-adiabatiques avec les autres états électroniques. Par contre, nous tenons bien compte des interactions non-adiabatiques à l'intérieur du groupe de $[\Gamma]$ niveaux considérés. De plus, nous avons pris ici une approximation harmonique. Notons toutefois à ce propos qu'il faut distinguer deux types d'anharmonicité :

L'anharmonicité propre due à la prise en compte de termes totalement symétriques ($C = A_{1g}$) d'ordre supérieur à deux.

L'anharmonicité vibronique que les termes linéaires de (8.17) suffisent à créer.

Conditions de symétrie

Considérons tout d'abord les termes linéaires de la partie potentiel de (8.17) :

$$\widehat{V}_{\text{lin}}(\mathcal{Q}) = \sum_{C \neq A_{1g}} \sum_{\sigma, \beta} \widehat{V}_{\text{lin}}^C(\mathcal{Q}) \quad , \quad \widehat{V}_{\text{lin}}^C(\mathcal{Q}) = \beta t^C Q_{\sigma}^{(C)} \widehat{T}_{\sigma}^{(C)} ; \quad (8.21)$$

c'est le terme dominant au voisinage de \mathcal{Q}_0 .

A l'aide des formules du chapitre 6, on montre que la trace de la matrice ${}_{\beta} \widehat{T}_{\sigma}^{(C)}$ est donnée par :

$$\text{tr} \left({}_{\beta} \widehat{T}_{\sigma}^{(C)} \right) = \frac{1}{[C]} \delta_{\beta,1} \delta_{\sigma,1} \delta_{C,A_{1g}} , \quad (8.22)$$

i.e. elle est toujours nulle, sauf dans le cas du mode totalement symétrique et il en va de même pour la somme de ses valeurs propres. Les valeurs propres de $\widehat{V}_{\text{lin}}(\mathcal{Q})$ donnent les potentiels associés aux différents états électroniques en question, au voisinage de \mathcal{Q}_0 .

Prenons l'exemple simple d'un état électronique deux fois dégénéré, et d'un mode de vibration lui aussi deux fois dégénéré. D'après (8.22), $\widehat{V}_{\text{lin}}^C(\mathcal{Q})$ a dans ce cas nécessairement deux valeurs propres opposées. Au voisinage de \mathcal{Q}_0 , les potentiels ont donc dans ce cas l'allure donnée par la figure 8.1. Globalement, on obtient donc un potentiel anharmonique, qui ne présente *pas de minimum en* \mathcal{Q}_0 .

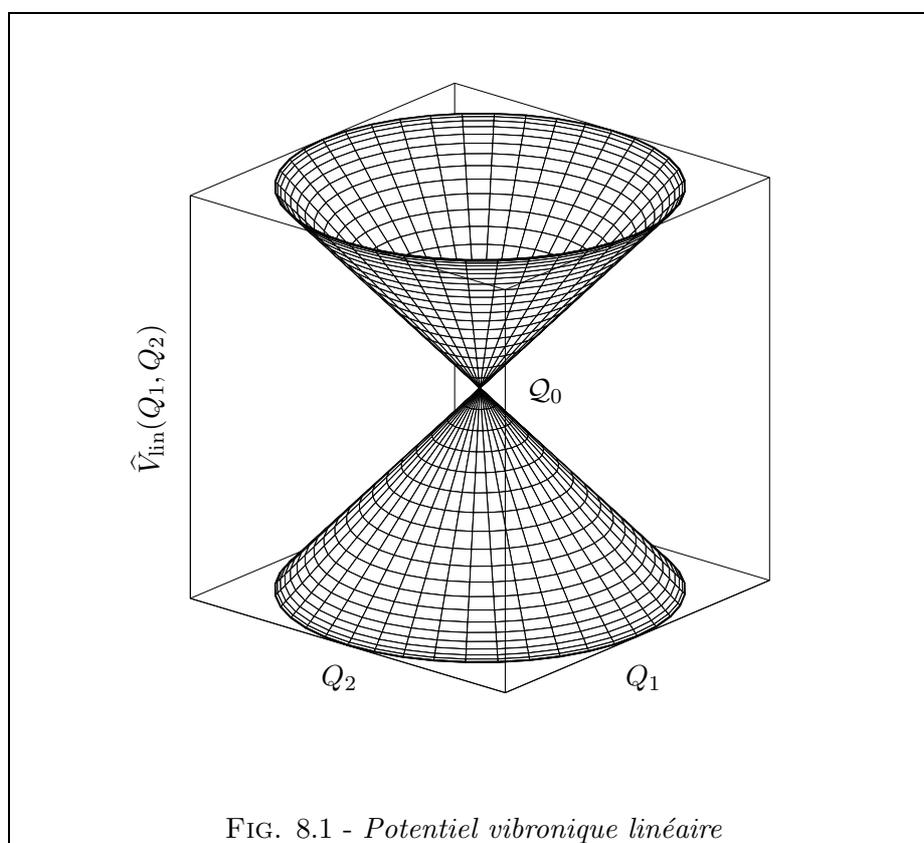


FIG. 8.1 - Potentiel vibronique linéaire

Tout déplacement en \mathcal{Q} lève la dégénérescence électronique. Ce fait peut être généralisé à travers un théorème dû à Jahn et Teller, que nous pouvons énoncer comme suit [140] :

Théorème 8.1 (Jahn-Teller) *Pour toute molécule non-linéaire, et pour tout état électronique dégénéré de symétrie Γ (exception faite des doublets de Kramers), il existe au moins un mode de vibration nucléaire $Q^{(C)}$, pour lequel $\widehat{V}_{\text{lin}}(\mathcal{Q})$ est non-nul.*

(Les doublets de Kramers correspondent à des dégénérescences uniquement dues au spin). Nous ne donnerons pas ici la démonstration de ce théorème. A l'origine, Jahn et Teller l'ont vérifié en passant en revue tous les groupes ponctuels ; une démonstration générale, basée sur l'invariance du hamiltonien vibronique par renversement du temps est donnée dans la référence [139]. Notons surtout qu'il en ressort la règle suivante, qui conditionne la non nullité des opérateurs ${}_{\beta}T_{\sigma}^{(C)}$ (autrement dit, l'existence de « l'effet » Jahn-Teller) :

$${}_{\beta}T_{\sigma}^{(C)} \neq 0 \iff \begin{cases} C \subset [\Gamma \otimes \Gamma] & \text{si } \Gamma \text{ entière,} \\ C \subset \{\Gamma \otimes \Gamma\} & \text{si } \Gamma \text{ demi-entière,} \end{cases} \quad (8.23)$$

Γ étant toujours la symétrie de l'état électronique et C celle d'un mode de vibration. Dans le cas qui nous concerne du groupe O_h^S (pour un nombre impair d'électrons), seuls les états électroniques de symétrie G'_g ou G'_u présentent un effet Jahn-Teller (les états E'_{1g} , E'_{1u} , E'_{2g} ou E'_{2u} correspondent à des doublets de Kramers). Les valeurs possibles pour C sont alors seulement :

$$C = A_{1g}, E_g, \text{ ou } F_{2g} \quad (8.24)$$

Comme nous l'avons vu plus haut, tous les termes en $C = A_{1g}$ peuvent être éliminés. Ainsi, seuls les modes $\nu_2(E_g)$ et $\nu_5(F_{2g})$ peuvent donner lieu à un effet Jahn-Teller linéaire (i.e. posséder des termes vibroniques linéaires).

Quelques remarques

La non-nullité de $\widehat{V}_{\text{lin}}(\mathcal{Q})$ implique qu'il n'existe pas de minimum de potentiel en \mathcal{Q}_0 . Jahn et Teller en avaient conclu que les systèmes polyatomiques dans un état électronique dégénéré sont instables. En réalité, comme nous allons le voir dans la suite, ceci n'est pas exact.

Si l'on considère maintenant le terme de potentiel développé au moins à l'ordre deux, après diagonalisation on trouve des potentiels présentant un certain nombre de minima ; comme nous allons le voir, ceux-ci se répartissent toujours d'une manière symétrique (en une ou plusieurs séries de minima équivalents) autour de \mathcal{Q}_0 . Si ces minima sont très prononcés (comme c'est en général le cas dans les solides), la molécule peut rester « piégée » dans l'un d'eux ; on a alors bien une déformation permanente. Mais dans le cas de molécules en phase gazeuse, il n'existe pas de direction privilégiée de déformation ; les minima sont en général moins profonds et la configuration moyenne de la molécule reste \mathcal{Q}_0 . Au lieu d'une déformation, on assiste plutôt à une dynamique moléculaire complexe, qu'il va maintenant nous falloir étudier.

Notons enfin que dans le cas d'états électroniques quasi dégénérés (accidentellement), le même genre de phénomène apparaît (effet pseudo-Jahn-Teller [139]).

8.2 Potentiels vibroniques pour les molécules octaédriques

Nous allons maintenant examiner plus en détail l'allure des potentiels vibroniques, dans le cas d'une molécule octaédrique dans un état électronique de symétrie G'_g ; cela nous permettra d'illustrer la discussion du paragraphe précédent.

8.2.1 Potentiels Jahn-Teller pour le mode $\nu_2(E_g)$

Allure des potentiels

Pour le mode deux fois dégénéré, on peut réécrire la partie potentiel de (8.17) sous la forme [38] :

$$\hat{V}(\nu_2) = \frac{\hbar\omega_2}{2} (q_1^2 + q_2^2) \hat{I}_4 + \sqrt{2D_2} \hbar\omega_2 (q_1 \hat{\rho}_1 + q_2 \hat{\rho}_2) + \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_2 \hbar\omega_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\rho}_1 (q_2^2 - q_1^2) + \sqrt{2} q_1 q_2 \hat{\rho}_2 \right) + \dots \quad (8.25)$$

où q_1 et q_2 sont les deux coordonnées du mode. Les paramètres choisis ici (D_2 , δ_2) sont les mêmes que ceux employés par la majorité des auteurs [38, 139]. On a de plus défini les matrices [139] :

$$\hat{\rho}_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \hat{\rho}_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (8.26)$$

Restreignons-nous ici aux termes linéaires et quadratiques. En coordonnées polaires :

$$q_1 = r \cos \varphi, \quad q_2 = r \sin \varphi, \quad (8.27)$$

la diagonalisation de (8.25) donne les deux valeurs propres distinctes suivantes (chacune étant deux fois dégénérée) :

$$V_{2\pm} = \frac{\hbar\omega_2}{2} r^2 \pm \frac{\hbar\omega_2}{2} \sqrt{8D_2 r^2 - 4\sqrt{2D_2} \delta_2 r^3 \cos(3\varphi) + \delta_2^2 r^4} \quad (8.28)$$

En posant :

$$\nu_2 = 696 \text{ cm}^{-1}, \quad D_2 = 0.2$$

(valeurs pour l'état électronique $e(G'_g)$ de IrF_6 , cf. chapitre 2), et pour différentes valeurs de δ_2 , on obtient les résultats de la figure 8.2 ; ceux-ci sont présentés sous forme de courbes de niveaux dans la figure 8.3. Deux faits apparaissent alors clairement :

- Pour $\delta_2 = 0$, on a, dans l'espace $\{q_1, q_2\}$, un potentiel à symétrie cylindrique.
- Pour $\delta \neq 0$, on a cette fois une symétrie de type C_{3v} , avec trois minima équivalents.

Or, d'après l'équation (8.28), on voit que :

- Si $D_2 = 0$, on a un simple potentiel harmonique (mais quatre fois dégénéré).
- Si $D_2 \neq 0$ et $\delta_2 = 0$, on a un potentiel indépendant de φ . Le groupe de symétrie du hamiltonien obtenu est bien $O(2)$.
- Pour le cas général ($D_2 \neq 0$, $\delta_2 \neq 0$), on voit que $V_{2\pm}$ est invariant par la transformation

$$\varphi \longrightarrow \frac{2\pi}{3} \pm \varphi$$

dans l'espace de configuration $\{q_1, q_2\}$. Ceci correspond donc bien à une invariance dans le groupe C_{3v} pour notre potentiel.

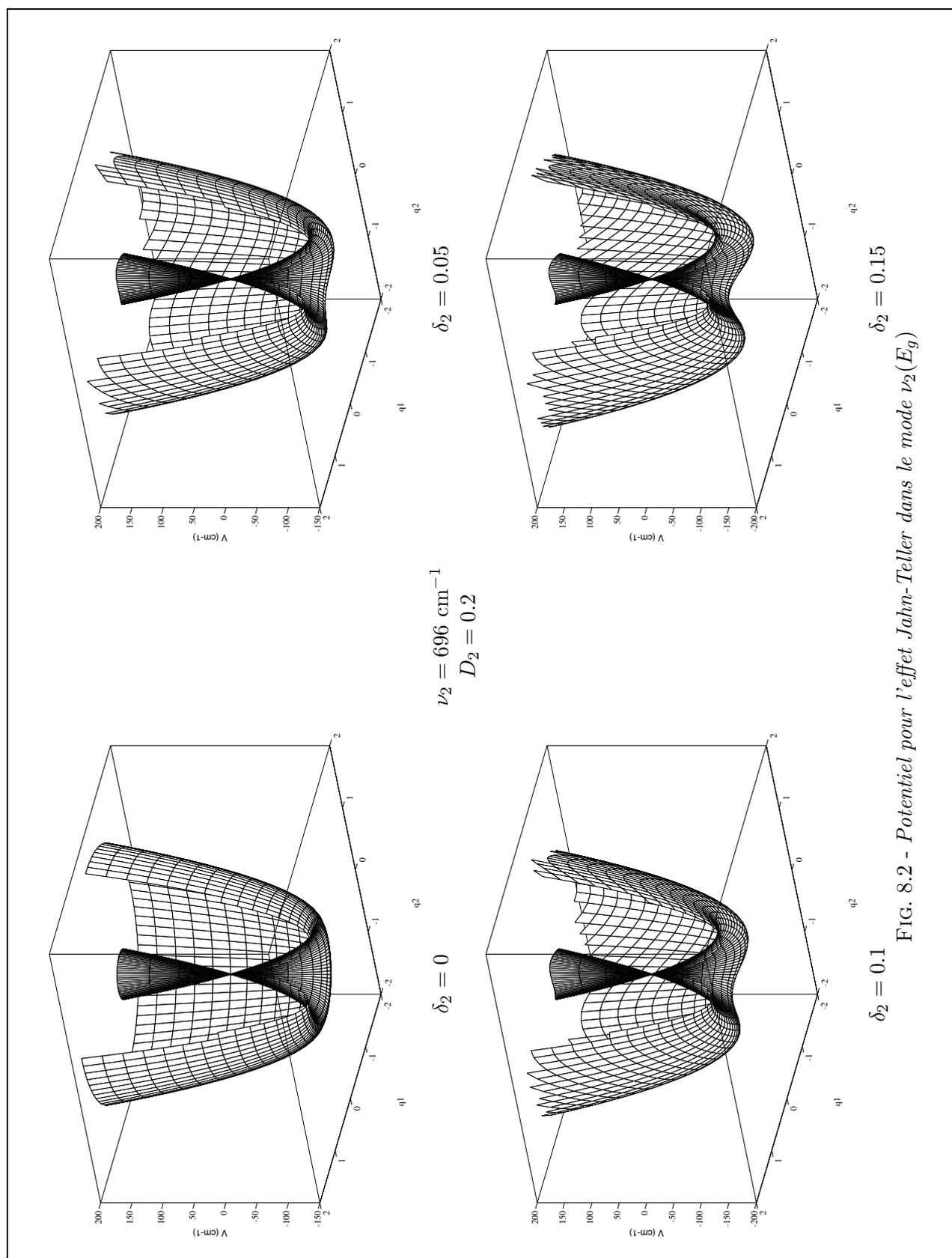
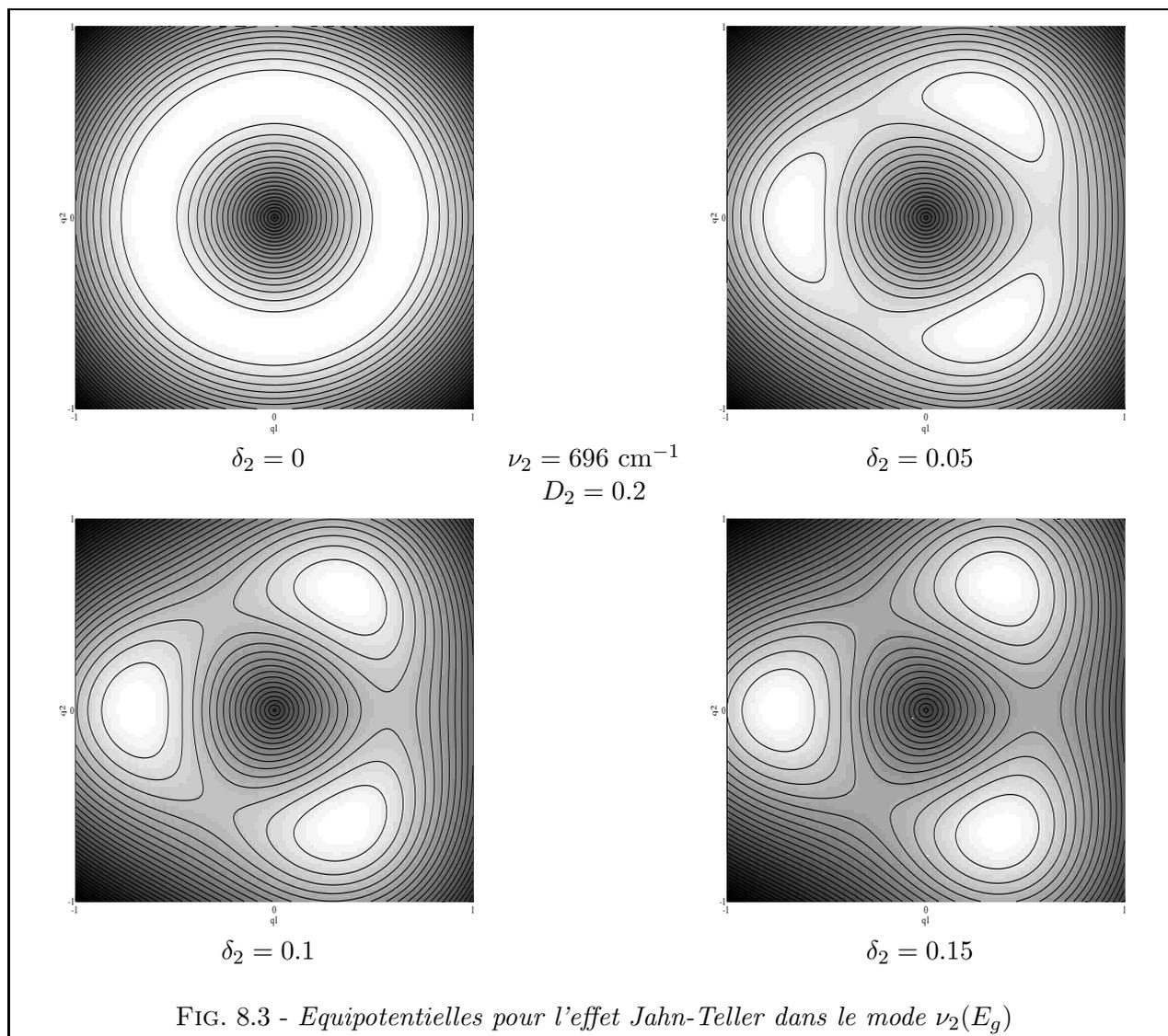


FIG. 8.2 - Potentiel pour l'effet Jahn-Teller dans le mode $\nu_2(E_g)$



Mouvement des coordnats

Définissons les 18 déplacements des coordnats comme sur la figure 8.4. Afin d'avoir une idée du mouvement des six atomes de fluor pour le potentiel ci-dessus, supposons que, q_1 et q_2 étant donnés par (8.27), toutes les cordonnées normales autres que celles du mode ν_2 sont nulles. On montre alors que l'on a :

$$x_2 = -x_3 = -\frac{r}{\sqrt{3}} \cos\left(\varphi + \frac{\pi}{3}\right) \quad , \quad y_4 = -y_5 = -\frac{r}{\sqrt{3}} \cos\left(\varphi - \frac{\pi}{3}\right) \quad , \quad z_6 = -z_7 = \frac{r}{\sqrt{3}} \cos \varphi \quad , \quad (8.29)$$

tous les autres déplacements étant nuls. Les trois minima de (8.28) correspondent à $\varphi = \pi/3, \pi$ et $5\pi/3$ et à $r = \rho_0$ (constante). La figure 8.5 illustre la situation dans ces trois cas. On voit donc que ces trois minima correspondent à trois déformations de la molécule vers trois configurations D_{4h} équivalentes. Cependant, la configuration moyenne reste bien O_h .

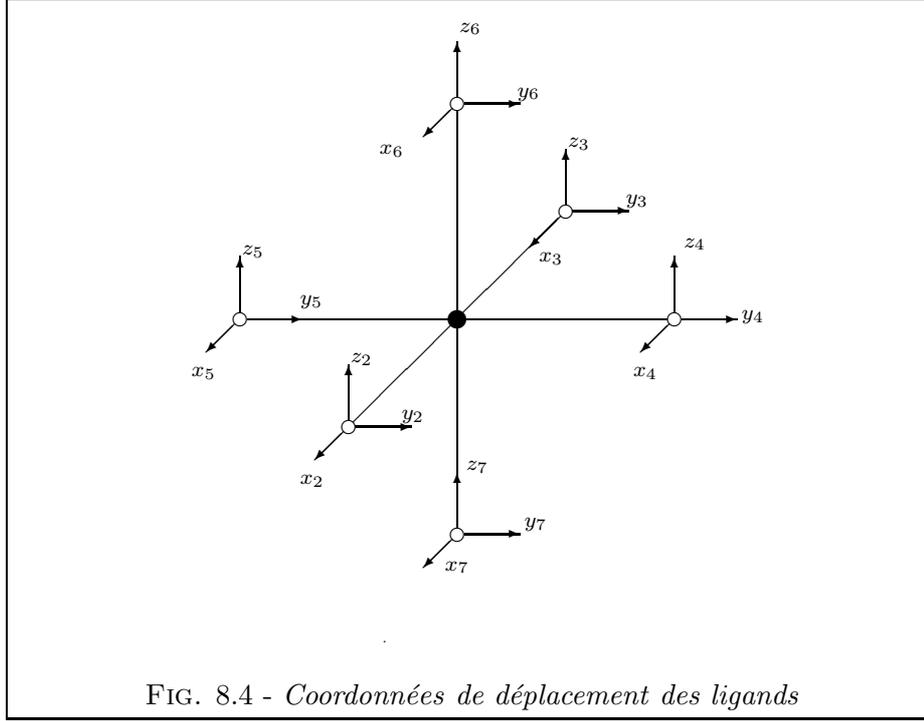


FIG. 8.4 - Coordonnées de déplacement des ligands

8.2.2 Potentiels Jahn-Teller pour le mode $\nu_5(F_{2g})$

Désignons par q_x , q_y et q_z les trois coordonnées de ce mode. On écrira alors [38] :

$$\begin{aligned} \widehat{V}(\nu_5) &= \frac{\hbar\omega_5}{2} (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2) \widehat{I}_4 - \sqrt{2D_5} \hbar\omega_5 (q_x \widehat{\sigma}_x + q_y \widehat{\sigma}_y + q_z \widehat{\sigma}_z) \\ &+ \sqrt{6} Q_E \hbar\omega_5 \left(\frac{1}{\sqrt{6}} (q_x^2 + q_y^2 - 2q_z^2) \widehat{\rho}_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} (q_x^2 - q_z^2) \widehat{\rho}_2 \right) \\ &+ \frac{2}{\sqrt{3}} Q_{F_2} \hbar\omega_5 \widehat{\rho}_3 (q_y q_z \widehat{\sigma}_x + q_z q_x \widehat{\sigma}_y + q_x q_y \widehat{\sigma}_z) + \dots \end{aligned} \quad (8.30)$$

avec les paramètres utilisés classiquement [139] et les matrices suivantes :

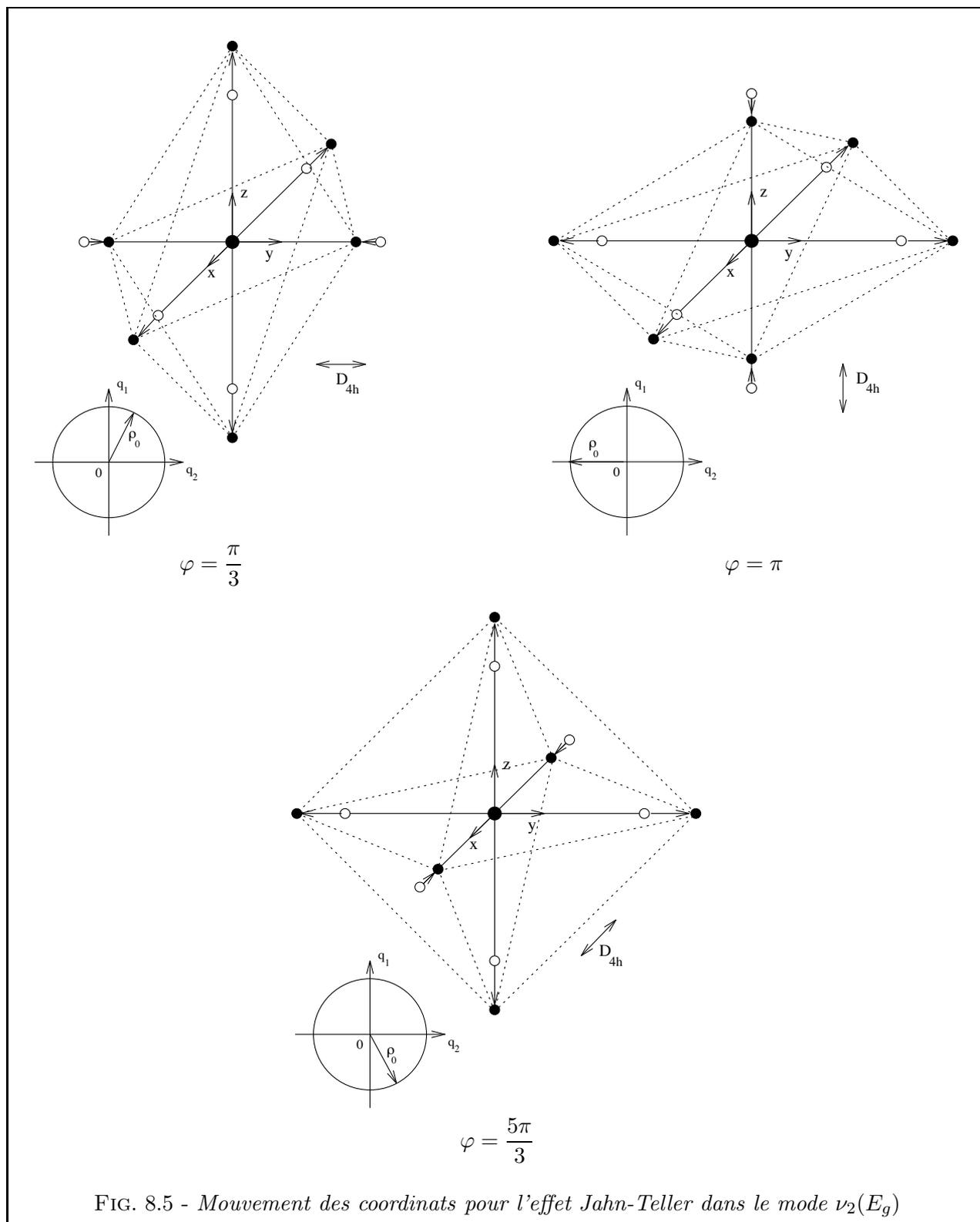
$$\widehat{\rho}_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \widehat{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (8.31)$$

$$\widehat{\sigma}_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \widehat{\sigma}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Limitons-nous à nouveau aux termes linéaires et quadratiques, et passons en coordonnées sphériques par :

$$q_x = R \sin \theta \cos \phi, \quad q_y = R \sin \theta \sin \phi, \quad q_z = R \cos \theta \quad (8.32)$$

La diagonalisation de (8.30) donne à nouveau deux valeurs propres chacune deux fois dégénérée :



$$\begin{aligned}
V_{5\pm} = & \frac{\hbar\omega_5}{2}R^2 \pm \frac{\hbar\omega_5}{3} \left[6D_5R^2 - 12\sqrt{3D_5}Q_{F_2}R^3 \cos^2\theta \sin\theta \sin\phi \cos\phi \right. \\
& + Q_E^2R^4 \left(21 + 63\cos^4\theta - 72\cos^2\theta + 9\cos^4\theta \cos^4\phi - 36\cos^4\theta \cos^2\phi + 18\cos^2\theta \cos^4\phi \right) \\
& \left. + 4Q_{F_2}R^4 \left(\cos^2\theta - \cos^4\theta + \cos^4\theta \cos^2\phi - \cos^4\theta \cos^4\phi \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8.33)
\end{aligned}$$

En prenant par exemple les valeurs de ν_5 et D_5 pour l'état $a(G'_g)$ de IrF_6 , soit

$$\nu_5 = 160 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad D_5 = 0.8 \quad ,$$

on obtient, pour différentes valeurs de R , Q_E et Q_{F_2} les résultats illustrés sur la figure 8.6 (cf. pages suivantes). Les valeurs de V_{5-} y sont codées par des niveaux de gris à la surface de sphères de rayon R . Les symétries observées s'expliquent de manière très simple :

- Si seul D_5 est non-nul, on a une symétrie sphérique (groupe $O(3)$), $V_{5\pm}$ ne dépendant que de R ; nous utiliserons ce fait un peu plus loin.
- Si seul Q_{F_2} est non-nul, il n'apparaît dans (8.17) que des opérateurs de symétrie F_{2g} . Or, il est facile de vérifier que les matrices de la représentation F_2 de O (table 4.7) forment la représentation naturelle du groupe T_d . On constate en effet que le potentiel obtenu est invariant par les opérations du groupe T_d .
- Si seul Q_E est non-nul, il est assez rapide de constater que $V_{5\pm}$ est seulement invariant par changement de signe d'une ou plusieurs des coordonnées q_x , q_y ou q_z . Ceci correspond nécessairement à une invariance dans le groupe D_{2h} , comme il apparaît sur la figure.
- Enfin, si aucun des paramètres n'est nul, la seule invariance est celle par changement de signe de *deux* coordonnées parmi les trois. On a alors une invariance dans D_2 , conformément à la figure obtenue.

8.3 Effet Jahn-Teller linéaire

Regardons maintenant rapidement comment il est possible d'exploiter les symétries du problème Jahn-Teller linéaire seul, pour calculer de manière simple les niveaux résultants. Nous verrons au chapitre suivant que pour des problèmes vibroniques plus généraux, il est nécessaire d'utiliser des méthodes tensorielles plus adaptées.

8.3.1 Nouvelle écriture du hamiltonien

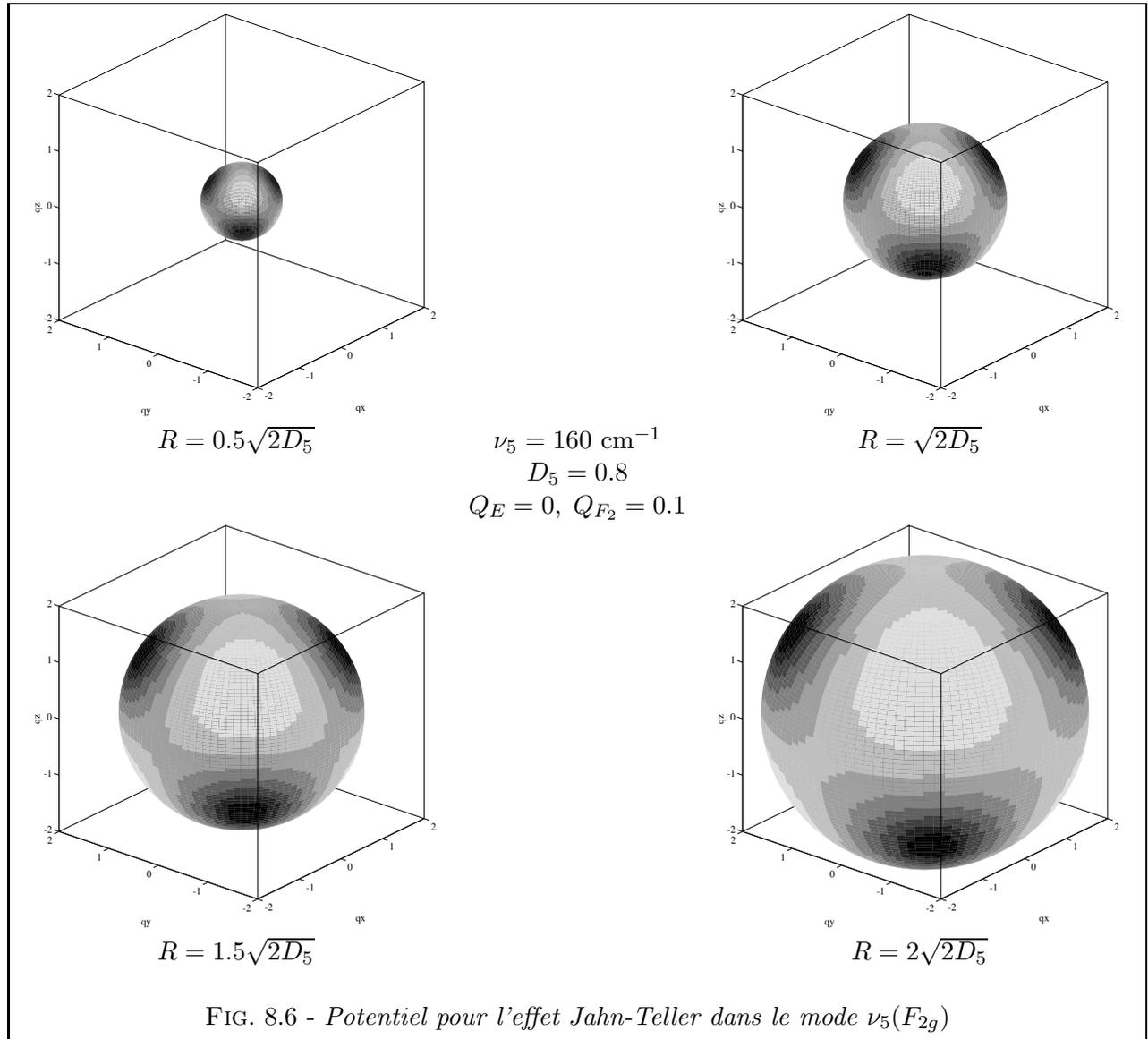
Le mode $\nu_2(E_g)$

Inspirons-nous ici de la méthode utilisée par Child [148]. A l'aide des équations (8.17) et (8.25), nous pouvons écrire :

$$\tilde{H}(\nu_2) = \hbar\omega_2(N_2 + 1) + 2\hbar\omega_2\sqrt{D_2}(Q_+S_- + Q_-S_+) \quad (8.34)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 \pm iq_2) \quad ; \\ S_i = \frac{1}{2}\rho_i \quad , \quad i = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad ; \quad S_{\pm} = S_1 \pm iS_2 \end{array} \right. \quad (8.35)$$



Il est alors facile de montrer les règles de commutation suivantes :

$$[\mathcal{S}_i, \mathcal{S}_j] = i\epsilon_{ijk}\mathcal{S}_k \quad (8.36)$$

De ce fait, $\vec{\mathcal{S}}$ est souvent qualifié de pseudo-spin [140]. \mathcal{S}_3 a les valeurs propres $1/2$ et $-1/2$ (chacune deux fois dégénérée). Rappelons que les nombres quantiques pour l'oscillateur deux fois dégénéré sont liés par :

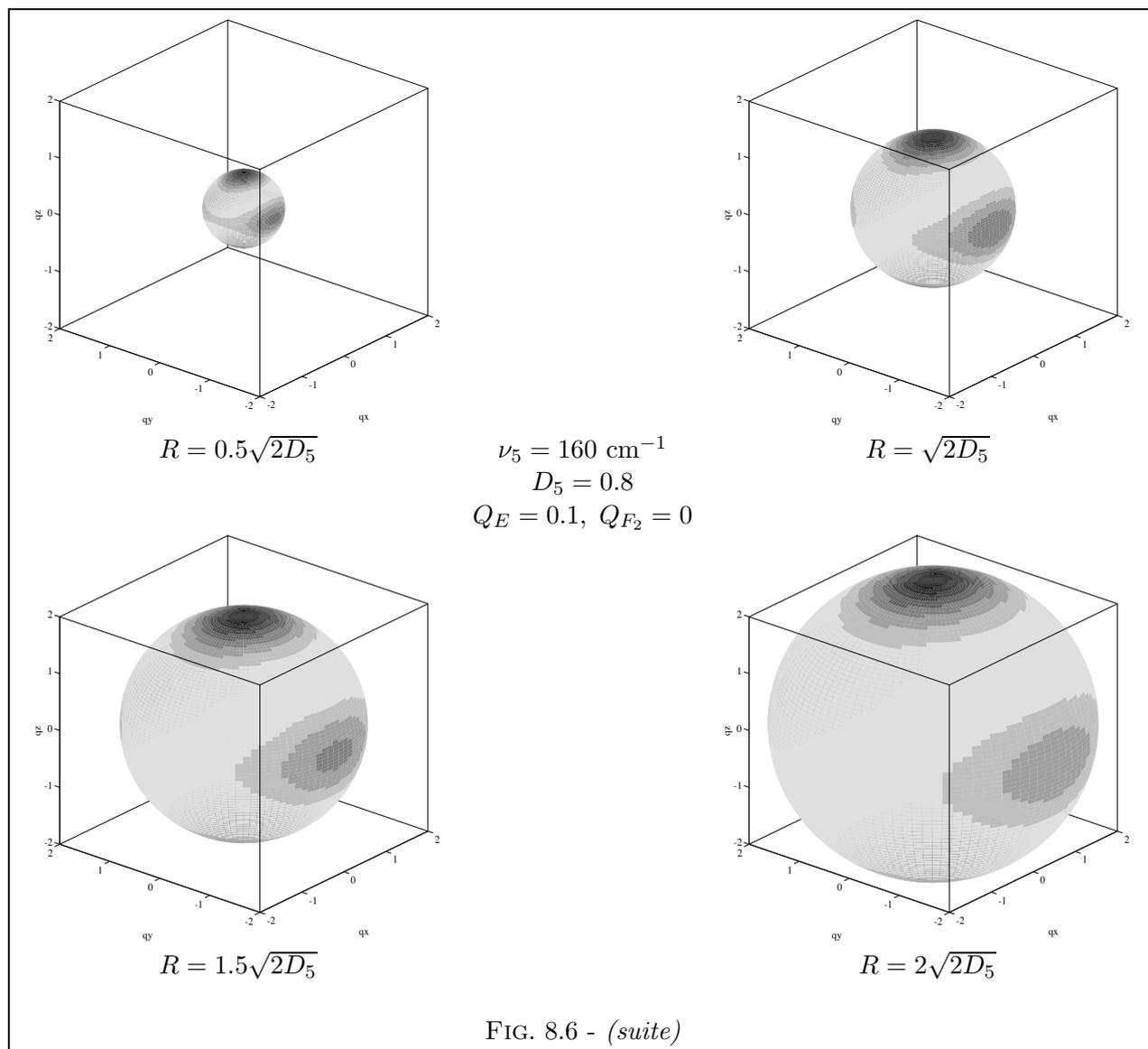
$$l_2 = v_2, v_2 - 2, \dots, -v_2 \quad (v_2 \text{ fixé}) \quad (8.37)$$

En posant :

$$j_2 = l_2 \pm \frac{1}{2}, \quad (8.38)$$

on peut montrer que dans une base du type :

$$\left| v_2, j_2 \mp \frac{1}{2} \right\rangle \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (8.39)$$



(le second ket correspondant aux états propres de \mathcal{S}_3), $\tilde{H}(\nu_2)$ se décompose en une série de blocs infinis ; chaque bloc correspond à une valeur de j_2 fixée et s'écrit :

$$H_0 + H_{\text{JTL}}(\nu_2, j_2) = \hbar\omega_2 \times$$

$$(8.40)$$

Les lignes et colonnes sont ici indicées par les valeurs de v_2 :

$$v_2 = j_2 - \frac{1}{2}, j_2 + \frac{1}{2}, j_2 + \frac{3}{2}, j_2 + \frac{5}{2}, \dots \quad (8.41)$$

Le mode $\nu_5(F_{2g})$

Le formalisme tensoriel dans $SU(2)$ va ici nous permettre d'améliorer la formulation proposée dans la référence [148], en écrivant à partir des relations (8.17) et (8.30) :

$$\tilde{H}(\nu_5) = \hbar\omega_5 \left(N_5 + \frac{3}{2} \right) - 2\hbar\omega_5 \sqrt{6D_5} \left[q^{(1)} \otimes \Sigma^{(1)} \right]_0^{(0)} \quad (8.42)$$

avec⁴ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma_\alpha = \frac{1}{2} \sigma_\alpha, \quad \alpha = x, y \text{ ou } z \\ \Sigma_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\Sigma_x \pm i\Sigma_y) \\ q_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\rho}_3 (q_x \pm iq_y) \end{array} \right. , \quad \left\{ \begin{array}{l} \Sigma_0^{(1)} = \frac{1}{2} \sigma_z \\ q_0^{(1)} = \hat{\rho}_3 q_z \end{array} \right. \quad (8.43)$$

Σ_z a lui aussi les valeurs propres deux fois dégénérées $1/2$ et $-1/2$ et :

$$[\Sigma_\alpha, \Sigma_\beta] = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \Sigma_\gamma \quad (8.44)$$

$\vec{\Sigma}$ peut donc également être qualifié de pseudo-spin. Ainsi, avec comme à l'habitude :

$$l_5 = v_5, v_5 - 2, \dots, 0 \text{ ou } 1 \quad (v_5 \text{ fixé}), \quad (8.45)$$

et en posant :

$$j_5 = l_5 \pm \frac{1}{2}, \quad (8.46)$$

on peut utiliser une base couplée du type :

$$\left| v_5, l_5 \frac{1}{2}, j_5 m_5 \right\rangle \quad (8.47)$$

$\tilde{H}(\nu_5)$ se décompose alors en une série de blocs infinis (un par valeur de j_5) ; il est aisé de montrer que chacun d'entre eux peut s'écrire :

$$H_0 + H_{\text{JTL}}(\nu_5, j_5) = \hbar\omega_5 \times$$

⁴Les deux dernières relations ci-dessous sont à rapprocher de l'équation (9.22) du chapitre suivant, $\hat{\rho}_3$ étant en fait un opérateur de symétrie A_{2g} .

