

M E M O I R E

présenté à la

F A C U L T E D E S S C I E N C E S D E

L ' U N I V E R S I T E D E P A R I S

pour obtenir le

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES DE SCIENCES PHYSIQUES

par

Serge F E N E U I L L E

1er S U J E T : Contribution à l'étude théorique du spectre d'absorption
optique du rubis.

2ème S U J E T : Etude des paramètres du champ cristallin des ions des terres
rares substitués à l'ion La^{3+} dans LaCl_3 .

INTRODUCTION

Depuis les premiers travaux de Bethe (1929), il est généralement admis que les spectres d'absorption des ions des éléments de transition, et des actinides dans les solides, peuvent être interprétés de façon à peu près satisfaisante par la théorie du champ cristallin. Cependant, dans le cas des ions paramagnétiques, s'il est vrai que cette théorie prévoit assez bien la position des bandes et des raies d'absorption et donne des ordres de grandeurs raisonnables pour leurs intensités et leurs largeurs, peu d'études ont été conduites de façon suffisamment détaillée pour permettre une comparaison quantitative valable entre les données expérimentales et les résultats calculés. Les travaux de S. Sugano et de ses collaborateurs (1954, 1958, 1961), concernant le spectre d'absorption et l'effet Zeeman de l'ion Cr^{3+} dans Al_2O_3 ont fourni, au contraire, suffisamment de résultats théoriques et de points de comparaison pour mettre en évidence le parallélisme étroit, existant dans ce cas particulier, entre la théorie et l'expérience. Le fait que ces auteurs aient choisi le rubis pour une étude théorique détaillée, s'explique aisément. Très bien étudié expérimentalement, le spectre optique de l'ion Cr^{3+} dans Al_2O_3 , sans être d'une complexité extrême, possède en effet une richesse et une variété rarement observées pour les ions paramagnétiques. En outre, les spectres des sels hydratés de chrome dont l'interprétation théorique est souvent compliquée par un changement de phase à

basse température et une instabilité à haute température, présentent de grandes analogies avec celui du rubis et l'on peut supposer que les résultats théoriques obtenus pour l'ion Cr^{3+} dans Al_2O_3 sont valables pour ces sels.

Malheureusement, les méthodes de calcul employées par Sugano et ses collaborateurs sont souvent compliquées et manquent de généralité. En particulier, comme nous le verrons plus loin, ces auteurs n'ont pas utilisé comme point de départ, les états des configurations observées dans la symétrie sphérique mais ceux calculés dans la symétrie octaédrique.

La tabulation par Rotenberg, Bivins, Metropolis et Wooten (1959), d'un grand nombre de symboles 6-j et 3-j permet maintenant d'utiliser des méthodes de calcul plus courantes. Il nous a donc paru utile de reprendre l'étude du spectre d'absorption optique de l'ion Cr^{3+} dans Al_2O_3 , en utilisant ces méthodes.

I- STRUCTURE DU RUBIS

Le rubis résulte de la substitution d'un certain nombre d'ions Al^{3+} par des ions Cr^{3+} dans le corindon, variété anhydre cristallisée d'alumine. Cette substitution se réalise sans grande modification du réseau cristallin car les deux oxydes $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ et Cr_2O_3 sont isomorphes, et les ions Cr^{3+} et Al^{3+} ont des tailles voisines.

Le rubis possède par conséquent la même structure que le corindon, et il cristallise dans le système rhomboédrique. La maille élémentaire contient quatre ions métalliques Al^{3+} ou Cr^{3+} et six ions oxygène O^{2-} .

On peut considérer le cristal comme constitué d'un empilement hexagonal compact d'ions oxygène O^{2-} dont les $2/3$ des sites octaédriques sont occupés par des ions métalliques Al^{3+} ou Cr^{3+} . Les plus proches voisins d'un ion métallique sont six ions oxygène qui forment un octaèdre irrégulier ne possédant ni plan, ni centre de symétrie (voir figures 1 et 2). La symétrie ponctuelle d'un ion métallique est C_3 . Il faut remarquer qu'en raison de la symétrie du cristal toutes les positions des ions Al^{3+} ou Cr^{3+} sont équivalentes du point de vue énergétique.

II- SPECTRE DU RUBIS

Les premières études expérimentales concernant le spectre d'absorption du rubis dans la région visible ont été faites par Deutchbein en 1932. ce spectre consiste essentiellement, d'une part, en deux série de raies situées vers 14400 et 21000cm^{-1} ,

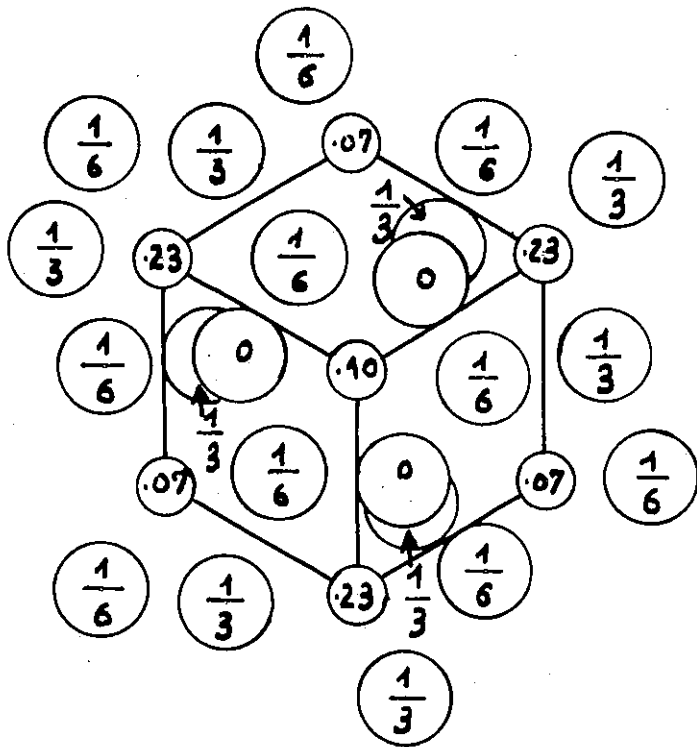


Fig.1- Projection de la structure du corindon sur un plan normal à l'axe ternaire et passant par le sommet de la maille rhomboédrique élémentaire (Wyckoff 1948)
(Les petits cercles représentent les ions métalliques et les grands cercles les ions oxygène).

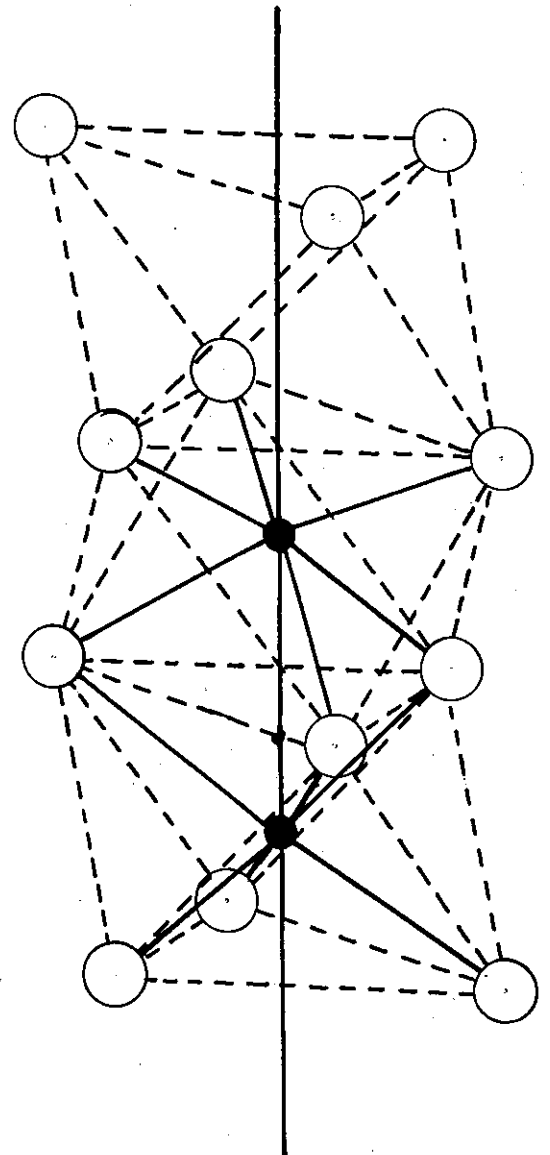


Fig.2- Structure du corindon: translation élémentaire le long de l'axe ternaire.

d'autre part, en deux bandes très larges U et Y, dont les maxima se trouvent respectivement aux environs de 18000 et de 21000cm⁻¹.

L'étude de l'effet Zeeman du doublet caractéristique R₁, R₂ observé vers 14400cm⁻¹, a été entreprise par Lehman en 1934. Les résultats obtenus par cet auteur ont été vérifiés en 1958 par Sugano et ses collaborateurs, qui ont également étudié l'effet Zeeman des raies B₁ et B₂, situées vers 21000cm⁻¹. Plus récemment, Low s'est intéressé aux trois bandes S₁, S₂, S₃, peu intenses et observées vers 14900cm⁻¹.

Bien que les premières études théoriques aient surtout consisté en une interprétation des bandes larges U et Y, celles-ci ont été relativement peu étudiées expérimentalement. En effet, si l'on élimine les quelques résultats partiels publiés par Thosar en 1941, la première étude détaillée de l'anisotropie optique et de la structure de ces bandes a été commencée, en 1958 seulement, par Sugano et Tsujikawa.

Les expériences de résonance paramagnétique faites par Manenkov et Prokhorov en 1955, ont fourni de nombreux renseignements concernant le niveau fondamental.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux a été porté dans le tableau Ia, auquel nous avons ajouté les enregistrements photographiques et photométriques d'un spectre du rubis réalisé à la température de 20°K.

Tableau Ia
Spectre d'absorption optique du rubis
(raies fines et bandes étroites)

Niveaux d'énergie	Valeurs observées (cm^{-1})	
Niveau fondamental $\pm 3/2$	0,00	
$\pm 1/2$	0,38 ^a	$W(1/2) - W(3/2) = 0,38$
R_1	14418 ^b	
R_2	14447 ^b	$W(R_2) - W(R_1) = 29$
S_1	14795 ^c	
S_2	14950 ^c	$W(S_2) - W(S_1) = 155$
S_3	15170 ^c	$W(S_3) - W(S_2) = 220$
B_1	20993 ^c	
B_2	21068 ^c	$W(B_2) - W(B_1) = 75$
B_3	21357 ^d	$(W(B_3) - W(B_2)) = 290$

a Manenkov et Prokhorov (1955)

b Sugano et Tsujikawa (1958)

c Low (1960)

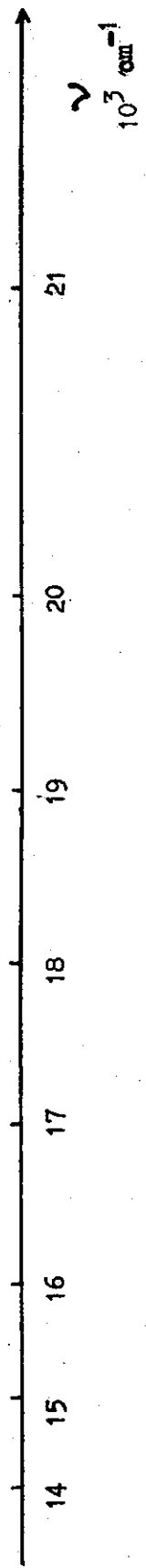
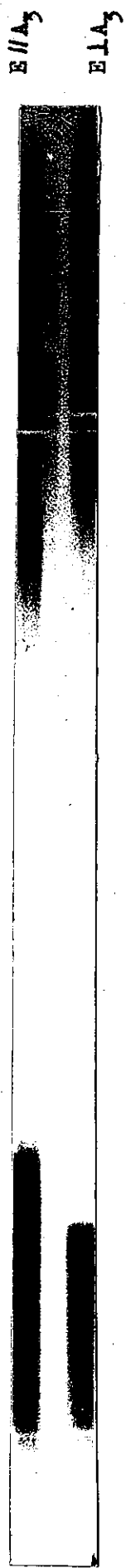
d Deutschbein (1932)

R₁R₂S₁S₂S₃

BANDE U

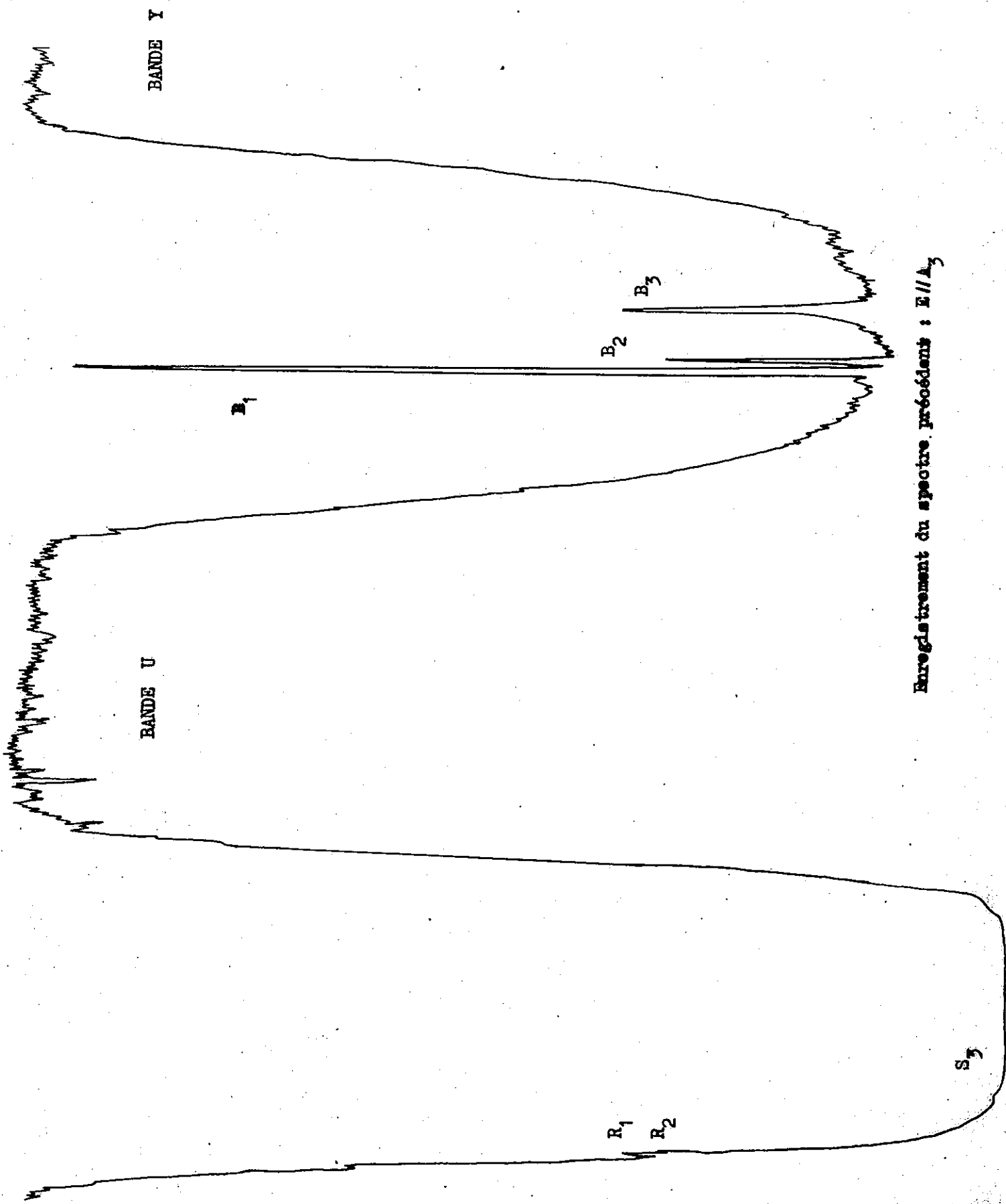
B₁B₂B₃

BANDE Y

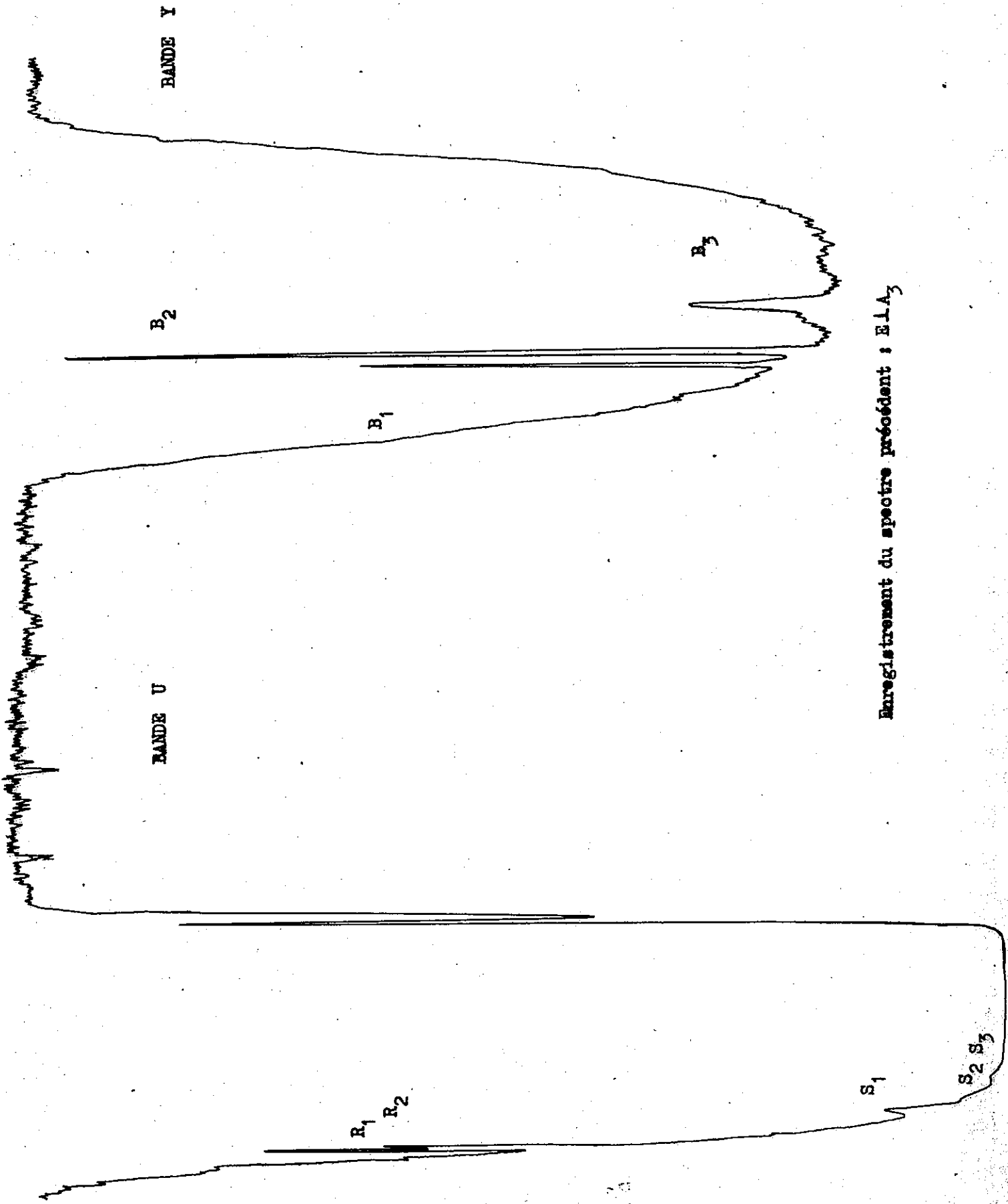


Spectre d'absorption optique du rubis à la température de 20°K

(E, vecteur électrique; A₃, axe ternaire)



Enregistrement du spectre précédent : E//A₃



Enregistrement du spectre précédent : E.L.A.₃

III- ETUDES THEORIQUES ANTERIEURES

Comme nous l'avons déjà signalé, le spectre du rubis et ceux des sels de chrome hydratés présentent de grandes analogies. De nombreuses interprétations théoriques de ces spectres ont été données tour à tour, mais la plupart d'entre elles restent le plus souvent de nature qualitative et ne parviennent pas à intégrer l'ensemble des données expérimentales.