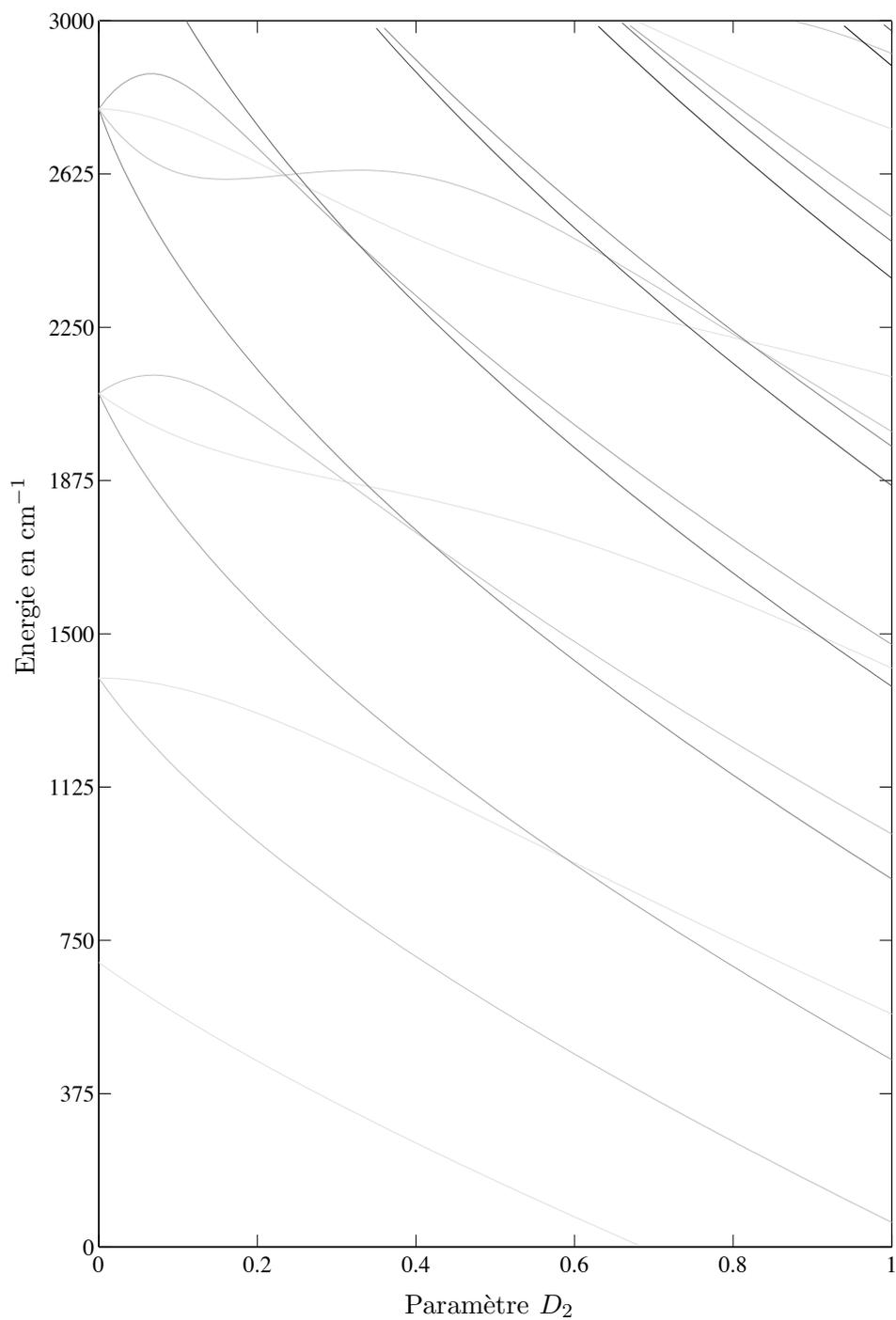
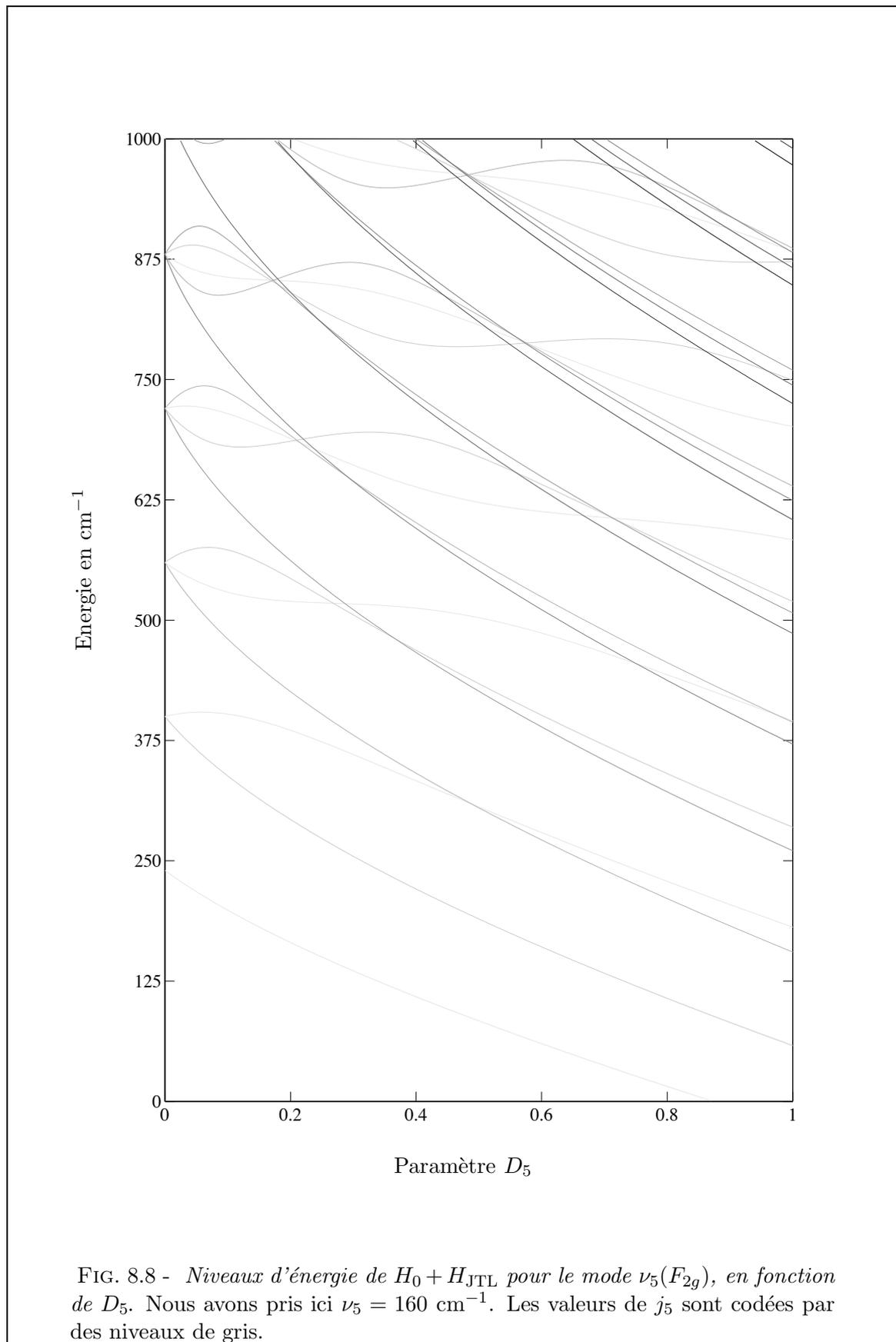


FIG. 8.7 - Niveaux d'énergie de $H_0 + H_{\text{JTL}}$ pour le mode $\nu_2(E_g)$, en fonction de D_2 . Nous avons pris ici $\nu_2 = 696 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs de j_2 sont codées par des niveaux de gris.



- Dans l'équation (8.17), pour le cas d'un état électronique de symétrie G' , il n'apparaît que des termes linéaires en $C = E_g$ ou F_{2g} .

A l'aide de ces considérations, et dans le cas d'une configuration moléculaire $(f_{2g})^n$, il apparaît possible d'écrire les opérateurs $V_\sigma^{(C)}$ de (8.15) à l'aide des opérateurs électroniques définis au chapitre 7 comme :

$$V_\sigma^{(C)} \equiv V_\sigma^{(2g,C)} = n\mathcal{K}_C \left[u_l^{(1u)} \otimes u_l^{(1u)} \right]_\sigma^{(2g,C)}, \quad C = E_g \text{ ou } F_{2g}, \quad (8.50)$$

\mathcal{K}_C étant une constante ne dépendant que de C .

8.4.2 Paramètres Jahn-Teller linéaires

Soit Υ un des états électroniques de $(f_{2g})^n$ ($\Upsilon = X, a, \dots e$ pour le cas $n = 3$, par exemple). Nous avons vu que les paramètres Jahn-Teller linéaires étaient en fait les éléments matriciels réduits des opérateurs $V^{(C)}$. Nous pouvons par conséquent écrire :

$$\beta t^C(\Upsilon) = [\Gamma]^{1/2} [C]^{3/2} \sqrt{2D_C(\Upsilon)} \hbar \omega_C(\Upsilon) = n\mathcal{K}_C \left\langle \Upsilon, \beta \Gamma \left\| \left[u_l^{(1u)} \otimes u_l^{(1u)} \right]^{(2g,C)} \right\| \Upsilon, \Gamma \right\rangle, \quad (8.51)$$

Γ étant toujours la symétrie de l'état électronique et $|\Upsilon, \Gamma \gamma\rangle$ étant la base diagonalisant \tilde{H}_{el}^n . $\omega_C(\Upsilon)$ est la pulsation propre du mode C pour l'état électronique Υ . Notons la transformation permettant de passer de la base définie au paragraphe 7.2.1 à la base $|\Upsilon, \Gamma \gamma\rangle$ comme :

$$|\Upsilon, \Gamma \gamma\rangle = \sum_{S,L'} \langle \alpha, SL', J'\Gamma | \Upsilon \rangle |((p')^n \alpha S_g L'_\tau, J'_\tau) \Gamma', (A_{2u})^n, \Gamma \gamma\rangle \quad (8.52)$$

A l'aide de l'équation précédente et des formules du chapitre 5, on peut alors montrer que pour $n = 3$ et $\Gamma = G'$ on a :

$$\begin{aligned} \sqrt{2D_C(\Upsilon)} &= \frac{6\mathcal{K}_C[J']}{\hbar \omega_C(\Upsilon) [C]} \left\{ \begin{array}{ccc} C & G' & G' \\ A_2 & G' & G' \end{array} \right\}_{\beta,1,1,\beta} \beta K \begin{pmatrix} 2g & J'_\tau & J'_\tau \\ C & G'_\tau & G'_\tau \end{pmatrix} \times \\ &\times \sum_{S_1, L'_1, L'_2} \langle \Upsilon | S_1 L'_1, J' G' \rangle \langle S_1 L'_2, J' G' | \Upsilon \rangle \sqrt{[L'_1][L'_2]} (-1)^{S_1+L'_1+J'+L'_2} \left\{ \begin{array}{ccc} 2 & L'_2 & L'_1 \\ S_1 & J'_1 & J'_2 \end{array} \right\} \times \\ &\times \sum_{S_3, L'_3} (-1)^{L'_3+1} \left\{ \begin{array}{ccc} 2 & 1 & 1 \\ L'_3 & L'_1 & L'_2 \end{array} \right\} \left\langle \left(\frac{1}{2} 1 \right)^3 S_1 L'_1 \left\| \left(\frac{1}{2} 1 \right)^2 S_3 L'_3, \frac{1}{2} 1 \right\rangle \right\rangle \times \\ &\times \left\langle \left(\frac{1}{2} 1 \right)^2 S_3 L'_3, \frac{1}{2} 1 \left\| \left(\frac{1}{2} 1 \right)^3 S_1 L'_2 \right\rangle \right\rangle \end{aligned} \quad (8.53)$$

(voir l'annexe D pour les coefficients de parenté fractionnelle). Ici, $\beta = a$ si $C = F_{2g}$ et $\beta = 1$ si $C = E_g$. Avec la matrice (7.41), on voit immédiatement que :

$$\left\langle \frac{1}{2} 2, \frac{5}{2} G' \left| b \right. \right\rangle = 1 \quad (8.54)$$

Dans ce cas, (8.53) donne :

$$D_C(b) = 0 \quad , \quad C = E_g \text{ ou } F_{2g} \quad (8.55)$$

En conséquence, dans le cadre de nos approximations sur la base électronique, l'état électronique $b(G'_g)$ de IrF_6 ou RhF_6 ne doit pas présenter d'effet Jahn-Teller. Ceci semble être à peu près vérifié expérimentalement ; Brand *et al.* [52] notent toutefois dans cet état un faible effet Jahn-Teller pour le mode ν_2 ($D_2 < 0.1$, cf. chapitre 2).

Il nous reste à considérer maintenant le bloc $J' = 3/2$ de (7.41) ($\Upsilon = X$, a ou e). Posons :

$$x = \frac{\zeta}{G + \zeta} \quad (8.56)$$

Les coefficients

$$\mathcal{A}_{\Upsilon}^{SL'}(x) = \langle SL', 3/2G' | \Upsilon \rangle$$

sont alors des fonctions de x seul. Les paramètres $D_C(\Upsilon)$ correspondants s'écrivent alors sous la forme :

$$D_C(\Upsilon) = \frac{1}{[\omega_C(\Upsilon)]^2} \mathcal{D}_{\Upsilon}(x) \aleph_C \quad , \quad \Upsilon = X, a, \text{ ou } e, \quad (8.57)$$

où \aleph_C est une constante ne dépendant que de C et donnée par :

$$\aleph_E = \frac{3}{8} \left(\frac{\mathcal{K}_E}{\hbar} \right)^2 \quad , \quad \aleph_{F_2} = \frac{1}{25} \left(\frac{\mathcal{K}_{F_2}}{\hbar} \right)^2 \quad (8.58)$$

Les courbes $|\mathcal{A}_{\Upsilon}^{SL'}(x)|^2$ et $\mathcal{D}_{\Upsilon}(x)$ sont représentées sur la figure 8.9.

D'après la table 7.2, les valeurs de x et $|\mathcal{A}_X^{SL'}(x)|^2$ pour IrF_6 et RhF_6 sont :

$$\begin{array}{ll} \text{IrF}_6 & \longrightarrow \quad x \simeq 0.5862 \quad , \quad \left| \mathcal{A}_X^{\frac{3}{2}0}(x) \right|^2 \simeq 90\% \\ \text{RhF}_6 & \longrightarrow \quad x \simeq 0.3 \quad , \quad \left| \mathcal{A}_X^{\frac{3}{2}0}(x) \right|^2 \simeq 99.24\% \end{array}$$

Les valeurs correspondantes de \mathcal{D}_{Υ} sont données dans la table 8.1.

TAB. 8.1 - Valeurs de \mathcal{D}_{Υ} pour IrF_6 et RhF_6

Molécule	\mathcal{D}_X	\mathcal{D}_a	\mathcal{D}_e
IrF_6	0.00144	0.126	0.149
RhF_6	$1.4 \cdot 10^{-6}$	0.0442	0.0448

On peut donc faire les constatations suivantes :

- Ce modèle prévoit un effet Jahn-Teller du même ordre de grandeur dans les états électroniques a et e (en supposant que ω_C varie peu entre ces deux états).
- Par contre, il prévoit un effet très faible (voire insignifiant pour RhF_6), dans l'état X . Ceci vient du fait que pour $x < 0.6$, cet état est principalement un état $S = 3/2$, $L' = 0$, dont la dégénérescence est due au spin (ce qui, comme évoqué plus haut, ne peut pas donner lieu à un effet Jahn-Teller, qui est de nature purement électrostatique).

Ces deux points semblent être relativement bien vérifiés expérimentalement (cf. chapitre 2). Aucun effet ne semble détectable dans l'état de base de RhF_6 . Pour ce qui est de IrF_6 , Bernstein et Webb [56] détectent un très faible effet Jahn-Teller linéaire dans l'état X de cette molécule en phase solide ($D_5 \simeq 0.02$, soit au moins un ordre de moins que pour les autres états électroniques) ; il n'existe pour le moment aucune donnée pour ce même état en phase gazeuse. Pour pouvoir aller plus loin, il faudrait connaître une estimation des quantités \mathcal{K}_C .

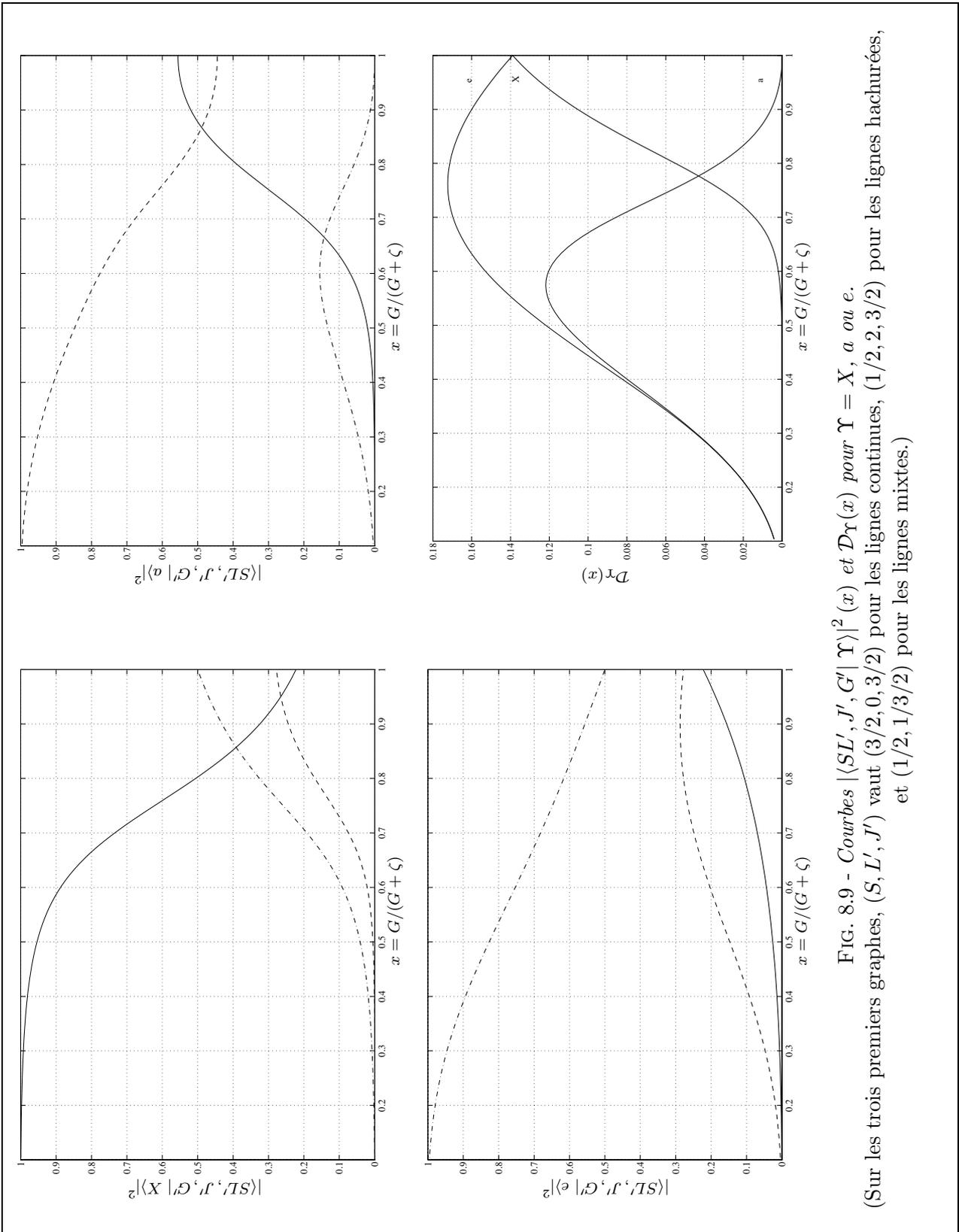


FIG. 8.9 - Courbes $|SL, J', G| \Upsilon|^2(x)$ et $D_{\Gamma}(x)$ pour $\Upsilon = X, a$ ou e .
 (Sur les trois premiers graphes, (S, L', J') vaut $(3/2, 0, 3/2)$ pour les lignes continues, $(1/2, 2, 3/2)$ pour les lignes hachurées, et $(1/2, 1/3/2)$ pour les lignes mixtes.)

Couplages rovibroniques et formalisme tensoriel

Les méthodes exposées dans le chapitre précédent ne permettent pas d'aller très loin dans l'étude des couplages (ro)vibroniques. Nous allons dans ce chapitre utiliser le formalisme et les outils développés dans la deuxième partie, pour en proposer une nouvelle formulation plus performante. Nous commencerons par réexaminer le cas de l'effet Jahn-Teller dans un état électronique de symétrie G'_g , avant de considérer des termes plus généraux.

9.1 Formalisme tensoriel et effet Jahn-Teller — Généralités

Plaçons-nous dans un état électronique de symétrie Γ , noté

$$|\bar{\alpha}, \Gamma\gamma\rangle ,$$

où $\bar{\alpha}$ représente tous les autres nombres quantiques¹. Comme nous l'avons vu au chapitre 8, la contribution Jahn-Teller au hamiltonien moléculaire s'écrit comme une combinaison linéaire où chaque terme est un couplage entre un opérateur électronique et un opérateur vibrationnel, ce dernier étant construit uniquement à partir des coordonnées normales. Nous proposons donc d'écrire une telle contribution de la manière suivante :

$$\tilde{H}_{JT} = \sum_{\beta, \Omega, r, C, \Lambda} \beta t_{\{\Lambda\}}^{\Omega r C} \left[V_{\{\Lambda\}}^{\Omega(rC)} \otimes \beta T^{(C)} \right]^{(A_{1g})} \quad (9.1)$$

où l'on a posé que :

- $\beta T^{(C)}$ est un opérateur électronique de symétrie C . Comme nous ne considérerons pas ici de termes couplant des états électroniques différents, nous pouvons simplement prendre un tenseur unité ; i.e., si Γ est la symétrie de l'état électronique (dans O_h^S), nous posons pour ses éléments matriciels réduits :

$$\langle \bar{\alpha}', \beta' \Gamma' | \beta T^{(C)} | \bar{\alpha}, \Gamma \rangle = \delta_{\bar{\alpha}', \bar{\alpha}} \delta_{\Gamma', \Gamma} \delta_{\beta', \beta} , \quad (9.2)$$

β étant l'indice de multiplicité de C dans $\Gamma \otimes \Gamma$.

- $V_{\{\Lambda\}}^{\Omega(rC)}$ est un opérateur vibrationnel de symétrie C et de degré Ω dans les coordonnées normales (sans dimension) $q_{\lambda}^{(\Lambda)}$ de symétrie Λ et r est un indice de multiplicité qui intervient lorsque C apparaît plusieurs fois dans le produit symétrisé $[\Lambda^{\Omega}]$.
- $\beta t_{\{\Lambda\}}^{\Omega r C}$ est un paramètre.

¹par exemple les α , S , L' et J' du paragraphe 7.2.1.

– C doit bien sûr vérifier l'équation (8.23).

Une telle formulation permettra également l'introduction d'interactions vibroniques incluant des modes vibrationnels différents. Nous verrons dans les sections suivantes que celle-ci peut être améliorée pour certains problèmes spécifiques.

Dans le cas qui nous concerne, on a toujours $\Gamma = G'_g$, soit $C = A_{1g}(\nu_1)$, $E_g(\nu_2)$ et $F_{2g}(\nu_5)$. Comme au chapitre précédent, les termes en $C = A_{1g}$ seront ignorés. Nous allons maintenant considérer successivement ces différents cas en détail. Nous supposons tout d'abord ces différents modes de vibration comme isolés ; nous envisagerons plus tard la possibilité d'interactions comprenant plusieurs modes.

9.2 L'effet Jahn-Teller dans le mode $\nu_2(E_g)$

9.2.1 Expression du hamiltonien

Considérons le hamiltonien résultant pour le mode ν_2 , développé jusqu'au terme quadratique. Nous pouvons l'écrire sous la forme :

$$\tilde{H}(\nu_2) = H_0 + H_{\text{JTL}} + H_{\text{JTQ}} \quad (9.3)$$

H_0 est le hamiltonien d'un oscillateur harmonique deux fois dégénéré :

$$H_0 = \hbar\omega_2(N_2 + 1) = \hbar\omega_2 \left(a^{+(E_g)} a^{(E_g)} + 1 \right) \quad (9.4)$$

H_{JTL} est le terme Jahn-Teller linéaire, que nous écrivons cette fois-ci :

$$H_{\text{JTL}} = 4\sqrt{2D_2} \hbar\omega_2 \left[q^{(E_g)} \otimes T^{(E_g)} \right]^{(A_{1g})} \quad (9.5)$$

Le terme Jahn-Teller quadratique H_{JTQ} est donné par :

$$H_{\text{JTQ}} = 2\sqrt{2} \delta_2 \hbar\omega_2 \left[\left[q^{(E_g)} \otimes q^{(E_g)} \right]^{(E_g)} \otimes T^{(E_g)} \right]^{(A_{1g})} \quad (9.6)$$

Les paramètres Jahn-Teller linéaire D_2 et quadratique δ_2 ont été choisis de manière à être identiques à ceux du chapitre 8 ou de la référence [1].

9.2.2 Calcul des éléments matriciels

Contrairement aux méthodes « classiques » exposées au chapitre précédent, le calcul se fera ici en une seule étape, dans une base couplée du type :

$$\left| \left[\Psi_{v_2, |l_2|}^{(C_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right\rangle \quad (9.7)$$

où $\left| \Phi_{\gamma}^{(G'_g)} \right\rangle$ et $\left| \Psi_{v_2, |l_2|}^{(C_v)} \right\rangle$ représentent les bases symétrisées électronique et vibrationnelle, respectivement. L'opérateur H_0 est diagonal et ses éléments matriciels sont bien connus :

$$\left\langle \left[\Psi_{v_2, |l_2|}^{(C_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right| H_0 \left| \left[\Psi_{v_2, |l_2|}^{(C_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right\rangle = \hbar\omega_2 (v_2 + 1) \quad (9.8)$$

A l'aide du théorème de Wigner-Eckart et des formules de couplage du groupe O_h^S établies au chapitre 6, on montre que les éléments matriciels non-nuls de H_{JTL} sont donnés par l'expression :

$$\left\langle \left[\Psi_{v'_2, |l'_2|}^{(C'_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right| H_{\text{JTL}} \left| \left[\Psi_{v_2, |l_2|}^{(C_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right\rangle = 4\sqrt{D_2} \hbar\omega_2 (-1)^{C'_v - C_0 - G'} \begin{Bmatrix} C_v & C_0 & G' \\ G' & E & C'_v \end{Bmatrix} \langle v'_2, |l'_2|, C'_v \| q^{(E_g)} \| v_2, |l_2|, C_v \rangle \quad (9.9)$$

où l'équation (9.2) a été prise en compte. Il est clair que l'on doit ici avoir $v'_2 = v_2 \pm 1$ et $l'_2 = l_2 \pm 1$. Le calcul des éléments matriciels réduits de $q^{(E_g)}$ est explicité dans l'annexe E. De la même manière, pour les éléments matriciels non-nuls de H_{JTQ} , on obtient :

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[\Psi_{v'_2, |l'_2|}^{(C'_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \middle| H_{\text{JTQ}} \middle| \left[\Psi_{v_2, |l_2|}^{(C_v)} \otimes \Phi^{(G_g)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right\rangle = \\ & 2\sqrt{2} \delta_2 \hbar\omega_2 (-1)^{C_v+C_0+G'} \begin{Bmatrix} G' & G' & E \\ C_v & C'_v & C_0 \end{Bmatrix} \times \\ & \times \sum_{C''_v, |l''_2|, v''_2} \begin{Bmatrix} E & E & E \\ C_v & C'_v & C''_v \end{Bmatrix} \langle v'_2, |l'_2|, C'_v \| q^{(E_g)} \| v''_2, |l''_2|, C''_v \rangle \langle v''_2, |l''_2|, C''_v \| q^{(E_g)} \| v_2, |l_2|, C_v \rangle \end{aligned} \quad (9.10)$$

avec $v''_2 = v_2 \pm 1$, $v'_2 = v_2, v_2 \pm 2$ et $l''_2 = l_2 \pm 1$, $l'_2 = l_2, l_2 \pm 2$. Les symboles $6C$ des équations (9.9) et (9.10) sont donnés dans l'annexe C.

9.3 L'effet Jahn-Teller dans le mode $\nu_5(F_{2g})$

Ce cas plus complexe va nous permettre de d'exposer deux formulations alternatives. La première fera appel à l'équation (9.1) de la même manière que ci-dessus pour le mode ν_2 . Dans la seconde, la symétrie particulière du mode trois fois dégénéré sera prise en compte, ce qui nous permettra de mieux tirer avantage des outils développés au chapitre 5.

9.3.1 Première formulation

Pour le mode ν_5 , l'équation (9.1), développé jusqu'aux termes quadratiques, donne quatre contributions. Nous les écrivons :

$$H(\nu_5) = H_0 + H_{\text{JTL}} + H_{\text{JTQ}}(E) + H_{\text{JTQ}}(F_2) \quad (9.11)$$

H_0 est le hamiltonien pour un oscillateur harmonique trois fois dégénéré :

$$H_0 = \hbar\omega_5 \left(N_5 + \frac{3}{2} \right) = \hbar\omega_5 \left(a^{+(F_{2g})} a^{(F_{2g})} + \frac{3}{2} \right) \quad (9.12)$$

Le terme Jahn-Teller linéaire peut s'écrire ici :

$$H_{\text{JTL}} = 6\sqrt{2D_5} \hbar\omega_5 \left[q^{(F_{2g})} \times {}_a T^{(F_{2g})} \right]^{(A_{1g})} \quad (9.13)$$

avec le même paramètre D_5 que dans le chapitre 8 et la référence [1]. Dans (9.13), nous avons posé $\beta = a$, afin d'assurer que $F_{2g} \subset \{G'_g \otimes G'_g\}$. Il y a deux termes quadratiques possibles :

$$H_{\text{JTQ}}(E) = 2\sqrt{6} Q_E \hbar\omega_5 \left[\left[q^{(F_{2g})} \otimes q^{(F_{2g})} \right]^{(E_g)} \otimes T^{(E_g)} \right]^{(A_{1g})} \quad (9.14)$$

$$H_{\text{JTQ}}(F_{2g}) = 2\sqrt{6} Q_{F_2} \hbar\omega_5 \left[\left[q^{(F_{2g})} \otimes q^{(F_{2g})} \right]^{(F_{2g})} \otimes {}_a T^{(F_{2g})} \right]^{(A_{1g})} \quad (9.15)$$

avec deux paramètres : Q_E et Q_{F_2} . Comme précédemment pour le mode deux fois dégénéré (équation (9.7)), nous utilisons une base couplée de la forme :

$$\left| \left[\Psi_{v_5, l_5\tau}^{(n, C_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(\alpha C_0)} \right\rangle, \quad (9.16)$$

n étant l'indice de multiplicité habituel. Nous devons noter ici que la symétrie vibrationnelle C_v est obtenue à partir des règles de branchement de $SU(2) \otimes C_I \supset O_h^S$ (cf. table 5.1) avec :

$$\mathcal{D}^{(l_5\tau)} \supset n\tilde{C}_v \text{ et } C_v = \tilde{C}_v \otimes (A_{2u})^{v_5} \quad (9.17)$$

où $\tau = u$ si v_5 est impair et $\tau = g$ sinon. Pour H_0 , nous avons comme à l'habitude :

$$\left\langle \left[\Psi_{v_5, l_5\tau}^{(n, C_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(\alpha C_0)} \middle| H_0 \middle| \left[\Psi_{v_5, l_5\tau}^{(n, C_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(\alpha C_0)} \right\rangle = \hbar\omega_5 \left(v_5 + \frac{3}{2} \right) \quad (9.18)$$

Toujours à l'aide des résultats du chapitre 6, on obtient les éléments matriciels non-nuls de H_{JTL} :

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[\Psi_{v'_5, l'_{5\tau'}}^{(n', C'_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(\alpha' C_0)} \middle| H_{\text{JTL}} \middle| \left[\Psi_{v_5, l_5\tau}^{(n, C_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(\alpha C_0)} \right\rangle = \\ & 2\sqrt{6D_5} \hbar\omega_5 (-1)^{C'_v - C_0 - G'} \left\{ \begin{array}{ccc} C_v & C_0 & G' \\ G' & F_2 & C'_v \end{array} \right\}_{1\alpha'1\alpha} \langle v'_5, l'_{5\tau'}, n' C'_v \parallel q^{(F_{2g})} \parallel v_5, l_5\tau, n C_v \rangle \end{aligned} \quad (9.19)$$

Le calcul des éléments matriciels réduits de $q^{(F_{2g})}$ est explicité dans l'annexe E. De même, pour les deux termes quadratiques, on obtient :

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[\Psi_{v'_5, l'_{5\tau'}}^{(n', C'_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(\alpha' C_0)} \middle| H_{\text{JTQ}}(E) \middle| \left[\Psi_{v_5, l_5\tau}^{(n, C_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(\alpha C_0)} \right\rangle = \\ & 2\sqrt{6}Q_E \hbar\omega_5 (-1)^{C'_v - C_0 - G'} \left\{ \begin{array}{ccc} C_v & C_0 & G' \\ G' & E & C'_v \end{array} \right\}_{1\alpha'1\alpha} \times \\ & \times \sum_{n'', C''_v, l''_{5\tau''}, v''_5} \left\{ \begin{array}{ccc} F_2 & F_2 & E \\ C_v & C'_v & C''_v \end{array} \right\} \langle v'_5, l'_{5\tau'}, n' C'_v \parallel q^{(F_{2g})} \parallel v''_5, l''_{5\tau''}, n'' C''_v \rangle \times \\ & \times \langle v''_5, l''_{5\tau''}, n'' C''_v \parallel q^{(F_{2g})} \parallel v_5, l_5\tau, n C_v \rangle \end{aligned} \quad (9.20)$$

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[\Psi_{v'_5, l'_{5\tau'}}^{(n', C'_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(\alpha' C_0)} \middle| H_{\text{JTQ}}(F_2) \middle| \left[\Psi_{v_5, l_5\tau}^{(n, C_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]_{\sigma_0}^{(\alpha C_0)} \right\rangle = \\ & 2\sqrt{6}Q_{F_2} \hbar\omega_5 (-1)^{C'_v - C_0 - G'} \left\{ \begin{array}{ccc} C_v & C_0 & G' \\ G' & F_2 & C'_v \end{array} \right\}_{1\alpha'1\alpha} \times \\ & \times \sum_{n'', C''_v, l''_{5\tau''}, v''_5} \left\{ \begin{array}{ccc} F_2 & F_2 & F_2 \\ C_v & C'_v & C''_v \end{array} \right\} \langle v'_5, l'_{5\tau'}, n' C'_v \parallel q^{(F_{2g})} \parallel v''_5, l''_{5\tau''}, n'' C''_v \rangle \times \\ & \times \langle v''_5, l''_{5\tau''}, n'' C''_v \parallel q^{(F_{2g})} \parallel v_5, l_5\tau, n C_v \rangle \end{aligned} \quad (9.21)$$

avec $v''_5 = v_5 \pm 1$, $v'_5 = v_5, v_5 \pm 2$, $l''_5 = l_5 \pm 1$, $l'_5 = l_5, l_5 \pm 2$, $\tau' = \tau$ et $\tau'' = \tau \otimes u$.

9.3.2 Deuxième formulation

Comme il est montré dans les références [109, 150], tout mode de vibration triplement dégénéré d'une molécule XY_6 peut être traité comme un mode de symétrie F_{1u} pour lequel il existe la subduction naturelle

$$\mathcal{D}^{(1u)} \downarrow O_h = F_{1u} .$$

Dans notre cas, ceci revient à remplacer l'oscillateur F_{2g} par un oscillateur équivalent de symétrie F_{1u} suivant la relation :

$$Q_5^{(1u, F_{1u})} = I^{(A_{2u})} q_5^{(F_{2g})} \quad (9.22)$$

(avec des relations similaires pour les moments conjugués et les opérateurs création et annihilation). $I^{(A_{2u})}$ est un opérateur « trivial » qui vérifie :

$$\left[I^{(A_{2u})} \right]^2 = I \quad (9.23)$$

afin de garder H_0 et les règles de commutation inchangées. Ceci va nous permettre d'utiliser l'orientation $SU(2) \otimes C_I \supset O_h^S$ (chapitre 5) ; nous éviterons de plus ici l'emploi des coefficients de couplage et de recouplage du groupe O_h^S lui-même. Le calcul des éléments matriciels en sera ainsi simplifié. A l'aide de la relation (9.17), la base vibrationnelle peut être écrite comme :

$$\left| \Psi_{v_5, l_{5\tau} \sigma_v}^{(nC_v)} \right\rangle = \left| v_5 I^{(A)} \right\rangle \left| \Psi_{v_5 \tilde{\sigma}_v}^{(l_{5\tau}, n\tilde{C}_v)} \right\rangle, \quad (9.24)$$

où nous posons :

$$\left| v_5 I^{(A)} \right\rangle = \begin{cases} \left| v_5 I^{(A_{2u})} \right\rangle & \text{si } v_5 \text{ impair} \\ \left| v_5 I^{(A_{1g})} \right\rangle & \text{si } v_5 \text{ pair} \end{cases} \quad (9.25)$$

En utilisant les équations (9.13) et (B.27) (annexe B), nous pouvons réécrire H_{JTL} :

$$H_{\text{JTL}} = 6\sqrt{2D_5} \hbar\omega_5 I^{(A_{2u})} \left[Q_5^{(1u)} \otimes T^{(2g)} \right]^{(3u, A_{2u})} \quad (9.26)$$

Afin de conserver le même paramètre D_5 qu'auparavant, utilisons les relations (9.2) et (6.54) et le fait que $\mathcal{D}^{(\frac{3}{2}g)} \downarrow O_h^S = G'_g$, pour écrire :

$$\underbrace{\langle aG'_g \| aT^{(F_2)} \| G'_g \rangle}_{=1} \equiv \langle 3/2, aG'_g \| aT^{(2, F_2)} \| 3/2, G'_g \rangle = \underbrace{{}_a K \begin{pmatrix} 2 & 3/2 & 3/2 \\ F_2 & G'_g & G'_g \end{pmatrix}}_{= \sqrt{\frac{3}{5}}} \langle 3/2 \| T^{(2)} \| 3/2 \rangle,$$

ce qui nous amène à poser :

$$\left\langle \bar{\alpha}', \frac{3}{2}g \left\| T^{(2g)} \right\| \bar{\alpha}, \frac{3}{2}g \right\rangle = \sqrt{\frac{5}{3}} \delta_{\bar{\alpha}', \bar{\alpha}} \quad (9.27)$$

A partir des opérateurs élémentaires de l'équation (9.22), nous pouvons construire deux nouveaux opérateurs vibrationnels :

$$\begin{aligned} Q_5^{2(0g)} &= \left[Q_5^{(1u)} \otimes Q_5^{(1u)} \right]^{(0g)} \\ Q_5^{2(2g)} &= \left[Q_5^{(1u)} \otimes Q_5^{(1u)} \right]^{(2g)} \end{aligned} \quad (9.28)$$

Ceci nous permet de définir un hamiltonien Jahn-Teller quadratique par les relations :

$$\begin{aligned} H_{\text{JTQ}} &= H_{\text{JTQ}}^{(0g, A_{1g})} + H_{\text{JTQ}}^{(4g, A_{1g})} \\ H_{\text{JTQ}}^{(0g, A_{1g})} &= 2\sqrt{6} \hbar\omega_5 Q_0 \left[Q_5^{2(2g)} \otimes T^{(2g)} \right]^{(0g, A_{1g})} \\ H_{\text{JTQ}}^{(4g, A_{1g})} &= 2\sqrt{6} \hbar\omega_5 Q_4 \left[Q_5^{2(2g)} \otimes T^{(2g)} \right]^{(4g, A_{1g})} \end{aligned} \quad (9.29)$$

Notons par ailleurs que les termes scalaires de la forme $\left[Q_5^{2(0g)} \times T^{(0g)} \right]^{(0g, A_{1g})}$ sont identiques aux termes quadratiques en $C = A_{1g}$ de (9.1), et donc nous les ignorerons comme précédemment.

La présente approche nous permet d'utiliser des fonctions couplées dans $SU(2) \otimes C_I$ et symétrisées dans O_h^S :

$$\left| \left[\left[\Psi_{v_5}^{(l_{5\tau})} \otimes \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J_{5\tau}, n_0 \tilde{C}_0)} \otimes v_5 I^{(A)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right\rangle, \quad (9.30)$$

où $\left| v_5 I^{(A)} \right\rangle$ est défini par l'équation (9.25). Les résultats du chapitre 5 et l'équation (9.27) mènent alors à l'expression suivante pour les éléments matriciels de H_{JTL} :

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[\left[\Psi_{v'_5} (l'_{5\tau'}) \times \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J'_{5\tau'}, n'_0 \tilde{C}'_0)} \times v'_5 I^{(A)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \middle| H_{\text{JTL}} \middle| \left[\left[\Psi_{v_5} (l_{5\tau}) \times \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J_{5\tau}, n_0 \tilde{C}_0)} \times v_5 I^{(A)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right\rangle = \\ & 2 \sqrt{210 D_5} \hbar \omega_5 \left(\frac{[J'_5][J_5]}{[C_0]} \right)^{\frac{1}{2}} (-1)^{v_5} K \begin{pmatrix} 3_u & J_{5\tau} & J'_{5\tau'} \\ A_{2u} & n_0 \tilde{C}_0 & n'_0 \tilde{C}'_0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & l_5 & l'_5 \\ 2 & 3/2 & 3/2 \\ 3 & J_5 & J'_5 \end{Bmatrix} \times \\ & \times \langle v'_5, l'_{5\tau'} \| Q_5^{(1u)} \| v_5, l_{5\tau} \rangle \langle v'_5 I^{(A)} \| I^{(A_{2u})} \| v_5 I^{(A)} \rangle \end{aligned} \quad (9.31)$$

Comme pour $J_{5\tau}$ et $J'_{5\tau'}$ demi-entiers (ce qui est le cas ici), les facteurs isoscalaires du type

$$K \begin{pmatrix} 3_u & J_{5\tau} & J'_{5\tau'} \\ A_{2u} & n_0 \tilde{C}_0 & n'_0 \tilde{C}'_0 \end{pmatrix}$$

sont tous imaginaires purs, nous posons ici :

$$\langle v'_5 I^{(A)} \| I^{(A_{2u})} \| v_5 I^{(A)} \rangle = i (-1)^{v_5} \delta_{v'_5, v_5 \pm 1}, \quad (9.32)$$

afin d'avoir une matrice *réelle* et *symétrique* pour H_{JTL} . Les deux relations précédentes donnent alors :

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[\left[\Psi_{v'_5} (l'_{5\tau'}) \times \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J'_{5\tau'}, n'_0 \tilde{C}'_0)} \times v'_5 I^{(A)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \middle| H_{\text{JTL}} \middle| \left[\left[\Psi_{v_5} (l_{5\tau}) \times \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J_{5\tau}, n_0 \tilde{C}_0)} \times v_5 I^{(A)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right\rangle = \\ & 2i \sqrt{210 D_5} \hbar \omega_5 \left(\frac{[J'_5][J_5]}{[C_0]} \right)^{\frac{1}{2}} K \begin{pmatrix} 3_u & J_{5\tau} & J'_{5\tau'} \\ A_{2u} & n_0 \tilde{C}_0 & n'_0 \tilde{C}'_0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & l_5 & l'_5 \\ 2 & 3/2 & 3/2 \\ 3 & J_5 & J'_5 \end{Bmatrix} \times \\ & \times \langle v'_5, l'_{5\tau'} \| Q_5^{(1u)} \| v_5, l_{5\tau} \rangle \end{aligned} \quad (9.33)$$

Les éléments matriciels réduits de $Q_5^{(1u)}$ sont donnés dans l'annexe E.

De la même manière, et en utilisant également la relation (9.23), on obtient les éléments matriciels des termes quadratiques :

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[\left[\Psi_{v'_5} (l'_{5\tau'}) \otimes \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J'_{5\tau}, n'_0 \tilde{C}'_0)} \otimes v'_5 I^{(A)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \middle| H_{\text{JTQ}}^{(0g, A_{1g})} \middle| \left[\left[\Psi_{v_5} (l_{5\tau}) \otimes \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J_{5\tau}, n_0 \tilde{C}_0)} \otimes v_5 I^{(A)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right\rangle \\ & = 2\sqrt{10} \hbar \omega_5 Q_0 (-1)^{\frac{3}{2} + J_5 + l'_5} \begin{Bmatrix} 2 & l_5 & l'_5 \\ J_5 & 3/2 & 3/2 \end{Bmatrix} \sum_{v''_5, l''_{5\tau''}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ l_5 & l'_5 & l''_5 \end{Bmatrix} \times \\ & \times \langle v'_5, l'_{5\tau'} \| Q_5^{(1u)} \| v''_5, l''_{5\tau''} \rangle \langle v''_5, l''_{5\tau''} \| Q_5^{(1u)} \| v_5, l_{5\tau} \rangle \end{aligned} \quad (9.34)$$

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[\left[\Psi_{v'_5} (l'_{5\tau'}) \otimes \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J'_{5\tau}, n'_0 \tilde{C}'_0)} \otimes v'_5 I^{(A)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \middle| H_{\text{JTQ}}^{(4g, A_{1g})} \middle| \left[\left[\Psi_{v_5} (l_{5\tau}) \otimes \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J_{5\tau}, n_0 \tilde{C}_0)} \otimes v_5 I^{(A)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right\rangle \\ & = 30\sqrt{2} \hbar \omega_5 Q_4 \left(\frac{[J_5][J'_5]}{[C_0]} \right)^{\frac{1}{2}} K \begin{pmatrix} 4_g & J_{5\tau} & J'_{5\tau} \\ A_{1g} & n_0 \tilde{C}_0 & n'_0 \tilde{C}_0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & l_5 & l'_5 \\ 2 & 3/2 & 3/2 \\ 4 & J_5 & J'_5 \end{Bmatrix} \times \\ & \times \sum_{v''_5, l''_{5\tau''}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ l_5 & l'_5 & l''_5 \end{Bmatrix} \langle v'_5, l'_{5\tau'} \| Q_5^{(1u)} \| v''_5, l''_{5\tau''} \rangle \langle v''_5, l''_{5\tau''} \| Q_5^{(1u)} \| v_5, l_{5\tau} \rangle \end{aligned} \quad (9.35)$$

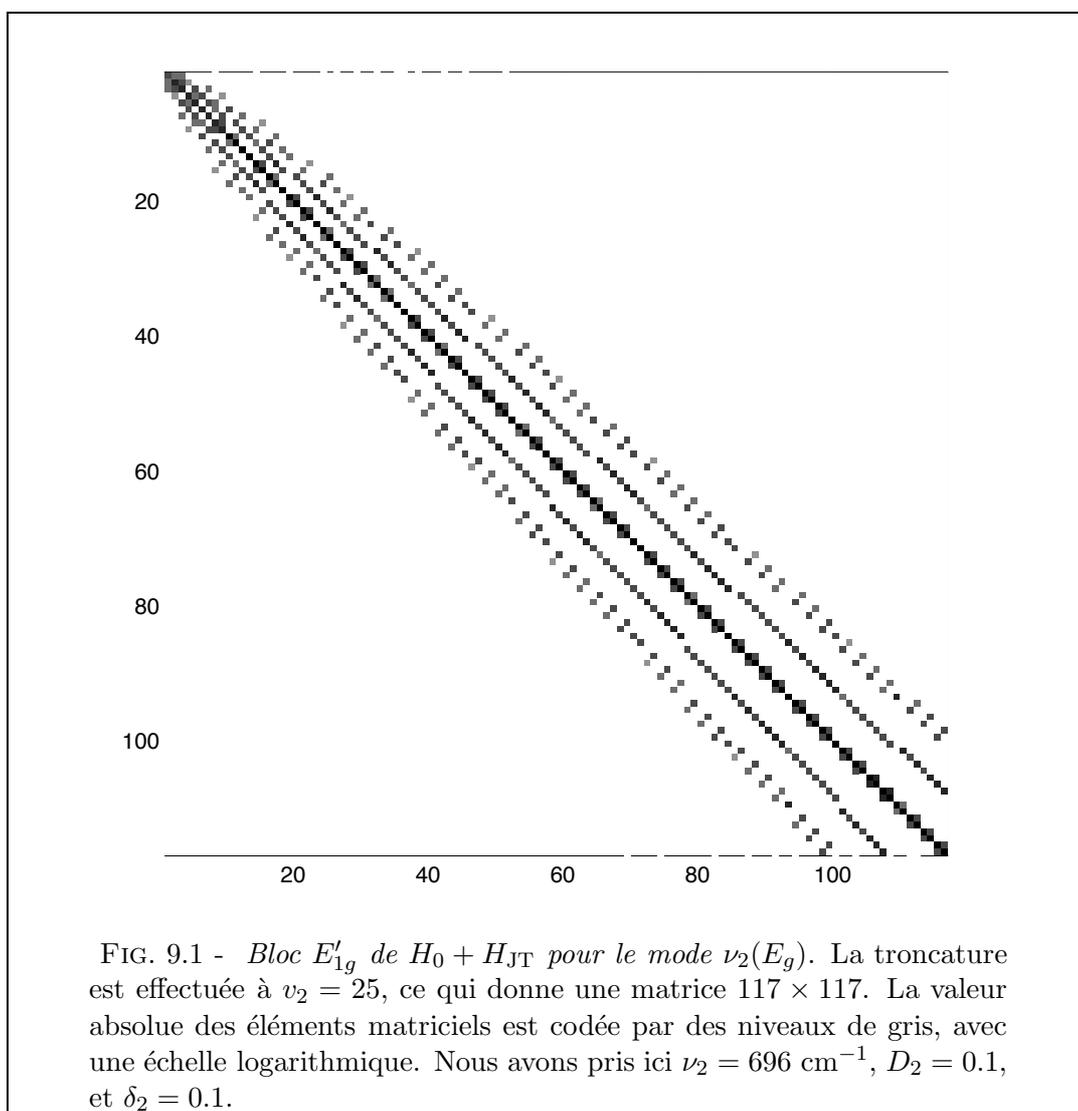
Finalement, notons que les paramètres quadratiques des deux formulations peuvent être reliés grâce à l'équation (B.26) de l'annexe B, ce qui donne :

$$\begin{aligned} Q_0 &= -\frac{1}{\sqrt{5}}(\sqrt{3} Q_{F_2} + \sqrt{2} Q_E) \\ Q_4 &= \frac{1}{\sqrt{5}}(\sqrt{2} Q_{F_2} - \sqrt{3} Q_E) \end{aligned} \quad (9.36)$$

9.4 Quelques applications à IrF_6

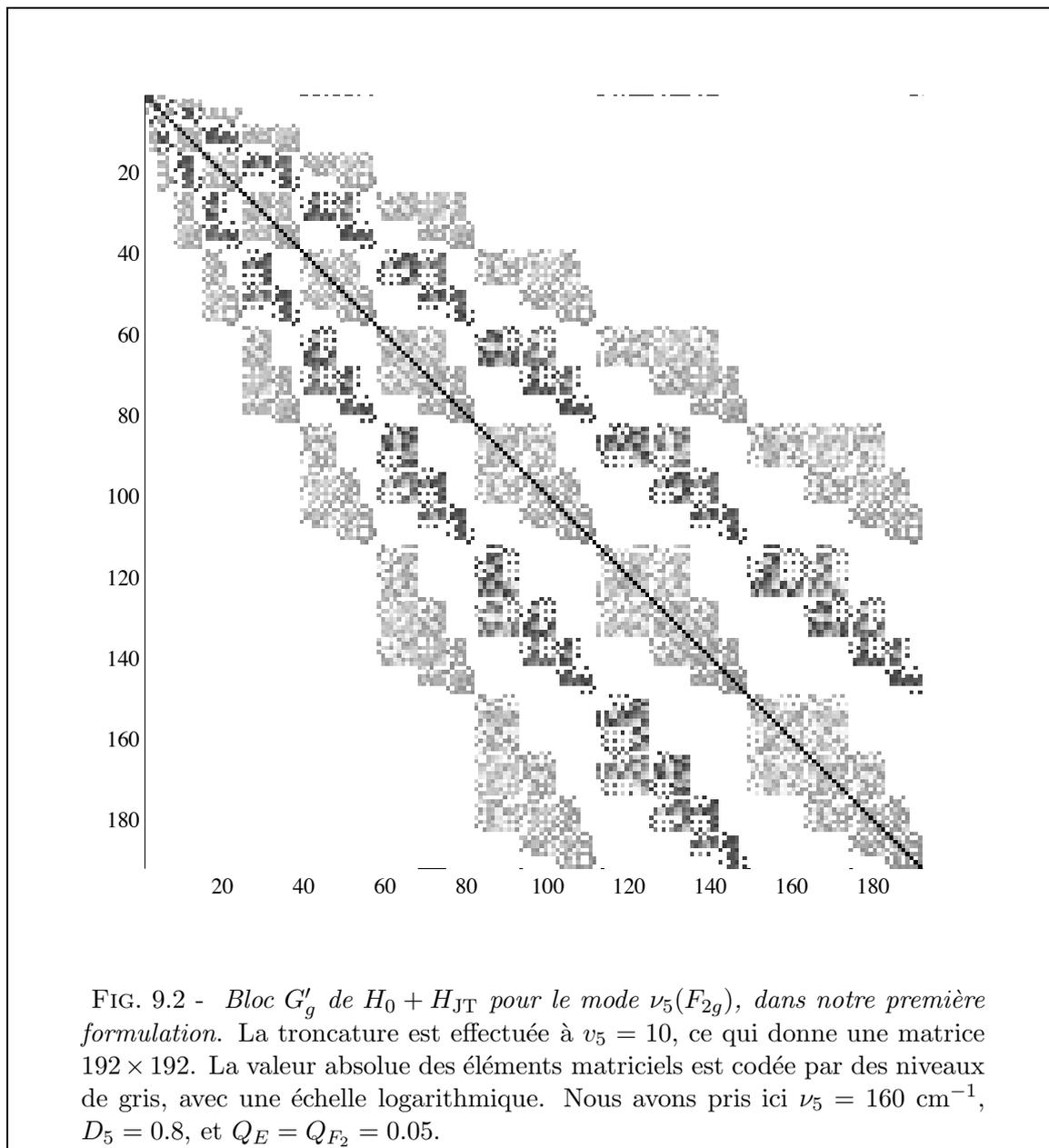
9.4.1 Diagonalisation du hamiltonien $H_0 + H_{\text{JT}}$

Les matrices hamiltoniennes déterminées dans les paragraphes précédents se factorisent bien entendu en trois blocs distincts, un pour chaque symétrie (E'_{1g} , E'_{2g} , et G'_g). Mais il est clair que chacun de ces blocs est de dimension infinie, $H_0 + H_{\text{JTL}}$ (resp. $H_0 + H_{\text{JTQ}}$) couplant les états v avec les états $v \pm 1$ (resp. $v, v \pm 2$). On retrouve ici le même problème qu'au chapitre 8 ; pour les raisons que nous



avons déjà exposées, nous reprendrons ici la technique consistant à tronquer les matrices obtenues à

une valeur de v suffisamment grande. La figure 9.1 montre ainsi l'exemple du bloc E'_{1g} pour le mode ν_2 , tronqué à $v_2 = 25$, et les figures 9.2 et 9.3 celui du bloc G'_g pour le mode ν_5 , tronqué à $v_5 = 10$ (pour nos deux formulations). Sur la figure 9.3, la simplification des termes quadratiques pour la deuxième formulation du cas ν_5 apparaît clairement. Dans ces exemples, nous avons pris des valeurs particulières des paramètres, sur lesquelles nous allons revenir.



9.4.2 Quelques résultats

Reprenons l'étude du cas de la molécule IrF_6 , entamée au chapitre 8. En diagonalisant les matrices précédentes, et en faisant varier certains paramètres, nous obtenons les résultats suivants :

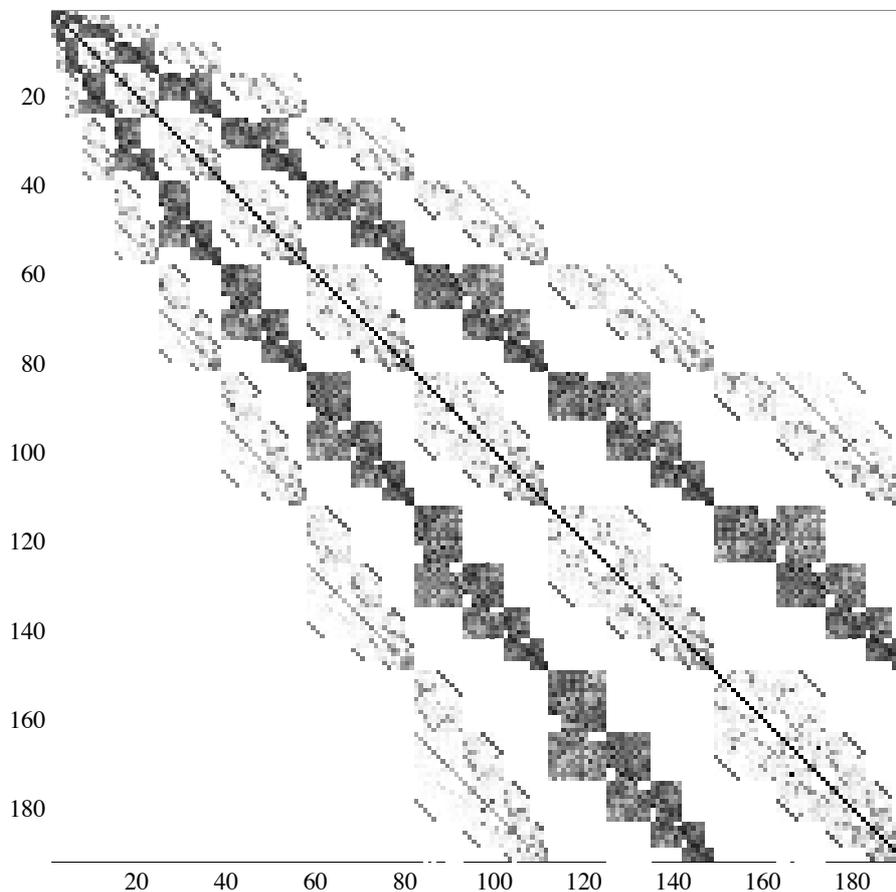


FIG. 9.3 - Bloc G'_g de $H_0 + H_{\text{JT}}$ pour le mode $\nu_5(F_{2g})$, dans notre seconde formulation. La troncature est effectuée à $v_5 = 10$, ce qui donne une matrice 192×192 . La valeur absolue des éléments matriciels est codée par des niveaux de gris, avec une échelle logarithmique. Nous avons pris ici $\nu_5 = 160 \text{ cm}^{-1}$ et $D_5 = 0.8$. Comme dans la figure 9.2, $Q_E = Q_{F_2} = 0.05$, ce qui donne ici $Q_0 = -0.0704$ et $Q_4 = -0.0071$, en utilisant l'équation (9.36). Notons que dans ce cas les éléments matriciels de $H_{\text{JTQ}}^{(4g, A_{1g})}$ sont beaucoup plus petits que ceux des trois autres opérateurs.

- La figure 9.4 présente les niveaux obtenus par la diagonalisation de $\tilde{H}(\nu_2)$, en fonction de D_2 . Les matrices ont été tronquées à $v_2 = 15$. Nous avons pris $\nu_2 = 696 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à la valeur observée pour l'état électronique $e(G'_g)$ (cf. chapitre 2). Le paramètre δ_2 a été fixé à 0.1 ; il n'existe pas d'estimation précise de cette valeur, les spectres existants étant insuffisamment résolus pour permettre une étude quantitative de l'effet Jahn-Teller quadratique. Comme au chapitre précédent, le choix de différentes valeurs maximales de v_2 (de 10 à 15) pour tronquer les matrices n'influence pas de manière significative les courbes obtenues.

- La figure 9.5 donne les niveaux d'énergie pour ce même cas, mais cette fois-ci en fonction de δ_2 , et pour D_2 fixé à 0.2 (valeur plausible pour l'état e , cf. chapitres 2 et 8).
- La figure 9.6 présente les niveaux obtenus par la diagonalisation de $\tilde{H}(\nu_5)$, en fonction de D_5 . La valeur de ν_5 (160 cm^{-1}) est celle de l'état électronique $a(G'_g)$. Q_E et Q_{F_2} ont tous deux été arbitrairement fixés à 0.05, soit $Q_0 = -0.0704$ et $Q_4 = -0.0071$ via l'équation (9.36). Il est clair que la structure vibronique dans ce cas est très complexe.
- La figure 9.7 donne les niveaux d'énergie pour ce même cas, en fonction de $Q_E = Q_{F_2}$, et pour D_5 fixé à 0.8 (valeur plausible pour l'état a , cf. chapitres 2 et 8). Bien sûr, ceci peut être obtenu par l'une ou l'autre de nos formulations.

9.5 Autres termes vibroniques

Nous allons maintenant regarder comment les méthodes développées ci-dessus peuvent être facilement étendues au traitement d'autres termes d'interactions vibroniques. Nous verrons également que le cas d'états électroniques de symétrie autre que G'_g ne pose aucun problème.

9.5.1 Termes quadratiques généraux dans un état électronique G'_g

Comme nous l'avons déjà vu, les seuls termes vibroniques linéaires en $q^{(\Lambda)}$ sont ceux en $\Lambda = A_{1g}$, E_g ou F_{2g} . Par contre, les termes quadratiques autorisés ne se limitent pas à ceux que nous avons étudiés jusqu'à présent. Ecrivons ces termes d'une manière générale :

$$H_{\text{JTQ}}(\nu_i, \nu_j) = \beta t_{\{\Lambda_i \Lambda_j\}}^C \left[\left(q^{(\Lambda_i)} \otimes q^{(\Lambda_j)} \right)^{(C)} \otimes \beta T^{(C)} \right]^{(A_{1g})} \quad (9.37)$$

avec, comme auparavant, la condition $C \subset \{G' \otimes G'\}$. La table 9.1 donne la liste de toutes les possibilités pour (ν_i, ν_j) . Nous allons considérer ici deux exemples intéressants.

9.5.2 Cas $(\nu_i, \nu_j) = (\nu_1, \nu_2)$

Ce cas est simple à traiter. Les kets de base peuvent être pris, ici encore, comme un produit direct symétrisé de kets vibrationnels et électroniques :

$$\left| \left[\psi_{\nu_1}^{(A_{1g})} \otimes \left[\Psi_{\nu_2, |l_2|}^{(C_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]^{(C_0)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right\rangle, \quad (9.38)$$

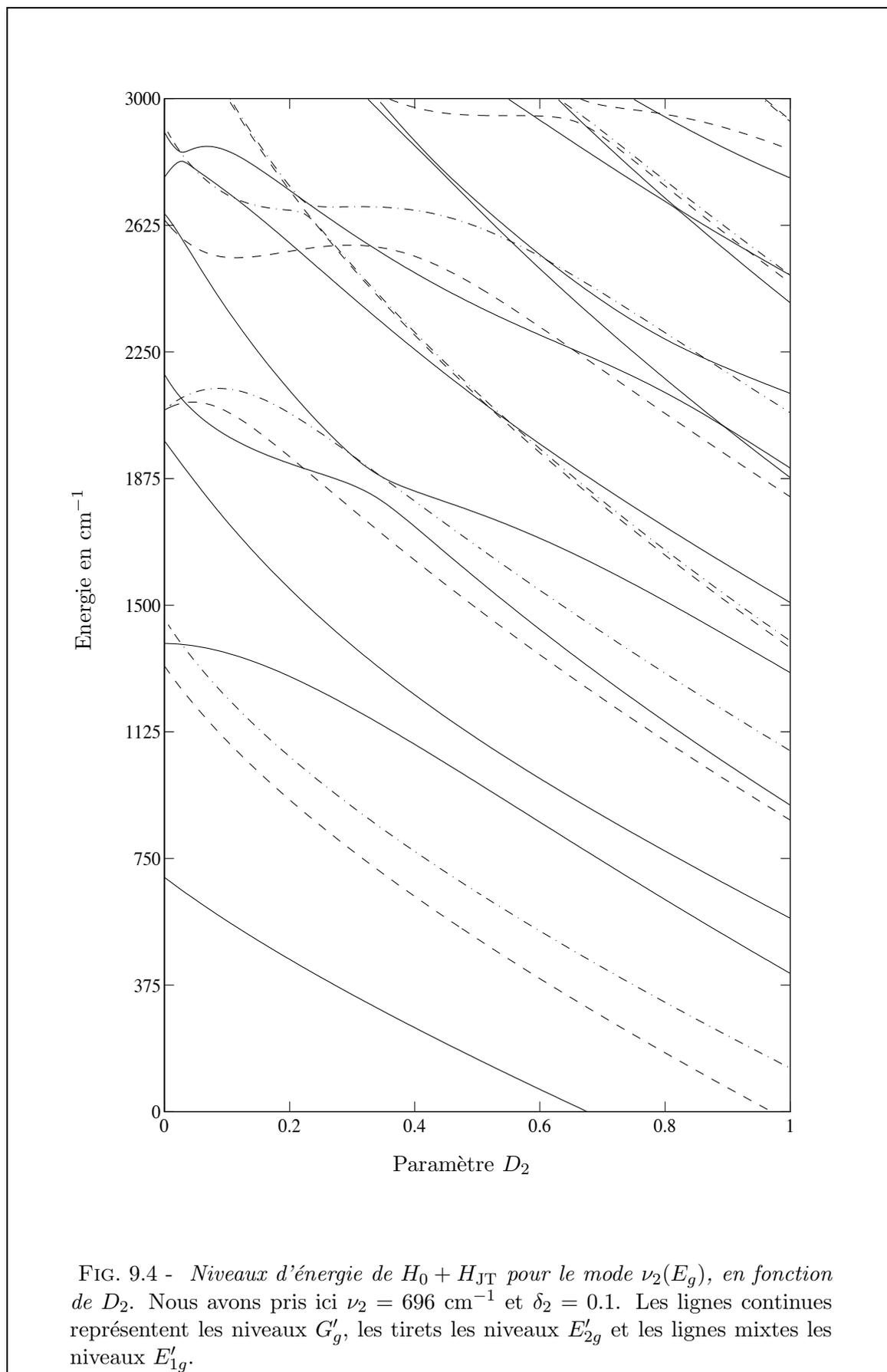
$|\psi_{\nu_1}^{(A_1)}\rangle$ étant associé au mode non-dégénéré $\nu_1(A_{1g})$. Réécrivons (9.37) de la façon suivante :

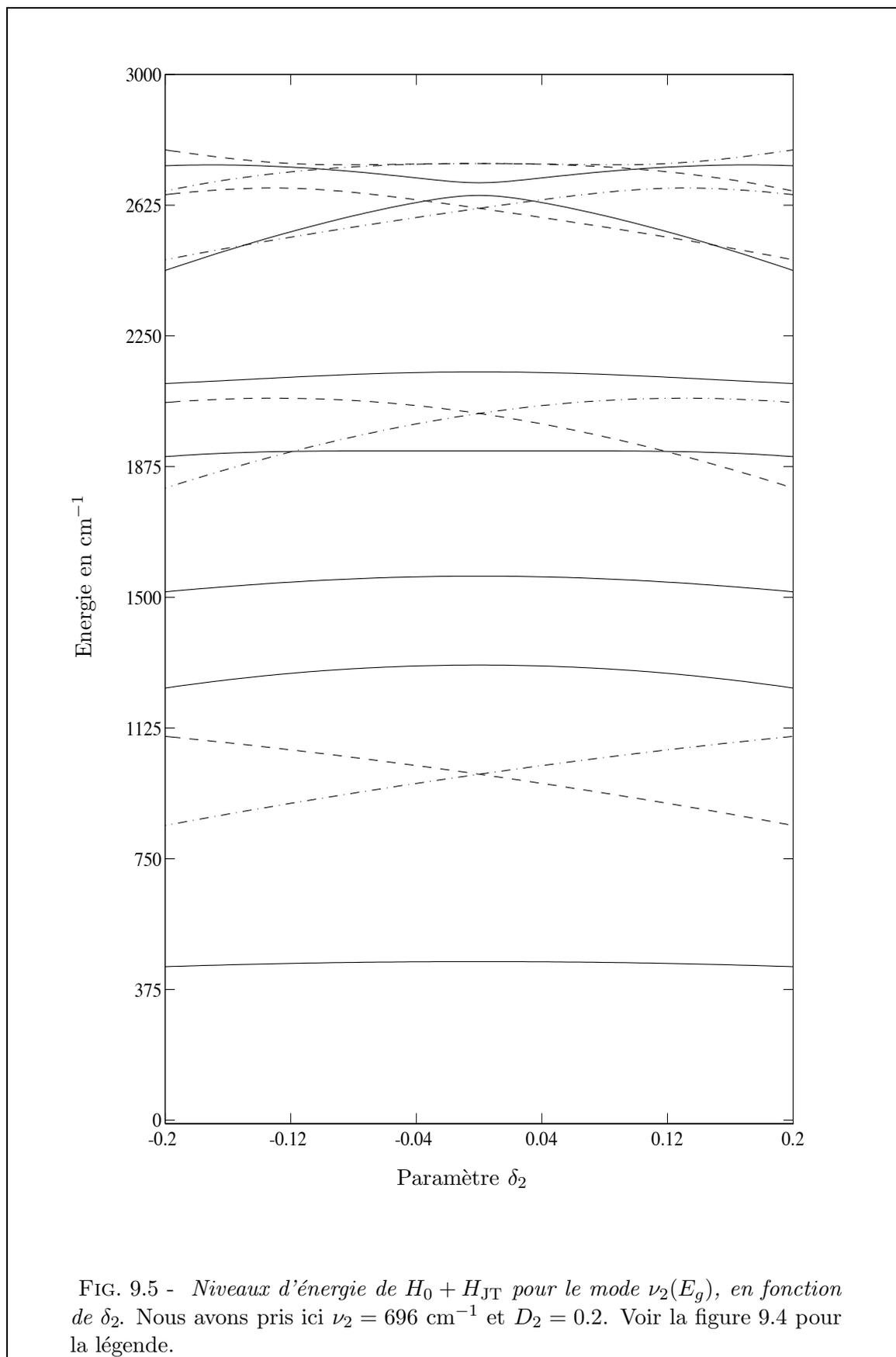
$$H_{1,2} = H_{\text{JTQ}}(\nu_1, \nu_2) = t_{\{A_1 E\}}^E \left[q^{(A_{1g})} \otimes \left[T^{(E_g)} \otimes q^{(E_g)} \right]^{(A_{1g})} \right]^{(A_{1g})} \quad (9.39)$$

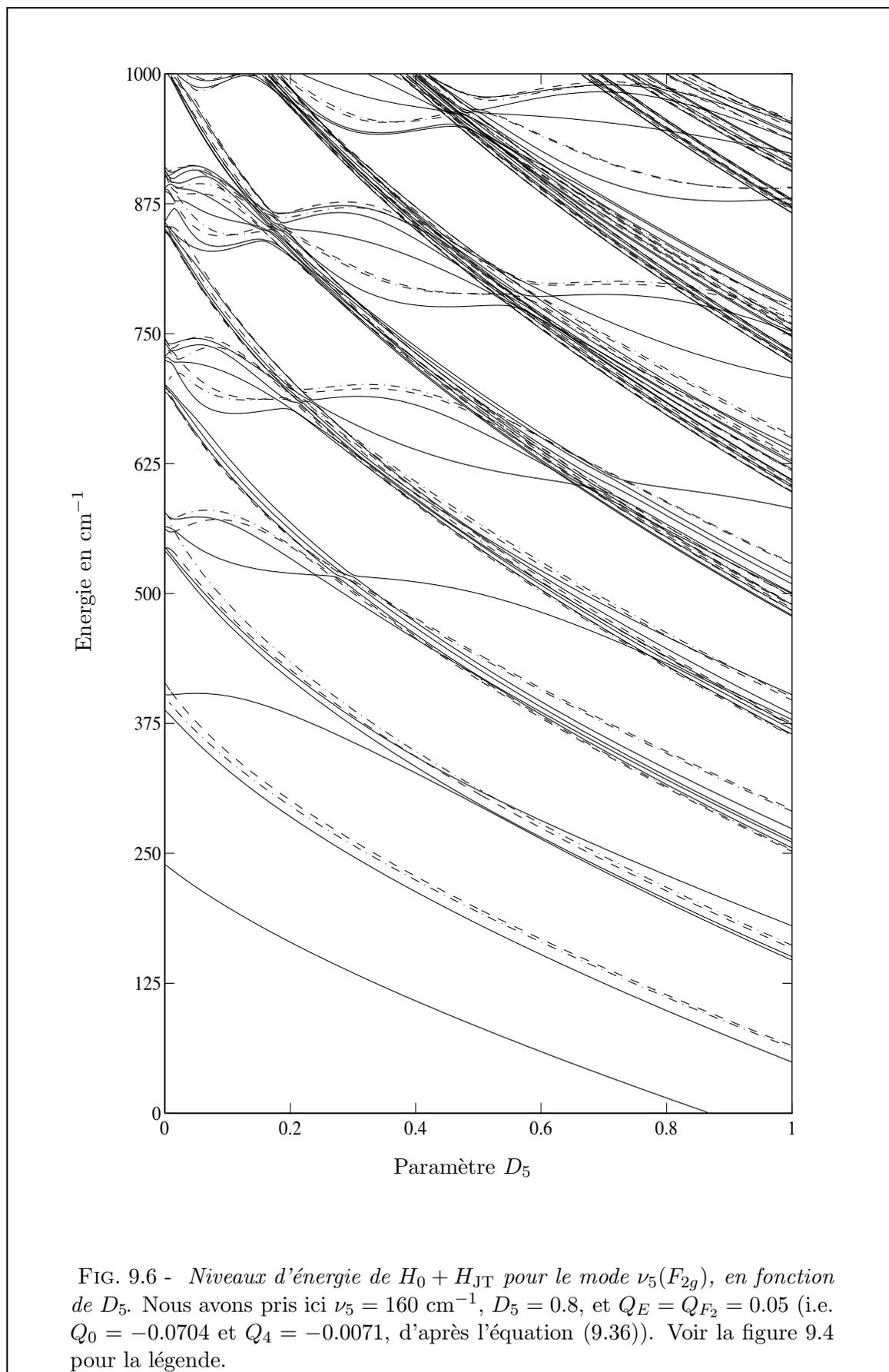
On obtient alors facilement l'expression des éléments matriciels de $H_{1,2}$:

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[\psi_{\nu_1'}^{(A_{1g})} \otimes \left[\Psi_{\nu_2', |l_2'|}^{(C'_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]^{(C_0)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \middle| H_{1,2} \middle| \left[\psi_{\nu_1}^{(A_{1g})} \otimes \left[\Psi_{\nu_2, |l_2|}^{(C_v)} \otimes \Phi^{(G'_g)} \right]^{(C_0)} \right]_{\sigma_0}^{(C_0)} \right\rangle = \\ & \frac{t_{\{A_1 E\}}^E}{\sqrt{2}} (-1)^{C'_v + C_0 + G'} \begin{Bmatrix} C_v & C_0 & G' \\ G' & E & C'_v \end{Bmatrix} \langle \nu_1', A_{1g} \| q^{(A_{1g})} \| \nu_1, A_{1g} \rangle \langle \nu_2', |l_2'|, C'_v \| q^{(E_g)} \| \nu_2, |l_2|, C_v \rangle \end{aligned} \quad (9.40)$$

avec bien entendu $\nu_2' = \nu_2 \pm 1$, $l_2' = l_2 \pm 1$ et $\nu_1' = \nu_1 \pm 1$ (les éléments matriciels réduits nécessaires sont donnés dans l'appendice E).