Finkelstein et Van Vleck par exemple, ont étudié en 1939, le doublet caractéristique de l'alun de chrome, observé à 6700 \AA , et ont obtenu pour ces deux raies, un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience, en utilisant la théorie du champ cristallin; leur étude laisse malheureusement l'origine des bandes larges totalement inexplicée. Au contraire, Hartmann et Schlaefer (1951) ont réussi à donner une explication raisonnable de ces bandes, mais ces auteurs ne font aucune allusion aux raies fines observées.

La première interprétation détaillée du spectre du rubis a été donnée par Sugano, Tanabe et Tsujikawa, en 1958. Certains désaccords subsistant entre cette théorie et l'expérience, Sugano et Peter ont modifié les hypothèses de travail précédemment admises, et ont réussi ainsi, à donner une explication satisfaisante de l'origine de la plupart des données expérimentales.

Les travaux de Sugano et de ses collaborateurs sur le spectre de l'ion Cr^{3+} dans Al_2O_3 , reposent sur une première étude faite en 1954 par ces mêmes auteurs et concernant le problème plus général de la modification des configurations d^N , et en particulier

de la configuration d^3 quand elles sont situées dans un champ cristallin cubique. Le point de départ de cette étude a été la détermination des états $|S \Gamma_0\rangle$, (toutes les notations employées dans cette introduction seront précisées ultérieurement) des différentes configurations $e^N f_2^{N-n}$ (n variant de 0 à N), et le calcul, sur les états $|S \Gamma_0\rangle$ des éléments de matrice de l'hamiltonien représentant l'interaction coulombienne entre les électrons d . Ce calcul utilise les propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan pour les représentations Γ_0 du groupe cubique et les coefficients de parentage fractionnel entre les configurations γ^N et γ^{N-1} ($\gamma \equiv e, f_2$).

Dans le cas particulier du rubis, les effets du champ cristallin peuvent être considérés comme très grands devant ceux des autres interactions. Sugano, Tanabe et Tsujikawa, en ont déduit que les différentes configurations $e^N f_2^{3-n}$ pouvaient être regardées comme indépendantes et qu'à l'intérieur de chacune d'elles, il était possible d'étudier les autres interactions par la méthode des perturbations. Les résultats obtenus par ces auteurs seront analysés, au terme de notre travail, dans une comparaison globale entre l'expérience et les différentes théories proposées. Cependant, il faut signaler dès maintenant, qu'en de nombreux points, cette première étude ne rendait compte que très imparfaitement des données expérimentales.

En 1961, Sugano et Peter ont repris le problème en modifiant les hypothèses précédemment admises. Leur calcul tient compte notamment, de l'effet du mélange des configurations $e^N f_2^{3-n}$ les

plus basses et de la covalence des électrons d. Bien qu'il reste quelques points de désaccord entre les résultats ainsi calculés et les observations expérimentales, l'introduction de ces nouvelles interactions lève la plupart des difficultés rencontrées dans la première étude de 1958.

IV- HYPOTHESES DE TRAVAIL ET METHODE DE CALCUL EMPLOYEES DANS NOTRE ETUDE

Les résultats obtenus par Sugano et ses collaborateurs semblent confirmer les hypothèses admises et les approximations faites par ces auteurs. Nous n'avons pas cherché à modifier ces hypothèses, ni à introduire d'autres effets plus fins susceptibles de réduire les quelques écarts subsistant entre la théorie et l'expérience. En effet, le but de notre étude n'est pas de donner une nouvelle interprétation du spectre du rubis, mais de parvenir par d'autres méthodes de calcul, aux mêmes résultats que Peter et Sugano. Nous avons déjà signalé que le système de base utilisé par ces derniers est l'ensemble des états $|S\Gamma_0\rangle$ des diverses configurations $e^n f_2^{3-n}$ de l'ion Cr^{3+} situé dans un champ cubique très intense. A priori, ce choix semble le plus logique, puisque les effets du champ cristallin sont grands devant ceux des autres interactions; mais en fait, il présente le grand inconvénient de ne pas permettre dans le calcul, l'introduction des données expérimentales concernant l'interaction coulombienne, c'est à dire les termes spectraux de l'ion Cr^{3+} gazeux. Il nous a donc paru préférable de choisir comme système de base, l'ensemble des états de l'ion libre Cr^{3+} .

et de développer l'hamiltonien total du système sur ces états.

Cet hamiltonien, comme nous le verrons par la suite, contient essentiellement quatre termes additionnels, d'importance relative très différente, H_0 , H_1 , H_2 , et H_3 . H_0 représente l'interaction coulombienne entre les électrons des couches non saturées de l'ion Cr^{3+} ; H_2 , l'interaction entre les moments angulaires d'orbite et de spin de ces électrons; H_1 et H_3 enfin, l'interaction entre chacun de ces électrons et le champ cristallin, ce dernier pouvant être regardé comme formé de deux composantes, l'une, très intense, de symétrie cubique, H_1 , l'autre, beaucoup plus faible, de symétrie ternaire H_3 . L'action de H_1 étant prépondérante devant celle des autres interactions, nous avons tout d'abord considéré uniquement cette action, ce qui nous a conduit à la détermination des combinaisons linéaires des états de l'ion libre Cr^{3+} , fonctions propres de H_1 . Les effets de l'interaction coulombienne H_0 , étant eux-mêmes grands devant ceux de H_2 et de H_3 , nous avons calculé ensuite, par une méthode de perturbation du premier ordre, les valeurs propres et les états propres de $H_0 + H_1$. Ces états, qui tiennent compte du mélange des configurations, nous ont alors servi de base pour l'étude de H_2 et de H_3 , étude qui a été également limitée à celle de la perturbation du premier ordre correspondante.

Toutes ces études successives sont menées de façon analogue. Nous cherchons d'abord à obtenir le maximum de renseignements qualitatifs, à l'aide de la théorie des groupes, dont il nous a paru utile de rappeler les résultats fondamentaux. Ce travail pré-

liminaire effectué, nous déterminons, à l'aide de la méthode des opérateurs équivalents, lesquels des états de notre système de base sont fonctions de base d'une représentation irréductible donnée, du groupe de symétrie ponctuelle étudié. Nous calculons enfin, entre ces états, à l'aide de la théorie des opérateurs tensoriels, les éléments de matrice de l'hamiltonien considéré, et nous en déduisons les grandeurs physiques correspondantes.

V- L'ION Cr^{3+} GAZEUX

Le spectre de l'ion libre Cr^{3+} s'interprète de façon satisfaisante, si l'on admet que la configuration fondamentale de cet ion est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$, et que le schéma de couplage est du type Russel-Saunders. Les états permis dans ce cas, par le principe d'exclusion de Pauli, sont les suivants:

$${}^4P, {}^4F, {}^2P, {}^2D_a, {}^2D_b, {}^2F, {}^2G, {}^2H$$

Le terme fondamental 4F obéit à la règle de Hund. Les intervalles observés à l'intérieur des multiplets suivent approximativement la règle de Landé.

Une difficulté surgit néanmoins dans la détermination complète des états écrits ci-dessus. Il apparaît en effet deux termes 2D distincts. Par conséquent, dans la configuration considérée, un état n'est pas totalement défini par la seule donnée des nombres quantiques L et S. Pour résoudre ce problème, qui, loin d'être caractéristique de la configuration d^3 , se pose pour toutes les configurations d^n, f^n, g^n etc ... qui ont une valeur de n supérieure à 2 et inférieure à 4f, Racah a introduit un nouveau

symbole v , appelé nombre de séniorité. Pour les configurations d^n , v suffit à distinguer sans ambiguïté les états possédant le même jeu de nombres quantiques L et S . La véritable signification de v n'apparaît clairement que dans la théorie des groupes continus. Cependant, Racah a primitivement défini ce nombre quantique sans avoir recours à cette théorie. On peut montrer en effet, que chaque terme de la configuration l^{n-2} , se retrouve dans la configuration l^n . Ce fait permet d'attribuer à chaque terme un nombre de séniorité égal à la valeur n , pour laquelle ce terme apparaît pour la première fois.

Ce nombre est écrit traditionnellement en bas et à gauche du symbole qui désigne le terme correspondant.

Un seul terme est commun aux configurations d et d^3 ; il correspond à une valeur de L égale à 2 et à une valeur de spin égale à $\frac{1}{2}$. Nous l'écrivons donc 2_1D . Tous les autres états de d^3 possèdent la séniorité 3. Les deux états 2D sont ainsi distingués, puisqu'à chacun d'entre eux est associé un nombre de séniorité différent. Remarquons néanmoins, que les états 2_1D et 2_3D ne se trouvent pas dans la nature. Les états observés sont en réalité des combinaisons linéaires de ces deux états; nous pouvons écrire par exemple:

$$|{}^2_aD\rangle = \cos\alpha |{}^2_1D\rangle + \sin\alpha |{}^2_3D\rangle$$

$$|{}^2_bD\rangle = \sin\alpha |{}^2_1D\rangle - \cos\alpha |{}^2_3D\rangle$$

Nous appellerons 2_aD , celui des deux termes 2D qui possède la plus basse énergie.

Résultats expérimentaux: Commencée par White en 1929, l'analyse du spectre de Cr IV a été poursuivie par Bowen en 1937, puis par Moore en 1951.

L'ensemble des résultats expérimentaux a été porté dans le tableau Ib. Les états employés dans notre étude sont écrits dans la représentation S, L, M_S , M_L , laquelle ne tient pas compte du couplage spin-orbite. Nous avons donc été amenés à calculer les centres de gravité des différents multiplets observés. Nous en avons porté la valeur dans la colonne 4 du tableau Ib.

Résultats théoriques: Les termes de la configuration d^3 ont été calculés par Condon et Shortley, qui n'ont pas réussi cependant, à séparer de façon satisfaisante les deux termes 2D qui apparaissent dans cette configuration. Racah a repris cette étude en utilisant la méthode des opérateurs tensoriels, et pour simplifier les expressions obtenues, a introduit trois paramètres A, B et C, combinaisons linéaires de trois intégrales de Slater F_0 , F_2 et F_4 . Les résultats obtenus sont les suivants:

$$^4F = 3A - 15B$$

$$A = F_0 - 49F_4$$

$$^4P = 3A$$

$$B = F_2 - 5F_4$$

$$^2G = 3A - 11B + 3C$$

$$C = 35F_4$$

$$^2P = 3A - 6B + 3C$$

$$^2H = 3A - 6B + 3C$$

$$^2D_a = 3A + 5B + 5C - (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$^2F = 3A + 9B + 3C$$

$$^2D_b = 3A + 5B + 5C + (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{\frac{1}{2}}$$

Tableau Ib

Termes spectraux de l'ion Cr^{3+} gazeux dans la configuration d^3

Terme	J	Valeur observée (cm^{-1})	Centre de gravité (cm^{-1})	Valeur Calculée (cm^{-1})
$\begin{smallmatrix} 4 \\ 3 \end{smallmatrix} F$	3/2	0	554	0
	5/2	244		
	7/2	561		
	9/2	956		
$\begin{smallmatrix} 4 \\ 2 \end{smallmatrix} P$	1/2	14072	14324	13770
	3/2	14215		
	5/2	14481		
$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} P$	3/2	14185	14229	20660
	1/2	14317		
$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} G$	7/2	15064	15258	16070
	9/2	15414		
$\begin{smallmatrix} 2 \\ a \end{smallmatrix} D$	3/2	20218	20487	22857
	5/2	20667		
$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} H$	9/2	21078	21214	20660
	11/2	21328		
$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} F$	7/2	36490	36735	34430
	5/2	37062		

Le fait de choisir le niveau de base 4F comme origine des énergies, entraîne la relation $3A = 15B$. Le meilleur accord avec l'expérience est obtenu pour $B = 918\text{cm}^{-1}$ et $\frac{C}{B} = 4,502$ (voir colonne 5 du tableau Ib). Il est intéressant de noter que les niveaux 2P et 2H ont la même énergie calculée.

ETUDE DES NIVEAUX D'ENERGIE DE L'ION Cr^{+3}
DANS UN CHAMP CRISTALLIN CUBIQUE

I- RAPPELS DE THEORIE DES GROUPES (Bauer, 1933)

Le concept de groupe trouve son origine dans la généralisation des propriétés communes à un grand nombre de systèmes d'intérêt mathématique, comme l'ensemble des permutations de n objets, ou l'ensemble des rotations transformant un solide rigide en lui-même, par exemple.

Un groupe abstrait cependant, se définit indépendamment de tout système physique ou mathématique. Un groupe est un ensemble \mathcal{R} d'opérations ou d'éléments $a, b, c \dots$ muni d'une loi de composition interne associative (ou produit associatif) telle que

1) le produit ba (opération a suivie de l'opération b) de 2 éléments quelconques est un élément de \mathcal{R} ,

2) l'identité I appartient à cet ensemble \mathcal{R} et satisfait à $aI = Ia = a$,

3) à toute opération a de \mathcal{R} correspond, dans \mathcal{R} , une autre opération a^{-1} appelée inverse de a et définie par $a^{-1}a = aa^{-1} = I$.

Ce produit n'est généralement pas commutatif. Un groupe dont les opérations sont commutatives, est dit abélien.

Si le nombre r des opérations de \mathcal{R} est fini, le groupe est fini, et r est l'ordre du groupe.

Sous-groupes: Si dans un groupe \mathcal{R} , on peut isoler un ensemble \mathcal{P} d'opérations, fini ou infini, tel que:

1) le produit des deux opérations de \mathcal{P} , fasse encore partie de \mathcal{P} ,

2) \mathcal{P} contienne avec $a, b, c \dots$, leurs inverses, a^{-1}, b^{-1} ,

c^{-1} , ... et par suite, l'élément I , \mathcal{P} est sous-groupe de \mathcal{R} .

Eléments conjugués - Classes. Deux éléments a et b d'un groupe \mathcal{R} sont conjugués si on peut trouver un troisième élément s du groupe tel que $b = sas^{-1}$.

Une classe est l'ensemble de toutes les opérations conjuguées d'une même opération a . On peut montrer qu'un élément d'un groupe \mathcal{R} , ne peut appartenir simultanément à deux classes distinctes de ce groupe. L'équation $s = sI = Is$ montre que l'élément I forme toujours une classe puisque $sIs^{-1} = ss^{-1} = I$. Si le groupe est abélien, $as^{-1} = s^{-1}a$ et $sas^{-1} = ss^{-1}a = a$ quel que soit a , donc tout élément constitue à lui seul une classe.

Isomorphisme - Homéomorphisme - Représentations. Soient deux groupes

\mathcal{R} et \mathcal{R}' tels que:

1) à tout élément a de \mathcal{R} correspond un élément et un seul a' de \mathcal{R}' et réciproquement,

2) si $ab = c$, $a'b' = c'$, les deux groupes sont isomorphes, il y a isomorphisme holédrique.

Si la correspondance entre \mathcal{R} et \mathcal{R}' n'est pas biunivoque, mais si le produit de deux éléments correspondants donne encore deux éléments correspondants, les deux groupes sont alors homéomorphes, il y a isomorphisme méridrique.

Supposons maintenant que Γ soit un groupe de transformations linéaires, isomorphe ou homéomorphe de \mathcal{R} , Γ est alors représentation de \mathcal{R} . Si l'isomorphisme est holédrique, la représentation est fidèle.

A toute opération a de \mathcal{R} , correspond donc une matrice R_a^i , appartenant au groupe Γ . Le degré n de cette matrice est le nombre de dimensions de l'espace de représentation N .

Fonctions de base. Supposons maintenant que dans les opérations du groupe \mathcal{R} , un ensemble de n fonctions $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ se transforme en lui-même. A chaque opération a de \mathcal{R} correspond une matrice de transformation R_a , pour les fonctions $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$. L'ensemble de toutes les matrices R_a forme une représentation Γ_φ du groupe \mathcal{R} . On dit que les fonctions φ se transforment comme dans les opérations du groupe \mathcal{R} , ou que les fonctions φ sont fonctions de base de Γ_φ pour le groupe \mathcal{R} .

Représentations équivalentes. Si Γ_1 et Γ_2 sont deux représentations d'un groupe \mathcal{R} , dont les matrices sont respectivement $R_{1a}, R_{1b}, \dots, R_{2a}, R_{2b}, \dots$, et si on peut trouver une matrice S telle que:

$$R_{2a} = S^{-1} R_{1a} S, R_{2b} = S^{-1} R_{1b} S \text{ etc...}$$

ou sous une forme plus concise $\Gamma_2 = S^{-1} \Gamma_1 S$, Γ_1 et Γ_2 sont équivalentes.