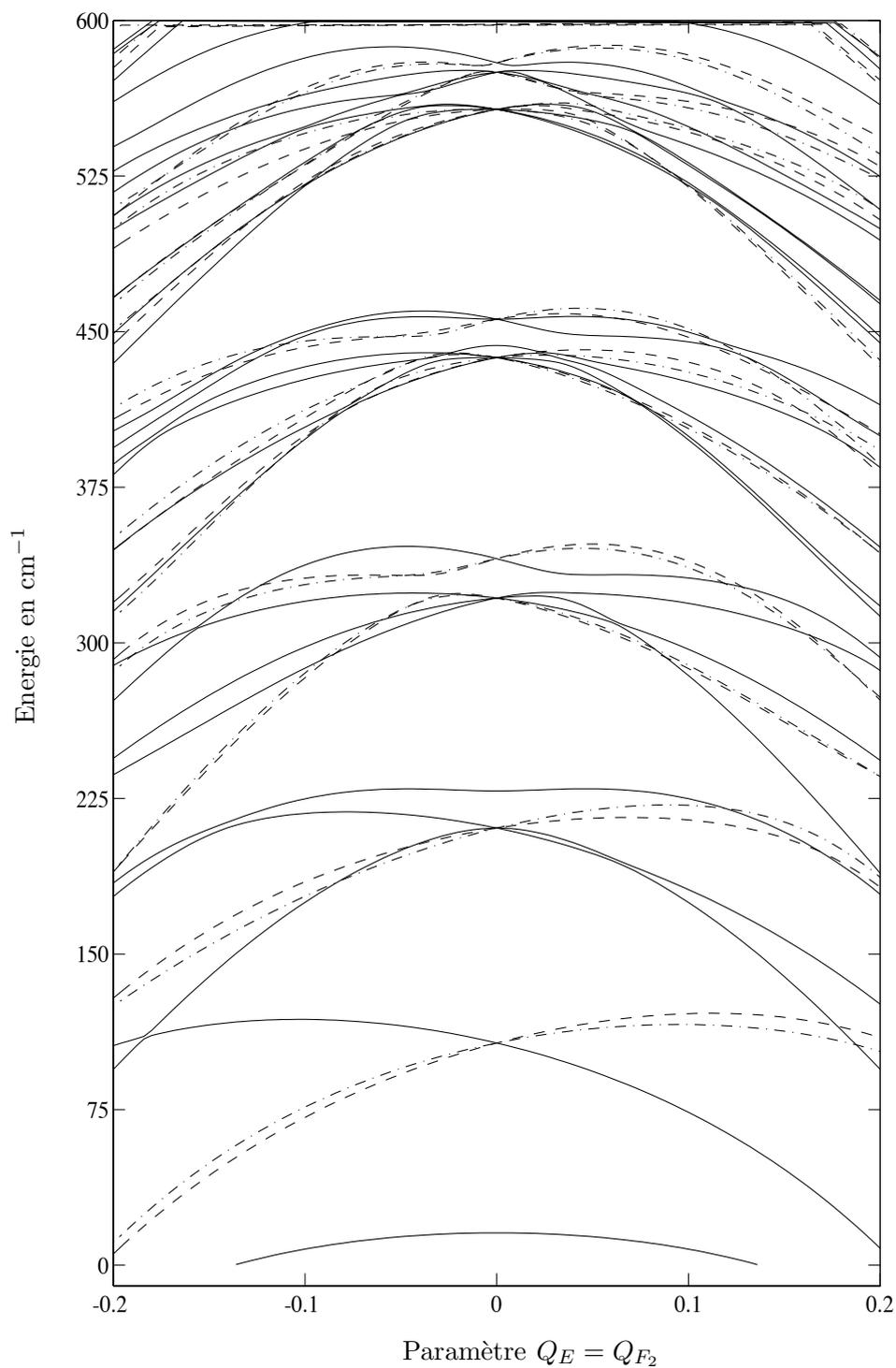


FIG. 9.7 - Niveaux d'énergie de $H_0 + H_{\text{JT}}$ pour le mode $\nu_5(F_{2g})$, en fonction de $Q_E = Q_{F_2}$. Nous avons pris ici $\nu_5 = 160 \text{ cm}^{-1}$, $D_5 = 0.8$. Voir la figure 9.4 pour la légende.

TAB. 9.1 - Liste des termes permis pour $H_{\text{JTQ}}(\nu_i, \nu_j)$ (eq. (9.37))
(non-totalement symétriques)

(Λ_1 , Λ_2 , C)	(ν_i , ν_j)
(A_{1g} , E_g , E_g)	(ν_1 , ν_2)
(A_{1g} , F_{2g} , F_{2g})	(ν_1 , ν_5)
(E_g , E_g , E_g)	(ν_2 , ν_2)
(E_g , F_{2g} , F_{2g})	(ν_2 , ν_5)
(F_{1u} , F_{1u} , E_g)	(ν_3 , ν_3)
(F_{1u} , F_{1u} , E_g)	(ν_4 , ν_4)
(F_{1u} , F_{1u} , F_{2g})	(ν_3 , ν_3)
(F_{1u} , F_{1u} , F_{2g})	(ν_4 , ν_4)
(F_{1u} , F_{1u} , E_g)	(ν_3 , ν_4)
(F_{1u} , F_{1u} , F_{2g})	(ν_3 , ν_4)
(F_{1u} , F_{2u} , E_g)	(ν_3 , ν_6)
(F_{1u} , F_{2u} , E_g)	(ν_4 , ν_6)
(F_{1u} , F_{2u} , F_{2g})	(ν_3 , ν_6)
(F_{1u} , F_{2u} , F_{2g})	(ν_4 , ν_6)
(F_{2g} , F_{2g} , E_g)	(ν_5 , ν_5)
(F_{2g} , F_{2g} , F_{2g})	(ν_5 , ν_5)
(F_{2u} , F_{2u} , E_g)	(ν_6 , ν_6)
(F_{2u} , F_{2u} , F_{2g})	(ν_6 , ν_6)

9.5.3 Cas $(\nu_i, \nu_j) = (\nu_3, \nu_3)$ ou (ν_4, ν_4)

Cette possibilité est particulièrement intéressante. Si un tel effet vibronique n'a jamais été observé directement sur ces modes dans les hexafluorures colorés, certains indices de sa possible existence sont mentionnés dans la littérature [1, 41]. En particulier, McDowell et Asprey [41] ont noté que dans l'état de base $X(G'_g)$ de ReF_6 , les fondamentaux ν_3 et ν_4 présentent un aspect complexe, sans la structure de type PQR habituelle. Ces auteurs attribuent cette « anomalie » au fait qu'il s'agit non pas de transitions vers un seul niveau vibrationnel, mais vers quatre niveaux vibroniques ($F_{1u} \otimes G'_g = E'_{1u} \oplus E'_{2u} \oplus 2G'_g$), d'où une structure correspondant à quatre bandes rovibroniques en interaction.

Les termes vibroniques capables de séparer ces quatre niveaux sont nécessairement au moins d'ordre deux (nous avons vu au chapitre 8 qu'il ne peut pas y avoir de termes linéaires pour des modes autres que ν_1 , ν_2 ou ν_5). Ceux de l'équation (9.37) avec $(\nu_i, \nu_j) = (\nu_3, \nu_3)$ ou (ν_4, ν_4) conviennent donc parfaitement. Sur le modèle de notre seconde formulation² pour le mode ν_5 (§ 9.3.2), on peut alors écrire les deux opérateurs suivants :

$$H_{\text{JTQ}}^{(0g, A_{1g})}(\nu_i) = 2\sqrt{6} \hbar\omega_i Q_0 \left[\left[q_i^{(1u)} \otimes q_i^{(1u)} \right]^{(2g)} \otimes T^{(2g)} \right]_{A_{1g}}^{(0g)} \quad (9.41)$$

$$H_{\text{JTQ}}^{(4g, A_{1g})}(\nu_i) = 2\sqrt{6} \hbar\omega_i Q_4 \left[\left[q_i^{(1u)} \otimes q_i^{(1u)} \right]^{(2g)} \otimes T^{(2g)} \right]_{A_{1g}}^{(4g)} \quad (9.42)$$

avec $i = 3$ ou 4 . Ainsi, dans une base du type :

$$\left| \left[\Psi_{v_i}^{(l_{i\tau})} \otimes \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]_{\sigma_0}^{(J_{i\tau}, n_0 C_0)} \right\rangle, \quad (9.43)$$

on écrit, de la même manière que précédemment :

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[\Psi_{v'_i}^{(l'_{i\tau})} \otimes \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J_{i\tau}, n_0 C_0)} \middle| H_{\text{JTQ}}^{(0g, A_{1g})}(\nu_i) \middle| \left[\Psi_{v_i}^{(l_{i\tau})} \otimes \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J_{i\tau}, n_0 C_0)} \right\rangle \\ &= 2\sqrt{10} \hbar\omega_i Q_0 (-1)^{\frac{3}{2} + J_i + l'_i} \left\{ \begin{matrix} 2 & l_i & l'_i \\ J_i & 3/2 & 3/2 \end{matrix} \right\} \sum_{v''_i, l''_{i\tau}, \tau''} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ l_i & l'_i & l''_i \end{matrix} \right\} \times \\ & \times \langle v'_i, l'_{i\tau} \| q_i^{(1u)} \| v''_i, l''_{i\tau''} \rangle \langle v''_i, l''_{i\tau''} \| q_i^{(1u)} \| v_i, l_{i\tau} \rangle \end{aligned} \quad (9.44)$$

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[\Psi_{v'_i}^{(l'_{i\tau})} \otimes \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J'_{5\tau}, n'_0 C_0)} \middle| H_{\text{JTQ}}^{(4g, A_{1g})}(\nu_i) \middle| \left[\Psi_{v_i}^{(l_{i\tau})} \otimes \Phi^{(\frac{3}{2}g)} \right]^{(J_{i\tau}, n_0 C_0)} \right\rangle \\ &= 30\sqrt{2} \hbar\omega_i Q_4 \left(\frac{[J_i][J'_i]}{[C_0]} \right)^{\frac{1}{2}} K \begin{matrix} (4g & J_{i\tau} & J'_{i\tau}) \\ (A_{1g} & n_0 C_0 & n'_0 C_0) \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 2 & l_i & l'_i \\ 2 & 3/2 & 3/2 \\ 4 & J_i & J'_i \end{matrix} \right\} \times \\ & \times \sum_{v''_i, l''_{i\tau}, \tau''} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ l_i & l'_i & l''_i \end{matrix} \right\} \langle v'_i, l'_{i\tau} \| q_i^{(1u)} \| v''_i, l''_{i\tau''} \rangle \langle v''_i, l''_{i\tau''} \| q_i^{(1u)} \| v_i, l_{i\tau} \rangle \end{aligned} \quad (9.45)$$

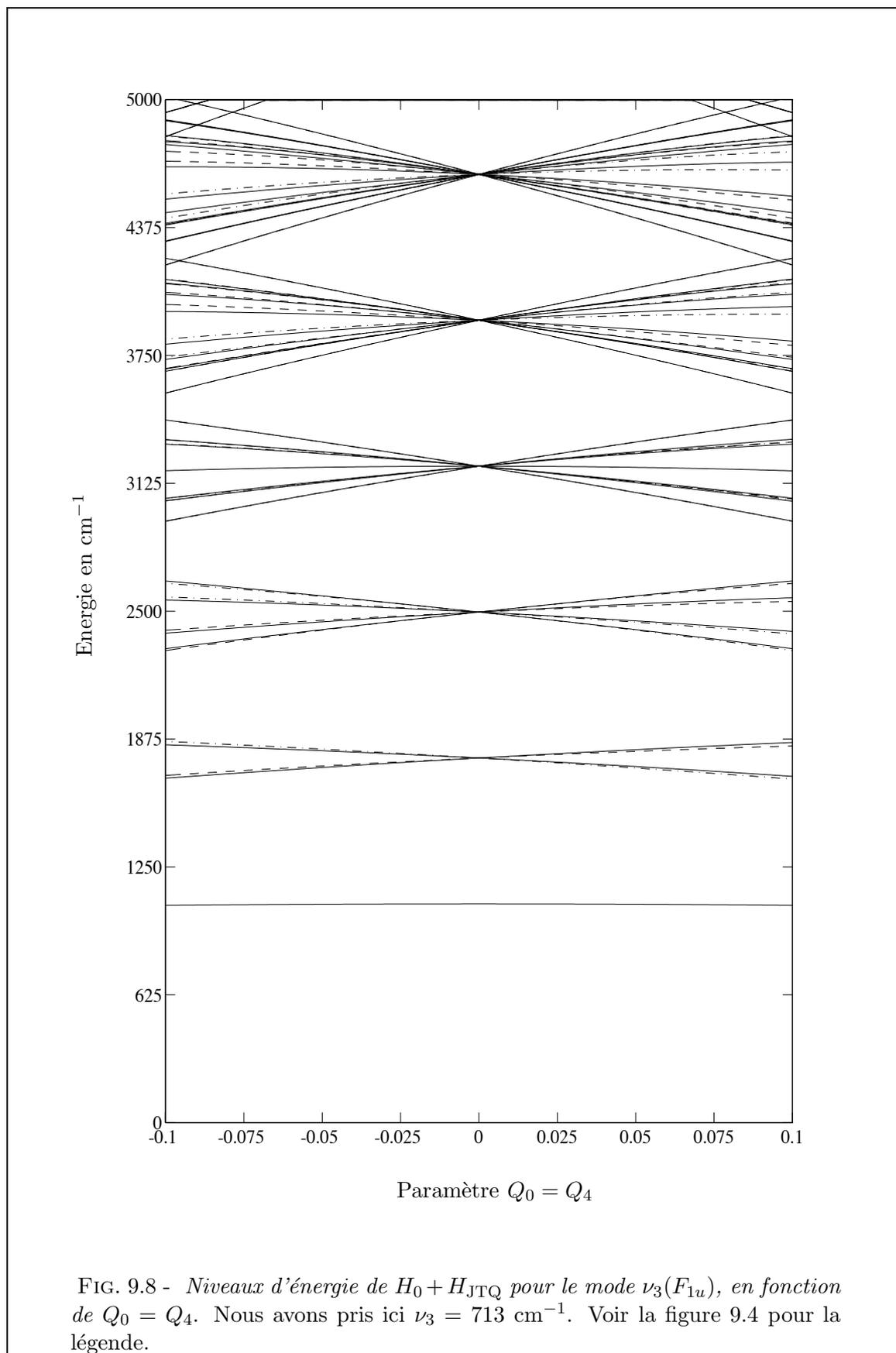
Les calcul des éléments matriciels réduits de $q_i^{(1u)}$ est le même que pour $Q_5^{(1u)}$ (cf. annexe E).

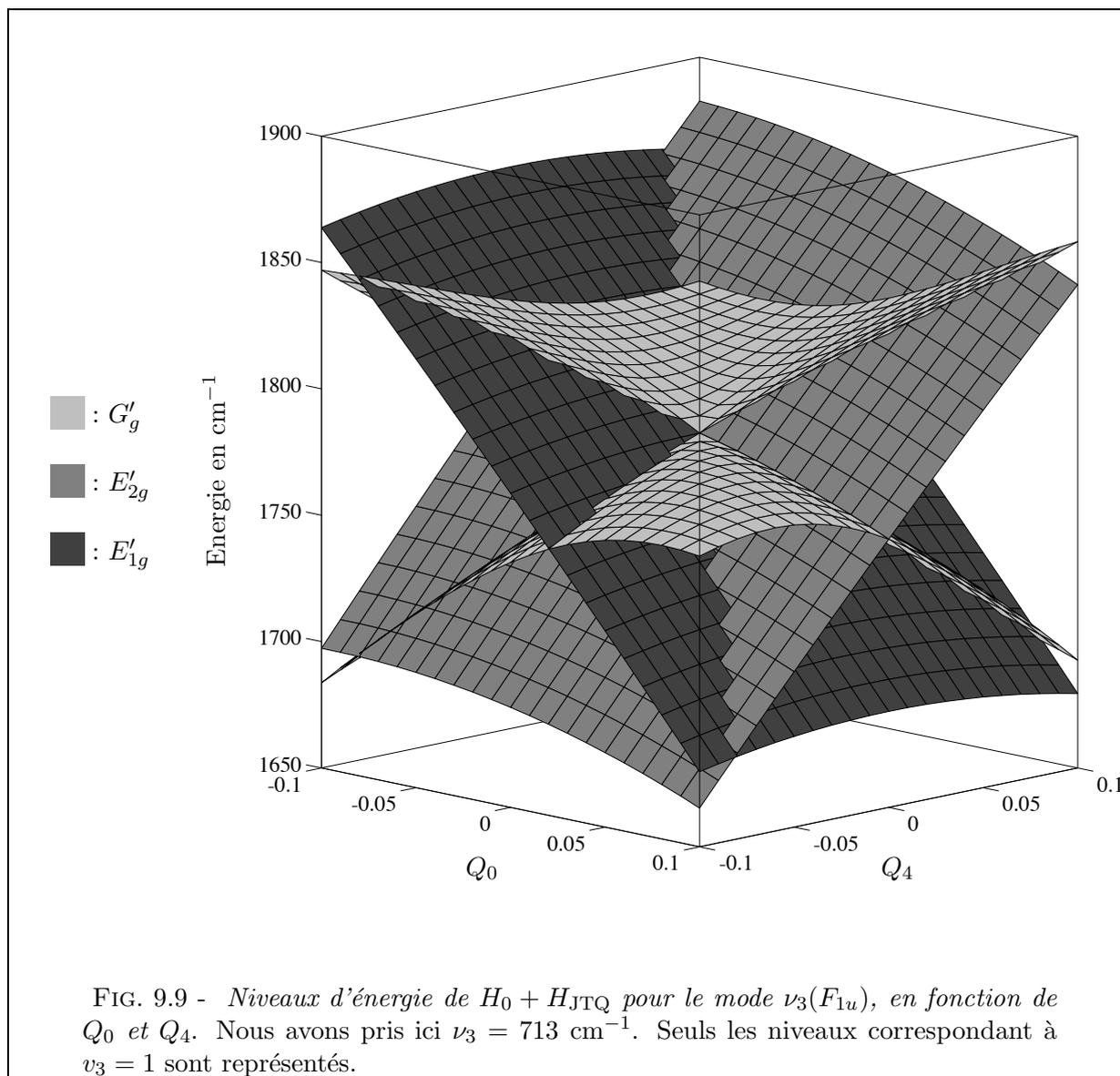
La figure 9.8 donne les niveaux obtenus, en fonction de $Q_0 = Q_4$, pour $\nu_3 = 613 \text{ cm}^{-1}$ (cas de l'état électronique e de IrF_6).

La figure 9.9 montre uniquement les niveaux qui correspondent à $\nu_3 = 1$ (fondamental), mais cette fois-ci en fonction de Q_0 et Q_4 .

Les autres termes permis (eq. (9.37) et tab. 9.1) se traiteraient d'une manière tout à fait similaire. La possibilité d'un traitement simultané des couplages vibroniques dans les modes ν_2 et ν_5 est évoquée dans l'annexe F.

²En utilisant le fait que $q_i^{(F_{1u})} \equiv q_i^{(1u, F_{1u})}$.





9.6 Introduction de la rotation — Couplages rovibroniques

Tout ce qui précède montre l'extrême complexité de la structure vibronique dans un état électronique de symétrie G'_g . Il nous faut d'ailleurs ici ajouter qu'il est sûrement indispensable de considérer également des termes anharmoniques « standards » (purement vibrationnels).

Il apparaît alors clairement que l'étude de la structure rovibronique globale (i.e. incluant la rotation moléculaire et toutes les interactions associées) dans un tel état électronique est un problème extraordinairement vaste et ardu. Il faudrait ici construire des termes du type (9.1) où les opérateurs V seraient remplacés par des opérateurs rovibrationnels plus généraux. Tout le problème consisterait alors à répondre aux questions suivantes :

- Quels sont effectivement les interactions dominantes et les opérateurs associés ?
- Quels sont alors les schémas de couplage les plus adaptés au calcul de leurs éléments matriciels ?

La réponse à la première question ci-dessus ne pourrait venir que de l'étude de spectres résolus de telles

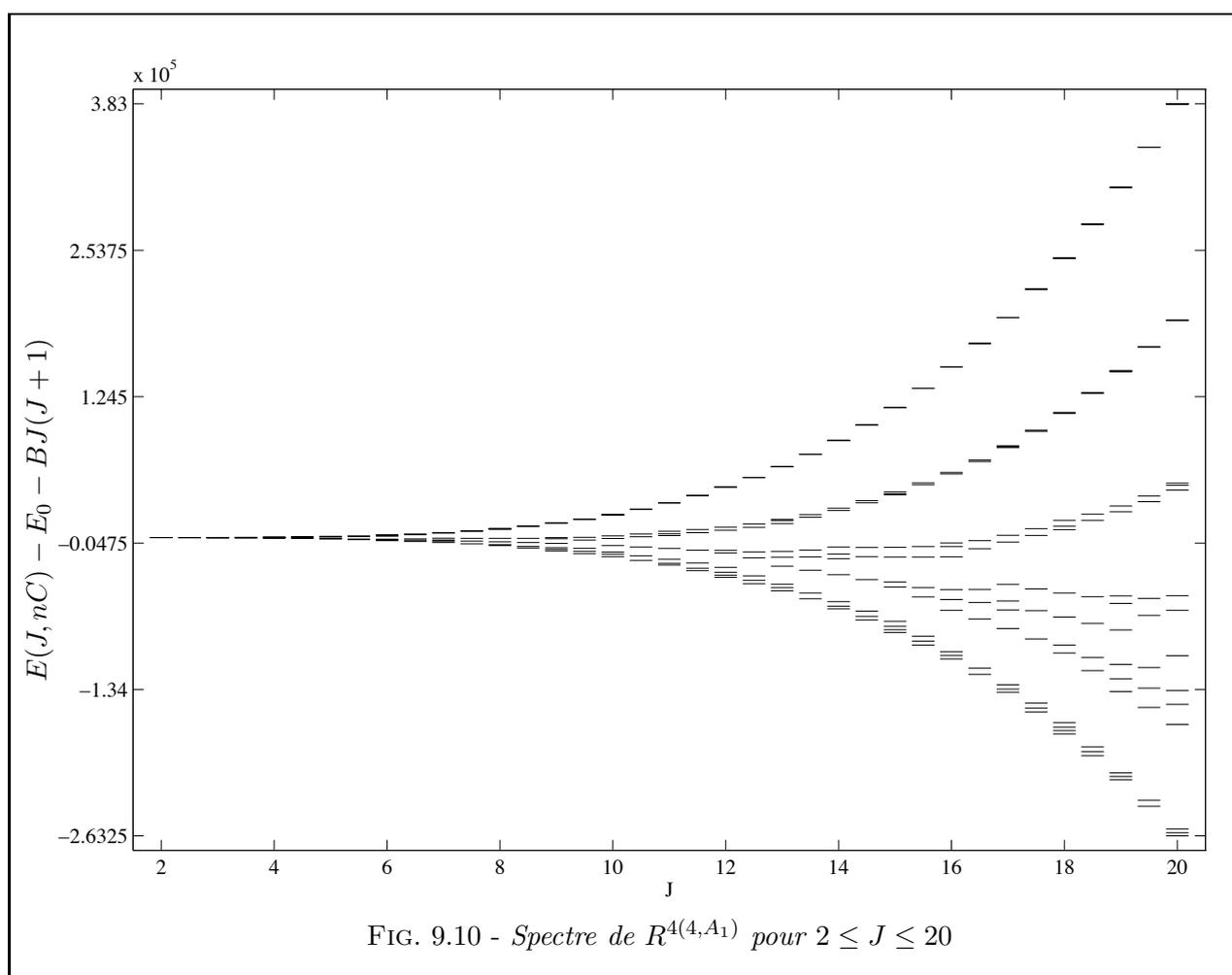
transitions vibroniques. Or, jusqu'à présent, ces spectres n'existaient pas. Une première tentative dans ce sens est décrite dans la dernière partie de ce travail ; comme nous le verrons alors, la résolution de spectres aussi denses est très difficile. Par conséquent, ce problème reste encore à l'heure actuelle totalement ouvert, et il nous est difficile de conclure quoi que ce soit de plus pour le moment.

Aussi, nous contenterons nous ici de noter le point suivant. Si l'on considère simplement les deux opérateurs rotationnels « dominants » (en principe), $R^{4(0,A_1)}$ et $R^{4(4,A_1)}$ (construit de la manière standard, cf. par exemple les références [113, 151]), l'allure de la structure rotationnelle dans un état vibronique d'énergie E_0 sera donnée, en première approximation, par :

$$E(J, nC) = E_0 + BJ(J+1) + Df(J) F \begin{pmatrix} 4 & J \\ A_1 & nC\sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} nC\sigma \\ J \end{pmatrix}, \quad (9.46)$$

où B et D sont des constantes et $f(J)$ une fonction de J seulement ($[J]^{-1/2}$ fois l'élément matriciel réduit de $R^{4(4,A_1)}$) :

$$f(J) = \sqrt{\frac{8(2J+5)(2J+4)\dots(2J-3)}{35[J]}} \quad (9.47)$$



Le spectre correspondant à $E(J, nC) - E_0 - BJ(J+1)$ (i.e le spectre de $R^{4(4,A_1)}$) est représenté sur la figure 9.10 (pour J entier et demi-entier, et $2 \leq J \leq 20$). Pour aller plus loin, il faudrait

alors introduire des termes d'interaction vibration-rotation et électrons-rotation. En particulier, les termes d'interaction spin-rotation (cf. chapitre 3) pourraient s'avérer suffisamment importants pour perturber le spectre de la figure 9.10 de manière significative.

D

Les coefficients de parenté fractionnelle de $SU(2)$ et O_h^S

Nous donnons ici quelques rappels élémentaires sur les coefficients de parenté fractionnelle (CPF) de $SU(2)$, ainsi que les valeurs des CPF que nous utilisons pour la configuration p^n (chapitre 7). Nous faisons également une brève introduction aux CPF de O_h^S , en considérant en particulier l'exemple d'une configuration $(f_{2g})^3$. Pour plus de détails, voir les références [146] et [152–155].

D.1 Les coefficients de parenté fractionnelle de $SU(2)$

D.1.1 Définition : CPF à m électrons

Lorsque l'on considère un ensemble de n électrons, la prise en compte du *principe d'exclusion de Pauli* oblige à construire des fonctions électroniques qui soient antisymétriques, dans l'échange de deux électrons quelconques. Le problème est que le couplage de telles fonctions entre elles ne redonne pas, en général, une fonction antisymétrique. L'antisymétrisation d'un couplage de deux fonctions électroniques antisymétriques se fait par l'intermédiaire d'un nouveau jeu de coefficients : les coefficients de parenté fractionnelle.

Plaçons-nous tout d'abord dans le cas d'une symétrie sphérique (nous examinerons rapidement plus loin deux cas en symétrie octaédrique). Nous allons nous limiter ici au cas d'électrons *appartenant à une même sous-couche*. Soit donc un ensemble de n électrons, de spin $s = 1/2$ et de même nombre quantique orbital, l . On notera une fonction à n électrons l , totalement antisymétrique, par :

$$|(l)^n \alpha, S m_S, L m_L\rangle, \quad (\text{D.1})$$

S étant le spin total, L le moment angulaire orbital total et α désignant tous les autres nombres quantiques intermédiaires.

Soit maintenant une fonction résultant du couplage d'une fonction antisymétrique à $n - m$ ($m \leq n$) électrons avec une fonction antisymétrique à m électrons :

$$\begin{aligned} |(l)^{n-m} \alpha_1 S_1 L_1, (l)^m \alpha_2 S_2 L_2, S m_S, L m_L\rangle = \\ \sum_{m_{L_1}, m_{L_2}, m_{S_1}, m_{S_2}} F \begin{matrix} m_{S_1} & m_{S_2} & (S) \\ (S_1 & S_2) & m_S \end{matrix} F \begin{matrix} m_{L_1} & m_{L_2} & (L) \\ (L_1 & L_2) & m_L \end{matrix} |(l)^{n-m} \alpha_1, S_1 m_{S_1}, L_1 m_{L_1}\rangle \times \\ \times |(l)^m \alpha_2, S_2 m_{S_2}, L_2 m_{L_2}\rangle \quad (\text{D.2}) \end{aligned}$$

On définit alors les CPF, notés

$$\langle (l)^{n-m} \alpha_1 S_1 L_1, (l)^m \alpha_2 S_2 L_2 | \} (l)^n \alpha S L \rangle,$$

comme les éléments de la matrice permettant de passer des fonctions du type (D.2) aux fonctions antisymétriques du type (D.1) [146], soit :

$$|(l)^n \alpha, Sm_S, Lm_L\rangle = \sum_{\substack{\alpha_1, S_1, L_1 \\ \alpha_2, S_2, L_2}} |(l)^{n-m} \alpha_1 S_1 L_1, (l)^m \alpha_2 S_2 L_2, Sm_S, Lm_L\rangle \langle (l)^{n-m} \alpha_1 S_1 L_1, (l)^m \alpha_2 S_2 L_2 | \rangle (l)^n \alpha SL \rangle \quad (D.3)$$

La relation (D.3) est tout particulièrement utile si l'on veut «extraire» m électrons parmi n , par exemple dans le cas d'un opérateur agissant seulement sur m électrons. Les cas d'opérateurs agissant sur 1 ou 2 électrons ($m = 1$ ou 2) sont les plus courants.

D.1.2 Quelques relations utiles pour le calcul des CPF

Il est bien connu [8, 144], qu'une fonction antisymétrique à deux électrons doit répondre à la condition :

$$n = 2 \implies S + L \text{ pair.} \quad (D.4)$$

Le cas $n = 2$ et $m = 1$ ou 0 est donc trivial. On choisira tout simplement de prendre :

$$\left\langle \left. \frac{1}{2}l, \frac{1}{2}l \right| \right\rangle (l)^2 SL \rangle = \begin{cases} 1 & , \text{ si } S + L \text{ pair} \\ 0 & , \text{ si } S + L \text{ impair} \end{cases} \quad (D.5)$$

$$\left\langle 00, (l)^2 SL \right| \rangle (l)^2 SL \rangle = \begin{cases} 1 & , \text{ si } S + L \text{ pair} \\ 0 & , \text{ si } S + L \text{ impair} \end{cases} \quad (D.6)$$

On peut également montrer la relation suivante [146], liant les CPF à deux électrons aux CPF à un électron :

$$\begin{aligned} \left\langle (l)^{n-2} \alpha_1 S_1 L_1, (l)^2 S_2 L_2 \right| \rangle (l)^n \alpha SL \rangle = \\ \sum_{\alpha', S', L'} (-1)^{1+S_1+L_1+S+L} ([S'] [L'] [S_2] [L_2])^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} S_1 & 1/2 & S' \\ 1/2 & S & S_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & l & L' \\ l & L & L_2 \end{Bmatrix} \times \\ \times \left\langle (l)^{n-2} \alpha_1 S_1 L_1, \frac{1}{2}l \right| \right\rangle (l)^{n-1} \alpha' S' L' \rangle \left\langle (l)^{n-1} \alpha' S' L', \frac{1}{2}l \right| \right\rangle (l)^n \alpha SL \rangle \quad (D.7) \end{aligned}$$

Il existe des méthodes sophistiquées pour le calcul des CPF, basées sur les propriétés des groupes de permutation [152] ; pour les cas très simples qui nous concernent, nous nous contenterons de reprendre la méthode développée par Racah [146], basée sur l'exploitation de la relation (D.7).

D.1.3 Calcul de quelques CPF de $SU(2)$ — Choix de phases

Cas $n = 3$

D'après ce que nous venons de mentionner à propos des fonctions antisymétriques à deux électrons, il est clair, à partir de (D.7), que l'on pourra écrire le système suivant :

$$\sum_{\substack{S', L' \\ S'+L' \text{ pair}}} \sqrt{[S'] [L']} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & S' \\ 1/2 & S & S_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & l & L' \\ l & L & L_2 \end{Bmatrix} \left\langle (l)^2 S' L', \frac{1}{2}l \right| \right\rangle (l)^3 SL \rangle = 0, \quad S_2 + L_2 \text{ impair} \quad (D.8)$$

Si l'on impose de plus d'avoir des vecteurs normés, soit :

$$\sum_{S', L'} \left| \left\langle (l)^2 S' L', \frac{1}{2}l \right| \right\rangle (l)^3 SL \rangle \right|^2 = 1, \quad (D.9)$$

la relation (D.8) nous permet de calculer les CPF pour $n = 3$, $m = 1$. La relation (D.7) donne alors ceux pour $n = 3$, $m = 2$. Les tables D.1 et D.2 donnent les coefficients obtenus pour le cas qui nous intéresse au chapitre 7, soit $l = 1$; les phases sont ici les mêmes que celles choisies par Racah [146].

TAB. D.1 - Coefficients $\left\langle \left(\frac{1}{2} 1 \right)^2 S' L', \frac{1}{2} 1 \left| \right. \left. \left(\frac{1}{2} 1 \right)^3 SL \right\rangle$

$p^3 ({}^{2S+1}L)$	$p^2 ({}^{2S'+1}L')$		
	1S	3P	1D
4S	0	1	0
2P	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{\sqrt{10}}{6}$
2D	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$

TAB. D.2 - Coefficients $\left\langle \frac{1}{2} 1, \left(\frac{1}{2} 1 \right)^2 S' L' \left| \right. \left. \left(\frac{1}{2} 1 \right)^3 SL \right\rangle$

$p^3 ({}^{2S+1}L)$	$p^2 ({}^{2S'+1}L')$		
	1S	3P	1D
4S	0	1	0
2P	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{\sqrt{10}}{6}$
2D	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$

Cas $n = 4$

Toujours à partir de la relation (D.7) et des considérations sur les fonctions antisymétriques à deux électrons, on peut écrire un système permettant de trouver les CPF $n = 4$, $m = 1$, connaissant les

CPF $n = 3$, $m = 1$ (cas précédent). Dans le cas $l = 1$, ceci donne :

$$\sum_{S', L'} \sqrt{[S'][L']} \left\{ \begin{matrix} S_1 & 1/2 & S' \\ 1/2 & S & S_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L_1 & 1 & L' \\ 1 & L & L_2 \end{matrix} \right\} \left\langle \left(\frac{1}{2} 1 \right)^2 S_1 L_1, \frac{1}{2} 1 \left| \right. \right\rangle \left(\frac{1}{2} 1 \right)^3 S' L' \rangle \times$$

$$\times \left\langle \left(\frac{1}{2} 1 \right)^3 S' L', \frac{1}{2} 1 \left| \right. \right\rangle \left(\frac{1}{2} 1 \right)^4 S L \rangle \quad (\text{D.10})$$

avec $(S', L') = \left(\frac{3}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 1\right)$ ou $\left(\frac{1}{2}, 2\right)$ et $\begin{cases} S_2 + L_2 & \text{impair} \\ S_1 + L_1 & \text{pair} \end{cases}$

Ce système, avec (D.7) et la généralisation de (D.9), soit :

$$\sum_{\substack{\alpha_1, S_1, L_1 \\ \alpha_2, S_2, L_2}} |\langle (l)^{n-m} \alpha_1 S_1 L_1, (l)^m \alpha_2 S_2 L_2 \mid \rangle (l)^n \alpha S L \rangle|^2 = 1, \quad (\text{D.11})$$

donne les résultats du tableau D.3, où nous avons effectué nos propres choix de phases. A l'aide de (D.7), on trouve alors les coefficients du tableau D.4 ($n = 4$, $m = 2$).

TAB. D.3 - Coefficients $\left\langle \left(\frac{1}{2} 1 \right)^3 S' L', \frac{1}{2} 1 \left| \right. \right\rangle \left(\frac{1}{2} 1 \right)^4 S L \rangle$

	$p^3 (2^{S'+1} L')$		
	$4S$	$2P$	$2D$
$p^4 (2^{S+1} L)$			
$1S$	0	1	0
$3P$	$\frac{\sqrt{3}}{3}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{15}}{6}$
$1D$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$

Cas $n = 5$

Des considérations identiques aux précédentes mènent aux tableaux D.5 et D.6, que nous donnons sans plus de démonstration ; nous y avons effectué nos propres choix de phases.

D.2 Les coefficients de parenté fractionnelle de O_h^S

D.2.1 Cas d'une configuration $(f_{2g})^n$

Considérons rapidement le cas des CPF à un ou deux électrons, pour une configuration $(f_{2g})^3$ dans O_h^S (cas, par exemple, de IrF_6 , cf. chapitre 7).

Notons tout d'abord

$$|(f_{2g})^n \alpha, C_S \sigma_S, C_L \sigma_L \rangle$$

TAB. D.4 - Coefficients $\left\langle \left(\frac{1}{2}\right)^2 S_1 L_1, \left(\frac{1}{2}\right)^2 S_2 L_2 \left| \left(\frac{1}{2}\right)^4 S L \right\rangle$

	1S	3P	1D
	$p^2 ({}^{2S_1+1}L_1)$		
	1S	3P	1D
	$p^2 ({}^{2S_2+1}L_2)$		
	1S	3P	1D
	1S	3P	1D
	1S	3P	1D
$p^4 ({}^{2S+1}L)$	1S	3P	1D
1S	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	0	0
3P	0	$\frac{\sqrt{2}}{6}$	0
1D	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{6}$
	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	0
	$\frac{\sqrt{2}}{6}$	$-\frac{\sqrt{3}}{3}$	$\frac{\sqrt{10}}{6}$
	0	0	0
	0	$\frac{\sqrt{10}}{6}$	0
	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{6}$
	0	0	$-\frac{\sqrt{10}}{6}$
	0	$\frac{\sqrt{10}}{6}$	0
	$\frac{\sqrt{2}}{6}$	0	$-\frac{\sqrt{14}}{6}$

TAB. D.5 - Coefficients $\left\langle \left(\frac{1}{2} 1 \right)^4 S' L', \frac{1}{2} 1 \left| \right. \left. \left(\frac{1}{2} 1 \right)^5 SL \right\rangle$

	$p^4 (2S'+1L')$		
$p^5 (2S+1L)$	1S	3P	1D
2P	$\frac{\sqrt{15}}{15}$	$-\frac{\sqrt{15}}{5}$	$-\frac{\sqrt{3}}{3}$

TAB. D.6 - Coefficients $\left\langle \left(\frac{1}{2} 1 \right)^3 S_1 L_1, \left(\frac{1}{2} 1 \right)^2 S_2 L_2 \left| \right. \left. \left(\frac{1}{2} 1 \right)^5 SL \right\rangle$

	$p^3 (2S_1+1L_1)$								
	4S			2P			2D		
$p^5 (2S+1L)$	$p^2 (2S_2+1L_2)$			$p^2 (2S_2+1L_2)$			$p^2 (2S_2+1L_2)$		
	1S	3P	1D	1S	3P	1D	1S	3P	1D
2P	0	$-\frac{\sqrt{5}}{5}$	0	$\frac{\sqrt{15}}{15}$	$-\frac{\sqrt{15}}{10}$	$-\frac{\sqrt{3}}{6}$	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

une fonction antisymétrique à n électrons f_{2g} , dans O_h^S ; $C_L \subset (f_{2g})^n$ est une RI associée au moment angulaire électronique orbital, et $C_S \subset (E_{1g}^S)^n$ une RI associée au spin électronique.

La référence [153] expose une théorie générale des CPF pour un groupe quelconque. Nous nous contentons ici d'utiliser une méthode semblable à celle de Racah décrite ci-dessus pour $SU(2)$; la démarche suivie est strictement la même. Donnons directement l'équivalent des relations (D.2) à (D.9) :

$$\begin{aligned}
& |(f_{2g})^{n-m} \alpha_1 C_{S_1} C_{L_1}, (f_{2g})^m \alpha_2 C_{S_2} C_{L_2}, \beta_S C_S \sigma_S, C_L \sigma_L \rangle = \\
& \sum_{\sigma_{L_1}, \sigma_{L_2}, \sigma_{S_1}, \sigma_{S_2}} \beta_S F \begin{matrix} \sigma_{S_1} & \sigma_{S_2} & (S) \\ (S_1 & S_2) & \sigma_S \end{matrix} F \begin{matrix} \sigma_{L_1} & \sigma_{L_2} & (L) \\ (L_1 & L_2) & \sigma_L \end{matrix} |(f_{2g})^{n-m} \alpha_1, C_{S_1} \sigma_{S_1}, C_{L_1} \sigma_{L_1} \rangle \times \\
& \times |(f_{2g})^m \alpha_2, C_{S_2} \sigma_{S_2}, C_{L_2} \sigma_{L_2} \rangle \quad (D.12)
\end{aligned}$$

où β_S est l'indice de multiplicité éventuel de C_S dans $C_{S_1} \otimes C_{S_2}$,

$$\begin{aligned}
|(f_{2g})^n \alpha, C_S \sigma_S, C_L \sigma_L\rangle = & \sum_{\substack{\alpha_1, C_{S_1}, C_{L_1} \\ \alpha_2, C_{S_2}, C_{L_2}, \beta_S}} |(f_{2g})^{n-m} \alpha_1 C_{S_1} C_{L_1}, (f_{2g})^m \alpha_2 C_{S_2} C_{L_2}, \beta_S C_S \sigma_S, C_L \sigma_L\rangle \times \\
& \times \langle (f_{2g})^{n-m} \alpha_1 C_{S_1} C_{L_1}, (f_{2g})^m \alpha_2 C_{S_2} C_{L_2} | \rangle (f_{2g})^n \alpha \beta_S C_S C_L \rangle \quad (D.13)
\end{aligned}$$

Pour le cas $n = 2$,

$$n = 2 \implies C_S \text{ et } C_L \text{ de même parité,} \quad (D.14)$$

$$\langle E'_{1g} F_{2g}, E'_{1g} F_{2g} | \rangle (f_{2g})^2 C_S C_L \rangle = \begin{cases} 1 & , \text{ si } C_S \text{ et } C_L \text{ de même parité} \\ 0 & , \text{ sinon} \end{cases} \quad (D.15)$$

$$\langle A_{1g} A_{1g}, (f_{2g})^2 C_S C_L | \rangle (f_{2g})^2 C_S C_L \rangle = \begin{cases} 1 & , \text{ si } C_S \text{ et } C_L \text{ de même parité} \\ 0 & , \text{ sinon} \end{cases} \quad (D.16)$$

Pour le lien entre les CPF à deux électrons et ceux à un électron,

$$\begin{aligned}
& \langle (f_{2g})^{n-2} \alpha_1 C_{S_1} C_{L_1}, (f_{2g})^2 \alpha_2 C_{S_2} C_{L_2} | \rangle (f_{2g})^n \alpha \beta_S C_S C_L \rangle = \\
& \sum_{\alpha', S', L'} (-1)^{1+C_{S_1}+C_{L_1}+C_S+C_L} ([C_{S'}][C_{L'}][C_{S_2}][C_{L_2}])^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} C_{S_1} & E'_{1g} & C_{S'} \\ E'_{1g} & C_S & C_{S_2} \end{array} \right\}_{\beta_{S111}} \times \\
& \times \left\{ \begin{array}{ccc} C_{L_1} & F_{2g} & C_{L'} \\ F_{2g} & C_L & C_{L_2} \end{array} \right\} \langle (f_{2g})^{n-2} \alpha_1 C_{S_1} C_{L_1}, E'_{1g} F_{2g} | \rangle (f_{2g})^{n-1} \alpha' C_{S'} C_{L'} \rangle \times \\
& \times \langle (f_{2g})^{n-1} \alpha' C_{S'} C_{L'}, E'_{1g} F_{2g} | \rangle (f_{2g})^n \alpha C_S C_L \rangle \quad (D.17)
\end{aligned}$$

Enfin, pour le cas $n = 3$,

$$\begin{aligned}
& \sum_{\substack{C_{S'}, C_{L'} \\ \text{de même parité}}} \sqrt{[C_{S'}][C_{L'}]} \left\{ \begin{array}{ccc} E'_{1g} & E'_{1g} & C_{S'} \\ E'_{1g} & C_S & C_{S_2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} F_{2g} & F_{2g} & C_{L'} \\ F_{2g} & C_L & C_{L_2} \end{array} \right\} \times \\
& \times \langle (f_{2g})^2 C_{S'} C_{L'}, E'_{1g} F_{2g} | \rangle (f_{2g})^3 C_S C_L \rangle = 0, \\
& C_{S_2} \text{ et } C_{L_2} \text{ de parité opposée,} \quad (D.18)
\end{aligned}$$

avec la condition :

$$\sum_{C_{S'}, C_{L'}} \left| \langle (f_{2g})^2 C_{S'} C_{L'}, E'_{1g} F_{2g} | \rangle (f_{2g})^3 C_S C_L \rangle \right|^2 = 1 \quad (D.19)$$

A l'aide de (D.18) et (D.19) et en effectuant nos propres choix de phases, on trouve alors les coefficients du tableau D.7. La relation (D.17) nous donne alors le tableau D.8.

Les cas $n = 4$ et $n = 5$ se traiteraient comme au paragraphe précédent, la condition de normalisation (D.19) se généralisant en (équivalent de (D.11)) :

$$\sum_{\substack{\alpha_1, C_{S_1}, C_{L_1} \\ \alpha_2, C_{S_2}, C_{L_2}, \beta_S}} \left| \langle (f_{2g})^{n-m} \alpha_1 C_{S_1} C_{L_1}, (f_{2g})^m \alpha_2 C_{S_2} C_{L_2} | \rangle (f_{2g})^n \alpha \beta_S C_S C_L \rangle \right|^2 = 1 \quad (D.20)$$

Notons que de tels coefficients permettraient d'effectuer le calcul des niveaux électroniques dans le groupe O_h^S lui-même, à l'aide d'un modèle tout à fait similaire à celui du paragraphe 7.2.2 :

$$\begin{aligned}
\tilde{H}_{\text{el}}^{(n)} = & \sum_{\substack{\Gamma_1, \Gamma_2, \\ \Gamma_3, \Gamma_4, \\ \Gamma}} \sum_{i \neq j=1}^n \left\{ \left\{ u_s^{(\Gamma_1)}(i) \otimes u_s^{(\Gamma_2)}(j) \right\}^{(\Gamma)} \otimes \left\{ u_l^{(\Gamma_3)}(i) \otimes u_l^{(\Gamma_4)}(j) \right\}^{(\Gamma)} \right\}^{(A_{1g})} \times \\
& \times D[(\Gamma_1 \Gamma_2), (\Gamma_3 \Gamma_4), \Gamma] \quad (D.21)
\end{aligned}$$

TAB. D.7 - Coefficients $\langle (f_{2g})^2 C_{S'} C_{L'}, E'_{1g} F_{2g} \mid \rangle (f_{2g})^3 C_S C_L \rangle$

$(f_{2g})^3 (C_S C_L)$	$(f_{2g})^2 (C_{S'} C_{L'})$			
	$A_{1g} A_{1g}$	$A_{1g} E_g$	$A_{1g} F_{2g}$	$F_{1g} F_{1g}$
$G'_g A_{2g}$	0	0	0	1
$E'_{1g} E_g$	0	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$
$E'_{1g} F_{1g}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{3}$	$\frac{\sqrt{6}}{6}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$
$E'_{1g} F_{2g}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{\sqrt{6}}{6}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$

les éléments matriciels seraient donnés par :

$$\begin{aligned}
& \langle (f_{2g})^n \alpha_1 C_{S_1} C_{L_1}, \beta_1 C \sigma \mid \tilde{H}_{el}^{(n)} \mid (f_{2g})^n \alpha_2 C_{S_2} C_{L_2}, \beta_2 C \sigma \rangle = \\
& n(n-1) \sum_{\substack{\Gamma_1, \Gamma_2, \\ \Gamma_3, \Gamma_4, \\ \Gamma}} \sum_{\substack{\alpha_3, C_{L_3}, C_{S_3}, \\ C_{S_4}, C_{L_4}, \beta_{S_1}, \\ C_{S_5}, C_{L_5}, \beta_{S_2}}} \sum_{C_3, C_4, \beta_3} \sum_{\beta'_1 \beta_S} (-1)^{\Gamma+C_5+C_{L_4}+C_{L_5}} (-1)^{\beta_S} [C_3][C_4] \times \\
& \times \sqrt{[C_{S_1}][C_{S_2}][C_{L_1}][C_{L_2}][C_{S_4}][C_{S_5}][C_{L_4}][C_{L_5}][\Gamma]} \times \\
& \times \langle (f_{2g})^n \alpha_1 \beta_{S_1} C_{S_1} C_{L_1} \mid (f_{2g})^{n-2} \alpha_3 C_{S_3} C_{L_3}, (f_{2g})^2 C_{S_5} C_{L_5} \rangle \times \\
& \times \langle (f_{2g})^{n-2} \alpha_3 C_{S_3} C_{L_3}, (f_{2g})^2 C_{S_4} C_{L_4} \mid \rangle (f_{2g})^n \alpha_2 \beta_{S_2} C_{S_2} C_{L_2} \rangle \times \\
& \times \left\{ \begin{array}{ccc} C_{S_3} & C_{L_3} & C_3 \\ C_{S_4} & C_{L_4} & C_4 \\ C_{S_2} & C_{L_2} & C_2 \end{array} \right\}_{\beta_3, 1, \beta_2, \beta_{S_2}, 1, \beta'_1} \left\{ \begin{array}{ccc} C_{S_3} & C_{L_3} & C_3 \\ C_{S_5} & C_{L_5} & C_5 \\ C_{S_1} & C_{L_1} & C_1 \end{array} \right\}_{\beta_3, 1, \beta_2, \beta_{S_1}, 1, \beta'_1} \times \\
& \times \left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_1 & E'_{1g} & E'_{1g} \\ \Gamma_2 & E'_{1g} & E'_{1g} \\ \Gamma & C_{S_5} & C_{S_4} \end{array} \right\}_{1, 1, \beta_S, 1, 1, 1} \left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_3 & F_{2g} & F_{2g} \\ \Gamma_4 & F_{2g} & F_{2g} \\ \Gamma & C_{L_5} & C_{L_4} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} C_{L_6} & \Gamma & C_{L_4} \\ C_{S_4} & C_4 & C_{S_5} \end{array} \right\}_{1, \beta_S, 1, 1} \times \\
& \times D[(\Gamma_1 \Gamma_2), (\Gamma_3 \Gamma_4), \Gamma] \tag{D.22}
\end{aligned}$$

TAB. D.8 - Coefficients $\langle E'_{1g} F_{2g}, (f_{2g})^2 C_{S'} C_{L'} \mid \rangle (f_{2g})^3 C_S C_L \rangle$

$(f_{2g})^3 (C_S C_L)$	$(f_{2g})^2 (C_{S'} C_{L'})$			
	$A_{1g} A_{1g}$	$A_{1g} E_g$	$A_{1g} F_{2g}$	$F_{1g} F_{1g}$
$G'_g A_{2g}$	0	0	0	1
$E'_{1g} E_g$	0	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$
$E'_{1g} F_{1g}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{3}$	$-\frac{\sqrt{6}}{6}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$
$E'_{1g} F_{2g}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{\sqrt{6}}{6}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$

D.2.2 Complément

Notons que dans le paragraphe 7.1.4, sont mentionnés des coefficients du type :

$$\langle (e_g)^k (f_{2g})^{n-k} \alpha C_S C_L \mid \rangle (e_g)^k \alpha_1 C_{S_1} C_{L_1}, (f_{2g})^{n-k} \alpha_2 C_{S_2} C_{L_2} \rangle$$

Il s'agit de CPF permettant d'antisymétriser les couplages d'une fonction à k électrons e_g avec $n - k$ électrons f_{2g} , afin d'obtenir une fonction à n électrons :

$$\begin{aligned} \langle (e_g)^k (f_{2g})^{(n-k)} \alpha, C_S \sigma_S, C_L \sigma_L \rangle = & \sum_{\substack{\alpha_1, C_{S_1}, C_{L_1} \\ \alpha_2, C_{S_2}, C_{L_2}, \beta_S}} \left| \langle (e_g)^k \alpha_1 C_{S_1} C_{L_1}, (f_{2g})^{n-k} \alpha_2 C_{S_2} C_{L_2}, \beta_S C_S \sigma_S, C_L \sigma_L \rangle \right| \times \\ & \times \langle (e_g)^k \alpha_1, C_{S_1} C_{L_1}, (f_{2g})^{n-k} \alpha_2 C_{S_2} C_{L_2} \mid \rangle (e_g)^k (f_{2g})^{(n-k)} \alpha \beta_S C_S C_L \rangle \end{aligned} \quad (D.23)$$

Pour passer de l'équation (7.31) à l'équation (7.32), on a entre autres utilisé la relation d'orthogonalité des CPF ci-dessus :

$$\sum_{\substack{\alpha_1, C_{S_1}, C_{L_1} \\ \alpha_2, C_{S_2}, C_{L_2}, \beta_S}} \left| \langle (e_g)^k \alpha_1 C_{S_1} C_{L_1}, (f_{2g})^{n-k} \alpha_2 C_{S_2} C_{L_2} \mid \rangle (e_g)^k (f_{2g})^{n-k} \alpha \beta_S C_S C_L \rangle \right|^2 = 1 \quad (D.24)$$

Eléments matriciels réduits des opérateurs $q^{(E_g)}$, $Q_5(1u)$, $q^{(F_{2g})}$, $q^{(A_{1g})}$

Nous donnons ici les formules permettant le calcul des éléments matriciels réduits des différents opérateurs de coordonnées normales utilisés au chapitre 9.

E.1 Le mode $\nu_2(E_g)$

En posant

$$l_2 = \varepsilon |l_2| \quad , \quad \varepsilon = \pm 1 \quad , \quad (\text{E.1})$$

nous pouvons écrire :

$$\left| \Psi_{v_2, |l_2|}^{(C_v)} \right\rangle = \sum_{\varepsilon} v_2, |l_2| \mathcal{G}_{C_v, \sigma_v}^{\varepsilon} \left| \Psi_{v_2, \varepsilon |l_2|} \right\rangle \quad (\text{E.2})$$

Dans la table E.1, nous rappelons les valeurs des coefficients $v_2, |l_2| \mathcal{G}_{C_v, \sigma_v}^{\varepsilon}$ (qui en fait sont indépendants de v_2 , cf. [151]).

Nous écrivons alors, comme à l'habitude,

$$q^{(E_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a^{(E_g)} + a^{+(E_g)}) \quad (\text{E.3})$$

A l'aide du théorème de Wigner-Eckart (dans le groupe O_h) et de l'équation E.2, on peut alors aisément montrer que les EMR non-nuls de $a^{(E_g)}$ et $a^{+(E_g)}$ sont donnés par les deux formules suivantes :

$$\begin{aligned} \langle v_2 - 1, |l'_2|, C'_v \| a^{(E_g)} \| v_2, |l_2|, C_v \rangle &= \frac{1}{2 F \begin{pmatrix} E_g & C_v & C'_v \\ 1 & \sigma_v & \sigma'_v \end{pmatrix}} \times \\ &\times \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} |l'_2| \mathcal{G}_{C'_v, \sigma'_v}^{\varepsilon'} * |l_2| \mathcal{G}_{C_v, \sigma_v}^{\varepsilon} \left[-\sqrt{v_2 - \varepsilon |l_2|} \delta_{\varepsilon' |l'_2|, \varepsilon |l_2| + 1} + \sqrt{v_2 + \varepsilon |l_2|} \delta_{\varepsilon' |l'_2|, \varepsilon |l_2| - 1} \right] \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

$$\begin{aligned} \langle v_2 + 1, |l'_2|, C'_v \| a^{+(E_g)} \| v_2, |l_2|, C_v \rangle &= \frac{1}{2 F \begin{pmatrix} E_g & C_v & C'_v \\ 1 & \sigma_v & \sigma'_v \end{pmatrix}} \times \\ &\times \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} |l'_2| \mathcal{G}_{C'_v, \sigma'_v}^{\varepsilon'} * |l_2| \mathcal{G}_{C_v, \sigma_v}^{\varepsilon} \left[-\sqrt{v_2 - \varepsilon |l_2| + 2} \delta_{\varepsilon' |l'_2|, \varepsilon |l_2| - 1} + \sqrt{v_2 + \varepsilon |l_2| + 2} \delta_{\varepsilon' |l'_2|, \varepsilon |l_2| + 1} \right] \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

avec $\varepsilon = \pm 1$ et $\varepsilon' = \pm 1$; σ_v (resp. σ'_v) est une composante quelconque de C_v (resp. C'_v), telle que le coefficient

$$F \begin{pmatrix} E_g & C_v & C'_v \\ 1 & \sigma_v & \sigma'_v \end{pmatrix}$$

soit non-nul.

TAB. E.1 - Coefficients $v_2, |l_2| \mathcal{G}_{C_v, \sigma_v}^\varepsilon$ (eq. (E.2))

$ l_2 ^\dagger$	C_v	σ_v	$v_2, l_2 \mathcal{G}_{C_v, \sigma_v}^{+1}$	$v_2, l_2 \mathcal{G}_{C_v, \sigma_v}^{-1}$
0	A_1		1	
$6p+1$	E	1	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
$6p+1$	E	2	$i/\sqrt{2}$	$i/\sqrt{2}$
$6p+2$	E	1	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
$6p+2$	E	2	$i/\sqrt{2}$	$-i/\sqrt{2}$
$6p+3$	A_1		$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
$6p+3$	A_2		$i/\sqrt{2}$	$i/\sqrt{2}$
$6p+4$	E	1	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
$6p+4$	E	2	$-i/\sqrt{2}$	$i/\sqrt{2}$
$6p+5$	E	1	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
$6p+5$	E	2	$i/\sqrt{2}$	$i/\sqrt{2}$
$6p \neq 0$	A_1		$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
$6p \neq 0$	A_2		$-i/\sqrt{2}$	$i/\sqrt{2}$

† p est un entier ≥ 0

E.2 Le tenseur $Q_5^{(1_u)}$

Ecrivons de même :

$$Q_5^{(1_u)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_5^{(1_u)} + A_5^{+(1_u)}) \quad (\text{E.6})$$

Ces opérateurs sont équivalents à ceux utilisés pour l'étude des modes $\nu_3(F_{1u})$ et $\nu_4(F_{1u})$ des molécules octaédriques, et nous avons donc les relations [109] :

$$\langle v_5 + 1, (l_5 + 1)_{\tau'} \| A_5^{+(1_u)} \| v_5, l_{5\tau} \rangle = -[(l_5 + 1)(v_5 + l_5 + 3)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E.7})$$

$$\langle v_5 + 1, (l_5 - 1)_{\tau'} \| A_5^{+(1u)} \| v_5, l_{5\tau} \rangle = [l_5(v_5 - l_5 + 2)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E.8})$$

$$\langle v_5 - 1, (l_5 + 1)_{\tau'} \| A_5^{(1u)} \| v_5, l_{5\tau} \rangle = -[(l_5 + 1)(v_5 - l_5)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E.9})$$

$$\langle v_5 - 1, (l_5 - 1)_{\tau'} \| A_5^{(1u)} \| v_5, l_{5\tau} \rangle = [l_5(v_5 + l_5 + 1)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E.10})$$

avec $\tau' = u \otimes \tau$.

E.3 Le mode $\nu_5(F_{2g})$

En écrivant :

$$q^{(F_{2g})} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a^{(F_{2g})} + a^{+(F_{2g})}), \quad (\text{E.11})$$

et en utilisant les équations (9.22), (9.24), et (E.7) à (E.10), on montre les quatre relations suivantes :

$$\begin{aligned} \langle v_5 + 1, (l_5 + 1)_{\tau'}, n' C'_v \| a^{+(F_{2g})} \| v_5, l_{5\tau}, n C_v \rangle = \\ (-1)^{l_5} (-1)^{i\varphi(v_5, C'_v, C_v)} K \begin{pmatrix} 1_u & l_{5\tau} & (l_5 + 1)_{\tau'} \\ F_{1u} & n\tilde{C}_v & n'\tilde{C}'_v \end{pmatrix} \sqrt{(l_5 + 1)(v_5 + l_5 + 3)} \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

$$\begin{aligned} \langle v_5 + 1, (l_5 - 1)_{\tau'}, n' C'_v \| a^{+(F_{2g})} \| v_5, l_{5\tau}, n C_v \rangle = \\ (-1)^{l_5+1} (-1)^{i\varphi(v_5, C'_v, C_v)} K \begin{pmatrix} 1_u & l_{5\tau} & (l_5 - 1)_{\tau'} \\ F_{1u} & n\tilde{C}_v & n'\tilde{C}'_v \end{pmatrix} \sqrt{l_5(v_5 - l_5 + 2)} \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

$$\begin{aligned} \langle v_5 - 1, (l_5 + 1)_{\tau'}, n' C'_v \| a^{(F_{2g})} \| v_5, l_{5\tau}, n C_v \rangle = \\ (-1)^{l_5} (-1)^{i\varphi(v_5, C'_v, C_v)} K \begin{pmatrix} 1_u & l_{5\tau} & (l_5 + 1)_{\tau'} \\ F_{1u} & n\tilde{C}_v & n'\tilde{C}'_v \end{pmatrix} \sqrt{(l_5 + 1)(v_5 - l_5)} \end{aligned} \quad (\text{E.14})$$

$$\begin{aligned} \langle v_5 - 1, (l_5 - 1)_{\tau'}, n' C'_v \| a^{(F_{2g})} \| v_5, l_{5\tau}, n C_v \rangle = \\ (-1)^{l_5+1} (-1)^{i\varphi(v_5, C'_v, C_v)} K \begin{pmatrix} 1_u & l_{5\tau} & (l_5 - 1)_{\tau'} \\ F_{1u} & n\tilde{C}_v & n'\tilde{C}'_v \end{pmatrix} \sqrt{l_5(v_5 + l_5 + 1)} \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

avec $\tau' = u \otimes \tau$ et :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{(l_{5\tau})} \supset n\tilde{C}_v \text{ et } C_v = \tilde{C}_v \otimes (A_{2u})^{v_5} \\ \mathcal{D}^{((l_5 \pm 1)_{\tau'})} \supset n'\tilde{C}'_v \text{ et } C'_v = \tilde{C}'_v \otimes (A_{2u})^{v_5 \pm 1} \end{aligned}$$

Le facteur de phase $(-1)^{i\varphi(v_5, C'_v, C_v)}$ est défini par :

$$(-1)^{i\varphi(v_5, C'_v, C_v)} = \begin{cases} -1 & \text{si } \begin{cases} v_5 \text{ pair et } (C'_v, C_v) = (F_1, E) \\ v_5 \text{ impair et } (C'_v, C_v) = (F_1, E), (F_2, E) \text{ ou } (E, F_1) \end{cases} \\ +1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{E.16})$$

E.4 Le mode $\nu_1(A_{1g})$

Dans le cas très simple du mode totalement symétrique, on a :

$$\langle v'_1, A_{1g} \| q^{(A_{1g})} \| v_1, A_{1g} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{v_1} \delta_{v'_1, v_1-1} + \sqrt{v_1 + 1} \delta_{v'_1, v_1+1} \right) \quad (\text{E.17})$$

Traitement simultané de l'effet Jahn-Teller pour les modes ν_2 et ν_5

Le traitement simultané des deux modes Jahn-Teller d'une molécule (ou d'un complexe) octaédrique a déjà été envisagé par plusieurs auteurs [156–160] ; en particulier, il se révèle très utile dans certains problèmes en phase solide (centres F^+ dans CaO) où ces deux couplages sont presque identiques (pour ce qui est des termes linéaires : $\omega_2 \simeq \omega_5$, $D_2 \simeq D_5$). Une telle approche, si elle est élégante du point de vue de la théorie des groupes (cf. équation (F.1) ci-dessous), se justifie peu dans notre cas (hexafluorures colorés), car d'une part on a en général $D_2 \neq D_5$, et d'autre part, si l'on considère les termes d'ordre supérieur, les possibilités d'interactions ne se réduisent pas à ces deux seuls modes. En particulier, nous avons vu (table 9.1) qu'un traitement complet des termes quadratiques obligerait à considérer ensemble les modes ν_1 , ν_2 et ν_5 . Nous allons néanmoins esquisser ici une formulation possible pour un tel traitement.

F.1 Expression du hamiltonien

Le point de départ est ici le fait que :

$$\mathcal{D}^{(2g)} \downarrow O_h = E_g \oplus F_{2g} \quad (\text{F.1})$$

On écrira alors :

$$\tilde{H}(\nu_2, \nu_5) = H_0 + H' + H_{\text{JTL}} + H_{\text{JTQ}} \quad (\text{F.2})$$

où H_0 est le hamiltonien d'un oscillateur harmonique cinq fois dégénéré :

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{\sqrt{5}}{2} \hbar\omega \left[\left(a^{+(2g)} \otimes a^{(2g)} \right)_{A_{1g}}^{(0g)} + \left(a^{(2g)} \otimes a^{+(2g)} \right)_{A_{1g}}^{(0g)} \right] \\ &= \sqrt{5} \hbar\omega \left(a^{+(2g)} \otimes a^{(2g)} \right)^{(0g, A_{1g})} + \frac{5}{2} \hbar\omega \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

H' est un terme réalisant la séparation des deux modes (ignoré dans les références [156] et [160], où $\Delta\omega \simeq 0$) :

$$H' = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{6}{5}} \hbar\Delta\omega \left[\left(a^{+(2g)} \otimes a^{(2g)} \right)_{A_{1g}}^{(4g)} + \left(a^{(2g)} \otimes a^{+(2g)} \right)_{A_{1g}}^{(4g)} \right] \quad (\text{F.4})$$

$$= \sqrt{\frac{6}{5}} \hbar\Delta\omega \left(a^{+(2g)} \otimes a^{(2g)} \right)^{(4g, A_{1g})} \quad (\text{F.5})$$

En comparant $H_0 + H'$ à $H_0(\nu_2) + H_0(\nu_5)$ (chapitre 9), et en utilisant la relation (B.26), on montre que :

$$\omega = \frac{2\omega_2 + 3\omega_5}{5}, \quad \Delta\omega = \omega_2 - \omega_5 \quad (\text{F.6})$$

Le terme Jahn-Teller linéaire s'écrit :

$$H_{\text{JTL}} = \Delta_0 [q^{(2g)} \otimes T^{(2g)}]^{(0g, A_{1g})} + \Delta_4 [q^{(2g)} \otimes T^{(2g)}]^{(4g, A_{1g})} \quad (\text{F.7})$$

De même, on peut montrer que :

$$\Delta_0 = 2\sqrt{\frac{2}{5}} \hbar (2\sqrt{2D_2} \omega_2 + 3\sqrt{3D_5} \omega_5) \quad , \quad \Delta_4 = 2\sqrt{\frac{2}{5}} \hbar (2\sqrt{3D_2} \omega_2 - 3\sqrt{2D_5} \omega_5) \quad (\text{F.8})$$

En ce qui concerne le terme quadratique, l'écriture est un peu plus longue :

$$H_{\text{JTQ}} = H_{\text{JTQ}}(000) + H_{\text{JTQ}}(220) + H_{\text{JTQ}}(224) + H_{\text{JTQ}}(404) + H_{\text{JTQ}}(424) + H_{\text{JTQ}}(426) \quad (\text{F.9})$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{\text{JTQ}}(000) = Q_{000} \left[[q^{(2g)} \otimes q^{(2g)}]^{(0g)} \otimes T^{(0g)} \right]^{(0g, A_{1g})} \\ H_{\text{JTQ}}(220) = Q_{220} \left[[q^{(2g)} \otimes q^{(2g)}]^{(2g)} \otimes T^{(2g)} \right]^{(0g, A_{1g})} \\ H_{\text{JTQ}}(224) = Q_{224} \left[[q^{(2g)} \otimes q^{(2g)}]^{(2g)} \otimes T^{(2g)} \right]^{(4g, A_{1g})} \\ H_{\text{JTQ}}(404) = Q_{404} \left[[q^{(2g)} \otimes q^{(2g)}]^{(4g)} \otimes T^{(0g)} \right]^{(4g, A_{1g})} \\ H_{\text{JTQ}}(424) = Q_{424} \left[[q^{(2g)} \otimes q^{(2g)}]^{(4g)} \otimes T^{(2g)} \right]^{(4g, A_{1g})} \\ H_{\text{JTQ}}(426) = Q_{426} \left[[q^{(2g)} \otimes q^{(2g)}]^{(4g)} \otimes T^{(2g)} \right]^{(6g, A_{1g})} \end{array} \right. \quad (\text{F.10})$$

En comparant avec l'équation (9.37) pour $(\Lambda_i, \Lambda_j) = (E_g, E_g)$, (F_{2g}, F_{2g}) ou (E_g, F_{2g}) , et en utilisant (B.26), on peut montrer la correspondance suivante entre les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{000} = \sqrt{\frac{2}{5}} t_{\{E_g, E_g\}}^{A_{1g}} + \sqrt{\frac{3}{5}} t_{\{F_{2g}, F_{2g}\}}^{A_{1g}} \\ Q_{220} = 2\sqrt{\frac{2}{35}} t_{\{E_g, E_g\}}^{E_g} - \sqrt{\frac{6}{35}} t_{\{F_{2g}, F_{2g}\}}^{E_g} + \frac{3}{\sqrt{35}} a t_{\{F_{2g}, F_{2g}\}}^{F_{2g}} - \sqrt{\frac{6}{35}} t_{\{E_g, F_{2g}\}}^{F_{2g}} \\ Q_{224} = 2\sqrt{\frac{3}{35}} t_{\{E_g, E_g\}}^{E_g} - \frac{3}{\sqrt{35}} t_{\{F_{2g}, F_{2g}\}}^{E_g} - \sqrt{\frac{6}{35}} a t_{\{F_{2g}, F_{2g}\}}^{F_{2g}} + \frac{2}{\sqrt{35}} t_{\{E_g, F_{2g}\}}^{F_{2g}} \\ Q_{404} = \sqrt{\frac{3}{5}} t_{\{E_g, E_g\}}^{A_{1g}} - \sqrt{\frac{2}{5}} t_{\{F_{2g}, F_{2g}\}}^{A_{1g}} \\ Q_{424} = 2\sqrt{\frac{6}{77}} t_{\{E_g, E_g\}}^{E_g} + 4\sqrt{\frac{2}{77}} t_{\{F_{2g}, F_{2g}\}}^{E_g} - 2\sqrt{\frac{3}{77}} a t_{\{F_{2g}, F_{2g}\}}^{F_{2g}} - 3\sqrt{\frac{2}{77}} t_{\{E_g, F_{2g}\}}^{F_{2g}} \\ Q_{426} = \frac{3}{\sqrt{77}} t_{\{E_g, E_g\}}^{E_g} + 2\sqrt{\frac{3}{77}} t_{\{F_{2g}, F_{2g}\}}^{E_g} + 4\sqrt{\frac{2}{77}} a t_{\{F_{2g}, F_{2g}\}}^{F_{2g}} + 2\sqrt{\frac{3}{77}} t_{\{E_g, F_{2g}\}}^{F_{2g}} \end{array} \right. \quad (\text{F.11})$$

F.2 Esquisse d'une méthode de calcul

Regardons maintenant rapidement comment un tel hamiltonien pourrait être utilisé. Nous ne donnerons ici que quelques éléments ; le calcul complet exigerait l'élaboration d'un nouveau formalisme, hors du propos de ce travail.

F.2.1 Oscillateur cinq fois dégénéré

Considérons tout d'abord H_0 (oscillateur harmonique cinq fois dégénéré) ; il est nécessaire (cf. ref. [156]) d'utiliser ici une chaîne du type :

$$U(5) \supset SU(5) \supset SO(5) \supset SO(3) \supset O$$

En suivant Judd [156], posons :

$$a_q^+ = a_q^{+(2)} \quad , \quad a_q = (-1)^q a_{-q}^{(2)} \quad , \quad (q = -2, \dots, +2) \quad (\text{F.12})$$

Les règles de commutation sont les suivantes :

$$[a_{q_1}, a_{q_2}^+] = \delta_{q_1, q_2} \quad , \quad [a_{q_1}^{(2)}, a_{q_2}^{+(2)}] = (-1)^{q_1} \delta_{q_2, -q_1} \quad (\text{F.13})$$

Les $a_m^+ a_q$ (25 opérateurs), forment les générateurs de l'algèbre $u(5)$; les $a_m^+ a_m$ (5 opérateurs), forment une sous-algèbre de Cartan. On a :

$$a_m^+ a_m |v_2 v_1 v_0 v_{-1} v_{-2}\rangle = v_m |v_2 v_1 v_0 v_{-1} v_{-2}\rangle \quad (\text{F.14})$$

Les poids [125] sont donnés par les quintuplets $[v_2 v_1 v_0 v_{-1} v_{-2}]$. Les RI de $u(5)$ sont caractérisés par leur poids maximum, $[v0000]$, souvent noté $[v]$, avec :

$$v = v_2 + v_1 + v_0 + v_{-1} + v_{-2} \quad (\text{F.15})$$

On aura d'autre part :

$$|v_2 v_1 v_0 v_{-1} v_{-2}\rangle = \frac{(a_2^+)^{n_2} (a_1^+)^{n_1} (a_0^+)^{n_0} (a_{-1}^+)^{n_{-1}} (a_{-2}^+)^{n_{-2}}}{(n_2! n_1! n_0! n_{-1}! n_{-2}!)^{\frac{1}{2}}} |00000\rangle \quad (\text{F.16})$$

Notons alors les points suivants [156] :

– Les 25 opérateurs

$$\left(a^{+(2)} \otimes a^{(2)} \right)_m^{(k)} \quad , \quad k = 0, 1, 2, 3, \text{ ou } 4 \quad , \quad -k \leq m \leq +k$$

forment eux aussi des générateurs de $u(5)$.

– Ces mêmes opérateurs, restreints à $k = 1, 2, 3, \text{ ou } 4$ (24 opérateurs) forment les générateurs de $su(5)$.

– Les 10 opérateurs

$$\left(a^{+(2)} \otimes a^{(1)} \right)_m^{(1)} \quad , \quad -1 \leq m \leq +1 \quad \text{et} \quad \left(a^{+(2)} \otimes a^{(1)} \right)_m^{(3)} \quad , \quad -3 \leq m \leq +3$$

forment les générateurs de $so(5)$.

– Enfin, les 3 opérateurs

$$\left(a^{+(2)} \otimes a^{(1)} \right)_m^{(1)} \quad , \quad -1 \leq m \leq +1$$

forment les générateurs de $so(3)$.

F.2.2 Branchement $u(5) \longrightarrow so(5)$

Une sous algèbre de Cartan de $so(5)$ peut être engendrée par [156] :

$$F_{22} = a_2^+ a_2 - a_{-2}^+ a_{-2} = N_2 - N_{-2} \quad \text{et} \quad F_{11} = a_1^+ a_1 - a_{-1}^+ a_{-1} = N_1 - N_{-1} \quad (\text{F.17})$$

Les poids sont notés $(w_1, w_2) = (v_2 - v_{-2}, v_1 - v_{-1})$; les RI de $so(5)$ sont caractérisées par leur poids maximum $(w, 0)$ (voir la référence [156]). On montre alors que la règle de branchement $u(5) \longrightarrow so(5)$ est donnée par :

$$[v] \longrightarrow (v, 0) \oplus (v - 2, 0) \oplus (v - 4, 0) \oplus \dots \oplus (1, 0) \text{ ou } (0, 0) \quad (\text{F.18})$$

F.2.3 Branchement $so(5) \longrightarrow so(3)$

La sous algèbre de Cartan de $so(3)$ peut être engendrée par :

$$L_z = 2F_{22} + F_{11}, \quad (\text{F.19})$$

et les poids sont donnés par les valeurs propres $m = 2w_1 + w_2$ de L_z et les RI par le poids maximum l , comme à l'habitude ($-l \leq m \leq +l$). Les règles de branchement sont ici plus complexes, puisque des multiplicités apparaissent [156].

F.2.4 La base à utiliser

Deux choses seraient alors à faire :

- Définir la base orientée

$$|[v](w, 0)rl, nC\sigma\rangle$$

r étant l'indice de multiplicité de l dans $(w, 0)$, et le branchement $SO(3) \supset O$ s'effectuant comme à l'habitude (cf. chapitre 5). Il faudrait en particulier choisir les opérateurs à diagonaliser.

- Pour notre problème complet, $(\tilde{H}(\nu_2, \nu_5))$, on aurait à utiliser une base du type :

$$\left| \left[\Psi_v^{([v](w, 0)_{grl_g})} \otimes \Phi_{\frac{3}{2}g}^{(\frac{3}{2}g)} \right]_{\sigma_0}^{(J_g, n_0 C_0)} \right\rangle \quad (\text{F.20})$$

où $|\Psi_{vC\sigma}^{([v](w, 0)_{grl_g})}\rangle$ est la base vibrationnelle, $\Phi_{G'_g \gamma}^{(\frac{3}{2}g)}$ la base électronique, et C_0 une RI demi-entière de O_h^S .

Dans le cadre de ce travail, nous ne développerons pas plus loin ce point de vue.