Caractères. Nous appelons $r_{ij}(a)$ l'élément situé à la $i^{\text{ème}}$ ligne et à la $j^{\text{ème}}$ colonne de la matrice R_a .

La trace d'une matrice est la somme des éléments diagonaux de la matrice $\text{Tr}(R_a) = \sum_i r_{ii}(a)$.

Nous pouvons montrer facilement que les traces de matrices représentant des éléments conjugués sont égales. En effet

$$\text{Tr}(R_a R_b) = \sum_{ij} r_{ij}(a) r_{ji}(b) = \text{Tr}(R_b R_a)$$

donc

$$\text{Tr}(R_s R_a R_s^{-1}) = \text{Tr} R_s R_s^{-1} R_a = \text{Tr}(R_a)$$

Une telle trace est appelée "caractère", et elle est identique pour tous les éléments d'une même classe.

On peut montrer également que des représentations équivalentes ont même système de caractères, en employant la propriété précédente.

Représentations irréductibles - Tables de caractères. "Soit N l'espace vectoriel d'une représentation Γ_N à n dimensions. Si on peut trouver un sous-espace vectoriel N_1 de N invariant par rapport aux transformations de \mathcal{R} , la représentation Γ_N est réductible. Dans le cas contraire la représentation est irréductible."

En d'autres termes, une représentation est réductible si l'on peut trouver une matrice S telle que, quelle que soit R_a matrice de la représentation Γ_N de \mathcal{R} , la matrice $SR_a S^{-1}$ prenne la forme suivante:

R_{1a}	P_a
0	R_{2a}

Les cas les plus intéressants sont ceux où l'on parvient à décomposer l'espace N en un certain nombre de sous-espaces invariants indépendants N_1, N_2, \dots ; les matrices $SR_a S^{-1}$ prennent alors la forme de matrices à échelons

R_{1a}		
	R_{2a}	0
	0	R_{3a}

et l'on écrit symboliquement $\Gamma_N = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \dots$

Il y a réduction complète ou décomposition, si toutes les petites matrices R_{1a}, R_{2a} obtenues sont irréductibles. Une représentation irréductible Γ_P peut apparaître plusieurs fois dans la décomposition de la représentation Γ_N , et l'équation la plus générale de décomposition s'écrit $\Gamma_N = \sum_P m_P \Gamma_P$.

On peut démontrer que la décomposition d'une représentation donnée Γ_N d'un groupe \mathcal{R} en ses composantes irréductibles est unique.

Nombre des représentations irréductibles. Rien ne semble limiter a priori le nombre de représentations irréductibles possibles d'un groupe \mathcal{R} .

En réalité, on peut démontrer que le nombre de représentations irréductibles d'un groupe fini \mathcal{R} , est égal au nombre de classes de ce groupe.

Table de caractères. Nous avons vu précédemment que toutes les matrices appartenant à une même classe ont la même trace. Nous pouvons, par conséquent dessiner une table de caractères, dont chaque colonne correspondra à une classe et chaque ligne à une représentation irréductible. Le caractère se trouvant sur le $j^{\text{ème}}$ ligne et la $i^{\text{ème}}$ colonne sera noté $\chi(C_i \Gamma_j)$. Remarquons que l'équation de décomposition d'une représentation Γ_N en ses éléments irréductibles $\sum_P m_P \Gamma_P = \Gamma_N$ est équivalente au système d'équations:

$$\chi(C_i \Gamma_N) = \sum_P m_P \chi(C_i \Gamma_P)$$

quel que soit i . Nous verrons dans le paragraphe suivant que les

nombres m_0, m_1, m_2, \dots peuvent être déterminés à partir de la seule connaissance des caractères $\chi(C_i \Gamma_p)$. L'intérêt d'une telle table de caractères est alors évident.

Propriétés de la table de caractères. Soit $\chi(C_i \Gamma_j)$ le caractère des matrices correspondant à la classe C_i et à la représentation Γ_j . On peut démontrer deux séries de relations très importantes relativement à l'établissement de la table de caractères.

Si $\chi^*(C_i \Gamma_j)$ est le complexe conjugué de $\chi(C_i \Gamma_j)$, $N(C_i)$ le nombre d'éléments de la classe C_i , et g le nombre d'éléments du groupe

$$\sum_j [\chi^*(C_i \Gamma_j) \chi(C_k \Gamma_j)] = \frac{g}{N(C_i)} \delta(i, k)$$

$$\sum_i [N(C_i) \chi^*(C_i \Gamma_j) \chi(C_i \Gamma_k)] = g \delta(j, k)$$

Du système d'équations de décomposition écrit ci-dessus,

$$\chi(C_i \Gamma_N) = \sum_p m_p \chi(C_i \Gamma_p)$$

on peut déduire l'équation suivante

$$\sum_i N(C_i) \chi(C_i \Gamma_N) \chi^*(C_i \Gamma_k) = \sum_i \sum_j N(C_i) m_j \chi(C_i \Gamma_j) \chi^*(C_i \Gamma_k)$$

soit en tenant compte des relations précédentes

$$m_k = \frac{1}{g} \left[\sum_i N(C_i) \chi(C_i \Gamma_N) \chi^*(C_i \Gamma_k) \right]$$

Produits de Kronecker ou produits directs. Si les n fonctions $\varphi_1,$

$\varphi_2, \dots, \varphi_n$ sont les fonctions de base de la représentation Γ_φ

et si les m fonctions $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_m$ sont celles de la représentation Γ_ψ du même groupe, les mn fonctions $\varphi_i \psi_k$ se transfor-

ment en elles-mêmes dans les opérations de ce groupe et par consé-

quent peuvent être considérées comme les fonctions de base d'une

nouvelle représentation Γ_ϕ . On écrit symboliquement:

$$\Gamma_\phi = \Gamma_\varphi \times \Gamma_\psi$$

Si dans une opération a du groupe, $\varphi_i \longrightarrow \sum_j r_{ij}(a) \varphi_j$
 et si $\psi_k \longrightarrow \sum_p q_{kp}(a) \psi_p$, $\varphi_i \psi_k \longrightarrow \sum_{j,p} r_{ij}(a) q_{kp}(a) \varphi_j \psi_p$

Cette transformation peut être exprimée par une matrice de trace

$$\sum_{j,p} r_{ij}(a) q_{pe}(a) = \sum_j r_{jj}(a) \sum_p q_{pe}(a)$$

et par conséquent $\chi(\Gamma_{\varphi\psi}) = \chi(\Gamma_{\varphi}) \chi(\Gamma_{\psi})$

Dans le chapitre suivant, nous appliquerons ces résultats généraux au cas particulier du groupe cubique, groupe des rotations transformant un cube en lui-même.

II- GROUPE CUBIQUE

Le groupe cubique, groupe des rotations qui transforment un cube ou un octaèdre en lui-même, comprend 24 éléments répartis en 5 classes:

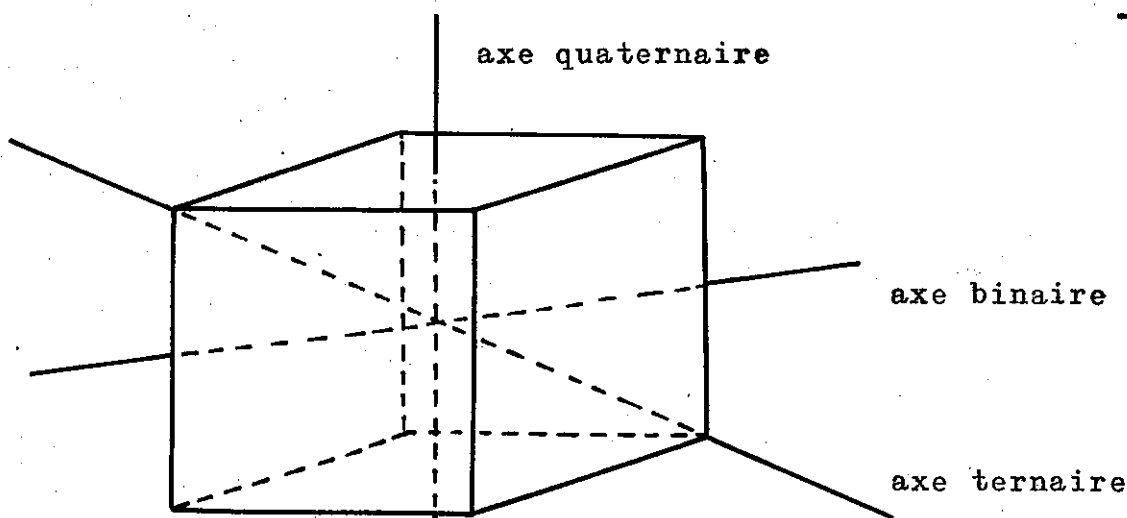
E l'identité

C_2 rotations d'angle π autour des axes quaternaires (axes joignant les centres de deux faces opposées du cube) - 3 éléments.

C_3 rotations d'angle $\pm\pi/2$ autour des axes quaternaires - 6 éléments.

C_4 rotations de π autour des axes binaires (axes joignant les milieux des deux côtés opposés du cube) - 6 éléments.

C_5 rotations de $\pm 2\pi/3$ autour des 4 axes ternaires (diagonales du cube) - 8 éléments.



Le groupe cubique possède 5 représentations irréductibles. La somme des carrés des dimensions de ces 5 représentations doit être égale au nombre des éléments du groupe, soit 24. La seule possibilité est la décomposition suivante:

$$24 = 3^2 + 3^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2$$

Ainsi le groupe cubique possède deux représentations irréductibles de degré 3, une de degré 2, et deux de degré 1. La table de caractères est la suivante:

		E	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
A ₁	Γ ₁	1	1	1	1	1
A ₂	Γ ₂	1	1	-1	-1	1
E	Γ ₃	2	2	0	0	-1
F ₁	Γ ₄	3	-1	1	-1	0
F ₂	Γ ₅	3	-1	-1	1	0

Les symboles Γ₁, Γ₂, Γ₃, Γ₄, Γ₅ correspondent à la notation de Bethe. Nous emploierons la notation A₁, A₂, E, F₁, F₂.

III- GROUPE R_3

Le groupe R_3 est le groupe des rotations transformant une sphère en elle-même. Il comprend un nombre infini de classes, c'est un exemple de groupe continu.

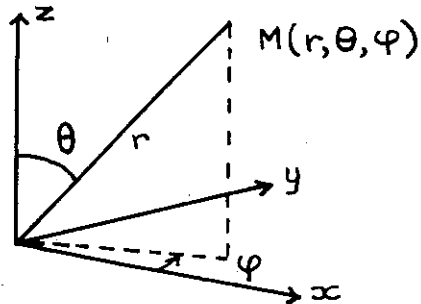
On peut facilement montrer que deux opérations conjuguées de R_3 correspondent à des rotations de même angle et d'axes généralement différents. Par conséquent, toutes les rotations de même angle appartiennent à une même classe.

Représentations irréductibles. Il est bien connu que les harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}$, définis par la relation

$$Y_{\ell,m} = (-1)^m \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_{\ell}^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

$$P_{\ell}^m(x) = \frac{(1-x^2)^{\frac{m}{2}}}{2^{\ell}\ell!} \frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}} (x^2-1)^{\ell} \quad (m = \ell, \ell-1, \dots, 0, \dots, 1-\ell, -\ell)$$

dans le système d'axes suivant



se transforment dans une opération quelconque du groupe R_3 en une somme d'harmoniques sphériques, ayant la même valeur de ℓ . En d'autres termes

$$Y_{\ell,m} \longrightarrow \sum_m a_m Y'_{\ell,m}$$

Cette équation montre que l'ensemble des $2\ell + 1$ harmoniques est invariant dans les opérations du groupe R_3 ; ils peuvent donc être considérés comme les fonctions de base d'une représentation de R_3 , D_{ℓ} de dimension $2\ell + 1$. On peut montrer en outre que les

On obtient pour les premières valeurs de \mathcal{P} les décompositions suivantes

$$D_0 \longrightarrow A_1$$

$$D_3 \longrightarrow A_2 + F_1 + F_2$$

$$D_1 \longrightarrow F_1$$

$$D_4 \longrightarrow A_1 + E + F_1 + F_2$$

$$D_2 \longrightarrow E + F_2$$

$$D_5 \longrightarrow E + 2F_1 + F_2$$

Ces résultats vont nous permettre d'étudier la décomposition des niveaux de l'ion Cr^{3+} dans un champ cristallin cubique ou octaédrique.

IV- APPLICATION AU CAS DE L'ION Cr^{3+} SITUE DANS UN CHAMP CRISTALLIN CUBIQUE

Position du problème.

Si nous ne tenons pas compte du couplage spin-orbite, dont les effets sont généralement très faibles devant ceux des autres interactions, les seules interactions à considérer pour étudier le comportement spectroscopique, sont:

- 1) L'interaction coulombienne entre les électrons situés en dehors des couches complètes.
- 2) L'interaction entre ces électrons et le champ cristallin.

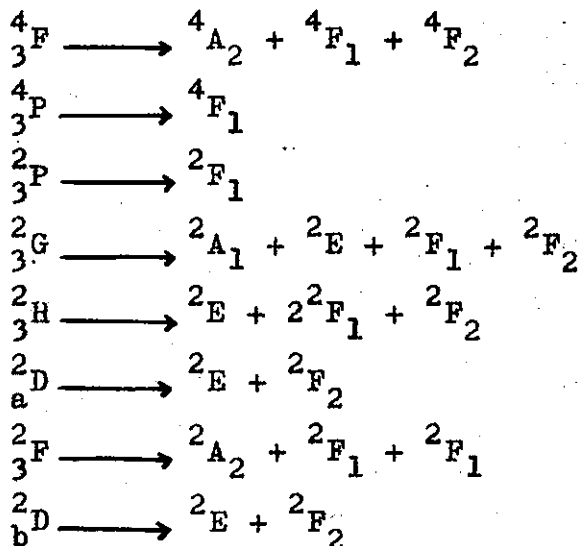
Les seuls cas particuliers, auxquels nous pouvons appliquer les résultats précédents, sont ceux où l'une des interactions est très faible devant l'autre.

Nous considérons d'abord le cas où l'interaction entre les électrons et le champ cristallin est très faible devant l'interaction coulombienne. Dans ce cas les niveaux d'énergie de l'ion libre ne sont que très peu perturbés.

Chaque niveau de l'ion libre est caractérisé par un nombre quantique L , (dégénérescence $2L + 1$), auquel correspondent $2L + 1$ fonctions d'onde qui peuvent être considérées comme fonctions de base de la représentation D_L du groupe R_3 .

Les décompositions des représentations D_L , lorsqu'on passe du groupe R_3 au groupe O , sont identiques, du point de vue formel, aux décompositions des niveaux d'énergie de l'ion libre, quand celui-ci est situé dans un champ cristallin cubique, très faible. Si nous considérons par exemple le niveau 2G , la décomposition $D_4 \longrightarrow A_1 + E + F_1 + F_2$ nous indique que ce niveau va se décomposer en quatre sous-niveaux ${}^2A_1, {}^2E, {}^2F_1, {}^2F_2$, de dégénérescence orbitale respective, 1, 2, 3 et 3.

L'ensemble des résultats relatifs à ce cas particulier pour l'ion Cr^{3+} situé dans un champ cristallin cubique, est porté dans le tableau suivant:



Nous étudions maintenant le cas où l'interaction coulombienne entre les électrons, est très faible devant l'interaction entre les

électrons et le champ cristallin. L'ion Cr^{3+} possède 3 électrons d en dehors des couches complètes.

S'il n'existe pas d'interaction entre les électrons, nous pouvons les considérer indépendamment les uns des autres. Les cinq fonctions d'onde correspondant à un seul électron d sont fonctions de base pour la représentation D_2 de R_3 , qui, dans un champ cubique se sépare en deux composantes e et f_2 (pour un seul électron, on emploie traditionnellement de petites lettres).

Pour 3 électrons d, il existe par conséquent les quatre possibilités suivantes: f_2^3 , f_2^2e , f_2e^2 , e^3 .

D'autre part, on peut montrer qu'un électron d, dans l'état f_2 a une énergie inférieure à celle d'un électron d, dans l'état e. Quand on ajoute l'interaction coulombienne, il y a séparation des niveaux correspondant aux configurations f_2^3 , f_2^2e , f_2e^2 et e^3 . Pour trouver ces décompositions, il nous est nécessaire de faire un calcul en chaîne. Pour cela, nous commençons avec deux électrons d. En utilisant les règles de décomposition et la table de caractères du groupe cubique, nous obtenons les résultats suivants:

$$f_2^2 = A_1 + E + F_1 + F_2 \qquad e^2 = A_1 + A_2 + E$$

$$ef_2 = F_1 + F_2$$

Les deux électrons d sont équivalents; d'après le principe d'exclusion de Pauli, la symétrie spatiale des fonctions d'onde détermine la symétrie de la partie de spin. En d'autres termes, à chaque représentation d'une configuration donnée, correspond une seule valeur de spin total S. Pour trouver ces valeurs, nous

utilisons les termes de la configuration d^2 dans l'ion libre. Ces termes sont les suivants: 1S , 3P , 1D , 3F , 1G (Condon et Shortley table 1⁷). Dans la décomposition $R_3 \rightarrow 0$ nous obtenons:

$$\begin{aligned} ^1S &\longrightarrow ^1A_1 \\ ^3P &\longrightarrow ^3F_1 \\ ^1D &\longrightarrow ^1E + ^1F_2 \\ ^3F &\longrightarrow ^3A_2 + ^3F_1 + ^3F_2 \\ ^1G &\longrightarrow ^1A_1 + ^1E + ^1F_1 + ^1F_2 \end{aligned}$$

L'ensemble de ces représentations est identique à celui des représentations comprises dans les configurations f_2^2 , f_2e , e^2 . A_1 et E sont toujours singulet, le seul A_2 est un triplet, donc

$$e^2 = ^1A_1 + ^1E + ^3A_2$$

Si nous considérons maintenant le produit ef_2 , les électrons ne sont plus équivalents, et par conséquent, S peut prendre les deux valeurs 0, et 1, donc

$$ef_2 = ^3F_1 + ^1F_1 + ^3F_2 + ^1F_1$$

Par soustraction nous obtenons

$$f_2^2 = ^1A_1 + ^1E + ^3F_1 + ^1F_2$$

Ces résultats vont nous permettre de calculer les décompositions correspondant aux quatre configurations f_2^3 , f_2^2e , f_2e^2 et e^3

Remarquons tout d'abord que la représentation e est de dimension 2. La configuration e^4 correspond par conséquent à une couche complète et la configuration e^3 à un "trou" dans cette couche complète. La décomposition de e^3 est donc identique à celle de e

$$e^3 = ^2E$$

La configuration $f_2^2 e$ peut être obtenue par addition d'un électron dans l'état e , à la configuration f_2^2 .