Quatrième partie

Application à la spectroscopie de IrF_6

Synthèse et conservation de l'hexafluorure d'iridium

Afin de pouvoir, d'une part, tenter d'appliquer la théorie décrite dans les deux parties précédentes, et d'autre part, préciser la nature des interactions rovibroniques, il nous fallait pouvoir réaliser des spectres plus résolus que ceux disponibles dans la littérature (cf. table 1.3). Il nous était donc nécessaire de sélectionner une des molécules de la table 1.1 et d'en réaliser la synthèse. Notre choix s'est porté sur *l'hexafluorure d'iridium*, IrF_6 , pour les raisons suivantes :

- Cette molécule possède un nombre impair d'électrons.
- Elle est très stable et peut se conserver relativement facilement, moyennant certaines précautions [48].
- Elle possède des niveaux électroniques dans le proche infrarouge et, surtout, un dans le visible.
- Elle ne présente pas les inconvénients liés à d'autres molécules de la table 1.1 (instabilité, radioactivité, présence possible d'autres fluorures comme par exemple ReF_7 , coût élevé du métal, . . . etc).

Dans cette dernière partie, nous présentons donc les résultats de la toute première étude préliminaire que nous avons pu entreprendre sur IrF_6 . Ce premier chapitre concerne les méthodes de synthèse, de purification et de conservation de ce corps.

10.1 Synthèse de IrF_6

La méthode de synthèse de l'hexafluorure d'iridium est connue depuis longtemps [47, 48]. Celle-ci a été améliorée récemment par Holloway *et al.* [18]. Le dispositif décrit ci-après a été réalisé par le Professeur D. Avignant du Laboratoire de Chimie des Solides de l'Université de Clermont-Ferrand.

10.1.1 Principe

La synthèse d' IrF_6 s'obtient par réaction directe du fluor sur le métal en poudre à environ 600°C [48, 47]. Comme l'ont remarqué Holloway *et al.* [18], la passivation préalable de l'iridium sous atmosphère d'hydrogène à 400°C augmente considérablement le rendement de la réaction ; celui-ci est alors pratiquement égal à 100 %.

Le dispositif utilisé est schématisé sur la figure 10.1 ; il est sensiblement identique à celui de la référence [18]. Il comprend :

- Un réacteur en cuivre placé dans un four et contenant la poudre d'iridium.

- Trois pièges en pyrex destinés à la distillation du gaz obtenu. Le premier est placé dans la glace d'eau, le second est placé au-dessus de l'azote liquide et le troisième est plongé dans l'azote liquide.
- Une cuve en quartz destinée à recevoir le gaz et comprenant son propre piège (azote liquide).
- Une pompe à vide ($\sim 10^{-1}$ torr) précédée d'un piège.

10.1.2 Précautions indispensables

Quatre précautions indispensables doivent être prises [18] :

- L'hydrogène ayant servi à la passivation doit absolument être évacué avant l'introduction du fluor (la réaction hydrogène-fluor est l'une des plus exothermiques connues).
- Toutes les parties en verre ou en silice de l'installation doivent être *rigoureusement asséchées*, afin d'éviter l'hydrolyse de l'hexafluorure. En effet, comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, IrF_6 est une molécule extrêmement hygroscopique.
- Les robinets utilisés doivent être de préférence en monel (alliage cuivre-nickel) et surtout sans graisse (IrF_6 réagit fortement avec les graisses, même fluorées).
- Le produit obtenu doit être distillé pour éliminer au maximum l'acide fluorhydrique (HF) résiduel.

10.1.3 Procédure suivie

La synthèse de notre échantillon a été réalisée à Clermont-Ferrand dans les conditions suivantes :

- Un gramme de poudre d'iridium naturel (66 % ^{193}Ir , 34 % ^{191}Ir) a été utilisé.
- Celui-ci a été passivé à l'hydrogène à 400°C pendant une heure. L'hydrogène a ensuite été évacué et le dispositif nettoyé à l'azote avant d'être pompé.
- La fluoration a ensuite été effectuée à 600°C . La réaction dure environ quinze minutes et est complète : après celle-ci, il ne reste pas d'iridium métallique dans la nacelle.
- L'hexafluorure a ensuite été distillé successivement dans les trois pièges en pyrex.
- Une partie de l' IrF_6 a été transféré dans la cuve en quartz, où il a été une nouvelle fois distillé, avant que celle-ci ne soit scellée.
- Le restant d' IrF_6 a été conservé dans le troisième piège en pyrex, après scellement du tube d'entrée et fermeture du robinet de sortie¹.

10.2 Purification, transfert et conservation de IrF_6

Comme nous le verrons au chapitre suivant, la spectroscopie de la région $7300\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$ (figure 11.8) a révélé que notre première cuve en quartz (dont le remplissage est décrit au paragraphe précédent) était polluée et contenait environ 30 torrs de HF. Un léger dépoli du quartz a d'ailleurs été constaté au niveau du piège intégré à la cuve, preuve d'une attaque de la silice par l'acide fluorhydrique². Ceci pouvant être une cause importante d'élargissement collisionnel, nous avons choisi de tenter de purifier à nouveau le gaz contenu dans le troisième piège, puis de remplir une seconde cuve en quartz.

¹Une autre ampoule en pyrex fut également remplie lors d'une synthèse ultérieure.

²Le piège en pyrex nous servant de réserve d' IrF_6 a quant à lui subi une très sévère attaque sur sa paroi interne.

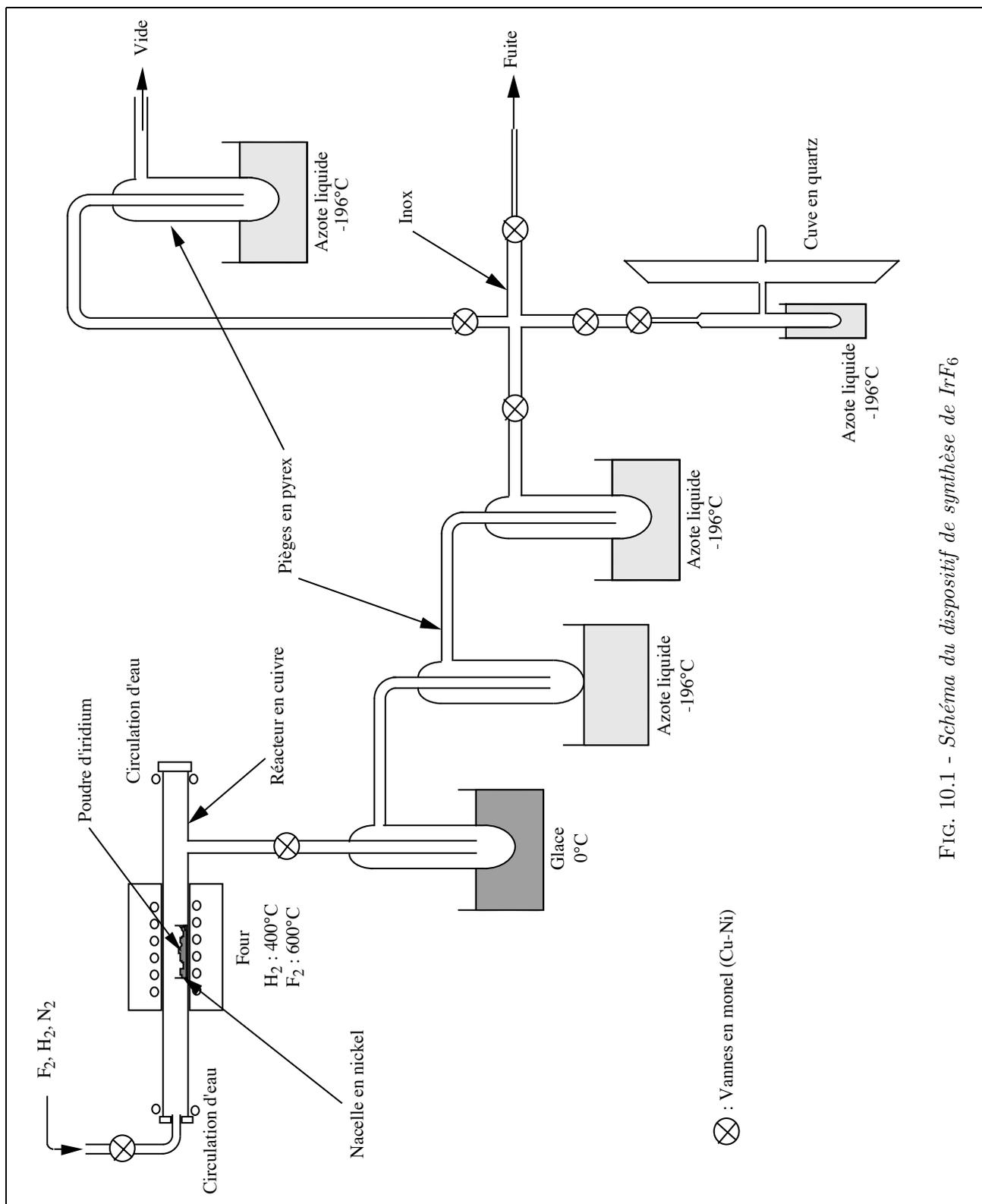
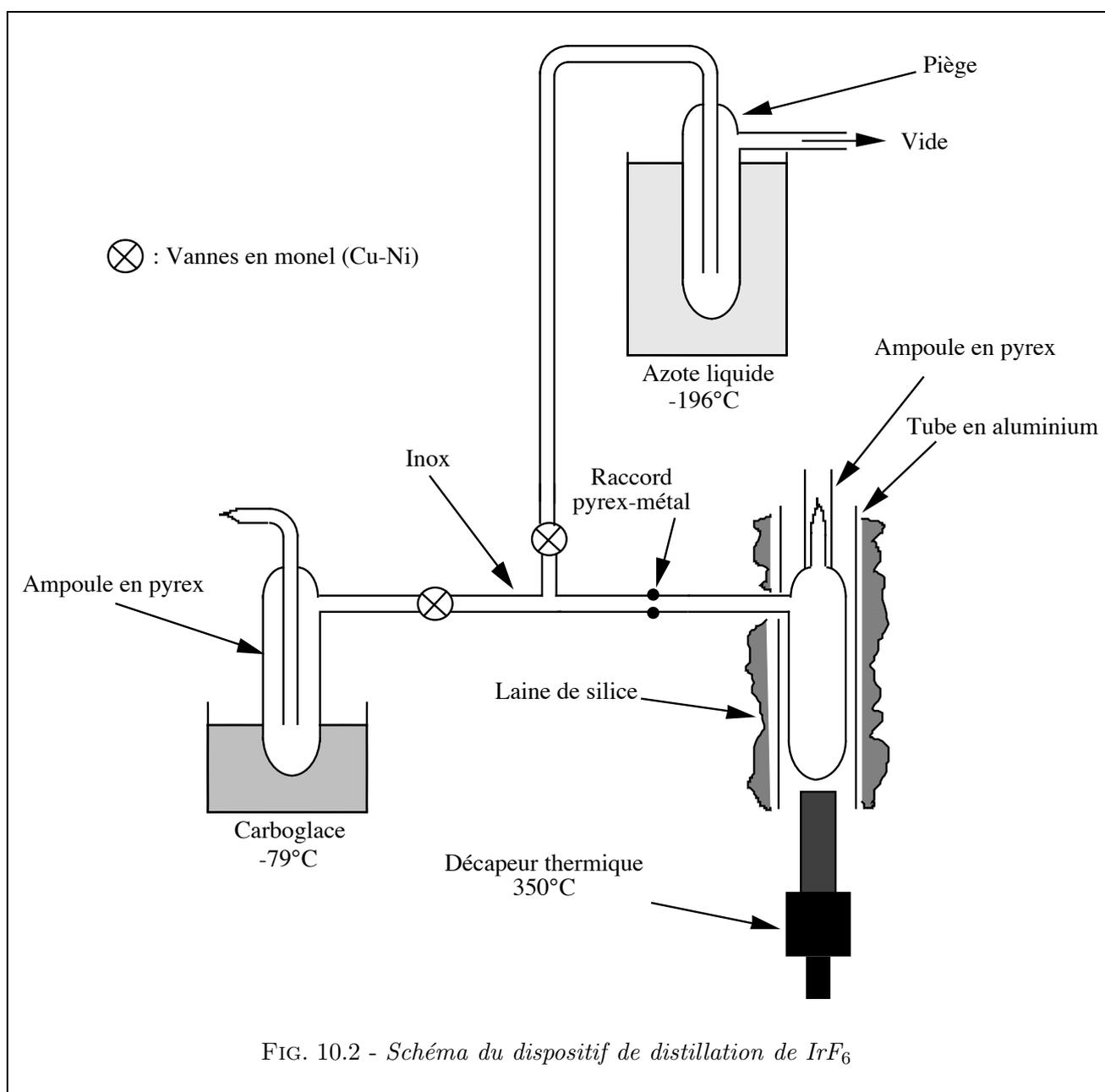
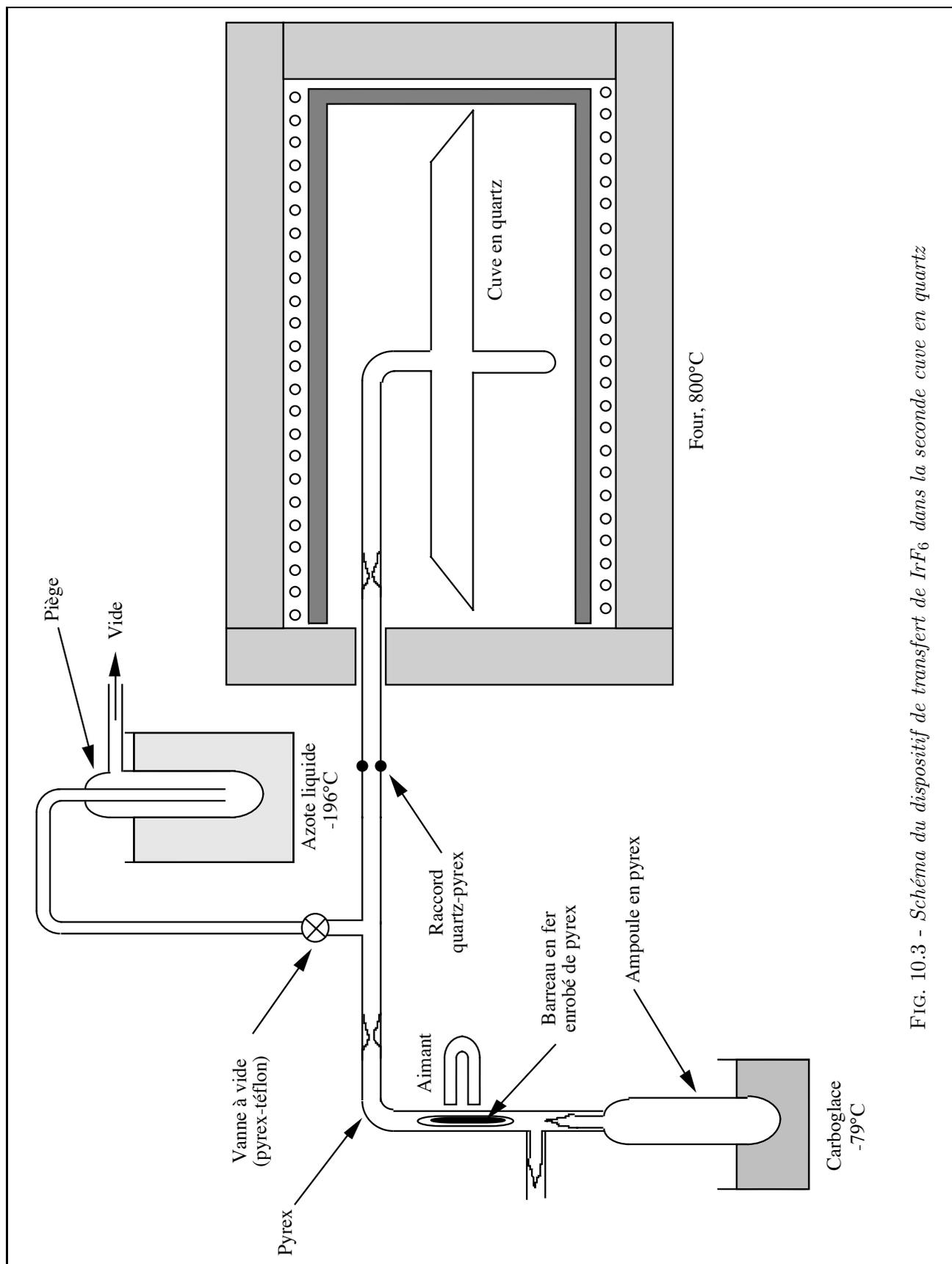


FIG. 10.1 - Schéma du dispositif de synthèse de IrF_6

10.2.1 Distillation

Le dispositif de distillation cryogénique utilisé est schématisé sur la figure 10.2. Nous avons choisi ici la carboglace (-79°C), car à cette température la pression de vapeur saturante de HF est encore significative (quelques torrs), alors que celle de IrF_6 est infime. Le piège en pyrex a ainsi été par trois fois plongé dans la carboglace, pompé pendant trente minutes (à 10^{-3} torr), puis réchauffé. L' IrF_6 ainsi purifié a ensuite été transféré (par piégeage à l'azote liquide) dans une nouvelle ampoule au préalable asséchée à 350°C pendant trois jours. Cette nouvelle ampoule a ensuite été scellée ; elle comprend une pointe cassable permettant un transfert ultérieur. Cette fois-ci, un très léger dépoli a encore été observé sur la nouvelle ampoule ; celui-ci est toutefois beaucoup moins important que précédemment.



FIG. 10.3 - Schéma du dispositif de transfert de IrF_6 dans la seconde cuve en quartz

10.2.2 Transfert dans la seconde cuve en quartz

Le gaz contenu dans cette nouvelle ampoule a alors pu être transféré dans une seconde cuve en silice à l'aide du dispositif schématisé sur la figure 10.3. Celle-ci a au préalable été asséchée pendant trois jours dans un four à 650°C. L'installation en pyrex a elle-même été chauffée longuement à 350°C.

Après avoir cassé la pointe de l'ampoule à l'aide d'un barreau en fer enrobé de pyrex (manipulé à l'aide d'un aimant), nous avons à nouveau distillé l'IrF₆ à la carboglace, pendant une demi-heure. Le gaz a enfin été transféré et distillé une dernière fois dans notre seconde cuve en quartz qui a alors été scellée.

10.2.3 Conservation de IrF₆

Comme nous le verrons au chapitre suivant, nous avons pu réaliser des spectres basse résolution de régions connues de IrF₆ sur nos deux cuves en quartz. Ceux-ci ne montrent aucune dégradation du gaz au cours du temps. De même, visuellement, dans ces mêmes cuves et dans nos ampoules en pyrex, aucune évolution du gaz jaune³ n'est observée. Dans une enceinte scellée et rigoureusement asséchée, ce matériau peut donc se conserver indéfiniment.

Nous avons également tenté un transfert d'IrF₆ dans une cuve en monel, munie d'un robinet en monel, de fenêtres en fluorine (CaF₂) et de joints kalrez (élastomère perfluoré). Mais, cette fois-ci, le gaz s'est dégradé en quelques jours seulement, révélant probablement une fuite dans la cuve, qui n'a néanmoins pas pu être localisée.

³à température ambiante, on observe une condensation d'IrF₆ liquide, de couleur jaune foncé.

Etude spectroscopique préliminaire de la molécule IrF₆

Nous présentons dans ce chapitre les trois dispositifs expérimentaux que nous avons mis en place pour une première étude spectroscopique de IrF₆ : un spectromètre commercial basse résolution modifié, et deux dispositifs à haute résolution dans le visible (absorption saturée et simple absorption avec multiples passages). Nous exposons également les résultats préliminaires ainsi obtenus, ainsi que les spectres réalisés par deux autres techniques, à savoir, d'une part la spectroscopie par transformée de Fourier dans la région proche infrarouge, et d'autre part la diffusion Raman spontanée dans la région 600 à 800 cm⁻¹.

11.1 Spectroscopie à basse résolution

11.1.1 Spectroscopie d'absorption

Le dispositif

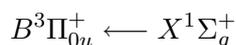
Les meilleures données disponibles jusqu'à présent concernant la spectroscopie des états électroniques excités de IrF₆ sont celles dues à Brand *et al.* [52], qui datent de 1971. Il s'agit de spectres basse résolution (1 à 2 cm⁻¹) couvrant la zone 560-1700 nm, i.e l'ensemble des états électroniques *a* à *e* (cf. figure 7.5). Afin de nous assurer de la qualité du gaz présent dans notre cuve, il nous a paru nécessaire de tenter de reproduire ces résultats.

Pour cela, nous avons utilisé un spectrophotomètre commercial de type CARY-1E (Varian). Il s'agit d'une spectromètre à réseau dont la source est une lampe à filament de tungstène ; la zone spectrale couverte va de 200 à 900 nm en longueur d'onde, avec une résolution maximale de 0.2 nm. L'étalonnage est réalisé grâce à une lampe à deutérium.

Ce type d'appareil étant seulement destiné à recevoir des cuves de petite dimension (quelques centimètres de long), nous avons dû mettre au point un montage optique permettant d'extraire le faisceau de manière à lui permettre de traverser notre cuve de 40 cm de long. Celui-ci est décrit sur la figure 11.1. Quatre miroirs métalliques amènent le faisceau dans la cuve, puis sur le détecteur. Deux lentilles de focale 100 mm permettent de le rendre parallèle.

Test sur l'iode

Le dispositif ainsi élaboré a tout d'abord été testé sur la molécule d'iode I₂. Le spectre de la figure 11.2 montre ainsi la structure vibrationnelle de la transition électronique



de I₂. Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

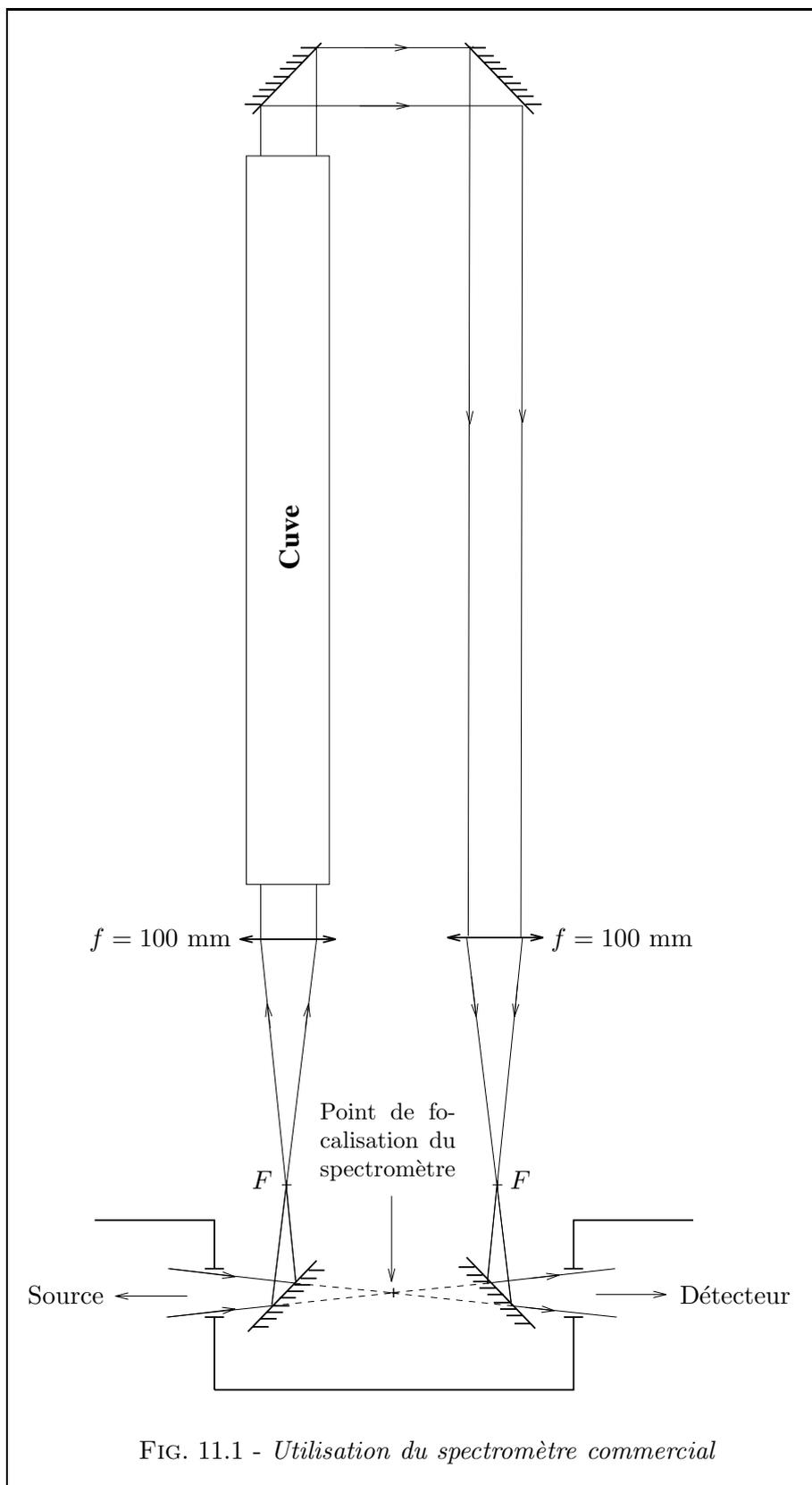


FIG. 11.1 - Utilisation du spectromètre commercial

Longueur de la cuve	: 20 cm
Température du queusot	: 20°C
Pression estimée du gaz	: 0.2 torr
Résolution	: 0.2 nm

Spectroscopie de IrF₆

En utilisant notre première cuve en quartz remplie d'IrF₆ comme décrit au chapitre précédent, il nous a alors été possible d'obtenir les spectres des transitions $d \leftarrow X$ (figure 11.3) et $e \leftarrow X$ (figure 11.4). La figure 11.5 montre la zone de la transition $e \leftarrow X + \nu_3$ à laquelle nous allons nous intéresser tout particulièrement ici.

Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

Longueur de la cuve	: 40 cm
Température du queusot	: 20°C
Pression estimée du gaz	: 250 torrs
Résolution	: 0.2 nm

La pression du gaz est estimée à partir de la loi de la pression de vapeur saturante (cf. figure 1.3 et la référence [9]). En termes de nombre d'onde, la résolution ci-dessus correspond à 1 à 2 cm⁻¹ dans la zone proche infrarouge (figure 11.3) et à 4 à 5 cm⁻¹ dans la zone visible (figure 11.4).

L'allure de spectres est en tout point identique à celle donnée dans la référence [52]. Néanmoins, des écarts en nombre d'onde de 10 à 20 cm⁻¹ sont observés sur certains pics, par rapport aux données de cet article. L'étalonnage de notre spectromètre par la lampe à deutérium n'ayant pas révélé d'écart supérieur à 0.02 nm, nous pouvons supposer que les spectres [52] comportent sans doute des erreurs de calibration.

Discussion

Considérons maintenant la transition $e \leftarrow X + \nu_3$. Comme déjà mentionné dans les travaux précédents [52], dans les conditions énoncées ci-dessus cette bande apparaît sans aucune structure (figure 11.5). Le point le plus marquant est sa largeur considérable : environ 200 cm⁻¹ à la base, valeur à comparer aux quelques 20 cm⁻¹ observés pour la bande ν_3 dans l'état électronique de base de WF₆ [161], par exemple. Ce fait, ainsi que l'absence de structure de type PQR, semblent renforcer l'idée, avancée au paragraphe 9.5.2, de la présence de quatre bandes vibroniques en interaction. Néanmoins, il ne s'avère guère possible, à ce stade, d'aller beaucoup plus loin dans l'analyse de ce problème. Il est donc nécessaire, afin de déterminer les interactions en jeu dans cette transition, de pouvoir résoudre la structure rotationnelle (ou, plus exactement, rovibronique) de cette bande. C'est ce qui nous a amenés à mettre au point deux dispositifs à haute résolution décrits dans la section suivante.

11.1.2 Diffusion Raman spontanée

Description

La figure 11.6 montre un spectre basse résolution de IrF₆ obtenu par diffusion Raman spontanée. Il couvre la région des bandes ν_1 et ν_2 dans l'état électronique de base $X(G'_g)$ et a été réalisé au CEA (Valduc). Le dispositif utilise ici la raie verte d'un laser à argon (514.5 nm) comme excitatrice. La lumière diffusée est collectée à 90° et analysée par un spectromètre à réseau (Jobin & Yvon). Les conditions physiques étaient similaires à celles décrites ci-dessus et la résolution est de 1 à 2 cm⁻¹.

Notons qu'ici également, les dimensions de notre cuve n'étaient pas adaptées au dispositif (tant du point de vu optique que mécanique). Il n'était en particulier pas possible de faire en sorte que le faisceau laser traverse la cuve dans toute sa longueur. Nous nous sommes par conséquent contentés de

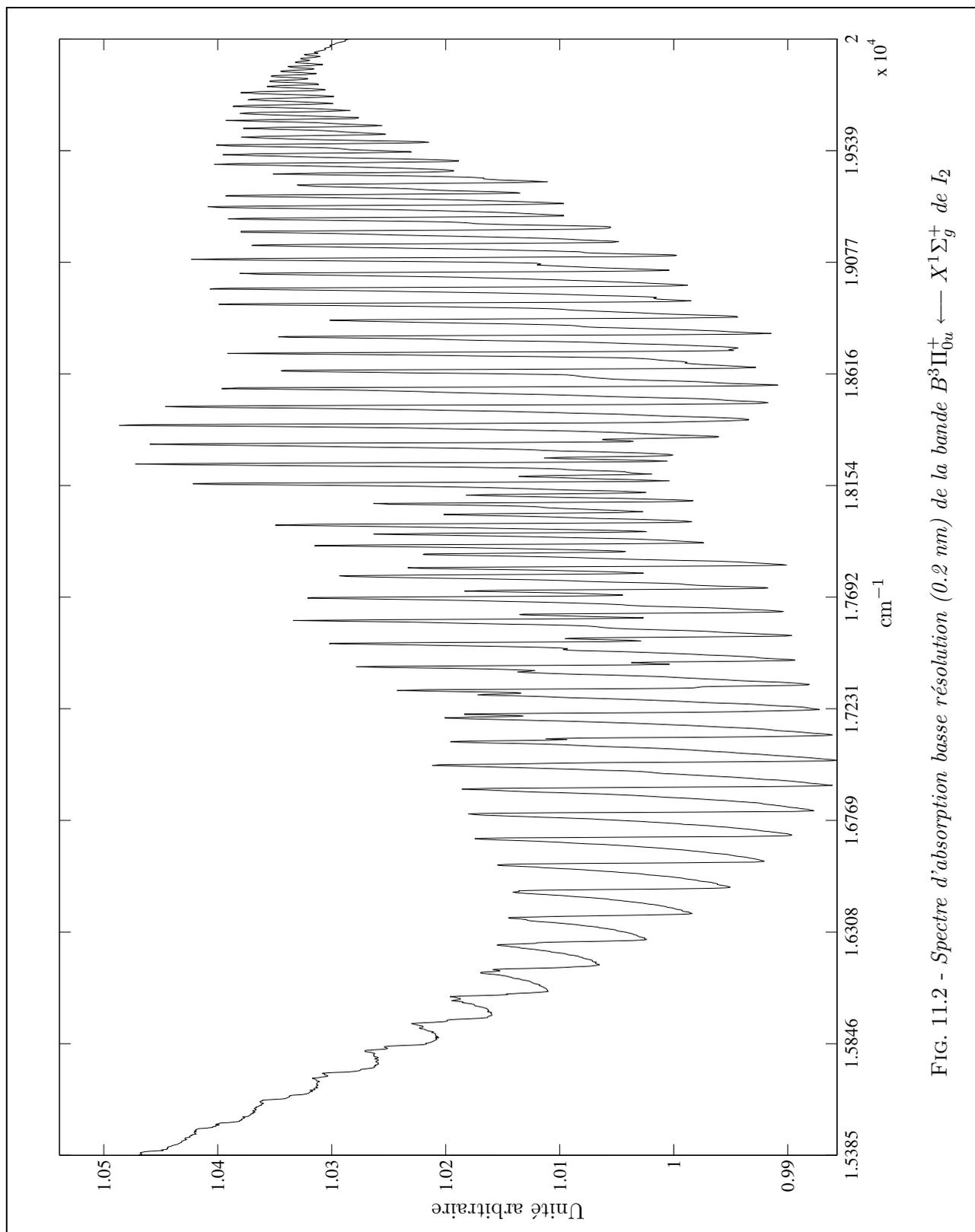


FIG. 11.2 - Spectre d'absorption basse résolution (0.2 nm) de la bande $B^3\Pi_{0,u}^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ de I_2

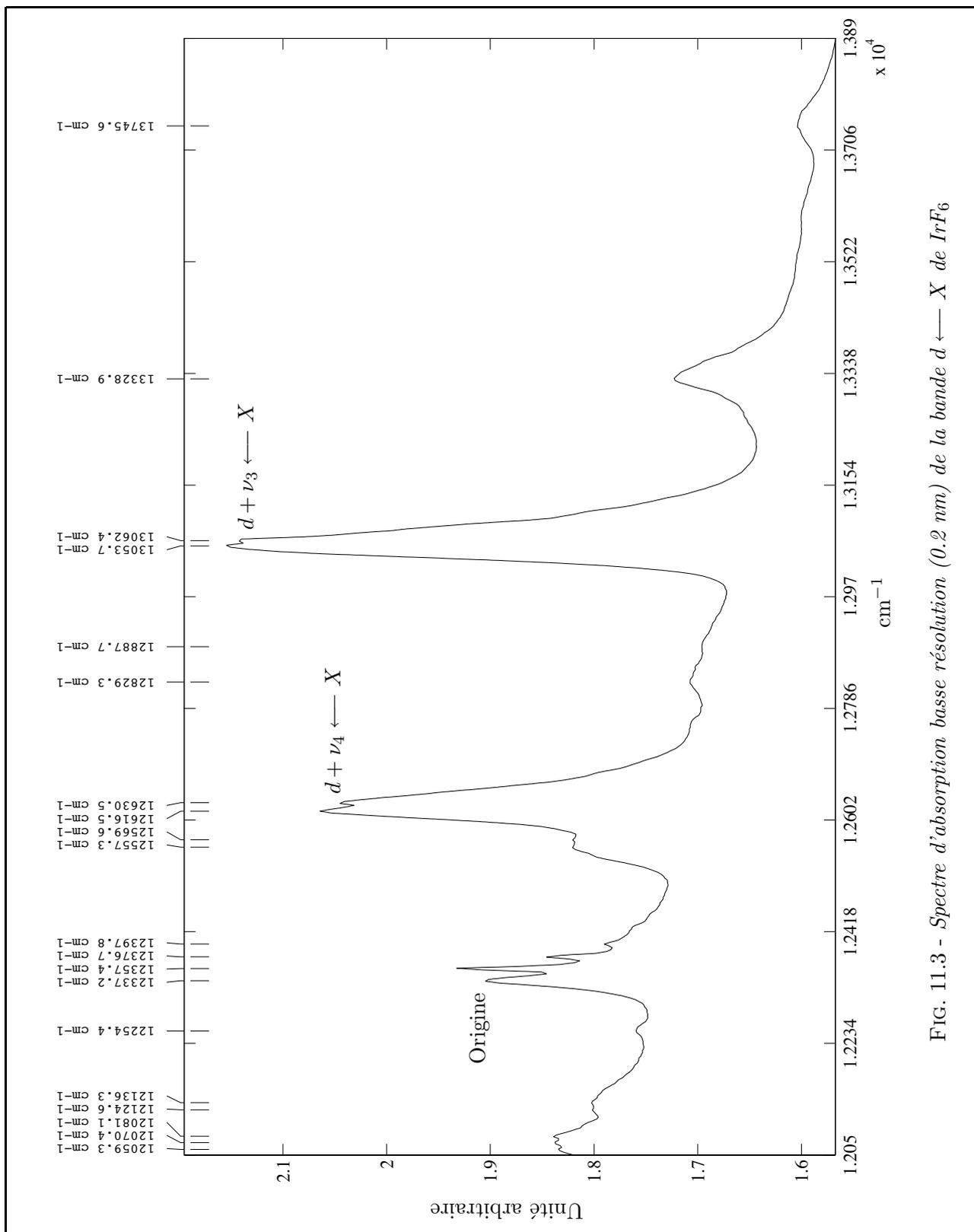


FIG. 11.3 - Spectre d'absorption basse résolution (0.2 nm) de la bande $d \leftarrow X$ de IrF₆

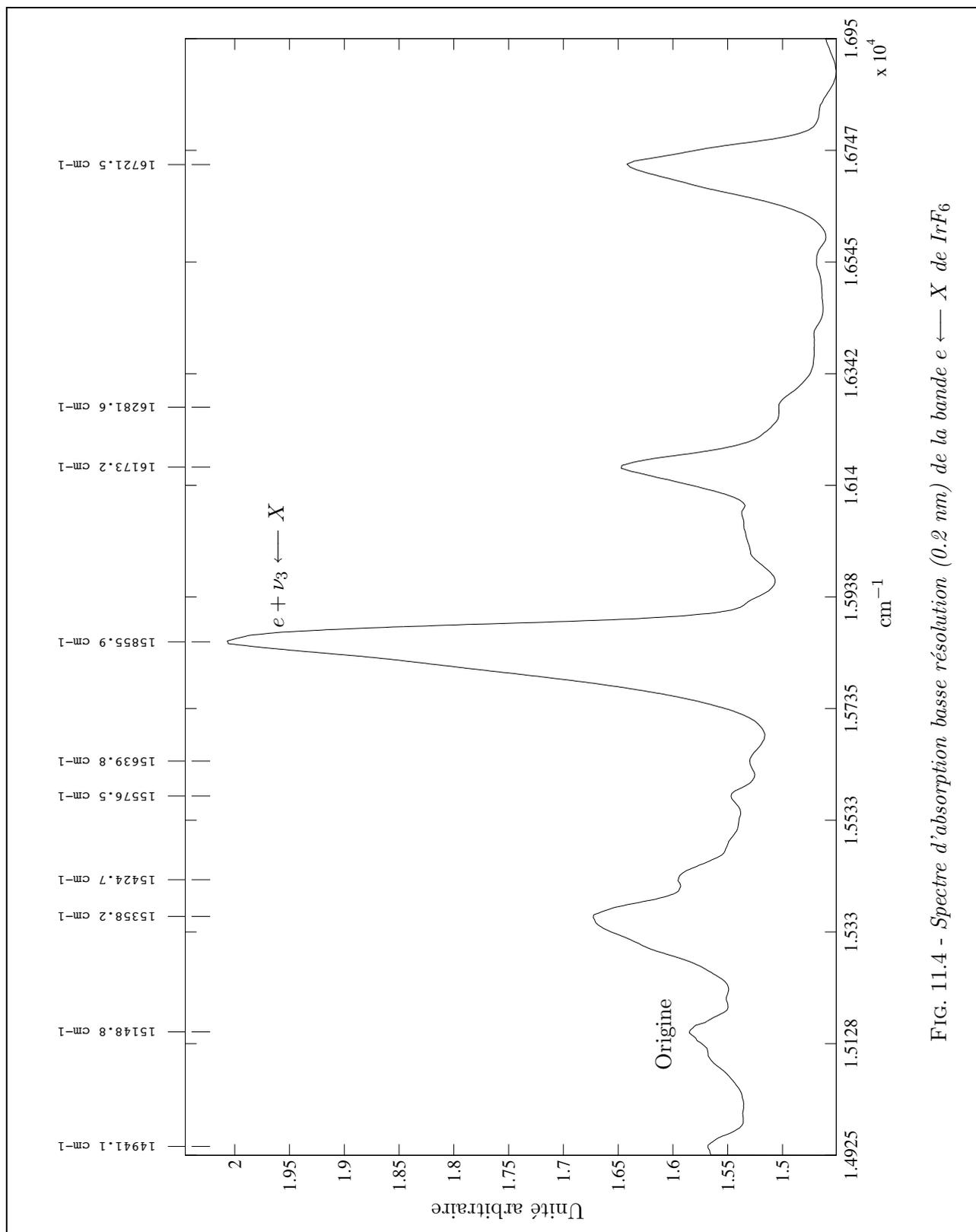


FIG. 11.4 - Spectre d'absorption basse résolution (0.2 nm) de la bande $e \leftarrow X$ de IrF_6

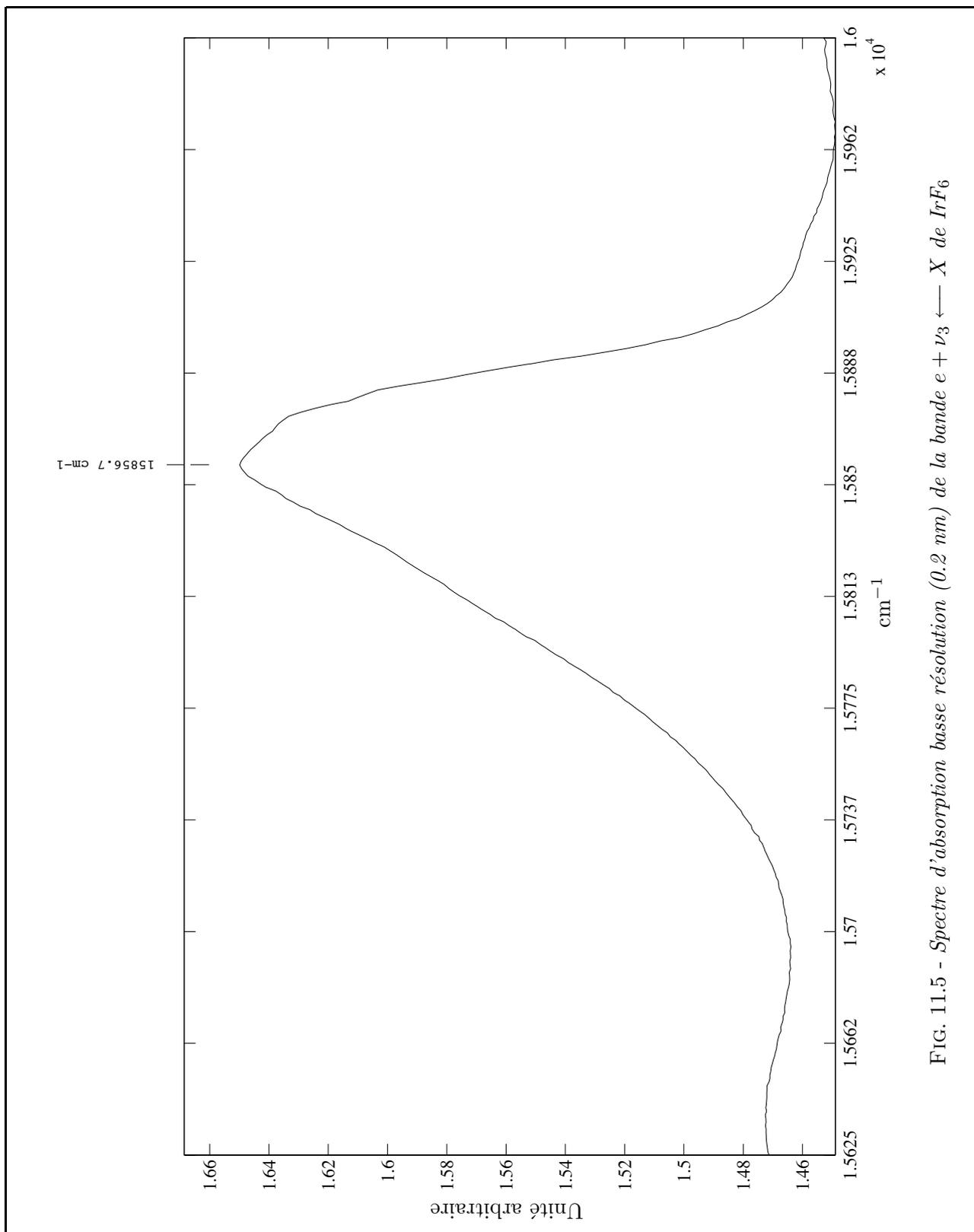


FIG. 11.5 - Spectre d'absorption basse résolution (0.2 nm) de la bande $e + \nu_3$ ← X de IrF₆

travailler à travers les parois latérales de la cuve (cylindrique). Celles-ci ayant une qualité optique médiocre, il en résulte une très forte diffusion de la radiation excitatrice dans toutes les directions. Pour cette raison, il n'a en particulier pas été possible d'atteindre la zone de la bande ν_5 ($\sim 267 \text{ cm}^{-1}$), ni d'observer la très faible bande $2\nu_4$, mentionnée par Claassen et Selig [34].

Discussion

Mises à part les restrictions exposées ci-dessus, le spectre obtenu est tout à fait comparable à celui de la référence [34]. On peut noter ici essentiellement les deux points suivants :

- La bande ν_2 montre un début de résolution en trois branches (*OQS*).
- Les deux bandes observées ont une largeur de quelques dizaines de cm^{-1} seulement, bien inférieure à ce que nous avons observé dans les états électroniques excités.

Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus dans le cas des molécules octaédriques « classiques », comme SF_6 [162] ou WF_6 [34], ce qui semble indiquer une structure rotationnelle assez similaire. Ceci corrobore les prédictions effectuées au chapitre 8, à savoir que la dégénérescence de l'état électronique de base $X(G'_g)$ est pour l'essentiel due au spin électronique, et que les couplages de type (ro)vibroniques doivent par conséquent y être très faibles.

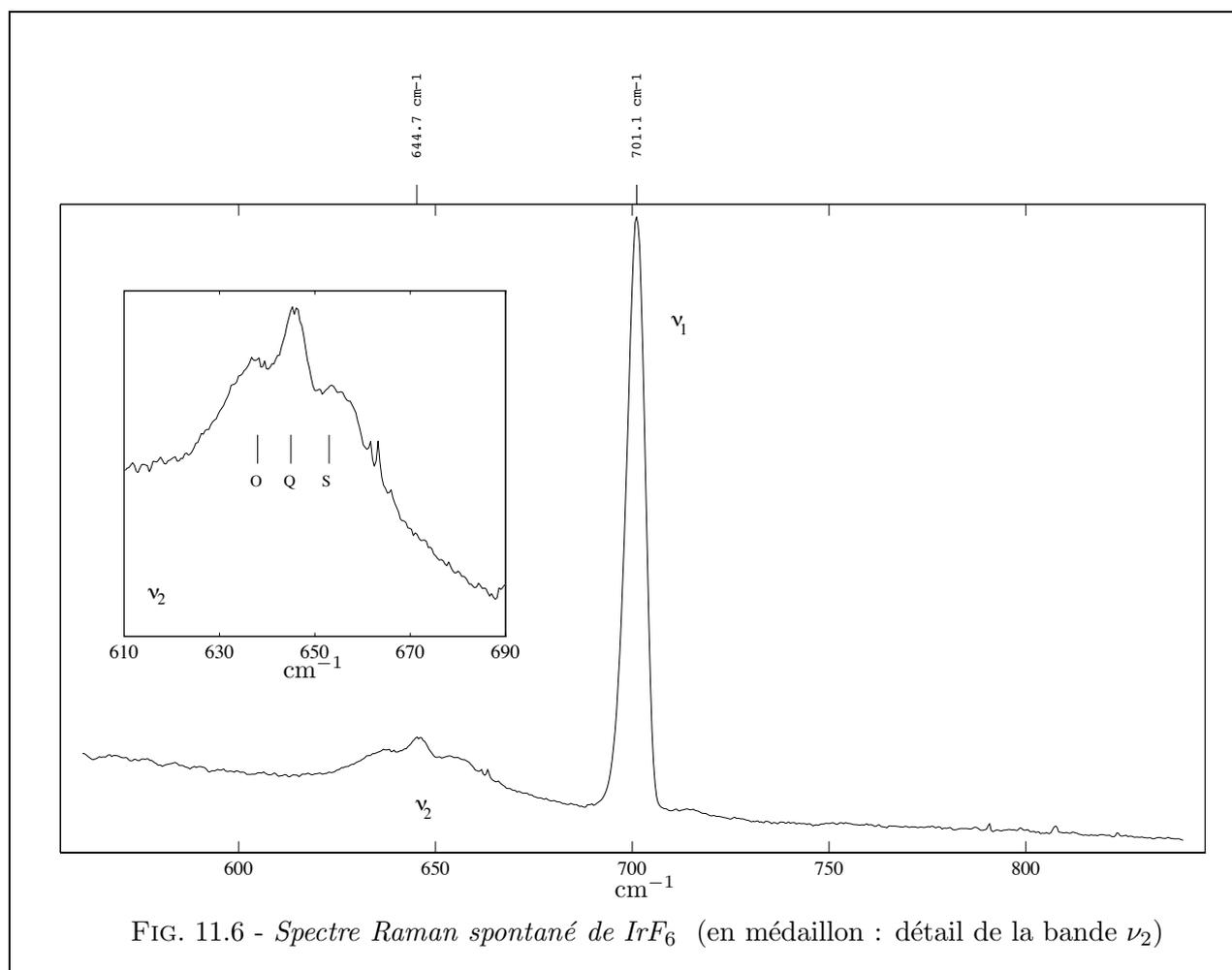


FIG. 11.6 - Spectre Raman spontané de IrF_6 (en médaillon : détail de la bande ν_2)

Ce tout début de résolution de la bande ν_2 nous permet également d'effectuer les quelques remarques suivantes. Considérons en effet le modèle le plus simplifié possible, où les transitions rotationnelles de cette bande seraient donnés simplement par l'expression (d'après (9.46) avec $D = 0$) :

$$\nu(J) = \nu_2 + BJ'(J' + 1) - BJ(J + 1) , \quad (11.1)$$

J et J' étant les nombres quantiques rotationnels dans l'état vibrationnel de base et dans l'état $\nu_2 = 1$, respectivement. Les nombres d'onde pour les branches O ($J' = J - 2$) et S ($J' = J + 2$) sont alors :

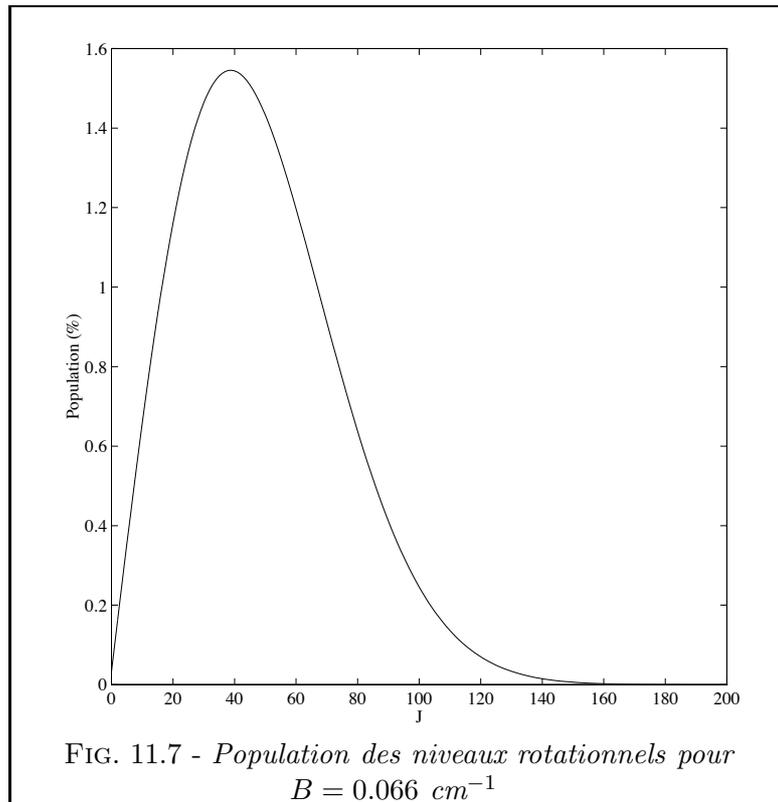
$$\nu_O(J) = \nu_2 + B(2 - 4J) \quad , \quad \nu_S(J) = \nu_2 + B(6 + 4J) . \quad (11.2)$$

La constante rotationnelle B peut être estimée à partir de la distance Ir-F déterminée par diffraction d'électrons sur IrF₆ solide dans la référence [78], soit $a = 1.83 \text{ \AA}$. On obtient :

$$B = \frac{\hbar^2}{8hc m_F a} \simeq 0.066 \text{ cm}^{-1} \quad (11.3)$$

(m_F étant la masse d'un atome de fluor). Calculons alors la fraction de population $\mathcal{P}(J)$ (en pourcentage) des niveaux rotationnels J dans l'état vibrationnel de base par :

$$\mathcal{P}(J) = 100 \frac{(2J + 1)e^{-hcBJ(J+1)/kT}}{\sum_J (2J + 1)e^{-hcBJ(J+1)/kT}} \quad (11.4)$$



La courbe obtenue (figure 11.7) présente un maximum pour $J \simeq 40$. Par conséquent, les sommets (intensité maximale) des branches O et S doivent se situer vers $J = 40$. En prenant $\nu_2 = 645 \text{ cm}^{-1}$, on trouve :

$$\nu_O(40) \simeq 635 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad \nu_S(40) \simeq 655 \text{ cm}^{-1}$$

Ceci correspond assez bien à ce que nous observons sur la figure 11.6.

11.2 Spectroscopie à haute résolution

11.2.1 Spectroscopie par transformée de Fourier

Avant d'aborder les dispositifs réalisés à Dijon, considérons le spectre de la figure 11.8. Il s'agit d'un spectre d'absorption par transformée de Fourier réalisé par J. Vergès au Laboratoire Aimé Cotton à Orsay, dans la région $7300\text{--}10000\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux transitions $b \leftarrow X$ et $c \leftarrow X$. Les conditions étaient les suivantes :

Longueur de la cuve	:	40 cm
Température du queusot	:	13°C
Pression estimée du gaz	:	140 torrs
Résolution	:	5.10^{-3} cm^{-1}

On retrouve également les structures décrites dans la référence [52], avec, cette fois-ci des écarts plus faibles en position. Les raies de H_2O observées sont dues à l'absorption de l'eau atmosphérique, à l'extérieur de la cuve. Le fait le plus marquant est ici la présence de raies de HF, correspondant à la présence d'environ trente torrs d'acide fluorhydrique dans cette cuve (estimation d'après l'intensité des raies). Ceci montre que l'échantillon présent dans notre première cuve n'a pas été suffisamment purifié consécutivement à la synthèse et doit induire des élargissements collisionnels importants.

C'est pour cette raison que nous avons, comme décrit au chapitre précédent, décidé de distiller l' IrF_6 présent dans notre réserve et de le transférer ensuite dans une seconde cuve en quartz. C'est celle-ci que nous avons alors utilisée avec les deux dispositifs décrits ci-après.

11.2.2 Le dispositif d'absorption saturée

Description

La figure 11.9 décrit schématiquement notre dispositif d'absorption saturée dans le visible. Celui-ci utilise un laser à colorant (DCM) en anneau (Coherent), de grande finesse spectrale. Nous ne rappelons pas ici le principe de l'absorption saturée (cf. par exemple les références [163, 164]). Celle-ci permet de s'affranchir de l'élargissement Doppler par la saturation des transitions grâce à la superposition de deux faisceaux se propageant en sens inverse. Le faisceau saturant est choppé mécaniquement à 1 kHz. La détection est réalisée à travers une détection synchrone (différence des faisceaux « saturé » et « non-saturé ») et un boxcar (échantillonneur) relié à un ordinateur via une carte d'acquisition.

Un lambdamètre permet la mesure des nombres d'onde avec une précision d'environ 10^{-4} cm^{-1} . Celui-ci est décrit en détail dans la référence [165]. Il s'agit d'un double interféromètre de Michelson à coins de cube, permettant de comparer la longueur d'onde inconnue à celle d'un laser hélium-néon (633 nm) stabilisé sur une raie hyperfine de l'iode.

Afin de pouvoir contrôler la pression d' IrF_6 dans la cuve, nous avons mis au point le dispositif de refroidissement schématisé sur la figure 11.10. Celui-ci comprend :

- Un module Peltier refroidissant le queusot de la cuve, pour y condenser l' IrF_6 .
- Une circulation de liquide réfrigérant permettant de refroidir à la fois la face chaude du module Peltier et l'ensemble de la cuve (pour essayer de dépeupler les bandes chaudes).
- Une enceinte en plexiglass dans laquelle est maintenue une légère pression d'azote sec, afin d'éviter toute condensation d'eau (en particulier sur les fenêtres de la cuve et sur les connexions du module Peltier).
- Des systèmes d'asservissement en température pour le module Peltier et pour la circulation de liquide réfrigérant.

Ce système permet d'atteindre $\sim -50^\circ\text{C}$ au niveau du queusot et $\sim -40^\circ\text{C}$ au niveau du corps de la cuve elle-même.

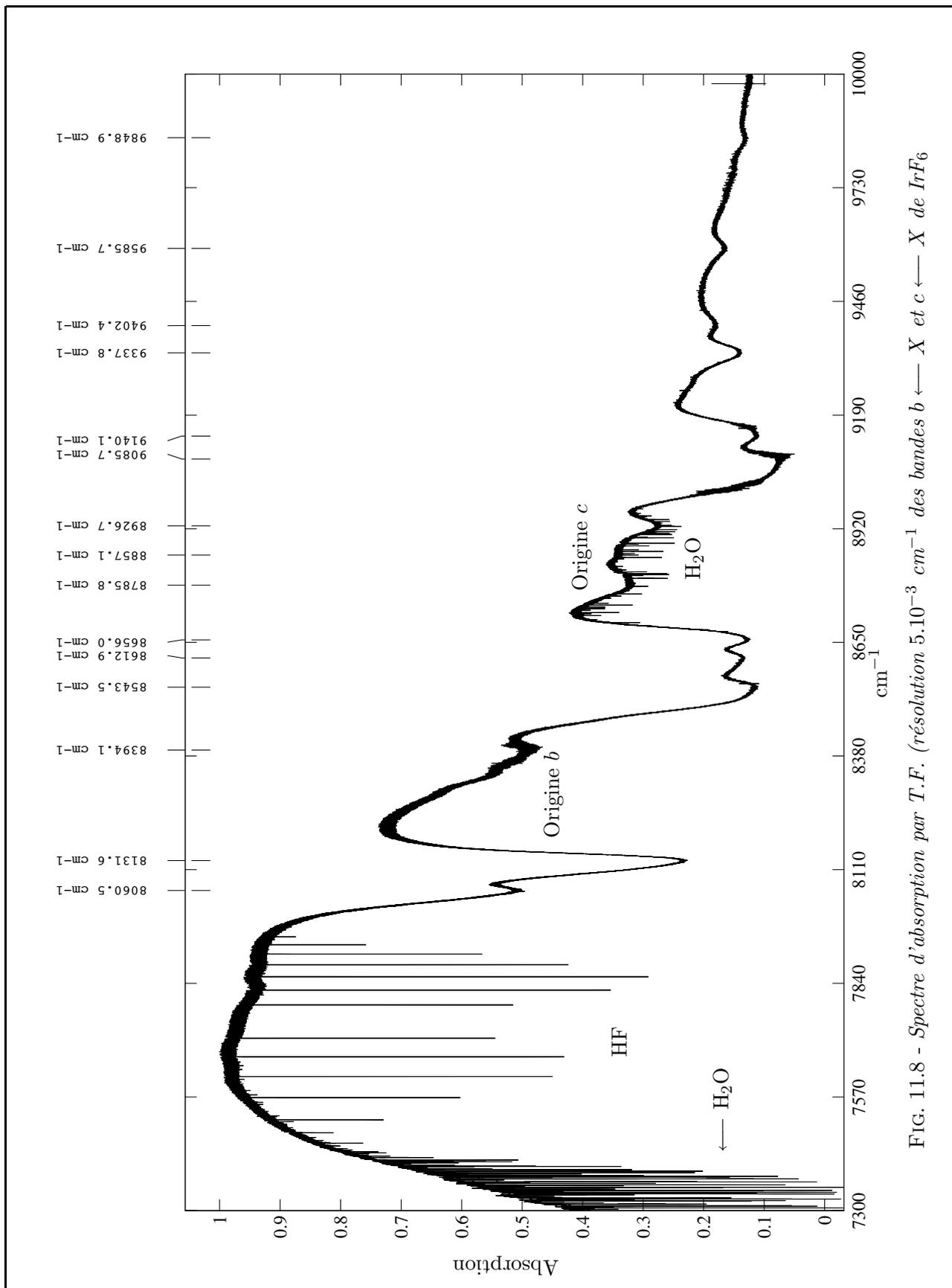


FIG. 11.8 - Spectre d'absorption par T.F. (résolution $5.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) des bandes b ← X et c ← X de IrF₆

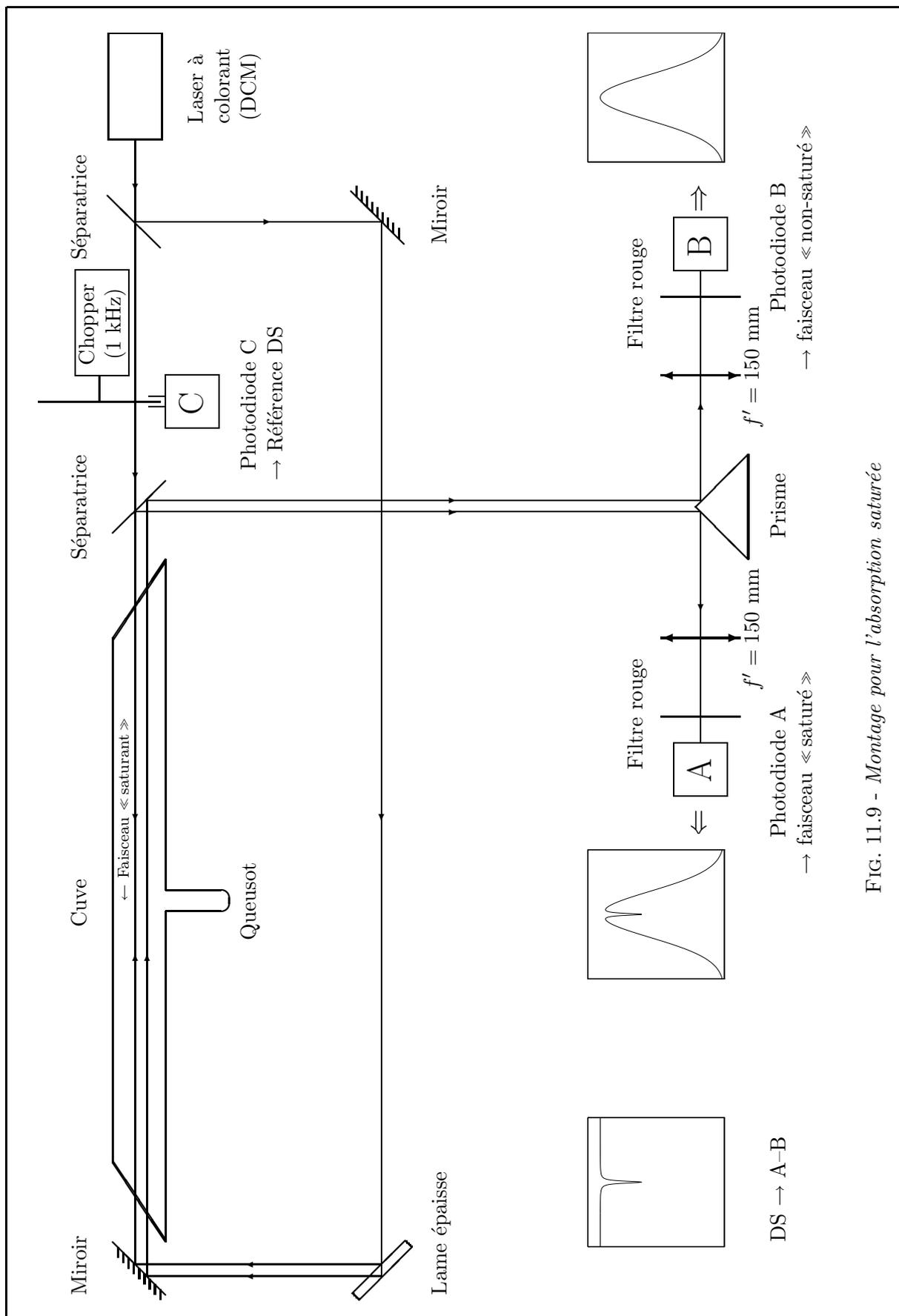


FIG. 11.9 - Montage pour l'absorption saturée

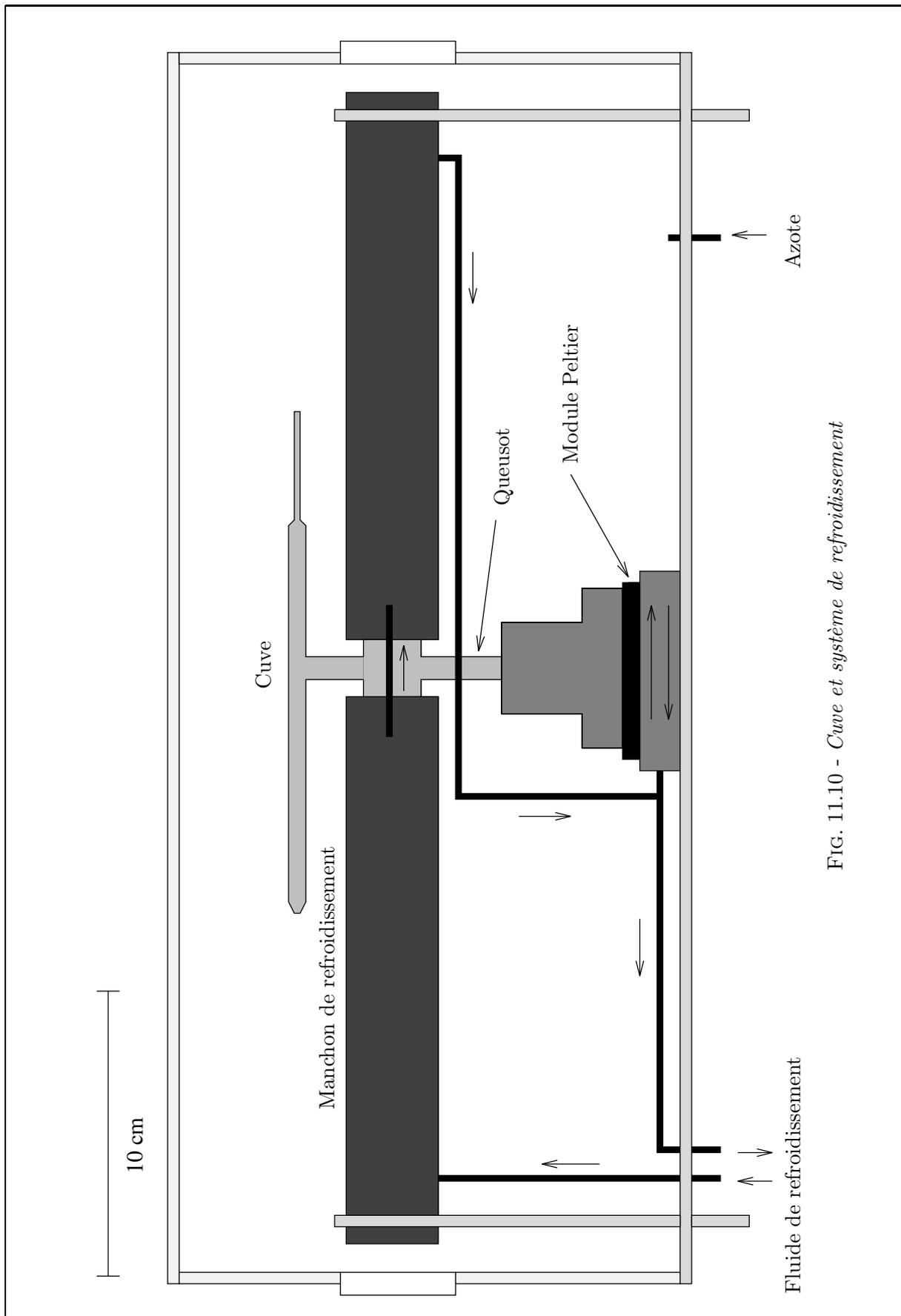


FIG. 11.10 - Cuve et système de refroidissement

Test sur les raies hyperfines de l'iode

Le système précédent a tout d'abord été testé sur l'iode. Le spectre de la figure 11.11 montre ainsi la structure hyperfine d'une raie rotationnelle de la transition déjà citée au paragraphe 11.1.1 et dans des conditions similaires à celles qui y sont décrites.

Essais sur IrF_6

Les essais de ce dispositif sur la bande $e + \nu_3 \leftarrow X$ de IrF_6 se sont révélés décevants. En effet, aucune structure rotationnelle n'a pu être observée. Ceci s'explique par les faits suivants :

- Le nombre considérable de niveaux attendus pour une molécule aussi lourde, et donc la structure très « serrée » du spectre. Ceci est aggravé par la quadruple dégénérescence de l'état électronique étudié et par la présence de deux isotopes de l'iridium (le coût de l'iridium monoisotopique étant prohibitif pour une première étude de ce type).
- A température ambiante, la pression de vapeur de IrF_6 est beaucoup trop forte (environ 250 torrs), et donc l'élargissement collisionnel bien trop important pour permettre la résolution des raies individuelles. L'idéal est alors de se placer à basse température ($< -30^\circ\text{C}$), afin d'avoir une pression du gaz de quelques torrs seulement, voire moins. Mais, dans ce cas, l'absorption dans le dispositif décrit ci-dessus (environ 70 % au sommet de la bande, à température ambiante), diminue très fortement (1 % à -20°C), jusqu'à devenir insuffisante pour toute observation.

La seule solution possible était alors pour nous de continuer de travailler à basse température, mais en augmentant le trajet optique dans la cuve. Nous avons donc élaboré le dispositif d'absorption simple à multiples passages décrit dans le paragraphe suivant.

11.2.3 Le dispositif à multiples passages

Principe

Le montage optique utilisé est schématisé sur la figure 11.12. Celui-ci est basé sur le principe de la cuve de White. Il comprend en particulier trois miroirs sphériques réglables (M_1 , M_2 et M_3 , de 80 cm de rayon de courbure), permettant d'effectuer environ 26 passages, soit un chemin optique de 9.60 m (la cuve ayant toujours une longueur de 40 cm). Notons que la nature très corrosive du gaz étudié ne permet pas de placer ces miroirs à l'intérieur de la cuve, d'où des pertes inévitables à chaque passage, lors de la traversée des fenêtres. Un lunette de grandissement 1/3 permet de réduire la taille du faisceau issu du laser à colorant (le même que précédemment). La détection s'effectue ici exactement de la même manière que pour notre dispositif d'absorption saturée (le faisceau étant toujours choppé à 1 kHz).

Essais sur IrF_6

Par suite des divers retards pris consécutivement aux problèmes liés en particulier à la synthèse du gaz, ce dernier dispositif n'a pas encore pu être testé sur IrF_6 . Ce travail est actuellement en cours.

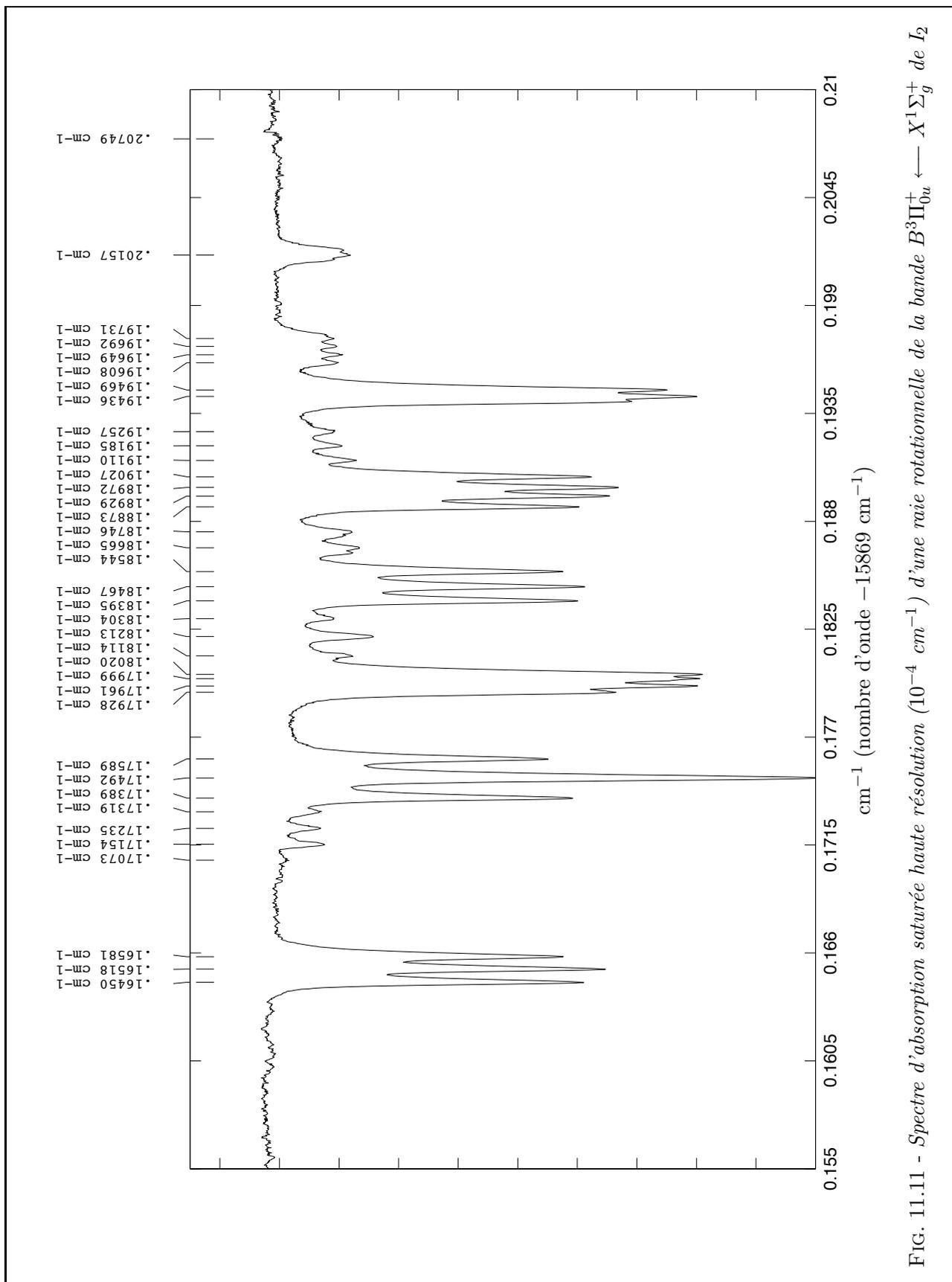


FIG. 11.11 - Spectre d'absorption saturée haute résolution (10⁻⁴ cm⁻¹) d'une raie rotationnelle de la bande B³Π_{0u}⁺ ← X¹Σ_g⁺ de I₂

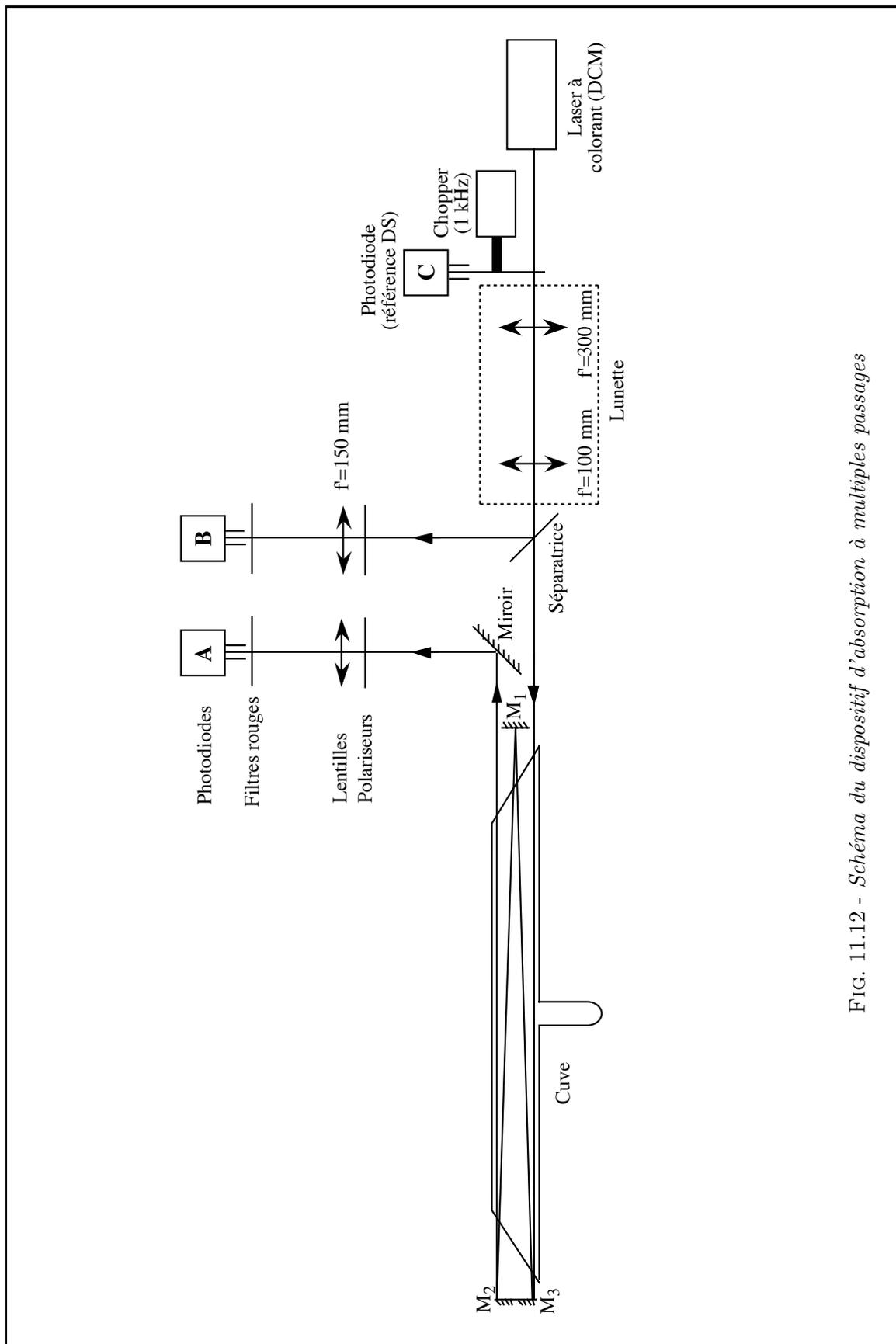


FIG. 11.12 - Schéma du dispositif d'absorption à multiples passages

Conclusion

La présente thèse se situe dans la continuité des travaux précédents effectués au laboratoire concernant la spectroscopie des molécules de type toupie sphérique, avec l'objectif d'aborder un problème plus général : celui des spectres de molécules ou ions dans un état électronique quelconque. Nous avons pour cela choisi de considérer une famille particulière, les hexafluorures colorés, et ceci en essayant de mener simultanément deux études parallèles et complémentaires :

- Une étude théorique visant à définir et à développer les outils nécessaires, dans le cadre du formalisme tensoriel.
- Une étude expérimentale, portant sur l'hexafluorure d'iridium IrF_6 , et allant des problèmes de synthèse et de conservation du gaz, à sa spectroscopie.