L'électron e n'est pas équivalent aux électrons f_2 , par conséquent

$$\begin{aligned} ef_2^2 &= {}^2E \times ({}^1A_1 + {}^1E + {}^3F_1 + {}^1F_2) \\ &= {}^2E + ({}^2A_1 + {}^2A_2 + {}^2E) + ({}^2F_1 + {}^2F_2 + {}^4F_1 + {}^4F_2) + ({}^2F_1 + {}^2F_2) \\ &= {}^2A_1 + {}^2A_2 + 2{}^2E + 2{}^2F_1 + 2{}^2F_2 + {}^4F_1 + {}^4F_2 \end{aligned}$$

D'une façon tout à fait analogue, nous obtenons

$$\begin{aligned} f_2 e^2 &= {}^2F_2 \times ({}^1A_1 + {}^1E + {}^3A_2) \\ &= {}^2F_2 + ({}^2F_2 + {}^2F_1) + ({}^2F_1 + {}^4F_1) \\ &= 2{}^2F_1 + 2{}^2F_2 + {}^4F_1 \end{aligned}$$

D'autre part, nous connaissons les décompositions des termes de l'ion libre, et par soustraction nous obtenons

$$f_2^3 = {}^4A_2 + {}^2E + {}^2F_1 + {}^2F_2$$

V- THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

La théorie du champ cristallin repose sur deux hypothèses fondamentales. D'une part, elle suppose qu'il est possible de déterminer de façon satisfaisante les propriétés spectroscopiques d'un composé complexe cristallisé, en admettant qu'il est constitué d'un ensemble d'ions métalliques, sans interactions mutuelles et situés dans un milieu possédant la même symétrie ponctuelle que ces ions. D'autre part, les interactions entre l'ion métallique et le milieu environnant sont considérées comme d'origine purement électrostatique.

Pour rendre compte de ces interactions, il suffit par conséquent d'ajouter un terme additionnel H_1 à l'hamiltonien H_0 de l'ion

libre. Pour calculer H_1 , nous prenons comme origine des coordonnées, le noyau de l'ion métallique étudié. Si au point de coordonnées r, θ, ϕ , $V(r, \theta, \phi)$ est le potentiel électrique créé par le milieu environnant,

$$H_1 = -e \sum_i V(r_i, \theta_i, \phi_i)$$

(l'indice i distingue les différents électrons de l'ion central; $-e$ est la charge de l'électron)

Considérons maintenant que le potentiel $V(r, \theta, \phi)$ est créé par une charge $-ge$ située au point de coordonnées ρ, α, β , il s'écrit alors:

$$V = - \frac{ge}{|\underline{r} - \underline{\rho}|}$$

Il est possible de montrer (Bethe 1929), en employant les propriétés des polynômes de Legendre et des harmoniques sphériques, que V peut être développé suivant ces fonctions.

Pour plusieurs charges $-g_j e$ situées respectivement aux points de coordonnées $\rho_j, \alpha_j, \beta_j$, on obtient finalement les équations suivantes:

$$H_1 = -e \sum_i V(r_i, \theta_i, \phi_i) = \sum_{i, k, q} B_k^q r_i^k Y_{kq}(\theta_i, \phi_i)$$

$$B_k^q = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} Y_{kq}^*(\alpha_j, \beta_j)$$

qui forment la base de la théorie quantitative des champs cristallins.

La valeur des paramètres B_k^q est essentiellement déterminée par la position relative des ions métalliques et des charges $-g_j e$, c'est à dire, par la symétrie du champ cristallin et les distances interatomiques à l'intérieur du cristal. Ils dépendent également

du choix de l'axe de quantification.

Cas d'un entourage octaédrique régulier: Dans le cas considéré, la symétrie ponctuelle au noyau d'un ion Cr^{3+} est en toute rigueur C_3 , cependant, l'ion Cr^{3+} est au centre d'un octaèdre d'ions oxygène O^{2-} et, dans le développement du potentiel créé par cet entourage, les termes correspondant à une symétrie cubique sont de beaucoup les plus importants; pour le moment nous nous limitons à ces termes. En outre, pour les électrons d, on peut montrer que les termes, pour lesquels k est supérieur à 4, n'interviennent pas.

Pour simplifier l'étude ultérieure de la perturbation ternaire nous avons choisi comme axe de quantification, un des axes ternaires de l'octaèdre; H_1 peut prendre alors la forme suivante:

$$H_1 = A_4^0 \sum_i (35 z_i^4 - 30 z_i^2 r_i^2 + 3 r_i^4) + A_4^3 (x_i^3 z_i - x_i z_i y_i^2) \\ = \frac{8}{3} \sqrt{4\pi} A_4^0 \sum_i r_i^4 Y_{40}(\theta_i, \phi_i) + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{4\pi}{35}} \sum_i r_i^4 (Y_{4-3}(\theta_i, \phi_i) - Y_{43}(\theta_i, \phi_i))$$

où les paramètres A_4^0 et A_4^3 sont réels.

Nous avons choisi de développer H_1 dans le système de fonctions propres (L, M_L) de H_0 . Le problème est maintenant de déterminer les combinaisons linéaires de ces fonctions $(\psi_{LM_L} \Gamma_0) = A(LM_L \Gamma_0) (\psi_{LM_L})$ qui sont fonctions de base des représentations irréductibles Γ_0 du groupe octaédrique.

VI- TRANSFORMATIONS DES ETATS (L, M_L) DANS LES OPERATIONS DU GROUPE CUBIQUE

Nous avons calculé les coefficients $A(LM_L)$ par diagonalisation des matrices obtenues en développant H_1 sur les fonctions (LM_L) . En fait nous n'avons pas utilisé directement les éléments

de matrice $(LM_L | H_1 | LM_L')$, mais ceux d'opérateurs moments angulaires qui leurs sont proportionnels. Stevens (1952) pour les éléments diagonaux et Judd (1955) pour les éléments non diagonaux ont calculé les éléments de matrices de ces opérateurs équivalents. Les seuls éléments non nuls des matrices obtenues sont ceux pour lesquels $M_L = 0, \pm 3$.

Ce calcul nous a par ailleurs permis de montrer que les paramètres A_4^0 et A_4^3 ne sont pas indépendants et de déterminer le rapport A_4^3/A_4^0 . En effet, considérons le cas où $L = 2$.

Les matrices correspondantes sont les suivantes:

$$\begin{array}{ccc}
 & |2, 2) |2, -1) & & & |2, -2) |2, 1) & & & & |2, 0) \\
 (2, 2) & \left[\begin{array}{cc} 12A_4^0 & 3A_4^3 \\ 3A_4^3 & -48A_4^0 \end{array} \right] & & (2, -2) & \left[\begin{array}{cc} 12A_4^0 & -3A_4^3 \\ -3A_4^3 & -48A_4^0 \end{array} \right] & & (2, 0) & \left[\begin{array}{c} 72A_4^0 \end{array} \right] \\
 (2, -2) & & & (2, 1) & & & &
 \end{array}$$

Leurs valeurs propres distinctes sont au nombre de trois

$$\begin{aligned}
 E_1 &= 72A_4^0 \\
 E_2 &= -18A_4^0 + \left[9(A_4^3)^2 + 900(A_4^0)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
 E_3 &= -18A_4^0 - \left[9(A_4^3)^2 + 900(A_4^0)^2 \right]^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

Cependant nous savons que la représentation irréductible du groupe R_3, D_2 , se décompose en deux représentations seulement de 0, E et F₂.

Par conséquent, deux des racines précédentes doivent être identiques, ce qui conduit à la relation suivante

$$(72 + 18)^2 (A_4^0)^2 = 9(A_4^3)^2 + (30)^2 (A_4^0)^2$$

qui s'écrit finalement $7200(A_4^0)^2 = 9(A_4^3)^2$, soit $(A_4^3)/(A_4^0) = \pm 20(2)^{\frac{1}{2}}$

Le choix du signe dépend uniquement du choix des axes x et y.

Nous avons utilisé dans toute la suite de notre calcul, la relation $A_4^3 = + 20(2)^{\frac{1}{2}} A_0^2$. Dans ce cas H_1 s'écrit:

$$H_1 = \frac{8}{3} (4m)^{\frac{1}{2}} A_4^0 (Y_{40} + \left[\frac{10}{7}\right] (Y_{4-3} - Y_{43})).$$

A titre d'exemple, nous considérons maintenant le cas où $L = 3$.

Les matrices correspondantes sont les suivantes:

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{cc} (3\ 2) & (3\ -1) \\ \left(\begin{array}{cc} -420A_4^0 & 120(5)^{\frac{1}{2}}A_4^0 \\ 130(5)^{\frac{1}{2}}A_4^0 & 60A_4^0 \end{array} \right) & \end{array} & \begin{array}{cc} (3\ -2) & (3\ 1) \\ \left(\begin{array}{cc} -420A_2^0 & -120(5)^{\frac{1}{2}}A_4^0 \\ -120(5)^{\frac{1}{2}}A_4^0 & 60A_4^0 \end{array} \right) & \end{array} \\ \\ \begin{array}{ccc} (3\ 3) & (3\ 0) & (3\ -3) \\ \left(\begin{array}{ccc} 180A_4^0 & 180(10)^{\frac{1}{2}}A_4^0 & 0 \\ 180(10)^{\frac{1}{2}}A_4^0 & 360A_4^0 & -180(10)^{\frac{1}{2}}A_4^0 \\ 0 & -180(10)^{\frac{1}{2}}A_4^0 & 180A_4^0 \end{array} \right) & & \end{array} \end{array}$$

Les valeurs propres distinctes sont

$$E_1 = 18 \times 60A_4^0 \text{ racine simple}$$

$$E_2 = 3 \times 60A_4^0 \text{ racine triple}$$

$$E_3 = -9 \times 60A_4^0 \text{ racine triple}$$

A la racine E_1 correspond un seul état:

$$\Psi_1 = \frac{1}{3} \left[(2)^{\frac{1}{2}} |3\ 3\rangle + (5)^{\frac{1}{2}} |3\ 0\rangle - (2)^{\frac{1}{2}} |3\ -3\rangle \right] e^{i\delta_1}$$

Aux deux racines E_2 et E_3 correspondent respectivement trois états:

$$\Psi_2 = (2)^{-\frac{1}{2}} \left[|3\ 3\rangle + |3\ -3\rangle \right] e^{i\delta_2}$$

$$\Psi_2' = (6)^{-\frac{1}{2}} \left[(5)^{\frac{1}{2}} |3\ -1\rangle + |3\ 2\rangle \right] e^{i\delta_2'}$$

$$\Psi_2'' = (6)^{-\frac{1}{2}} \left[(5)^{\frac{1}{2}} |3\ 1\rangle - |3\ -2\rangle \right] e^{i\delta_2''}$$

$$\Psi_3 = (6)^{-\frac{1}{2}} \left[(10)^{\frac{1}{2}} |3\ 3\rangle - 4 |3\ 0\rangle - (10)^{\frac{1}{2}} |3\ -3\rangle \right] e^{i\delta_3}$$

$$\Psi'_3 = (6)^{-\frac{1}{2}} \left[|3\ -1\rangle - (5)^{\frac{1}{2}} |3\ 2\rangle \right] e^{i\delta'_3}$$

$$\Psi''_3 = (6)^{-\frac{1}{2}} \left[(5)^{\frac{1}{2}} |3\ -2\rangle + |3\ -1\rangle \right] e^{i\delta''_3}$$

Remarquons tout d'abord que le choix des facteurs de phase $e^{i\delta}$, écrits dans les fonctions précédentes est tout à fait arbitraire. En effet, dans toute expression calculée à partir de ces fonctions et ayant un sens physique, ces facteurs de phase disparaissent. Cependant, pour augmenter les possibilités de vérification, nous avons ajusté notre choix, de façon telle que les éléments de matrice de H_1 soient identiques à ceux calculés en utilisant les fonctions $B(L, M_L, \Gamma_0) |LM_L\rangle$ déterminées par Griffith qui a choisi, comme axe de quantification, l'axe quaternaire de l'octaèdre.

Le calcul précédent ne permet pas de déterminer, de façon complète, à quelle représentation du groupe O correspond chacun des trois ensembles de fonctions écrits ci-dessus. Cependant nous savons que dans la décomposition $R_3 \rightarrow O, D_3 \rightarrow A_2 + F_1 + F_2$. Par conséquent, l'état Ψ_1 est fonction de base de la seule représentation de degré 1 qui apparaisse dans la décomposition de D_3 , c'est à dire A_2 . Pour les deux autres ensembles de fonctions Ψ_2 et Ψ_3 , il nous est impossible a priori de savoir à laquelle des deux représentations F_1 ou F_2 , ils appartiennent respectivement. Nous pourrions distinguer ces états en étudiant leurs propriétés dans les transformations du groupe cubique, mais le choix de notre axe de quantification rend l'étude de ces transformations assez difficile. Au contraire, les méthodes de calcul, exposées dans le

prochain paragraphe, permettent très facilement la détermination des états appartenant à telle ou telle représentation. Nous les avons distingués par conséquent, à l'aide de ces méthodes; les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IIa.

Remarque: Dans la décomposition de 2_3H apparaissent deux termes 2F_1 , donc deux séries de fonctions $({}^2_3H^2F_1)$. Dans le calcul de ces fonctions, subsiste une indétermination que nous avons levée par le choix arbitraire de l'un des coefficients $A(L, M_L)$; nous avons distingué ces deux séries de fonctions par les symboles a et b.

VII- THEORIE DES OPERATEURS TENSORIELS

Les méthodes de Racah reposent essentiellement sur le concept d'opérateur tensoriel. Si les $2k + 1$ opérateurs $T_q^{(k)}$ ($q=k, k-1, \dots, -k$) vérifient les relations de commutation suivantes où J est un opérateur moment angulaire total,

$$[J_Z, T_q^{(k)}] = q T_q^{(k)}$$

$$[J_{\pm}, T_q^{(k)}] = \{k(k+1) - q(q\pm 1)\}^{\frac{1}{2}} T_{q\pm 1}^{(k)},$$

on dit que les $2k+1$ opérateurs $T_q^{(k)}$ forment les composantes d'un opérateur tensoriel de rang k , noté symboliquement $\tilde{T}^{(k)}$. Le calcul des éléments de matrice d'un opérateur tel que $T_q^{(k)}$ est énormément simplifié par l'emploi du théorème de Wigner-Eckart. En effet, si nos états sont définis par J , nombre quantique correspondant à un moment angulaire \tilde{J} , M_J nombre quantique correspondant à la projection de J sur l'axe de quantification Z , et v nombre quantique additionnel nécessaire pour distinguer les états possédant

.../...

Tableau IIA

$$\sum_{M_L} A(L, M_L, \Gamma_0) LM_L$$

Fonctions de base des représentations Γ_0 du groupe cubique

L=1

$$|F_1\alpha\rangle = |1\ 0\rangle$$

$$|F_1\beta\rangle = |1\ 1\rangle$$

$$|F_1\gamma\rangle = |1\ -1\rangle$$

L=2

$$|E\beta\rangle = (3)^{-\frac{1}{2}} \left[|2\ -2\rangle + (2)^{\frac{1}{2}} |2\ 1\rangle \right]$$

$$|E\gamma\rangle = (3)^{-\frac{1}{2}} \left[|2\ 2\rangle - (2)^{\frac{1}{2}} |2\ -1\rangle \right]$$

L=2

$$|F_2\alpha\rangle = |2\ 0\rangle$$

$$|F_2\beta\rangle = (3)^{-\frac{1}{2}} \left[(2)^{\frac{1}{2}} |2\ -2\rangle - |2\ 1\rangle \right]$$

$$|F_2\gamma\rangle = (3)^{-\frac{1}{2}} \left[(2)^{\frac{1}{2}} |2\ 2\rangle + |2\ -1\rangle \right]$$

L=3

$$|A_2\alpha\rangle = (3)^{-1} \left[(2)^{\frac{1}{2}} |3\ 3\rangle + (5)^{\frac{1}{2}} |3\ 0\rangle - (2)^{\frac{1}{2}} |3\ -3\rangle \right]$$

$$|F_1\alpha\rangle = (6)^{-1} \left[(10)^{\frac{1}{2}} |3\ 3\rangle - 4 |3\ 0\rangle - (10)^{\frac{1}{2}} |3\ -3\rangle \right]$$

$$|F_1\beta\rangle = (6)^{-\frac{1}{2}} \left[(5)^{\frac{1}{2}} |3\ -2\rangle + |3\ 1\rangle \right]$$

$$|F_1\gamma\rangle = (6)^{-\frac{1}{2}} \left[|3\ -1\rangle - (5)^{\frac{1}{2}} |3\ 2\rangle \right]$$

$$|F_2\alpha\rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} \left[|3\ 3\rangle + |3\ -3\rangle \right]$$

$$|F_2\beta\rangle = (6)^{-\frac{1}{2}} \left[|3\ -2\rangle - (5)^{\frac{1}{2}} |3\ 1\rangle \right]$$

$$|F_2\gamma\rangle = (6)^{-\frac{1}{2}} \left[(5)^{\frac{1}{2}} |3\ -1\rangle + |3\ 2\rangle \right]$$

L=4

$$|A_1\alpha\rangle = (27)^{-\frac{1}{2}} \left[(10)^{\frac{1}{2}} |4\ 3\rangle - (7)^{\frac{1}{2}} |4\ 0\rangle - (10)^{\frac{1}{2}} |4\ -3\rangle \right]$$

$$|E\beta\rangle = (27)^{-\frac{1}{2}} \left[2 |4\ 1\rangle - (7)^{\frac{1}{2}} |4\ 4\rangle - 4 |4\ -2\rangle \right]$$

$$|E\gamma\rangle = -(27)^{-\frac{1}{2}} \left[4 |4\ 2\rangle + 2 |4\ -1\rangle + (7)^{\frac{1}{2}} |4\ -4\rangle \right]$$

$$|F_1 \alpha) = (2)^{-\frac{1}{2}} [|4 3) + |4-3)]$$

$$|F_1 \beta) = (18)^{-\frac{1}{2}} [(7)^{\frac{1}{2}} |4-2) + (7)^{\frac{1}{2}} |4 1) - 2 |4 4)]$$

$$|F_1 \gamma) = (18)^{-\frac{1}{2}} [(7)^{\frac{1}{2}} |4 2) - (7)^{\frac{1}{2}} |4-1) - 2 |4-4)]$$

$$|F_2 \alpha) = (54)^{-\frac{1}{2}} [(7)^{\frac{1}{2}} |4 3) + 2(10)^{\frac{1}{2}} |4 0) - (7)^{\frac{1}{2}} |4-3)]$$

$$|F_2 \beta) = (54)^{-\frac{1}{2}} [2(7)^{\frac{1}{2}} |4 4) + 5 |4 1) - |4-2)]$$

$$|F_2 \gamma) = (54)^{-\frac{1}{2}} [2(7)^{\frac{1}{2}} |4-4) - 5 |4-1) - |4-2)]$$

L=5

$$|E \beta) = (9)^{-1} [(20)^{\frac{1}{2}} |5-5) - (3)^{\frac{1}{2}} |5-2) - (42)^{\frac{1}{2}} |5 1) - 4 |5 4)]$$

$$|E \gamma) = (9)^{-1} [(20)^{\frac{1}{2}} |5 5) + (3)^{\frac{1}{2}} |5 2) - (42)^{\frac{1}{2}} |5-1) + 4 |5-4)]$$

$$|F_{1a} \alpha) = (72)^{-\frac{1}{2}} [(35)^{\frac{1}{2}} |5 3) - (2)^{\frac{1}{2}} |5 0) - (35)^{\frac{1}{2}} |5-3)]$$

$$|F_{1a} \beta) = (72)^{-\frac{1}{2}} [(35)^{\frac{1}{2}} |5 4) - (30)^{\frac{1}{2}} |5 1) - (7)^{\frac{1}{2}} |5-5)]$$

$$|F_{1a} \gamma) = (72)^{-\frac{1}{2}} [(7)^{\frac{1}{2}} |5 5) + (30)^{\frac{1}{2}} |5-1) + (35)^{\frac{1}{2}} |5-4)]$$

$$|F_{1b} \alpha) = (72)^{-\frac{1}{2}} [|5-3) - (70)^{\frac{1}{2}} |5 0) - |5 3)]$$

$$|F_{1b} \beta) = (36)^{-1} [7(10)^{\frac{1}{2}} |5-5) - 8(6)^{\frac{1}{2}} |5-2) + 2(21)^{\frac{1}{2}} |5 1) + 13(2)^{\frac{1}{2}} |5 4)]$$

$$|F_{1b} \gamma) = (36)^{-1} [7(10)^{\frac{1}{2}} |5 5) + 8(6)^{\frac{1}{2}} |5 2) + 2(21)^{\frac{1}{2}} |5-1) - 13(2)^{\frac{1}{2}} |5-4)]$$

$$|F_2 \alpha) = -(2)^{-\frac{1}{2}} [|5 3) + |5-3)]$$

$$|F_2 \beta) = (6)^{-1} [(2)^{\frac{1}{2}} |5 4) + 2(6)^{\frac{1}{2}} |5-2) + (10)^{\frac{1}{2}} |5-5)]$$

$$|F_2 \gamma) = (6)^{-1} [(10)^{\frac{1}{2}} |5 5) - 2(6)^{\frac{1}{2}} |5 2) - (2)^{\frac{1}{2}} |5-4)]$$

la même valeur de J et M_J , l'élément de matrice $(v' J' M_J' | T_q^{(k)} | v J M_J)$ peut s'écrire

$$(-1)^{J'-M_J'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M_J' & q & M_J \end{pmatrix} (v' J' | T^{(k)} | v J) \quad (2.1)$$

$(v' J' | T^{(k)} | v J)$ est appelé élément de matrice réduit

L'élément de matrice considéré ne dépend de M_J' , M_J et q , que par l'intermédiaire d'un symbole 3-j dont la formule explicite est la suivante:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} ABC \\ abc \end{pmatrix} &= \delta(a+b+c, 0) \left[(A+a)! (A-a)! (B+b)! (B-b)! (C+c)! (C-c)! \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\times \Delta(ABC) \sum_z \frac{(-1)^{z+A-B-C}}{z! (A+B-c-z)! (A-a-z)! (B+b-z)! (C-B+a+z)! (C-A-b+z)!} \\ \Delta(ABC) &= \frac{(A+B-C)! (B+C-A)! (C+A-B)!}{(A+B+C+1)!} \end{aligned}$$

La lourdeur de tels calculs, comme nous l'avons déjà signalé, réduisait l'utilisation des méthodes exposées et l'on comprendra facilement l'intérêt considérable du livre de Royenberg, Bivins, Metropolis et Wooten, où sont donnés un grand nombre de symboles 3-j.

Un état noté symboliquement $|k_1 k_2 k M_k\rangle$, et dans lequel deux vecteurs moments angulaires k_1 et k_2 sont couplés pour donner un vecteur résultant k , peut être exprimé comme une somme sur les états du genre $|k_1 M_{k_1} k_2 M_{k_2}\rangle$:

$$|k_1 k_2 k M_k\rangle = \sum_{M_{k_1} M_{k_2}} (k_1 M_{k_1} k_2 M_{k_2} | k_1 k_2 k M_k) |k_1 M_{k_1} k_2 M_{k_2}\rangle \quad (2.2)$$

Les coefficients $(k_1 M_{k_1} k_2 M_{k_2} | k_1 k_2 k M_k)$ sont appelés coefficients

de couplage vectoriel, ou coefficients de Clebsch-Gordan, ou coefficients V-C. ils sont reliés aux symboles 3-j par l'équation:

$$(k_1 M_{k_1} k_2 M_{k_2} | k_1 k_2 k M_k) = (-1)^{k_1 - k_2 + M_k} [2k+1]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ M_{k_1} & M_{k_2} & -M_k \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Si maintenant nous couplons trois vecteurs moments angulaires k_1 , k_2 , k_3 , l'état obtenu ne sera parfaitement déterminé que si nous définissons une résultante intermédiaire de deux des trois vecteurs considérés: Nous pouvons par exemple coupler k_1 et k_2 pour donner k_4 auquel nous ajoutons k_3 pour obtenir k , ou coupler k_1 à la résultante k_5 de k_2 et k_3 . Nous pouvons exprimer un état correspondant à un schéma de couplage particulier comme une combinaison linéaire des états obtenus à partir des autres schémas de couplage; cette expression fait intervenir des coefficients de couplage vectoriel, reliés aux symboles 6-j par la relation:

$$((k_1 k_2)_{k_4}, k_3, k | k_1, (k_2 k_3)_{k_5}, k) = (-1)^{k_1 + k_2 - k_3 + k} \frac{[2k_4 + 1]^{\frac{1}{2}}}{[2k_5 + 1]^{\frac{1}{2}}} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ k_4 & k & k_5 \end{Bmatrix} \quad (2.4)$$

un grand nombre de symboles 6-j sont donnés dans le livre, précédemment cité, de Rotenberg.

Ces symboles ne sont différents de 0, que dans le cas où la condition triangulaire est satisfaite, simultanément, pour les quatre ensembles $(k_1 k_2 k_3)$, $(k_4 k k_3)$, $(k_4 k_2 k_5)$, $(k_1 k k_5)$.

Tenseurs doubles: Si l'opérateur $\tilde{T}^{(xk)}$, possédant les $(2x+1)(2k+1)$ composantes $T_{nq}^{(xk)}$ agit comme un tenseur de rang x , relativement au moment angulaire total de spin et, comme un tenseur de rang k , relativement au moment angulaire total d'orbite, on dit que l'opérateur $\tilde{T}^{(xk)}$ est un tenseur double.

Il vérifie par conséquent les relations de commutation suivantes:

$$\begin{aligned}
 [L_x, T_{nq}^{(xk)}] &= q T_{nq}^{(xk)}, \quad [S_x, T_{nq}^{(xk)}] = \pi T_{nq}^{(xk)}, \\
 [L_{\pm}, T_{nq}^{(xk)}] &= (k(k+1) - q(q \pm 1))^{\frac{1}{2}} T_{n, q \pm 1}^{(xk)}, \\
 [S_{\pm}, T_{nq}^{(xk)}] &= (k(k+1) - (\pm 1))^{\frac{1}{2}} T_{n, \pm 1, q}^{(xk)}.
 \end{aligned}$$

Par généralisation de l'équation (2.1), on écrit le théorème de Wigner-Eckart pour un tenseur double sous la forme suivante (Judd, 1963 6.1):

$$\begin{aligned}
 \langle \nu' S' M'_S L' M'_L | T_{nq}^{(xk)} | \nu S M_S L M_L \rangle \\
 = (-1)^{S'+L'-M'_S-M'_L} \begin{pmatrix} S' & x & S \\ -M'_S & \pi & M_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L' & k & L \\ -M'_L & q & M_L \end{pmatrix} \langle \nu' S' L' || T^{(xk)} || \nu S L \rangle
 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Coefficients de Parentage Fractionnel: Les états d'une configuration du genre f^n peuvent être exprimés comme des combinaisons linéaires de déterminants de dimensions n . Cette configuration peut être regardée comme le résultat de l'addition d'un électron f à la configuration f^{n-1} . Par conséquent, dans chaque terme du développement de chacun des déterminants, apparaît la fonction propre du $n^{\text{ième}}$ électron $\phi(\bar{m}_s \bar{m}_l)$, considéré comme indépendant des $n-1$ autres électrons. La fonction propre globale peut être alors exprimée comme une somme de produits des fonctions propres de f^{n-1} et de f ; plus précisément et en tenant compte de (2.2), on peut écrire:

$$\begin{aligned}
 |\Psi\rangle &= \sum_{\bar{\Psi}} (\bar{\Psi} || \Psi) |\bar{\Psi}, \phi, \Psi\rangle \\
 |\bar{\Psi}, \phi, \Psi; M_S, M_L\rangle &= \sum_{\substack{\bar{M}_S, \bar{m}_s, \bar{M}_L, \bar{m}_l}} (\bar{S} \bar{M}_S \bar{m}_s | \bar{S} S M_S) (\bar{L} \bar{M}_L \bar{m}_l | \bar{L} L M_L) \\
 &\quad \times |\bar{\Psi} \bar{M}_S \bar{M}_L\rangle |\phi \bar{m}_s \bar{m}_l\rangle \\
 (\Psi \equiv f^n \nu S L, \phi \equiv f, \bar{\Psi} \equiv f^{n-1} \bar{\nu} \bar{S} \bar{L})
 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Les coefficients $(\bar{\Psi} \{ \Psi)$ sont déterminés de façon telle que les combinaisons linéaires des états $|\bar{\Psi}, \Phi, \Psi)$ soient antisymétriques, relativement à l'échange du $n^{i\text{ème}}$ électron avec chacun des $(n-1)$ autres. Ils sont appelés coefficients de Parentage fractionnel ou c.f.p. Les états $\bar{\Psi}$ sont les parents des états Ψ . Ces c.f.p. permettent d'obtenir facilement les éléments de matrice réduits d'un tenseur opérateur tel que $U^{(k)}$ par exemple, entre les états de l^n . Il est clair que chaque élément de matrice est n fois l'élément de matrice correspondant du tenseur $(U^{(k)})_n$. En utilisant les équations (2.4) et (2.6), nous obtenons finalement la relation suivante:

$$(2.7) \quad (\Psi' \parallel U^{(k)} \parallel \Psi) = n [(2L'+1)(2L+1)]^{\frac{1}{2}} \sum_{\bar{\Psi}} (\Psi' \{ \bar{\Psi}) (\bar{\Psi} \{ \Psi) (-1)^{\bar{L}+L'+L+k} \times \left\{ \begin{matrix} L' & k & L \\ L & \bar{L} & L \end{matrix} \right\} (L \parallel U^{(k)} \parallel L)$$

Par généralisation on obtient

$$(2.8) \quad (\Psi' \parallel T^{(xk)} \parallel \Psi) = n [(2S'+1)(2S+1)(2L'+1)(2L+1)]^{\frac{1}{2}} \sum_{\bar{\Psi}} (\Psi' \{ \bar{\Psi}) (\bar{\Psi} \{ \Psi) (-1)^{\bar{S}+S'+x+\bar{L}+L'+L+k} \times \left\{ \begin{matrix} s' & x & s \\ s & \bar{s} & s \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L' & k & L \\ L & \bar{L} & L \end{matrix} \right\} (s \parallel T^{(xk)} \parallel s)$$

Remarque sur la séniorité: Si dans la configuration d^n apparaissent plusieurs termes caractérisés par la même valeur de L et de S , une indétermination subsiste dans le calcul des coefficients de parentage fractionnel $(\bar{\Psi} \{ \Psi)$. Cette indétermination peut être levée par le choix arbitraire de l'un des c.f.p.; nos états sont alors parfaitement déterminés. Le fait d'attribuer à un état telle ou telle séniorité fixe sans ambiguïté ses c.f.p. et par conséquent le détermine. Par exemple, le fait d'annuler le coefficient $(d^2 \begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix} S \{ d^3 \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} D)$ confère à cet état $\begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} D$ la séniorité 3

ce choix effectué, tous les autres c.f.p. sont déterminés et il est impossible d'annuler le coefficient $(d^2 \frac{1}{0} S \} d^3 \frac{2}{\beta} D)$ ce qui confère à cet état $\frac{2}{\beta} D$ la séniorité 1.

VIII- ELEMENTS DE MATRICE DE H_1

Si nous définissons les opérateurs $C_q^{(k)}$ à la relation:

$$C_q^{(k)} = \left(\frac{2k+1}{4} \right)^{-\frac{1}{2}} \sum_i Y_{kq}(\theta_i, \phi_i)$$

H_1 prend, en écriture tensorielle, la forme suivante

$$H_1 = 8 \langle r^4 \rangle A_4^0 \left[C_0^{(4)} - \left(\frac{10}{7} \right)^{\frac{1}{2}} (C_3^{(4)} - C_{-3}^{(4)}) \right]$$

où $\langle r^4 \rangle$ est la valeur moyenne de r^4 pour les électrons d.

D'après Edmonds, (1958 5.4.6.)

$$(\mathcal{P} \parallel C^{(k)} \parallel \mathcal{P}) = (-1)^{\mathcal{P}} (2\mathcal{P} + 1) \begin{pmatrix} \mathcal{P} & k & \mathcal{P} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

par conséquent

$$(d \parallel C^{(4)} \parallel d) = \left(\frac{10}{7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Nous définissons les opérateurs $U_q^{(4)}$ par la relation

$$U_q^{(4)} = \left(\frac{10}{7} \right)^{-\frac{1}{2}} C_q^{(4)} \text{ en d'autres termes } (d \parallel U^{(4)} \parallel d) = 1$$

En fonction de ces opérateurs H_1 s'écrit

$$H_1 = 8 \left(\frac{10}{7} \right)^{\frac{1}{2}} A_4^0 \langle r^4 \rangle \left[U_0^{(4)} - \left(\frac{10}{7} \right)^{\frac{1}{2}} (U_3^{(4)} - U_{-3}^{(4)}) \right]$$

Nous avons cherché les éléments de matrice de H_1 entre les états de d^3 , qui sont fonctions de base des représentations irréductibles du groupe cubique. En employant les notations déjà utilisées, ces éléments s'écrivent:

$$(d^3 SL \Gamma_0 \mid H_1 \mid d^3 S' L' \Gamma_0')$$

Ils sont différents de zéro dans le seul cas où les deux conditions $\Gamma_0 \equiv \Gamma'_0$ et $S = S'$ sont simultanément satisfaites.

Pour calculer ces éléments, nous avons employé l'équation (2.1) qui fait intervenir les éléments de matrice réduits du tenseur $U^{(4)}$ entre les états de d^3 . Notre premier travail a donc été de calculer ces éléments, à l'aide de l'équation (2.7).

Les coefficients de Parentage Fractionnel ($d^3 \downarrow SL \uparrow$, $d^2 \downarrow \overline{SL} \uparrow SL$) calculés par Racah (1943), ont été reportés dans le tableau IIb. A titre d'exemple nous développons ci-dessous le calcul d'un de ces éléments de matrices réduits ($d^{32}_3 D \parallel U^{(4)} \parallel d^{32}_3 G$). Les parents communs aux deux états $|d^{32}_3 D\rangle$ et $|d^{32}_3 G\rangle$ sont $|d^{21}_2 D\rangle$, $|d^{23}_2 F\rangle$ et $|d^{21}_2 G\rangle$.

Les C.P.F. correspondants sont les suivants:

$d^3 \backslash d^2$	$1^1_2 D$	$3^1_2 F$	$1^1_2 G$
$2^2_3 D$	$(\frac{45}{140})^{\frac{1}{2}}$	$(\frac{21}{140})^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{5}{(140)^{\frac{1}{2}}}$
$2^3_3 D$	$-(\frac{10}{42})^{\frac{1}{2}}$	$(\frac{21}{42})^{\frac{1}{2}}$	$(\frac{11}{42})^{\frac{1}{2}}$

Par conséquent, $(d^{32}_3 D \parallel U^{(4)} \parallel d^{32}_3 G)$ s'écrit

$$3 \times (5 \times 9)^{\frac{1}{2}} (-1)^8 \left\{ (-1)^2 \left[\frac{(\frac{45}{140})^{\frac{1}{2}} (\frac{10}{42})^{\frac{1}{2}}}{(\frac{140}{140})^{\frac{1}{2}} (\frac{42}{42})^{\frac{1}{2}}} \right] \begin{Bmatrix} 244 \\ 222 \end{Bmatrix} + (-1)^3 \left[\frac{(\frac{21}{140})^{\frac{1}{2}} (\frac{21}{42})^{\frac{1}{2}}}{(\frac{140}{140})^{\frac{1}{2}} (\frac{42}{42})^{\frac{1}{2}}} \right] \begin{Bmatrix} 244 \\ 232 \end{Bmatrix} \right. \\ \left. + (-1)^4 \left[-\frac{5 (\frac{11}{42})^{\frac{1}{2}}}{(\frac{140}{140})^{\frac{1}{2}} (\frac{42}{42})^{\frac{1}{2}}} \right] \begin{Bmatrix} 244 \\ 242 \end{Bmatrix} \right\}$$

Tableau IIb

$(d^3_{\nu SL} \mid \} d^2_{\nu SL} \mid s_1)$. (N facteur de normalisation)

d^3	d^2					
	N	1_0^S	3_2^P	1_2^D	3_2^F	1_2^G
2_3^P	$30^{-\frac{1}{2}}$	0	$7^{\frac{1}{2}}$	$15^{\frac{1}{2}}$	$-8^{\frac{1}{2}}$	0
4_3^P	$15^{-\frac{1}{2}}$	0	$-8^{\frac{1}{2}}$	0	$-7^{\frac{1}{2}}$	0
2_1^D	$60^{-\frac{1}{2}}$	4	-3	$-5^{\frac{1}{2}}$	$-21^{\frac{1}{2}}$	-3
2_3^D	$140^{-\frac{1}{2}}$	0	-7	$45^{\frac{1}{2}}$	$21^{\frac{1}{2}}$	-5
2_3^F	$70^{-\frac{1}{2}}$	0	$28^{\frac{1}{2}}$	$-10^{\frac{1}{2}}$	$7^{\frac{1}{2}}$	-5
4_3^F	$5^{-\frac{1}{2}}$	0	-1	0	2	0
2_3^G	$42^{-\frac{1}{2}}$	0	0	$-10^{\frac{1}{2}}$	$21^{\frac{1}{2}}$	$11^{\frac{1}{2}}$
2_3^H	$2^{-\frac{1}{2}}$	0	0	0	-1	1

Racah (1943)

en outre (Rotenberg 1959)

$$\left\{ \begin{matrix} 244 \\ 222 \end{matrix} \right\} = \frac{(11)^{\frac{1}{2}}}{21(2)^{\frac{1}{2}}}; \left\{ \begin{matrix} 244 \\ 232 \end{matrix} \right\} = (11)^{\frac{1}{2}}; \left\{ \begin{matrix} 244 \\ 242 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{42}$$

Nous obtenons finalement

$$(d_{32}^{32D} \parallel U^{(4)} \parallel d_{32}^{32G}) = \frac{9(5)^{\frac{1}{2}}}{14(30)^{\frac{1}{2}}} \left[-\frac{5(11)^{\frac{1}{2}}}{7} - \frac{1(11)^{\frac{1}{2}}}{2} - \frac{5(11)^{\frac{1}{2}}}{42} \right] = -\frac{(66)^{\frac{1}{2}}}{7}$$

L'ensemble des résultats est groupé dans le tableau II.