Ainsi, et sur le modèle de ce qui existait déjà pour les molécules « classiques » telles que CH_4 , SF_6 , ... etc, nous avons mis en place un formalisme tensoriel complet adapté à la présence de moments angulaires demi-entiers en symétrie octaédrique. Celui-ci est basé en premier lieu sur la théorie des représentations spinorielles, que nous avons appliquée au cas du groupe de l'octaèdre, O_h . Il nous a alors été possible de calculer tous les coefficients de couplage et de recouplage adaptés au problème et de mettre au point un formulaire de calcul des éléments matriciels des opérateurs tensoriels.

Nous avons ensuite élaboré un modèle très simplifié décrivant les premiers niveaux électroniques des hexafluorures colorés. Nous avons alors considéré de près le problème, en réalité très vaste, des couplages vibroniques et rovibroniques dans ces molécules. Le cas de l'effet Jahn-Teller a ainsi pu être reconsidéré entièrement du point de vue tensoriel, et être étendu à des termes de couplage électrons-vibration plus généraux. L'introduction de termes incluant la rotation moléculaire n'a quant à elle pu être abordée que très succinctement. En effet, l'absence de spectres résolus montrant la structure rotationnelle pour de telles molécules fait qu'il est très difficile de savoir quelles sont les interactions dominantes à ce niveau.

Ceci a donc motivé l'étude expérimentale menée sur IrF_6 . Les processus de synthèse, de purification, et de conservation de cette espèce relativement agressive ont pu être correctement maîtrisés. Deux études à basse résolution (simple absorption et diffusion Raman spontanée) ont permis de retrouver et de préciser les spectres connus. Trois expériences à haute résolution (transformée de Fourier, absorption saturée et simple absorption avec multiples passages) ont été ensuite entreprises. Nous avons en particulier porté notre attention sur l'étude de la bande $e + \nu_3 \leftarrow X$. La résolution de la structure rotationnelle de spectres aussi denses et complexes s'est avérée très difficile. Ce travail est toujours en cours actuellement.

Malgré les difficultés liées à la relative nouveauté de cette étude, celle-ci semble prometteuse pour l'avenir. Elle semble devoir être orientée vers les objectifs suivants :

- La poursuite des tests en absorption à multiples passages dans le visible, éventuellement en combinaison avec l'absorption saturée. Le diamètre des cuves utilisées devrait sans doute dans ce cas être augmenté, afin de permettre un nombre de passages plus important.
- Une étude comparative de plusieurs hexafluorures colorés, et dans des états électroniques de symétrie différente devrait être entreprise, afin de mieux comprendre la dynamique complexe de ces espèces.

-
- Du point de vue théorique, l'étude de tels spectres permettrait de comprendre plus précisément la nature des interactions en jeu, et donc d'écrire les opérateurs correspondants et de déterminer les schémas de couplages adéquats.
 - Enfin, il serait intéressant de considérer l'utilisation possible d'un tel travail en vue des applications pratiques de ces gaz et de la compréhension des phénomènes qui y interviennent (séparation isotopique et dépôts chimiques de couches métalliques en phase vapeur).

En résumé, ce sujet laisse encore ouvertes de nombreuses et intéressantes questions et nécessite encore un très gros travail, tant du point de vue théorique qu'expérimental.

Bibliographie

-
- [1] B. WEINSTOCK et G.L. GOODMAN. *Vibrational properties of hexafluoride molecules*. Adv. Chem. Phys., **9**, 169–319, (1965).
- [2] G.L. GOODMAN. *Electronic states and molecular geometry of xenon hexafluoride : A case of electronic isomerism*. J. Chem. Phys., **56**(10), 5038–5041, (1972).
- [3] H.H. CLAASSEN, G.L. GOODMAN, et H. KIM. *Spectral observations on molecular XeF₆ : Raman scattering and infrared, visible and ultraviolet absorption in the vapor and in matrix isolation*. J. Chem. Phys., **56**(10), 5042–5053, (1972).
- [4] B. WEINSTOCK. *The 25-year revolution in hexafluoride chemistry*. Chem. Eng. News, **42**(38), 86–100, (1964).
- [5] B. WEINSTOCK. *Some properties of the hexafluoride molecules*. Rec. Chem. Prog., **23**(1), 23–50, (1962).
- [6] J.H. HOLLOWAY, G. STANGER, E.G. HOPE, W. LEVASON, et J.S. OGDEN. *Spectroscopic studies on the hexafluorides of rhenium, osmium, iridium, and platinum isolated in low-temperature matrices*. J. Chem. Soc. (Dalton Trans.), pages 1341–1345, (1988).
- [7] B. WEINSTOCK, J.G. MALM, et E.E. WEAVER. *The preparation and some properties of platinum hexafluoride*. J. Am. Chem. Soc., **83**, 4310–4317, (1961).
- [8] G. HERZBERG. *Electronic spectra of polyatomic molecules*. Van Nostrand, 1966.
- [9] G.H. CADY et B. HARGREAVES. *The vapour pressures of some heavy transition-metal hexafluorides*. J. Chem. Soc., pages 1563–1568, (1961).
- [10] H. SELIG, C.L. CHERNICK, et J.G. MALM. *The preparation and properties of TcF₆*. J. Inorg. Nucl. Chem., **19**, 377–377, (1961).
- [11] H.H. CLAASSEN, H. SELIG, J.G. MALM, C.L. CHERNICK, et B. WEINSTOCK. *Ruthenium hexafluoride*. J. Am. Chem. Soc., **83**, 2390–2391, (1961).
- [12] C.L. CHERNICK, H.H. CLAASSEN, et B. WEINSTOCK. *Rhodium hexafluoride*. J. Am. Chem. Soc., **83**, 3165–3166, (1961).
- [13] W.W. DUKAT, J.H. HOLLOWAY, E.G. HOPE, M.R. RIELAND, P.J. TOWNSON, et R.L. POWELL. *High oxidation state binary transition metal fluorides as selective fluorinating agents*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., pages 1429–1430, (1993).
- [14] J.K. GIBSON et R.G. HAIRE. *High-temperature fluorination studies of uranium, neptunium, plutonium and americium*. J. Alloy. Compd, **181**, 23–32, (1992).
- [15] C. BERNARD, R. MADAR, et Y. PAULEAU. *Chemical vapor deposition of refractory metal silicides for VLSI metallization*. Solid State Technol., **2**, 79–84, (1989).
- [16] M. PONS, A. BENEZECH, P. HUGUET, R. GAUFRES, P. DIEZ, et J. LAFFORET. *Comparison of raman measurements and mass transport modelling for the chemical vapor deposition of tungsten in the 773–1073 K temperature range*. J.C.V.D., **2**, 135–165, (1993).
- [17] B.A. MACKLIN et J.C. WITHERS. *The chemical vapor deposition of iridium*. In *Conference on chemical vapor deposition of refractory metals, alloys and compounds, Sept. 1967, Gatlinburg TN*, pages 161–173, 1967.

- [18] J.H. HOLLOWAY, E.G. HOPE, G. STANGER, et D.A. BOYD. *Preparation of high-oxidation-state platinum group metal fluorides in flow systems. Synthesis of the metal hexafluorides, MF₆ (M=Ru, Rh, Os, Ir, Pt), ruthenium pentafluoride tetramer, (RuF₅)₄, and the novel trimer, (RuF₅)₃*. J. Fluor. Chem., **56**, 77–84, (1992).
- [19] J.H. CANTERFORD et R. COLTON. *Halides of the second and third row transition metals*. Wiley-Interscience, 1968.
- [20] N. BARTLETT. *The oxidizing properties of the third transition series hexafluorides and related compounds*. Angew. Chem. internat. Edit., **7**(6), 433–439, (1968).
- [21] J.E. BLOOR et R.E. SHERROD. *Theoretical studies on the physical properties and bonding of the 5d metal hexafluorides using the multiple scattering X α technique*. J. Am. Chem. Soc., **102**(13), 4333–4340, (1980).
- [22] M. FARGEAS, R. FRÉMONT-LAMOURANNE, Y. LEGOUX, et J. MERINI. *Fluorures et oxyfluorures d'actinides de valences élevées, étudiés par thermochromatographie*. J. Less-Comm. Met., **121**, 439–444, (1986).
- [23] J. MERINI, Y. LEGOUX, et R. FRÉMONT-LAMOURANE. *Nouveaux degrés d'oxydation du curium en phase gazeuse*. C. R. Acad. Sc. Paris, **296**, 1773–1774, (1983).
- [24] H.H. CLAASSEN, H. SELIG, et J.G. MALM. *Vibrational spectra of MoF₆ and TcF₆*. J. Chem. Phys., **36**(11), 2888–2890, (1962).
- [25] H.H. CLAASSEN, G.L. GOODMAN, J.H. HOLLOWAY, et H. SELIG. *Raman spectra of MoF₆, TcF₆, ReF₆, UF₆, SF₆, and TeF₆ in the vapor state*. J. Chem. Phys., **53**(1), 341–348, (1970).
- [26] H. SELIG, W.A. SUNDER, F.A. DISALVO, et W.E. FALCONER. *Hydrolysis reactions of transition metal hexafluorides in liquid hydrogen fluoride : Oxonium Salts with Pt, Ir and Ru*. J. Fluor. Chem., **11**, 39–50, (1978).
- [27] R.C. BURNS et T.A. O'DONNELL. *Reactivity of transition metal fluorides — XI. Oxidation-reduction reactions of ruthenium hexafluoride*. J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 1613–1619, (1980).
- [28] B. WEINSTOCK, H.H. CLAASSEN, et C.L. CHERNICK. *Jahn-Teller effect in the E_g vibrational mode of hexafluoride molecules. The infrared spectra of RuF₆ and RhF₆*. J. Chem. Phys., **38**(7), 1470–1475, (1963).
- [29] A.K. BRISDON, P.J. JONES, W. LEVASON, J.S. OGDEN, J.H. HOLLOWAY, E.G. HOPE, et G. STANGER. *Spectroscopic studies on the hexafluorides of ruthenium and rhodium isolated in low-temperature matrices*. J. Chem. Soc. (Dalton Trans.), pages 715–718, (1990).
- [30] J.G. MALM et H. SELIG. *The vapour-pressures and other properties of ReF₆ and ReF₇*. J. Inorg. Nucl. Chem., **20**, 189–197, (1961).
- [31] R.C. BURNS et T.A. O'DONNELL. *Reactivity of transition metal fluorides — X. Oxidation-reduction reactions of rhenium, osmium and iridium hexafluorides*. J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 1285–1291, (1980).
- [32] J. GAUNT. *The infra-red spectra and molecular structure of some group 6 hexafluorides*. Trans. Faraday Soc., **49**, 1122–1131, (1953).
- [33] H.H. CLAASSEN, J.G. MALM, et H. SELIG. *Vibrational spectra of ReF₆*. J. Chem. Phys., **36**(11), 2890–2892, (1962).

-
- [34] H.H. CLAASSEN et H. SELIG. *Raman spectra of 5d transition metal hexafluorides in the vapor state*. Israel J. Chem., **7**, 499–504, (1969).
- [35] R. MCDIARMID. *Higher electronic states of ReF₆*. J. Mol. Spectr., **39**, 332–339, (1971).
- [36] R. MCDIARMID. *Jahn-Teller effects in the ${}^2E_{\frac{5}{2}g} \leftarrow {}^2G_{\frac{3}{2}g}$ transition of rhenium hexafluoride*. J. Mol. Spectr., **38**, 495–502, (1971).
- [37] M.S CHILD et A.C. ROACH. *The Jahn-Teller in IrF₆*. Mol. Phys, **9**, 281–285, (1965).
- [38] G.R. MEREDITH, J.D. WEBB, et E.R. BERNSTEIN. *On the Jahn-Teller effect in ReF₆*. Mol. Phys., **34**(4), 995–1017, (1977).
- [39] A.A. ISCHENKO, I.YA. OGURTSOV, L.A. KAZANTSEVA, V.P. SPIRIDONOV, et R.Z. DEYANOV. *Gaz-phase electron diffraction investigation of vibronically active molecules : rhenium hexafluoride*. J. Mol. Struct., **298**, 103–111, (1993).
- [40] J.C.D. BRAND, G.L. GOODMAN, et B. WEINSTOCK. *The near-infrared band system of rhenium hexafluoride*. J. Mol. Spectr., **38**, 449–463, (1971).
- [41] R.S. MCDOWELL et L.B. ASPREY. *Infrared band contours of rhenium hexafluoride*. J. Mol. Spectr., **45**, 491–493, (1973).
- [42] E.R. BERNSTEIN et G.R. MEREDITH. *Interactions in inorganic molecular crystals. Electronic spectra of ReF₆ pure and mixed crystals*. J. Chem. Phys., **64**(1), 375–403, (1976).
- [43] B. WEINSTOCK et J.G. MALM. *Osmium hexafluoride and its identity with the previously reported octafluoride*. J. Am. Chem. Soc., **80**, 4466–4468, (1958).
- [44] R.C. BURNS et T.A. O'DONNELL. *Osmium (VI) fluoride*. ???, ?, 79–81, (1979). (Référence incomplète).
- [45] B. WEINSTOCK, H.H. CLAASSEN, et J.G. MALM. *Vibrational spectra of OsF₆ and PtF₆*. J. Chem. Phys., **32**(1), 181–185, (1960).
- [46] D.L. MICHALOPOULOS et E.R. BERNSTEIN. *OsF₆ energy levels and vibronic coupling in the $(d_{t_{2g}})^2$ configuration*. Mol. Phys., **47**(1), 1–22, (1982).
- [47] O. RUFF et J. FISCHER. *Iridiumfluoride*. Zeit. Anorg. Allgem. Chem., **179**, 161–185, (1929).
- [48] P.L. ROBINSON et G.J. WESTLAND. *The simple fluorides of iridium, including the new trifluoride*. J. Chem. Soc., pages 4481–4487, (1956).
- [49] H.C. MATTRAW, N.J. HAWKINS, D.R. CARPENTER, et W.W. SABOL. *Infrared spectrum of iridium hexafluoride*. J. Chem. Phys., **23**, 985–986, (1955).
- [50] H.H. CLAASSEN et B. WEINSTOCK. *Search for a Jahn-Teller effect in IrF₆*. J. Chem. Phys., **33**(2), 436–437, (1960).
- [51] J.C.D. BRAND et G.L. GOODMAN. *Vibronically induced Jahn-Teller progressions in the electronic spectrum of iridium hexafluoride*. Can. J. Phys., **46**, 1721–1724, (1968).
- [52] J.C.D. BRAND, G.L. GOODMAN, et B. WEINSTOCK. *The optical absorption of iridium hexafluoride*. J. Mol. Spectr., **37**(3), 161–185, (1971).
- [53] E.R. BERNSTEIN et J.D. WEBB. *On the Jahn-Teller effect in IrF₆ : the $\Gamma_{8g}(t_{2g})^3$ state at 6800 Å*. Mol. Phys., **35**(6), 1585–1607, (1978).

- [54] M. S. CHILD. *Vibrational-electronic coupling in IrF_6 , OsCl_6^{2-} and IrCl_6^{2-}* . Mol. Phys., **3**, 605–607, (1960).
- [55] E.R. BERNSTEIN et J.D. WEBB. *Absorption and electronic Raman scattering spectra of the $\Gamma_{8g}(^2T_{1g})$ state of IrF_6 at 1.6μ — a resolution of the Jahn-Teller problem*. Mol. Phys., **37**(1), 191–202, (1979).
- [56] E.R. BERNSTEIN et J.D. WEBB. *Raman scattering of neat and mixed crystals of IrF_6 : the Jahn-Teller interaction in the ground state*. Mol. Phys., **37**(1), 203–209, (1979).
- [57] J.D. WEBB et E.R. BERNSTEIN. *A ligand field theory analysis of the spectra of the t_{2g}^3 levels of IrF_6* . Mol. Phys., **37**(5), 1509–1519, (1979).
- [58] B. WEINSTOCK, H.H. CLAASSEN, et J.G. MALM. *Platinum hexafluoride*. J. Am. Chem. Soc., **79**, 5832–5832, (1957).
- [59] J. SLIVNIK, B. ŽEMVA, et B. DRUŽINA. *New syntheses of platinum (IV) and platinum (VI) fluorides*. J. Fluor. Chem., **15**, 351–352, (1980).
- [60] J.G. MALM, B. WEINSTOCK, et H.H. CLAASSEN. *Infrared spectra of NpF_6 and PuF_6* . J. Chem. Phys., **23**, 2192–2193, (1955).
- [61] G.L. GOODMAN et M. FRED. *Electronic structure of neptunium hexafluoride*. J. Chem. Phys., **30**, 849–850, (1959).
- [62] M.J. STEINDLER et T.J. GERDING. *The absorption of neptunium hexafluoride*. Spectrochim. Acta, **22**, 1197–1200, (1966).
- [63] J.V. BEITZ, C.W. WILLIAMS, et W.T. CARNALL. *Fluorescence studies of neptunium and plutonium hexafluoride vapors*. J. Chem. Phys., **76**(5), 2756–2757, (1982).
- [64] W.B. PERSON, K.C. KIM, G.M. CAMPBELL, et H.J. DEWEY. *Absolute intensities of infrared-active fundamentals and combination bands of gaseous PuF_6 and NpF_6* . J. Chem. Phys., **85**(10), 5524–5528, (1986).
- [65] W.T. CARNALL et H.M. CROSSWHITE. *Optical spectra and electronic structure of actinide ions in compounds and in solution*. Rapport ANL-84-90, Argonne National Laboratory, 1985.
- [66] K.C. KIM et R.N. MULFORD. *The combination bands ($\nu_1 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_3$) and overtone band ($3\nu_3$) of neptunium hexafluoride*. Chem. Phys. Lett., **159**(4), 327–330, (1989).
- [67] K.C. KIM et R.N. MULFORD. *Vibrational properties of actinide (U, Np, Pu, Am) hexafluoride molecules*. J. Mol. Struct. (Theochem), **207**, 293–299, (1990).
- [68] R.N. MULFORD, H.J. DEWEY, et J.E. BAERFIELD II. *Fluorescence and absorption spectroscopy of the near-infrared vibronic transitions in matrix-isolated NpF_6* . J. Chem. Phys., **94**(7), 4790–4796, (1991).
- [69] B. WEINSTOCK et J.G. MALM. *The properties of plutonium hexafluoride*. J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 380–394, (1956).
- [70] H.J. DEWEY, J.E. BAERFIELD II, et W.W. RICE. *Visible and infrared spectroscopy of matrix-isolated PuF_6* . J. Chem. Phys., **84**(2), 684–691, (1986).
- [71] W.R. WADT. *An ab initio study of low-lying $5f \rightarrow 5f$ excitations in PuF_6* . J. Chem. Phys., **86**(1), 339–346, (1987).

-
- [72] K.C. KIM, B.J. KROHN, R. BRIESMEISTER, et S. RABIDEAU. *Fine structure in the $[(^2\Gamma_3 + \nu_3) \leftarrow ^1\Gamma_1]$ vibronic band in PuF_6* . J. Chem. Phys., **87**(3), 1538–1539, (1987).
- [73] K.C. KIM, B.J. KROHN, R.A. BRIESMEISTER, et S.J. DAVID. *Analysis of the Fourier transform and diode laser spectra of the ν_3 fundamental of PuF_6* . J. Mol. Spectr., **132**, 207–215, (1988).
- [74] YU.V. DROBYSHEVSKII, V.N. PRUSAKOV, V.F. SERIK, et V.B. SOKOLOV. ? [AmF_6]. Radiokhimiya, **22**(4), 591–594, (1980).
- [75] E.G. RAKOV, A.V. DZHALAVYAN, et A.S. DUDIN. *Certain properties and preparation characteristics of rare metal hexafluorides*. Trudy Instituta – Moskovskij Himika – Tehnologiceskij Institut. Imendi D.I. Mendleeva, **185**, 82–87, (1982).
- [76] W. MOFFIT, G.L. GOODMAN, M. FRED, et B. WEINSTOCK. *The colours of transition metal hexafluorides*. Mol. Phys., **2**, 109–122, (1959).
- [77] S. SIEGEL et D.A. NORTHROP. *X-ray diffraction studies of some transition metal hexafluorides*. Inorg. Chem., **5**(12), 2187–2188, (1966).
- [78] M. KIMURA, V. SCHOMAKER, D.W. SMITH, et B. WEINSTOCK. *Electron-diffraction investigation of the hexafluorides of tungsten, osmium, iridium, uranium, neptunium and plutonium*. J. Chem. Phys., **48**(9), 4001–4012, (1968).
- [79] E.W. KAISER, J.S. MUENTER, W. KLEMPERER, W.E. FALCONER, et W.A. SUNDER. *Electric deflection of binary hexafluorides*. J. Chem. Phys., **53**(4), 1411–1412, (1970).
- [80] G.C. ALLEN et K.D. WARREN. *The electronic spectra of the hexafluoro complexes of the second and third transition series*. Struct. Bond. (Berlin), **19**, 105–165, (1974).
- [81] H. KIM, P.A. SOUNDER, et H.H. CLAASSEN. *Molecular force fields of octahedral XF_6 molecules*. J. Mol. Spectr., **26**, 44–66, (1968).
- [82] M.R. ALIEV. *Rotational contours of vibrational bands in Raman spectra of molecules of spherical top type in the gas phase*. Optik. Spektosk., **31**(3), 376–379, (1971).
- [83] P. LABONVILLE, J.R. FERRARO, M.C. WALL, et L.J. BASILE. *A study of force fields for octahedral hexahalogen molecules*. Coord. Chem. Rev., **7**, 257–287, (1972).
- [84] G. NAGARAJAN et T.S. ADAMS. *Shrinkages of the internuclear distances in some hexafluorides of octahedral symmetry*. Monatsh. Chem., **104**, 1607–1622, (1973).
- [85] G. NAGARAJAN et D.C. BRINKLEY. *Moleküldynamik und Coriolis-Kopplungskoeffizienten einiger Hexafluoride oktaedrischer Symmetrie*. Monatsh. Chem., **104**, 1183–1202, (1973).
- [86] A.K. BRISDON, J.H. HOLLOWAY, E.G. HOPE, W. LEVASON, J.S. OGDEN, et A.K. SAAD. *Metal L_{III} -edge extended X-ray absorption fine structure of 5d transition-metal hexafluorides and related fluoroanions*. J. Chem. Soc. (Dalton Trans.), pages 139–143, (1992).
- [87] D. JACKSON. *Statistical thermodynamic properties of hexafluoride molecules*. Informal report LA-6025-MS, Los Alamos National Laboratory, 1975.
- [88] T.-P. LIN et C.-H. TING. *Normal coordinate analysis in cartesian space. III. The symmetric nonplanar XY_n type molecules*. J. Chinese Chem. Soc. (Taipei), **21**(2), 69–103, (1973).
- [89] E. RYTTER. *On the classification of normal modes of vibration, II The interaction terms in energy distributions*. Acta Chim. Acad. Sc. Hung., **85**(2), 147–151, (1975).

- [90] K. RAMASWAMY et L. JAYARAMAN. *Molecular force field for some XY_6 type molecules*. Acta Chim. Acad. Sc. Hung., **87**(1), 7–13, (1975).
- [91] E.J. BARAN. *Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden einiger oktaedrischer Hexafluoride nach der Methode der charakteristischen Schwingungen*. Monatsh. Chem., **105**, 362–365, (1974).
- [92] A.N. PANDEY, D.K. SHARMA, U.P. VERMA, L.D. ARORA, S.L. GUPTA, et B.P. SINGH. *Study of molecular force fields by a new approximation method*. Indian J. Pure Appl. Phys., **14**, 815–818, (1976).
- [93] M. BORING et H.G. HECHT. *Calculations of the electronic structure and transitions of actinide metal hexafluorides*. J. Chem. Phys., **69**(1), 112–116, (1978).
- [94] G. MANIVANNAN, V. SENDOGAN, et K.G. SRINIVASACHARYA. *Potential constants and centrifugal distortion constants of some octahedral hexafluoride molecules*. Indian J. Phys., **55B**, 171–174, (1981).
- [95] V.A. CHINNAPPAN et A. NATARAJAN. *Calculation of force constants and mean amplitudes of vibration of octahedral XY_6 molecules using frequencies and zeta constants*. Pramāna, **18**(6), 501–509, (1982).
- [96] A. DHANALAKSHMI et M. LALITHA. *Ground vibrational inertia defect and centrifugal distortion constants of octahedral XY_6 molecules and ions*. Bull. Cl. Sc. Acad. Roy. Bel., **68**(4), 249–268, (1982).
- [97] K. SABAPATHY et R. RAMASAMY. *Application of a new aspect to the analysis of molecular vibrations*. Indian J. Phys., **58B**, 464–472, (1984).
- [98] I.YA. OGURTSOV et V.L. OSTROVSKI. *The quadrupole moments of spherical-top molecules in orbitally degenerate states*. Mol. Phys., **54**(1), 119–127, (1985).
- [99] R.S. MCDOWELL. *Vibrational isotope shifts in hexafluoride molecules*. Spectrochim. Acta, **42A**(9), 1053–1057, (1986).
- [100] J.F. GELDARD et H.K. MCDOWELL. *Constrained force constants for octahedral molecules*. Spectrochim. Acta, **43A**(3), 439–445, (1987).
- [101] V. BOUDON et F. MICHELOT. *Spectroscopy of hexafluorides with an odd number of electrons. A tensorial formalism adapted to the chain $SU(2) \otimes C_I \supset O_h^S$* . J. Mol. Spectr., **165**, 554–579, (1994).
- [102] V. BOUDON, F. MICHELOT, et J. MORET-BAILLY. *Spectroscopy of hexafluorides with an odd number of electrons. Operators of interest for electronic spectroscopy and for the Jahn-Teller effect*. J. Mol. Spectr., **166**, 449–470, (1994).
- [103] A.N. PANDEY, D.K. SHARMA, et U.P. VERMA. *A study of intramolecular force fields and dependence of force constants on crystal-field stabilization energy for some octahedral ions and molecules of second- and third-row transition metals*. Acta Phys. Polonica, **A51**(4), 475–485, (1977).
- [104] R.S. MCDOWELL, R.F. HOLLAND, W.H. MCCULLA, G.K. ANDERSON, et M.J. REISFELD. *Infrared spectroscopy of TeF_6* . J. Mol. Struct., **145**, 243–256, (1986).
- [105] R.S. MCDOWELL, L.B. ASPREY, et R.T. PAINE. *Vibrational spectrum and force field of uranium hexafluoride*. J. Chem. Phys., **61**(9), 3571–3580, (1974).

-
- [106] R. McDIARMID. *Assignments in the ultraviolet spectra of MoF₆ and WF₆*. J. Chem. Phys., **61**(8), 3333–3339, (1974).
- [107] E.R. BERNSTEIN, G.R. MEREDITH, et J.D. WEBB. *The Jahn-Teller effect in the lowest charge transfer state of UF₆*. J. Chem. Phys., **68**(9), 4066–4072, (1978).
- [108] J. GAUNT. *The vibrational spectrum and molecular structure of rhenium hexafluoride*. Trans. Faraday Soc., **50**, 209–212, (1954).
- [109] F. MICHELOT. *Hamiltonien effectif des molécules semi-rigides non-linéaires dans un état électronique non-dégénéré. Application au calcul des énergies hyperfines des toupies sphériques*. Thèse d'état, Dijon, 1980.
- [110] F. MICHELOT. *Nuclear hyperfine interactions in non-linear semi-rigid molecules. I. The molecular hamiltonian*. Mol. Phys., **45**(5), 949–970, (1982).
- [111] F. MICHELOT. *Nuclear hyperfine interactions in non-linear semi-rigid molecules. I. The effective hamiltonian for a non-degenerate electronic state*. Mol. Phys., **45**(5), 971–1001, (1982).
- [112] J.M. BROWN, T.J. SEARS, et J.K.G. WATSON. *The isotopic dependence of the spin-rotation interaction for an asymmetric top molecule*. Mol. Phys., **41**(1), 173–182, (1980).
- [113] J. MORET-BAILLY. ? Cah. Phys., **15**, 237–316, (1961).
- [114] B.I. ZHILINSKII, V.I. PEREVALOV, et VL.G. TYUTEREV. *Méthode des O.T.I. et théorie des spectres des molécules*. Traduit du Russe, 1986.
- [115] J.P. CHAMPION, G. PIERRE, F. MICHELOT, et J. MORET-BAILLY. *Composantes cubiques normales des tenseurs sphériques*. Can. J. Phys., **55**, 512–520, (1977).
- [116] F. MICHELOT. ? J. Mol. Spectr., **63**, 227–240, (1976).
- [117] S.E. HARNUNG. *Irreducible tensors in the octahedral spinor group*. Mol. Phys., **26**(2), 473–502, (1973).
- [118] M. KIBLER. *Ionic and paramagnetic energy levels. Algebra*. J. Mol. Spectr., **26**, 111–130, (1968).
- [119] M. R. KIBLER. *Irreducible tensor method for a chain $SU_2 \supset \dots \supset G'' \supset G' \supset G$ and molecular physics*. J. Math. Phys., **17**(6), 855–858, (1976).
- [120] M.R. KIBLER. *Coefficients of interest for molecular spectroscopy*. J. Mol. Spectr., **62**, 247–262, (1976).
- [121] S.L. ALTMANN. *Double groups and projective representations. I. General theory*. Mol. Phys., **38**(2), 489–511, (1979).
- [122] S.L. ALTMANN et F. PALACIO. *Double groups and projective representations. II. Clebsch-Gordan coefficients*. Mol. Phys., **38**(2), 513–526, (1979).
- [123] S.L. ALTMANN et P. HERZIG. *Double groups and projective representations. III. Improper groups*. Mol. Phys., **45**(3), 585–604, (1982).
- [124] S.L. ALTMANN. *Rotations, quaternions, and double groups*. Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [125] M. HAMERMESH. *Group theory and its application to physical problems*. Addison-Wesley, 1962.
- [126] P.H. BUTLER et B.G. WYBOURNE. *Calculation of j and jm symbols for arbitrary compact groups. I. Methodology*. Int. J. Quant. Chem., **X**, 581–598, (1976).

- [127] S.L. ALTMANN. *Improper double groups and the bases for the representations of $O(3)$* . J. Phys. A, **20**, 4587–4593, (1987).
- [128] F. MICHELOT, B. BOBIN, et J. MORET-BAILLY. ? J. Mol. Spectr., **76**, 374–411, (1979).
- [129] A.R. EDMONDS. *Angular momentum in quantum mechanics*. Princeton University Press, Princeton, NJ, 1957.
- [130] U. FANO et G. RACAH. *Irreducible tensorial sets*. Academic Press, 1959.
- [131] R. CONTE, J. RAYNAL, et E. SOULIÉ. *Determination of point group harmonics for arbitrary j by a projection method. I. Cubic group, quantization along an axis of order 4*. Rapport 83-29, CEA, 1983.
- [132] R. CONTE et J. RAYNAL. *On a labelling for point group harmonics*. J. Math. Phys., **26**(10), 2413–2440, (1985).
- [133] T. LULEK. *Method for the determination of Clebsch-Gordan coefficients for point groups*. Acta Phys. Polonica, **A48**(4), 501–512, (1975).
- [134] B. LULEK, T. LULEK, et B. SZCZEPANIAK. *Coupling coefficients for cubic groups. I. $3j\Gamma\gamma$ symbols for the double octahedral group*. Acta Phys. Polonica, **A54**(5), 545–559, (1978).
- [135] B. LULEK et T. LULEK. *Coupling coefficients for cubic groups. II. The permutation symmetry*. Acta Phys. Polonica, **A54**(5), 561–572, (1978).
- [136] B. LULEK. *Coupling coefficients for cubic groups. III. The double tetrahedral group*. Acta Phys. Polonica, **A55**(2), 166–172, (1979).
- [137] M. ROTENBERG, R. BIVINS, N. METROPOLIS, et J.K. WOOTEN JR. *The $3j$ and $6j$ symbols*. The technology press, M.I.T., Cambridge, Massachusetts, 1959.
- [138] B.G. WYBOURNE. *Classical Groups for physicists*. Wiley-Interscience, New-York, 1974.
- [139] R. ENGLMAN. *The Jahn-Teller effect in molecules and crystals*. Wiley & Sons, 1972.
- [140] I.B. BERSUKER et V.Z. POLINGER. *Vibronic interactions in molecules and crystals*. Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [141] B.N. FIGGIS. *Introduction to ligand fields*. Interscience, 1966.
- [142] J.S. GRIFFITH. *The theory of transition metal ions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1964.
- [143] M. KIBLER et G. GRENET. *The configuration d^N in cubic symmetry : A symmetry adapted weak-field approach*. Lect. Notes Phys., **135**, 17–21, (1980).
- [144] B.E. DOUGLAS et D.A. HOLLINGSWORTH. *Symmetry in bonding and spectra : An introduction*. Academic Press, 1985.
- [145] M. KIBLER et G. GRENET. *Energy levels of paramagnetic ions : Algebra. III. The case of d^N ions in cubical symmetry*. Int. J. Quant. Chem., **XXVIII**, 213–232, (1985).
- [146] G. RACAH. *Theory of complex spectra. III*. Phys. Rev., **63**(9–10), 367–382, (1943).
- [147] J. MORET-BAILLY. *Introduction au calcul de l'énergie de vibration-rotation des molécules à symétrie sphérique*. Cah. Phys., **112**, 476–494, (1959).

-
- [148] M.S. CHILD. *Anomalous spectroscopic properties accompanying a weak dynamical Jahn-Teller effect*. J. Mol. Spectr., **10**, 357–365, (1963).
- [149] W. MOFFIT et W. THORSON. *Vibronic states of octahedral complexes*. Phys. Rev., **108**(5), 1251–1255, (1957).
- [150] F. MICHELOT et T. SCHWARTZMANN. *Symmetry of molecular properties. I. Theory and applications to vibration-rotation properties of spherical top molecules*. Mol. Phys., **80**(6), 1269–1296, (1993).
- [151] J.-P. CHAMPION, M. LOETE, et G. PIERRE. *Spherical top spectra*. In K. NARAHARI RAO et A. WEBER, éditeurs, *Spectroscopy of the Earth's atmosphere and interstellar medium*, pages 339–422. Academic Press, San Diego, 1992.
- [152] H. HORIE. *Representations of the symmetric group and the fractional parentage coefficients*. J. Phys. Soc. Japan, **19**(10), 1783–1799, (1964).
- [153] E. KÖNIG et S. KREMER. *The concept of fractional parentage for arbitrary molecular point groups*. Int. J. Quant. Chem., **XII**, 457–469, (1977).
- [154] A. NOVOSELSKY, J. KATRIEL, et R. GILMORE. *Coefficients of fractional parentage in the L–S coupling scheme*. J. Math. Phys., **29**(6), 1368–1388, (1988).
- [155] J. KATRIEL et A. NOVOSELSKY. *Multi-cluster wavefunctions with arbitrary permutational symmetry*. Ann. Phys., **211**, 1–23, (1991).
- [156] B.R. JUDD. *Lie groups and the Jahn-Teller effect*. Can. J. Phys., **52**, 999–1044, (1974).
- [157] B.R. JUDD. *Ligand trajectories for a degenerate Jahn-Teller system*. J. Chem. Phys., **68**(12), 5643–5646, (1978).
- [158] D.R. POOLER. *Continuous group invariances of linear Jahn-Teller systems*. J. Phys. A, **11**(6), 1045–1055, (1978).
- [159] M.C.M. O'BRIEN. *Dynamic Jahn-Teller effect in an orbital triplet state coupled to both E_g and T_{2g} vibrations*. Phys. Rev., **187**(2), 407–418, (1969).
- [160] M.C.M. O'BRIEN. *The Jahn-Teller effect in a p state equally coupled to E_g and T_{2g} vibrations*. J. Phys. C, **4**, 2524–2536, (1971).
- [161] R.S. MCDOWELL et L.B. ASPREY. *Coriolis constants of spherical-top molecules from low-temperature infrared studies of vapor band contours. Application to the force field of tungsten hexafluoride*. J. Mol. Spectr., **48**, 254–265, (1973).
- [162] H. BERGER, A. ABOUMAJD, et R. SAINT-LOUP. *Détermination des constantes scalaires de l'état de base de SF_6* . J. Phys. Lettres, **38**, L-373–L-375, (1977).
- [163] G. CAMY. *Spectroscopie de saturation de $^{127}I_2$ avec un laser à Ar^+ stabilisé en fréquence. Application à la recherche d'un étalon dans le visible*. Thèse, Paris, 1979.
- [164] P. JUNCAR, H.G. BERRY, R. DAMASCHINI, et H.T. DUONG. *Energies of some triplet levels in 4He I*. J. Phys. B, **16**, 381–388, (1983).
- [165] R. CHAUX, C. MILAN, G. MILLOT, B. LAVOREL, R. SAINT-LOUP, et J. MORET-BAILLY. *Mesures le longueurs d'onde de lasers continus à l'aide d'un lambdamètre. Applications à l'étalonnage de spectres Raman à haute résolution*. J. Optics (Paris), **19**(1), 3–14, (1988).

Résumé : Du point de vue théorique, un formalisme tensoriel adapté à l'étude des molécules ou ions octaédriques possédant un moment angulaire demi-entier a été développé pour la première fois. Nous avons utilisé ici la méthode des représentations projectives, plus cohérente que celle des groupes doubles. Un jeu complet de coefficients et de formules de couplage, ainsi que les programmes de calcul correspondants ont été mis au point. Ceci a tout d'abord permis l'écriture d'un modèle simple décrivant la structure électronique des hexafluorures colorés. Ensuite, un certain nombre d'applications de ce formalisme à l'étude des couplages rovibroniques pour les molécules de type XY_6 dans un état électronique quatre fois dégénéré ont été examinées, en particulier concernant les opérateurs associés à l'effet Jahn-Teller dynamique.

Du point de vue expérimental, nous nous sommes intéressés à IrF_6 , dont nous avons pu maîtriser les processus de synthèse, de purification et de conservation. Une première étude à basse résolution (absorption et diffusion Raman spontanée) a été réalisée sur cette molécule. Nous avons ensuite mis en place deux dispositifs spectroscopiques à haute résolution dans le visible (absorption saturée – testée sur une cuve à iode – et simple absorption avec multiples passages). Ceux-ci utilisent notamment un laser à colorant. Ils doivent maintenant permettre la spectroscopie de la bande visible de IrF_6 , afin d'en résoudre pour la première fois la structure fine rotationnelle.

Mots-clés : hexafluorures colorés, représentations projectives, formalisme tensoriel, effet Jahn-Teller, couplages rovibroniques, spectroscopie.