La théorie des groupes continus nous a permis de vérifier la valeur absolue des éléments de matrice ainsi calculés. L'opérateur de Casimir pour le groupe R_5 (groupe des rotations dans un espace à 5 dimensions, (d, ml)) s'écrit

$$3G(R_5) = 3(U^{(1)})^2 + 7(U^{(3)})^2 \quad (\text{Judd, 1963, 5.47})$$

En utilisant les techniques de Racah (1951), on trouve que la valeur propre de cet opérateur pour un état appartenant à une représentation irréductible (ω_1, ω_2) de R_5 est égale à

$$\frac{1}{2} \left[\omega_1 (\omega_1 + 3) + \omega_2 (\omega_2 + 1) \right]$$

de la même façon, la valeur propre de l'opérateur

$$3(U^1)^2 + 5(U^2)^2 + 7(U^3)^2 + 9(U^4)^2$$

pour un état appartenant à une représentation irréductible (λ_1, λ_2) de U_5 (groupe de transformations unitaires dans un espace à 5 dimensions) est égale à

$$\lambda_1 (\lambda_1 + 4) + \lambda_2 (\lambda_2 + 2) - \frac{n^2}{5}$$

(Edmonds et Flowers 1952)

(n nombre d'électrons équivalents dans la configuration)

Par soustraction on peut éliminer les tenseurs de rang impair,

ce qui nous conduit à la relation

$$(\Psi | 5(\underline{U}^2)^2 + 9(\underline{U}^4)^2 | \Psi') = \delta(\Psi, \Psi') \left\{ \lambda_1(\lambda_1+4) + \lambda_2(\lambda_2+2) - \frac{n^2}{5} - \frac{1}{2} [\omega_1(\omega_1+3) + \omega_2(\omega_2+1)] \right\}$$

d'autre part (Racah, 1942, II, 33)

$$(2L+1)(vSL | (\underline{U}^k)^2 | v'SL') = \delta(L, L') \sum_{v''L''} (vSL || U^{(k)} || v''S''L'') (v''S''L'' || U^{(k)} || v'SL')$$

Les éléments de matrice réduits de $U^{(2)}$ entre les états de d^3

ont été calculés par Racah et les valeurs de $\omega_1, \omega_2, \lambda_1$ et λ_2 sont tabulées dans l'ouvrage de Judd "operator techniques in atomic spectroscopy" (1963).

Nous avons ainsi vérifié que $(\Psi | 5(U^2)^2 + 9(U^4)^2 | \Psi)$ est égal à 36/5 pour

$\Psi \equiv {}^2_3P, {}^2_3D, {}^2_3F, {}^2_3G, {}^2_3H$; à -14/5 pour $\Psi \equiv {}^2_1D$; et à 21/5 pour

$\Psi \equiv {}^4_3P, {}^4_3F$.

A titre d'exemple également, nous développons ci-dessous le calcul d'un élément de matrice du genre $(d^3SL\Gamma_0 | H_1 | d^3SL'\Gamma_0)$. Soit

l'élément $({}^2_1D^2F_2 | H_1 | {}^2_3F^2F_2)$; les fonctions de base de la représentation 2F_2 sont (cf. tableau IIa):

pour $L = 2$ et $S = \frac{1}{2}$,

$$|{}^2D^2F_2\alpha\rangle = |2\ 0\rangle$$

$$|{}^2D^2F_2\beta\rangle = (3)^{-\frac{1}{2}} \left[(2)^{\frac{1}{2}} |2\ -2\rangle - |2\ 1\rangle \right]$$

$$|{}^2D^2F_2\gamma\rangle = (3)^{-\frac{1}{2}} \left[(2)^{\frac{1}{2}} |2\ 2\rangle + |2\ -1\rangle \right]$$

pour $L = 3, S = \frac{1}{2}$

$$|{}^2F^2F_2\alpha\rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} \left[|3\ 3\rangle + |3\ -3\rangle \right]$$

$$|{}^2F^2F_2\beta\rangle = (6)^{-\frac{1}{2}} \left[|3\ -2\rangle - (5) |3\ 1\rangle \right]$$

$$|{}^2F^2F_2\gamma\rangle = -(6)^{-\frac{1}{2}} \left[(5)^{\frac{1}{2}} |3\ -1\rangle + |3\ 2\rangle \right]$$

Tableau II^e
 $35^{\frac{1}{2}}(d^3_{\nu SL} \parallel U^{(4)} \parallel d^3_{\nu' SL'})$

$S=\frac{1}{2}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} P$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 1 \end{smallmatrix} D$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} D$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} F$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} G$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} H$
$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} P$	0	0	0	$\frac{11}{2}$	$-\frac{3}{2}(3)^{\frac{1}{2}}$	$(22)^{\frac{1}{2}}$
$\begin{smallmatrix} 2 \\ 1 \end{smallmatrix} D$	0	$\frac{1}{2}(35)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{5}{6}(15)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{5}{6}(42)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}(110)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{6}(2310)^{\frac{1}{2}}$
$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} D$	0	$-\frac{5}{6}(15)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{19}{42}(35)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{3}(50)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{7}(2310)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{6}(110)^{\frac{1}{2}}$
$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} F$	$\frac{11}{2}$	$\frac{5}{6}(42)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{3}(50)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{6}(77)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2}(33)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{6}(143)^{\frac{1}{2}}$
$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} G$	$\frac{3}{2}(3)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}(110)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{7}(2310)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}(33)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{14}(1001)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2}(429)^{\frac{1}{2}}$
$\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} H$	$(22)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{6}(2310)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{6}(110)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{6}(143)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2}(429)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{3}(143)^{\frac{1}{2}}$

$S=\frac{3}{2}$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ 3 \end{smallmatrix} P$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ 3 \end{smallmatrix} F$
$\begin{smallmatrix} 4 \\ 3 \end{smallmatrix} P$	0	$14^{\frac{1}{2}}$
$\begin{smallmatrix} 4 \\ 3 \end{smallmatrix} F$	$14^{\frac{1}{2}}$	$77^{\frac{1}{2}}$

Ces résultats sont en accord avec ceux publiés récemment, (1962) de Z.Rudzikas, J.Vizbaraitė, A.Bandzaitis et A.Jucys. Ces auteurs ont tabulé l'ensemble des éléments de matrice réduits $(2S+1)^{\frac{1}{2}}(d^n_{\nu SL} \parallel U^{(4)} \parallel d^n_{\nu' SL'})$.

En utilisant le fait que les symboles 3-j sont différents de zéro dans le seul cas où la condition $m_1 + m_2 + m_3 = 0$ est satisfaite, on peut voir immédiatement que les seuls éléments non nuls $(LM_L | H_1 | L'M'_L)$ sont ceux pour lesquels $M_L = 0, \pm 3, \dots$

Par conséquent entre les états 2D_1 et 2F_3 , les seuls éléments de matrice différents de zéro sont :

$$({}^2D^2F_2\alpha | H_1 | {}^2F^2F_2\alpha), ({}^2D^2F_2\beta | H_1 | {}^2F^2F_2\beta), ({}^2D^2F_2\gamma | H_1 | {}^2F^2F_2\gamma).$$

D'autre part, les valeurs absolues de ces trois éléments sont égales puisqu'ils correspondent tous les trois à une même représentation, et nous avons choisi les facteurs de phase de telle sorte que les signes soient identiques.

Nous calculons l'élément $({}^2D^2F_2\alpha | H_1 | {}^2F^2F_2\alpha)$

L'équation (2.1) permet d'écrire :

$$({}^2D^2F_2 | H_1 | {}^2F^2F_2) = A_4^0 \langle r^4 \rangle 8 \left(\frac{10}{7}\right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{(10)^{\frac{1}{2}}}{(7)^{\frac{1}{2}}(2)^{\frac{1}{2}}} \left[\begin{pmatrix} 243 \\ 03-3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 243 \\ 0-33 \end{pmatrix} \right] \times ({}^2D \parallel U^{(4)} \parallel {}^2F)$$

En outre

$$\begin{pmatrix} 243 \\ 03-3 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 243 \\ 0-33 \end{pmatrix} = - \frac{1}{2} (5)^{-\frac{1}{2}}, \text{ et } ({}^2D \parallel U^{(4)} \parallel {}^2F) = - (5)^{\frac{1}{2}}(6)^{-\frac{1}{2}}$$

Par conséquent $({}^2D^2F_2 | H_1 | {}^2F^2F_2) = - \frac{40}{7} (3)^{-\frac{1}{2}} A_4^0 \langle r^4 \rangle$

Afin de rendre plus faciles les comparaisons, nous avons introduit dans nos calculs, le paramètre Dq employé par Sugano et ses collaborateurs. Ce paramètre est défini par l'équation

$$W(d, e) - W(d, f_2) = 10Dq$$

($W(d,e)$ et $W(d,f_2)$), sont les énergies respectives d'un électron d , dans les états e , et f_2).

En diagonalisant la matrice à deux lignes et deux colonnes, correspondant à la représentation F_1 et à une valeur de spin égale à $3/2$ nous avons obtenu la relation

$$W(d^3, f_2 e^2) - W(d^3, f_2^2 e) = W(d,e) - W(d, f_2) = \frac{40}{7} A_4^0 \langle r^4 \rangle$$

soit
$$A_4^0 \langle r^4 \rangle = -\frac{7}{4} Dq$$

L'ensemble des résultats a été reporté dans le tableau II d.

Valeurs propres et fonctions propres de H_1 : Les résultats de la théorie des groupes nous indiquaient a priori que les valeurs propres distinctes de H_1 devaient être au nombre de quatre et équidistantes. La diagonalisation de la matrice correspondant à la représentation F_1 et à une valeur de spin égale à $3/2$, nous a permis de déterminer les valeurs de l'énergie pour les configurations $f_2 e^2$ et $f_2^2 e$

$$W(d^3, f_2 e^2) = 8Dq; \quad W(d^3, f_2^2 e) = -2Dq.$$

Nous en avons tiré $W(d^3, f_2^3) = -12Dq$ $W(d^3, e^3) = 18Dq$

D'autre part, nous savions à quelle configuration appartenait chacune des représentations $2S+1 \Gamma_0$.

Nous avons donc vérifié que les valeurs de W pour ces configurations étaient bien valeurs propres de la matrice correspondant à la représentation $2S+1 \Gamma_0$.

Nous avons ensuite calculé les fonctions d'ondes relatives à ces valeurs propres $\sum_L a(vL, S, \Gamma_0) |vL, S, \Gamma_0\rangle$

Tableau II d.

$$\frac{1}{-Dq} (d^3 \nu S L \Gamma_0 | H_1 | d^3 \nu' S' L' \Gamma_0)$$

$\begin{array}{c} {}^2A_1 \\ \hline ({}^2_3G \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^2_3G) \\ \hline -2 \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^2A_2 \\ \hline ({}^2_3F \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^2_3F) \\ \hline -2 \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^4A_2 \\ \hline ({}^4_3F \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^4_3F) \\ \hline -12 \end{array}$
$\begin{array}{c} {}^4F_2 \\ \hline ({}^4_3F \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^4_3F) \\ \hline -2 \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^4F_1 \\ \hline ({}^4_3P \\ ({}^4_3F \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^4_3P) \\ \hline 0 \\ -4 \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^4_3F) \\ \hline -4 \\ 6 \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^4_3F) \\ \hline -4 \\ 6 \end{array}$

2E	$ {}^2_1D)$	$ {}^2_3D)$	$ {}^2_3G)$	$ {}^2_3H)$
$({}^2_1D $	3	$-15(21)^{-\frac{1}{2}}$	$60(105)^{\frac{1}{2}}$	$-(30)^{\frac{1}{2}}$
$({}^2_3D $	$-15(21)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{19}{7}$	$-\frac{24}{7}(5)^{\frac{1}{2}}$	$10(70)^{-\frac{1}{2}}$
$({}^2_3G $	$60(105)^{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{24}{7}(5)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{2}{7}$	$-36(14)^{-\frac{1}{2}}$
$({}^2_3H $	$-(30)^{\frac{1}{2}}$	$10(70)^{-\frac{1}{2}}$	$-36(14)^{-\frac{1}{2}}$	2

2F_1	$ {}^2_3P\rangle$	$ {}^2_3F\rangle$	$ {}^2_3G\rangle$	$ {}^2_3Ha\rangle$	$ {}^2_3Hb\rangle$
$({}^2_3P $	0	$-22(14)^{-\frac{1}{2}}$	$-18(42)^{-\frac{1}{2}}$	$2(5)^{\frac{1}{2}}$	$6(7)^{-\frac{1}{2}}$
$({}^2_3F $	$-22(14)^{-\frac{1}{2}}$	1	$-(3)^{\frac{1}{2}}$	$-10(70)^{-\frac{1}{2}}$	$(2)^{\frac{1}{2}}$
$({}^2_3G $	$-18(42)^{-\frac{1}{2}}$	$-(3)^{\frac{1}{2}}$	-1	$30(210)^{-\frac{1}{2}}$	$3(6)^{\frac{1}{2}}$
$({}^2_3Ha $	$2(5)^{\frac{1}{2}}$	$-10(70)^{-\frac{1}{2}}$	$30(210)^{-\frac{1}{2}}$	-2	$-10(35)^{-\frac{1}{2}}$
$({}^2_3Hb $	$6(7)^{-\frac{1}{2}}$	$(2)^{\frac{1}{2}}$	$3(6)^{\frac{1}{2}}$	$-10(35)^{-\frac{1}{2}}$	2
2F_2	$ {}^2_1D\rangle$	$ {}^2_3D\rangle$	$ {}^2_3F\rangle$	$ {}^2_3G\rangle$	$ {}^2_3H\rangle$
$({}^2_1D $	-2	$10(21)^{\frac{1}{2}}$	$10(3)^{-\frac{1}{2}}$	$30(105)^{-\frac{1}{2}}$	$-40(30)^{-\frac{1}{2}}$
$({}^2_3D $	$10(21)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{38}{21}$	$\frac{20}{3}(7)^{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{12}{7}(5)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{4}{21}(70)^{\frac{1}{2}}$
$({}^2_3F $	$10(3)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{20}{3}(7)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{3}$	$-15(35)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{3}(10)^{\frac{1}{2}}$
$({}^2_3G $	$30(105)^{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{12}{7}(5)^{\frac{1}{2}}$	$-15(35)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{13}{7}$	$-6(14)^{-\frac{1}{2}}$
$({}^2_3H $	$-40(30)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{4}{21}(70)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{3}(10)^{\frac{1}{2}}$	$-6(14)^{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{4}{3}$

L'ensemble des résultats est groupé dans le tableau IIe.

Remarque: Dans de nombreux cas, les valeurs propres pour une configuration et une représentation données sont multiples. Il subsistait par conséquent dans le calcul des fonctions d'onde une indétermination que nous avons levée par le choix arbitraire de l'un des coefficients $a(\nu, L, S, \Gamma_0)$.

Tableau IIE

$$| f_2^n e^{3-n} S \Gamma_0)$$
 f_2^3

$$|^4 A_2) = |^4_3 F)$$

$$|^2 E) = (35)^{-\frac{1}{2}} \left[(10)^{\frac{1}{2}} |^2_3 D) + 3(2)^{\frac{1}{2}} |^2_3 G) + (7)^{\frac{1}{2}} |^2_3 H) \right]$$

$$|^2 F_1) = (70)^{-\frac{1}{2}} \left[3(2)^{\frac{1}{2}} |^2_3 P) + (7)^{\frac{1}{2}} |^2_3 F) + (21)^{\frac{1}{2}} |^2_3 G) - (10)^{\frac{1}{2}} |^2_3 Ha) - (14)^{\frac{1}{2}} |^2_3 Hb) \right]$$

$$|^2 F_2) = (210)^{\frac{1}{2}} \left[(105)^{\frac{1}{2}} |^2_1 D) - (5)^{\frac{1}{2}} |^2_3 D) - (35)^{\frac{1}{2}} |^2_3 F) - 3(7)^{\frac{1}{2}} |^2_3 G) + 2(14)^{\frac{1}{2}} |^2_3 H) \right]$$

 $f_2^2 e$

$$|^4 F_2) = |^4_3 F)$$

$$|^2 A_1) = |^2_3 G)$$

$$|^2 A_2) = |^2_3 F)$$

$$|^4 F_1) = (5)^{-\frac{1}{2}} \left[2|^4_3 P) + |^4_3 F) \right]$$

$$|^2 Ea) = (35)^{-\frac{1}{2}} \left[(21)^{\frac{1}{2}} |^2_1 D) + 3 |^2_3 D) - (5)^{\frac{1}{2}} |^2_3 G) \right]$$

$$|^2 Eb) = (20)^{-\frac{1}{2}} \left[(3)^{\frac{1}{2}} |^2_1 D) - (7)^{\frac{1}{2}} |^2_3 D) + (10)^{\frac{1}{2}} |^2_3 H) \right]$$

$$|^2 F_1 a) = (70)^{-\frac{1}{2}} \left[3(2)^{\frac{1}{2}} |^2_3 P) + (7)^{\frac{1}{2}} |^2_3 F) - (21)^{\frac{1}{2}} |^2_3 G) - (10)^{\frac{1}{2}} |^2_3 Ha) + (14)^{\frac{1}{2}} |^2_3 Hb) \right]$$

$$|^2 F_1 b) = (35)^{-\frac{1}{2}} \left[|^2_3 P) + (14)^{\frac{1}{2}} |^2_3 F) + 2(5)^{\frac{1}{2}} |^2_3 Ha) \right]$$

$$|^2 F_2 a) = (28)^{-\frac{1}{2}} \left[4 |^2_3 D) - (7)^{\frac{1}{2}} |^2_3 F) + (5)^{\frac{1}{2}} |^2_3 G) \right]$$

$$|^2 F_2 b) = (20)^{-\frac{1}{2}} \left[(5)^{\frac{1}{2}} |^2_3 F) + (7)^{\frac{1}{2}} |^2_3 G) + 2(2)^{\frac{1}{2}} |^2_3 H) \right]$$

 $f_2 e^2$

$$|^4 F_1) = (5)^{-\frac{1}{2}} \left[|^4_3 P) + 2 |^4_3 F) \right]$$

$$|^2 F_1 a) = (70)^{-\frac{1}{2}} \left[4 |^2_3 P) - (14)^{\frac{1}{2}} |^2_3 F) + (14)^{\frac{1}{2}} |^2_3 G) + (5)^{\frac{1}{2}} |^2_3 Ha) + (21)^{\frac{1}{2}} |^2_3 Hb) \right]$$

$$|^2 F_1 b) = (70)^{-\frac{1}{2}} \left[4 |^2_3 P) - (14)^{\frac{1}{2}} |^2_3 F) - (14)^{\frac{1}{2}} |^2_3 G) + (5)^{\frac{1}{2}} |^2_3 Ha) - (21)^{\frac{1}{2}} |^2_3 Hb) \right]$$

$$|^2 F_2 a) = (280)^{-\frac{1}{2}} \left[-(70)^{\frac{1}{2}} |^2_1 D) + (30)^{\frac{1}{2}} |^2_3 D) - 4(6)^{\frac{1}{2}} |^2_3 G) + 2(21)^{\frac{1}{2}} |^2_3 H) \right]$$

$$|^2 F_2 b) = (840)^{-\frac{1}{2}} \left[(210)^{\frac{1}{2}} |^2_1 D) + 5(10)^{\frac{1}{2}} |^2_3 D) + 2(70)^{\frac{1}{2}} |^2_3 F) - 6(2)^{\frac{1}{2}} |^2_3 G) - 2(7)^{\frac{1}{2}} |^2_3 H) \right]$$

 e^3

$$|^2 E) = (140)^{-\frac{1}{2}} \left[-(35)^{\frac{1}{2}} |^2_1 D) + (15)^{\frac{1}{2}} |^2_3 D) - 4(3)^{\frac{1}{2}} |^2_3 G) + (42)^{\frac{1}{2}} |^2_3 H) \right]$$

IX- EFFET DE L'INTERACTION COULOMBIENNE ENTRE LES ELECTRONS d

Les résultats précédents nous ont permis de déterminer très facilement les éléments de matrice de l'hamiltonien complet du système entre les états de d^3 . Il suffisait en effet d'ajouter aux éléments de H_1 ceux de H_0 , hamiltonien de l'ion libre qui représente l'interaction coulombienne entre les électrons d de l'ion Cr^{3+} .

La matrice de H_0 peut s'écrire de deux façons différentes suivant que nous utilisons les paramètres de Racah ou les termes spectraux observés de l'ion Cr^{3+} gazeux. Cependant, dans ce dernier cas, quatre termes restent indéterminés, puisque les états 2_1D et 2_3D ne se trouvent pas dans la nature. Nous avons donc déterminé les valeurs de A, B et C de façon telle que l'élément $({}^2_aD|H_0|a^2D) = 3A + 5B + 5C - (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{\frac{1}{2}}$ soit égal au terme spectral observé 2_aD , et reporté ces valeurs dans les trois éléments suivants calculés par Racah.

$$({}^2_1D|H_0|{}^2_1D) = 3A + 7B + 7C$$

$$({}^2_3D|H_0|{}^2_3D) = 3A + 3B + 3C$$

$$({}^2_1D|H_0|{}^2_3D) = 3(21)^{\frac{1}{2}}B$$

Les résultats finalement dans les deux cas considérés sont les suivants:

	2_{1D}	2_{3D}	2_{3P}	4_{3P}	2_{3F}	4_{3F}	2_{3G}	2_{3H}
2_{1D}	$3A+7B+7C$	$3(21)^{\frac{1}{2}}B$	0	0	0	0	0	0
2_{3D}	$3(21)^{\frac{1}{2}}B$	$3A+3B+3C$	0	0	0	0	0	0
2_{3P}	0	0	$3A-6B+3C$	0	0	0	0	0
4_{3P}	0	0	0	$3A$	0	0	0	0
2_{3F}	0	0	0	0	$3A+9B+3C$	0	0	0
4_{3F}	0	0	0	0	0	$3A-15B$	0	0
2_{3G}	0	0	0	0	0	0	$3A-11B+3C$	0
2_{3H}	0	0	0	0	0	0	0	$3A-6B+3C$

(cm^{-1})	2_{1D}	2_{3D}	2_{3P}	4_{3P}	2_{3F}	4_{3F}	2_{3G}	2_{3H}
2_{1D}	43350	27520	0	0	0	0	0	0
2_{3D}	27520	26010	0	0	0	0	0	0
2_{3P}	0	0	13770	0	0	0	0	0
4_{3P}	0	0	0	13675	0	0	0	0
2_{3F}	0	0	0	0	36181	0	0	0
4_{3F}	0	0	0	0	0	0	0	0
2_{3G}	0	0	0	0	0	0	14704	0
2_{3H}	0	0	0	0	0	0	0	20660

Le traitement complet du problème exigerait en toute rigueur la recherche des valeurs propres ou en d'autres termes la diagonalisation de la matrice de l'hamiltonien complet du système. En fait comme nous l'avons déjà signalé, on peut interpréter d'une façon assez satisfaisante le spectre du rubis, en considérant que les effets de l'interaction coulombienne entre les élec-

trons sont petits devant ceux de l'interaction entre chaque électron et le champ cristallin. Nous avons considéré, par conséquent, H_0 comme un hamiltonien perturbateur, et limité l'étude de cette perturbation au premier ordre.

D'autre part les raies observées dans le spectre optique du rubis s'interprètent en considérant qu'elles proviennent de transitions entre les différents niveaux de la configuration f_2^3 .

Nous avons donc été amenés à calculer les éléments de matrice

$$(f_2^3 \ 2S+1 \Gamma_0 | H_0 | f_2^3 \ 2S+1 \Gamma_0)$$

et les fonctions d'onde perturbées correspondantes

$$| f_2^3 \ 2S+1 \Gamma_0 \rangle (1) = | f_2^3 \ 2S+1 \Gamma_0 \rangle (0) + \frac{(f_2^3 \ 2S+1 \Gamma_0 | H_0 | f_2^{3-n} e^n \ 2S+1 \Gamma_0)}{W(f_2^3 \ 2S+1 \Gamma_0) - W(f_2^{3-n} e^n \ 2S+1 \Gamma_0)} | f_2^{3-n} e^n \ 2S+1 \Gamma_0 \rangle$$

Les résultats obtenus sont les suivants:

1°) Données expérimentales

$$(f_2^3 \ 2E | H_0 | f_2^3 \ 2E) = 19127 \text{ cm}^{-1}$$

$$(f_2^3 \ 2F_1 | H_0 | f_2^3 \ 2F_1) = 18653 \text{ cm}^{-1}$$

$$(f_2^3 \ 2F_2 | H_0 | f_2^3 \ 2F_2) = 81863 \text{ cm}^{-1}$$

2°) Paramètres de Racah

$$(f_2^3 \ 2E | H_0 | f_2^3 \ 2E) = 3A - 6B + 3C$$

$$(f_2^3 \ 2F_1 | H_0 | f_2^3 \ 2F_1) = 9A - 6B + 3C$$

$$(f_2^3 \ 2F_2 | H_0 | f_2^3 \ 2F_2) = 3A + 5C$$

$$| f_2^3 \ 2E \rangle (1) = | f_2^3 \ 2E \rangle - \frac{3\sqrt{10}B}{10Dq} | f_2^3 e_a^2 E \rangle$$

$$| f_2^3 \ 2F_1 \rangle (1) =$$

$$| f_2^3 \ 2F_1 \rangle - \frac{3B}{10Dq} | f_2^2 e_a^2 F_1 \rangle - \frac{3B}{10Dq} | f_2^2 e_b^2 F_1 \rangle + \frac{B(3+\sqrt{3})}{20\sqrt{2}Dq} | f_2^2 e_a^2 2F_1 \rangle + \frac{B(3-\sqrt{3})}{20\sqrt{2}Dq} | f_2^2 e_b^2 2F_2 \rangle$$

$$| f_2^3 \ 2F_2 \rangle (1) =$$

$$| f_2^3 \ 2F_2 \rangle - \frac{4\sqrt{6}B}{10Dq} | f_2^2 e_a^2 F_2 \rangle + \frac{\sqrt{6}B}{10Dq} | f_2^2 e_b^2 F_2 \rangle + \frac{\sqrt{2}(B+C)}{20Dq} | f_2^2 e_a^2 2F_2 \rangle - \frac{\sqrt{2}(3B+C)}{20Dq} | f_2^2 e_b^2 2F_2 \rangle$$

Remarque: Le fait que l'élément de matrice $(f_2^3 \ ^2E | H_0 | e^3 \ ^2E)$ soit nul, s'explique aisément. En effet, l'opérateur H_0 qui représente l'interaction coulombienne entre les électrons de l'ion Cr^{3+} ne peut mélanger deux configurations n'ayant pas d'électrons équivalents.

La comparaison globale avec les résultats expérimentaux sera faite après l'étude de la perturbation ternaire et du couplage spin-orbite.

ETUDE DE LA COMPOSANTE TERNAIRE DU
CHAMP CRISTALLIN ET DU COUPLAGE SPIN-ORBITE

I- THEORIE DES GROUPES

Le groupe C_3 : Le groupe C_3 , groupe des rotations qui transforment un triangle équilatéral en lui-même, c'est un groupe abélien. Il contient trois éléments, donc trois classes et trois représentations irréductibles de degré 1.

La table de caractères est la suivante:

	C_1	C_2	C_3	
Γ_1	1	1	1	$\omega = e^{i\frac{2\pi}{3}}$
Γ_2	1	ω	ω^2	
Γ_3	1	ω^2	ω	

C_1 , identité; C_2 , rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe A_3 ; C_3 rotation de $4\pi/3$ autour de l'axe A_3 (l'axe A_3 est perpendiculaire au plan du triangle et passe par son centre de gravité).

Groupes doubles: Tous les calculs précédemment reproduits s'adressent uniquement à la partie orbitale des fonctions d'onde; ils ne tiennent pas compte du spin. Nous avons déjà remarqué que les $(2L+1)$ fonctions $\Psi(v, L, M_L)$ sont fonctions de base d'une représentation irréductible D_L de R_3 . Dans le cas où J , nombre quantique correspondant à un moment angulaire total \tilde{J} est entier, on peut montrer que les $(2J+1)$ fonctions $\Psi(\gamma, J, M_J)$ sont fonctions de base d'une représentation irréductible de R_3 , D_J , dont le caractère correspondant à la classe des rotations d'angle β est:

$$\chi_J^\beta = \frac{\sin \frac{\beta}{2}(2J+1)}{\sin \frac{\beta}{2}}$$

* Cependant, au contraire de L qui ne peut

prendre que des valeurs entières, J peut être entier ou demi-entier. Dans ce dernier cas, D_J n'est pas représentation du groupe R_3 ; on peut montrer que D_J est représentation irréductible du groupe U_2 , groupe des transformations unitaires unimodulaires à deux variables complexes (Opechowski, 1940). Il n'est pas possible, par conséquent, de décrire les transformations des états $\Psi(\gamma, J, M_J)$ dans les rotations d'un groupe de symétrie ponctuelle donné, en utilisant les résultats de théorie des groupes, précédemment rappelés. Pour étudier ces transformations, Bethe (1929) et Opechowski (1940) ont construit de nouveaux groupes, dans lesquels les rotations d'angle nul ne sont plus équivalentes aux rotations d'angle 2π mais à celles de 4π . Ces groupes, sous-groupes du groupe U_2 , sont appelés "groupes doubles". A chaque groupe de symétrie ponctuelle G , correspond un groupe double, noté G^* . Les représentations irréductibles du groupe simple sont évidemment représentations irréductibles du groupe double correspondant.

Le groupe C_3 : Le groupe C_3^* , groupe double de C_3 possède six éléments, six classes et six représentations irréductibles, toutes de degré 1. La table de caractères est la suivante:

	C_1	C_1^*	C_2	C_2^*	C_3	C_3^*
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	Ω^2	Ω^2	Ω^4	Ω^4
Γ_3	1	1	Ω^4	Ω^4	Ω^2	Ω^2
Γ_4	1	-1	-1	1	1	-1
Γ_5	1	-1	Ω	Ω^4	Ω^2	Ω^5
Γ_6	1	-1	Ω^5	Ω^2	Ω^4	Ω

$$\Omega = e^{i2\pi/3}$$

C_1 rotation d'angle nul autour de l'axe A_3

C_1^* rotation de 2π autour de l'axe A_3

C_2 rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe A_3

C_2^* rotation de $\frac{8\pi}{3}$ autour de l'axe A_3

C_3 rotation de $\frac{4\pi}{3}$ autour de l'axe A_3

C_3^* rotation de $\frac{10\pi}{3}$ autour de l'axe A_3

Application des résultats précédents: Le groupe C_3 est un sous-groupe du groupe O . Chaque représentation irréductible de O se décompose en un certain nombre de représentations du groupe C_3 . Ces décompositions sont les suivantes:

$$O \longrightarrow C_3$$

$$A_1 \longrightarrow \Gamma_1$$

$$A_2 \longrightarrow \Gamma_1$$

$$E \longrightarrow \Gamma_2 + \Gamma_3$$

$$F_1 \longrightarrow \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$$

$$F_2 \longrightarrow \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$$

Sous l'effet de la composante ternaire du champ cristallin, chaque niveau correspondant à une représentation irréductible du groupe cubique et à une valeur de spin déterminée se sépare en sous-niveaux dont le nombre maximum est fixé par les décompositions précédentes. Dans une rotation d'angle α autour de l'axe de quantification, la fonction de spin $|S, M_S\rangle$ devient $e^{i\alpha M_S} |S, M_S\rangle$. Nous avons choisi l'axe A_3 comme axe de quantification, par conséquent les fonctions $|3/2, 3/2\rangle$, $|3/2, -3/2\rangle$, $|3/2, 1/2\rangle$, $|3/2, -1/2\rangle$, $|1/2, 1/2\rangle$ et $|1/2, -1/2\rangle$ se transforment respectivement comme les représentations irréductibles Γ_4 , Γ_4 , Γ_5 , Γ_6 , Γ_5 et Γ_6 de C_3^* .

Comme nous l'avons déjà signalé, les représentations irréductibles de C_3 sont également représentations irréductibles de C_3^* , les représentations $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ écrites précédemment, peuvent donc être considérées comme représentations irréductibles de C_3 . Pour étudier l'effet du couplage spin-orbite il suffit par conséquent d'étudier les produits de Kronecker $\Gamma'_0 \times \Gamma''_0$ (Γ'_0 représentation irréductible de C_3 et de C_3^* ; Γ''_0 représentation irréductible de C_3).

Les résultats obtenus sont les suivants:

$$\begin{array}{lll} \Gamma_1 \Gamma_4 = \Gamma_4 & \Gamma_2 \Gamma_4 = \Gamma_6 & \Gamma_3 \Gamma_4 = \Gamma_5 \\ \Gamma_1 \Gamma_5 = \Gamma_5 & \Gamma_2 \Gamma_5 = \Gamma_4 & \Gamma_3 \Gamma_5 = \Gamma_6 \\ \Gamma_1 \Gamma_6 = \Gamma_6 & \Gamma_2 \Gamma_6 = \Gamma_5 & \Gamma_3 \Gamma_6 = \Gamma_4 \end{array}$$

par conséquent,

$${}^4A_1 = \Gamma_1 \times (2\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6) = 2\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$$

$${}^4F_1 = (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3) \times (2\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6) = 4\Gamma_4 + 4\Gamma_5 + 4\Gamma_6$$

$${}^4F_2 = (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3) \times (2\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6) = 4\Gamma_4 + 4\Gamma_5 + 4\Gamma_6$$

$${}^2A_1 = \Gamma_1 \times (\Gamma_5 + \Gamma_6) = \Gamma_5 + \Gamma_6$$

$${}^2A_2 = \Gamma_1 \times (\Gamma_5 + \Gamma_6) = \Gamma_5 + \Gamma_6$$

$${}^2E = (\Gamma_2 + \Gamma_3) \times (\Gamma_5 + \Gamma_6) = 2\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$$

$${}^2F_1 = (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3) \times (\Gamma_5 + \Gamma_6) = 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$$

$${}^2F_2 = (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3) \times (\Gamma_5 + \Gamma_6) = 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$$

Remarque: Kramers a montré que les niveaux d'énergie d'un ion ou d'un atome possédant un nombre impair d'électrons doivent rester doublement dégénérés au moins, en l'absence de champ magnétique. L'ion Cr^{3+} possède 21 électrons et les représentations $\Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_6$ sont toutes de degré 1. Le nombre de sous-niveaux

obtenus par action de la composante ternaire du champ cristallin et du couplage spin-orbite est donc au maximum moitié du nombre de représentations irréductibles de C_3 écrites dans chacune des décompositions précédentes.

II- EXPRESSION DE L'HAMILTONIEN

L'hamiltonien représentant l'effet de la composante ternaire du champ cristallin peut être écrit sous la forme d'un développement d'harmoniques sphériques Y_{kq} . Nous avons supposé que les effets du terme Y_{20} étant prépondérants devant ceux des autres termes, ce qui nous a conduit à limiter notre étude de la composante ternaire du champ cristallin à celle de:

$$H_3 = A_2^0 \sum_i Y_{20}(\theta_i, \varphi_i) r_i^2$$

En écriture tensorielle, H_3 prend la forme suivante:

$$H_3 = \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \langle r^2 \rangle A_2^0 C_0^{(2)}$$

($\langle r^2 \rangle$ valeur moyenne de r^2 pour les électrons d)

L'équation 5.4.6. de Edmonds (1958) permet d'écrire:

$$(d \parallel C^{(2)} \parallel d) = -\left(\frac{10}{7}\right)^{\frac{1}{2}};$$

Si nous définissons les opérateurs $U_q^{(2)}$ par la relation:

$U_q^{(2)} = -\left(\frac{7}{10}\right)^{\frac{1}{2}} C_q^{(2)}$, $(d \parallel U^{(2)} \parallel d) = 1$; et H_3 peut s'écrire:

$$H_3 = -\left(\frac{8\pi}{7}\right)^{\frac{1}{2}} \langle r^2 \rangle A_2^0 U_0^{(2)}$$

Si $\underline{s}(i)$ et $\underline{l}(i)$ sont les moments angulaires d'orbite et de spin d'un électron i des couches non saturées de l'ion Cr^{3+} , l'action du couplage spin-orbite est représentée par:

$$\begin{aligned} H_2 &= \sum_i \xi(r_i) \underline{s}(i) \cdot \underline{l}(i) \\ &= \sum_i \xi(r_i) \left[s_z(i) l_z(i) + \frac{1}{2}(s_-(i) l_+(i) + s_+(i) l_-(i)) \right] \end{aligned}$$

$$(s_{\pm} = s_x \pm i s_y ; l_{\pm} = l_x \pm i l_y)$$

Si nous utilisons le tenseur double $V^{(11)}$ défini par la relation $V^{(11)} = \sum_i \sum_m S_m^{(1)} \underline{u}_m^{(1)} = (30)^{-\frac{1}{2}} \sum_i \sum_m S_m^{(1)}(i) \underline{p}_m^{(1)}(i)$ (Racah, 1942, II), H_2 en écriture tensorielle prend la forme suivante:

$$H_2 = \sum_d d (30)^{\frac{1}{2}} [V_{00}^{(11)} - (V_{1-1}^{(11)} + V_{-1\ 1}^{(11)})]$$

III- FONCTIONS DE BASE DES REPRESENTATIONS Γ'_0 DE C_3 ET Γ''_0 DE C_3^*

Le problème est maintenant de déterminer les fonctions $|vSL \Gamma_0 \Gamma'_0\rangle = \sum_{M_L} A(M, M_L, \Gamma_0, \Gamma'_0) |vSLM_L\rangle$ qui sont simultanément fonctions de base des représentations Γ_0 du groupe cubique et du groupe C_3 . Dans une rotation d'angle α autour de l'axe de quantification z , $|vSLM_L\rangle$ devient $e^{iM_L\alpha} |vSLM_L\rangle$. Nous avons choisi comme axe de quantification un des axes ternaires de l'octaèdre; par conséquent les fonctions $|L, M_L\rangle$ pour lesquelles $M_L = \pm 3p$ (p entier) se transforment comme la représentation Γ_1 de C_3 , les fonctions $|L, M_L\rangle$ pour lesquelles $M_L = 1 \pm 3p$, se transforment comme la représentation Γ_2 de C_3 et les fonctions $|L, M_L\rangle$ pour lesquelles $M_L = -1 \pm 3p$ se transforment comme la représentation Γ_3 de C_3 . Pour distinguer les diverses fonctions de base d'une même représentation Γ_0 du groupe cubique, caractérisée par la même valeur de L , nous avons été amenés à introduire les symboles α, β, γ , qui correspondent respectivement à un ensemble de valeurs de M_L déterminées. Pour α , $M_L = \pm 3p$, pour β , $M_L = 1 \pm 3p$; pour γ $M_L = -1 \pm 3p$. Par conséquent, il nous suffit de remplacer respectivement, α, β et γ par Γ_1, Γ_2 et Γ_3 pour obtenir les fonctions $|vSL \Gamma_0 \Gamma'_0\rangle$.

Nous considérons maintenant le problème du spin et nous recherchons les fonctions $|vSLM_S \Gamma_0 \Gamma'_0 \Gamma''_0\rangle = \sum_{M_L} A(L, M_L, \Gamma_0, \Gamma'_0) |vSLM_S M_L\rangle$ qui

Tableau IIIa

Fonctions de base des représentations Γ'_0 de C_3 et Γ''_0 de C_3^*

Représentation de C_3 et valeurs de M_L	Valeur de M_S	Représentation de C_3	Valeurs de $M_S + M_L$
Γ_1 ($1^{\pm}3P$)	+3/2	Γ_4	$3/2^{\pm}3P$
	-3/2	Γ_4	$-3/2^{\pm}3P$
	+1/2	Γ_5	$1/2^{\pm}3P$
	-1/2	Γ_6	$-1/2^{\pm}3P$
Γ_2 ($1^{\pm}3P$)	+3/2	Γ_6	$5/2^{\pm}3P$
	-3/2	Γ_6	$-1/2^{\pm}3P$
	+1/2	Γ_4	$3/2^{\pm}3P$
	-1/2	Γ_5	$1/2^{\pm}3P$
Γ_3 ($-1^{\pm}3P$)	+3/2	Γ_5	$1/2^{\pm}3P$
	-3/2	Γ_5	$-5/2^{\pm}3P$
	+1/2	Γ_6	$-1/2^{\pm}3P$
	-1/2	Γ_4	$-3/2^{\pm}3P$

sont fonctions de base des représentations Γ_0 du groupe cubique,

Γ'_0 du groupe C_3 , et Γ''_0 du groupe double C_3^* . Nous avons déjà que les fonctions $|S=1/2, M_S=1/2\rangle, |S=1/2, M_S=-1/2\rangle, |S=3/2, M_S=3/2\rangle, |S=3/2, M_S=-3/2\rangle, |S=3/2, M_S=1/2\rangle$, et $|S=3/2, M_S=-1/2\rangle$ se transforment respectivement comme $\Gamma_5, \Gamma_6, \Gamma_4, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_6$ de C_3^* .

Par conséquent, pour savoir comment se transforment les fonctions $(\nu S L M_S \Gamma_0 \Gamma'_0)$ dans les opérations du groupe double C_3^* , il suffit d'étudier les produits de Kronecker du genre $\Gamma'_0 \times \Gamma''_0$. (Γ''_0 représentation suivant laquelle se transforme la fonction $|S, M_S\rangle$).

Nous avons trouvé précédemment ces décompositions (page 62).

L'ensemble des résultats a été porté dans le tableau IIIa.

IV- CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE

Nous avons calculés les éléments de

$H_3 = -\left(\frac{8\eta}{7}\right)^{\frac{1}{2}} \langle r^2 \rangle A_2^0 U_0^{(2)}$ en utilisant l'équation (2.1) qui fait intervenir les éléments de matrice réduits de $U^{(2)}$ entre les états de d^3 . Ces éléments, calculés par Racah (1943), ont été reproduits dans le tableau IIIb. Dans le cas considéré l'équation (2.1) prend la forme suivante:

$$(\nu' S' L' M'_L | U_0^{(2)} | \nu S L M_L) = (-1)^{L'-M_L} \begin{pmatrix} L' & 2 & L \\ -M'_L & 0 & M_L \end{pmatrix} (\nu' S' L' || U^{(2)} || \nu S L)$$

Les symboles 3-j intervenant dans cette équation, ne sont différents de zéro que dans le cas où $M_L = M'_L$. Par conséquent, les éléments de matrice entre deux états appartenant à des représentations distinctes de C_3 , sont nuls. En outre, les représentations Γ_2 et Γ_3 du groupe C_3 ont même signification physique, puisque les caractères de l'une sont complexes conjugués des caractères de l'autre. Par conséquent les éléments $(\nu' S' L' \Gamma_i \Gamma_j | H_3 | \nu S L \Gamma_j \Gamma_i)$ et

Tableau IIIb
 $(d^3_{vSL} | 35U^{(2)} | d^3_{v'SL'})$

$S=\frac{1}{2}$	$ ^2_3P\rangle$	$ ^2_1D\rangle$	$ ^2_3D\rangle$	$ ^2_3F\rangle$	$ ^2_3G\rangle$	$ ^2_3H\rangle$
$(^2_3P $	$-2(21)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{21}{2}(10)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}(210)^{\frac{1}{2}}$	$-4(21)^{\frac{1}{2}}$	0	0
$(^2_1D $	$\frac{21}{2}(10)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{35}{2}$	$\frac{15}{2}(21)^{\frac{1}{2}}$	$-7(15)^{\frac{1}{2}}$	$-15(7)^{\frac{1}{2}}$	0
$(^2_3D $	$-\frac{1}{2}(210)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{15}{2}(21)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{15}{2}$	$-9(35)^{\frac{1}{2}}$	$-5(3)^{\frac{1}{2}}$	0
$(^2_3F $	$-4(21)^{\frac{1}{2}}$	$7(15)^{\frac{1}{2}}$	$9(35)^{\frac{1}{2}}$	$7(6)^{\frac{1}{2}}$	$2(210)^{\frac{1}{2}}$	$-(2310)^{\frac{1}{2}}$
$(^2_3G $	0	$-15(7)^{\frac{1}{2}}$	$-5(3)^{\frac{1}{2}}$	$-2(210)^{\frac{1}{2}}$	$3(22)^{\frac{1}{2}}$	$-(462)^{\frac{1}{2}}$
$(^2_3H $	0	0	0	$-(2310)^{\frac{1}{2}}$	$(462)^{\frac{1}{2}}$	$(3003)^{\frac{1}{2}}$

$S=\frac{3}{2}$	$ ^4_3P\rangle$	$ ^4_3F\rangle$
$(^4_3P $	$7(21)^{\frac{1}{2}}$	$-14(6)^{\frac{1}{2}}$
$(^4_3F $	$-14(6)^{\frac{1}{2}}$	$-7(6)^{\frac{1}{2}}$

Racah (1943)

$(\forall' SL' \Gamma_1 \Gamma_2 | H_3 | \forall SL \Gamma_1 \Gamma_2)$ qui sont réels sont égaux quels que soient $v', v, S, L', L, \Gamma_1$ et Γ_2 .

L'ensemble des deux représentations Γ_2 et Γ_3 , est souvent noté E; la représentation Γ_1 s'écrit alors A. Cependant, nous avons conservé dans nos calculs la notation de Bethe $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ afin d'avoir des symboles distincts pour les représentations des groupes 0 et C_3 .

Nous avons pu obtenir une troisième série de relations en utilisant un théorème analogue à celui énoncé par Judd (1957) pour le groupe icosaédrique; nous en reproduisons la démonstration ci-dessous.

Soient $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_\ell$ les fonctions de base d'une représentation

irréductible Γ_i du groupe 0. Dans une opération S de ce groupe, la fonction $\sum_{r=1}^{\ell} \phi_r^* U_0^{(2)} \phi_r$ devient $\sum_{r=1}^{\ell} (S \phi_r^*) (S U_0^{(2)}) (S \phi_r)$
 $= \sum_{r=1}^{\ell} (\sum_k S_{rk}^* \phi_k^*) (S U_0^{(2)}) (\sum_j S_{rj} \phi_j) = \sum_{k,j,r=1}^{\ell} S_{rk}^* S_{rj} \phi_k^* (S U_0^{(2)}) \phi_j$

Or la matrice S_{ij} est unitaire; l'expression précédente est donc

$$\text{égale à } \sum_{k,j} \delta(k,j) \phi_k^* (S U_0^{(2)}) \phi_j = \sum_{r=1}^{\ell} \phi_r^* (S U_0^{(2)}) \phi_r$$

En d'autres termes $\sum_r \phi_r^* U_0^{(2)} \phi_r$ se transforme comme $U_0^{(2)}$, qui lui-même se transforme comme Y_{20} . La représentation D_2 de R_3 se décompose en une somme de représentations irréductibles du groupe cubique, E, F_1 et F_2 , somme qui ne contient pas la représentation

identique. Or, il est évident que, si $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N$ sont fonctions

de base d'une représentation irréductible Γ_i de 0, on a, quel que soit k et quel que soit $\Gamma_i \neq \Gamma_1$ (représentation identique), $\int \Psi_k d\tau = 0$

(il suffit en effet d'écrire la relation précédente sous la forme

$$\int \Psi_k x_1 d\tau = 0, \text{ pour voir qu'il s'agit d'une relation d'ortho-}$$

gonalité entre deux fonctions se transformant respectivement comme

Γ_i et Γ_j). Par conséquent

$$\int \sum_r \Phi_r^* U_0^{(2)} \Phi_r d\tau = \sum_r \int \Phi_r^* U_0^{(2)} \Phi_r d\tau = 0$$

Plus précisément, et en tenant compte des relations précédentes, on peut écrire:

$$(\nu' SL' A_1 \Gamma_1 | H_3 | \nu SL A_1 \Gamma_1) = 0$$

$$(\nu' SL' A_2 \Gamma_1 | H_3 | \nu SL A_2 \Gamma_1) = 0$$

$$\begin{aligned} (\nu' SL' F_1 \Gamma_1 | H_3 | \nu SL F_1 \Gamma_1) &= -(\nu' SL' F_1 \Gamma_2 | H_3 | \nu SL F_1 \Gamma_2) - (\nu' SL' F_1 \Gamma_3 | H_3 | \nu SL F_1 \Gamma_3) \\ &= -2(\nu' SL' F_1 \Gamma_2 | H_3 | \nu SL F_1 \Gamma_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\nu' SL' F_2 \Gamma_1 | H_3 | \nu SL F_2 \Gamma_1) &= -(\nu' SL' F_2 \Gamma_2 | H_3 | \nu SL F_2 \Gamma_2) - (\nu' SL' F_2 \Gamma_3 | H_3 | \nu SL F_2 \Gamma_3) \\ &= -2(\nu' SL' F_2 \Gamma_2 | H_3 | \nu SL F_2 \Gamma_2) \end{aligned}$$

$$(\nu' SL' E \Gamma_2 | H_3 | \nu SL E \Gamma_2) = -(\nu' SL' E \Gamma_3 | H_3 | \nu SL E \Gamma_3) = 0$$

Cette dernière relation peut être également obtenue par application du théorème de Wigner-Eckart. En effet, on peut montrer sans difficulté que $U_0^{(2)}$ se transforme comme la représentation F_2 de 0. Par conséquent, si dans la décomposition du produit direct $F_2 \times \Gamma_i$, la représentation Γ_j n'apparaît pas, les éléments de matrice de $U_0^{(2)}$ entre deux fonctions se transformant respectivement comme Γ_i et Γ_j sont identiquement nuls.

$$\text{Or } E \times F_2 = F_1 + F_2 \text{ donc } (\nu' SL' E \Gamma_2 | H_3 | \nu SL E \Gamma_2) = 0$$

En considérant les produits directs $F_2 \times A_1 = F_2$ et $F_2 \times A_2 = F_1$, nous avons démontré de la même manière, les identités suivantes:

$$(\nu' SL' F_1 \Gamma_1 | H_3 | \nu SL A_1 \Gamma_1) = 0,$$

$$(\nu' SL' F_2 \Gamma_1 | H_3 | \nu SL A_2 \Gamma_1) = 0.$$

L'ensemble de ces relations nous a permis de limiter notre calcul à celui des éléments:

$(\nabla' SL' A_1 \Gamma_1 H_3 \nabla SLF_2 \Gamma_1)$	$S = 1/2$
$(\nabla' SL' A_2 \Gamma_1 H_3 \nabla SLF_1 \Gamma_1)$	$S = 1/2, 3/2$
$(\nabla' SL' F_1 \Gamma_2 H_3 \nabla SLF_1 \Gamma_2)$	$S = 1/2, 3/2$
$(\nabla' SL' F_2 \Gamma_2 H_3 \nabla SLF_2 \Gamma_2)$	$S = 1/2, 3/2$
$(\nabla' SL' F_2 \Gamma_2 H_3 \nabla SLF_1 \Gamma_2)$	$S = 1/2, 3/2$
$(\nabla' SL' F_2 \Gamma_2 H_3 \nabla SLE \Gamma_2)$	$S = 1/2$
$(\nabla' SL' F_1 \Gamma_2 H_3 \nabla SLE \Gamma_2)$	$S = 1/2$
$(\nabla' SL' F_1 \Gamma_1 H_3 \nabla SLF_2 \Gamma_1)$	$S = 1/2, 3/2$

A titre d'exemple, nous développons ci-dessous le calcul d'un des éléments précédents $(\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} F \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \Gamma_2 | H_3 | \begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} D \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \Gamma_2)$.

Dans le tableau IIa,

$$\begin{aligned} \left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} F \begin{smallmatrix} 2 \\ 1 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \Gamma_2 \right) &= (6)^{-\frac{1}{2}} \left[(5)^{\frac{1}{2}} |3-2\rangle + |3 \ 1\rangle \right] \\ \left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} D \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \Gamma_2 \right) &= (3)^{-\frac{1}{2}} \left[(2)^{\frac{1}{2}} |2-2\rangle - |2 \ 1\rangle \right] \end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned} \left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} F \begin{smallmatrix} 2 \\ 1 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \Gamma_2 | H_3 | \begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} D \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \Gamma_2 \right) &= \\ - \left(\frac{8}{7} \right)^{\frac{1}{2}} \langle r^2 \rangle A_2^0 \left[(-1)^{3-2} \frac{(5)^{\frac{1}{2}}}{3} \begin{pmatrix} 3 & 2 \\ 20-2 \end{pmatrix} - \frac{(2)^{-\frac{1}{2}}}{3} (-1)^{3-1} \begin{pmatrix} 3 & 2 & 2 \\ -10 & 1 \end{pmatrix} \right] \\ \times \left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} F \| U^{(2)} \| \begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} D \right), \end{aligned}$$

en outre

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 3 & 2 \\ 20-2 \end{pmatrix} &= - \begin{pmatrix} 3 & 2 & 2 \\ 2-20 \end{pmatrix} = (14)^{-\frac{1}{2}} \\ \begin{pmatrix} 3 & 2 & 2 \\ -10 & 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 3 & 2 & 2 \\ 1-10 \end{pmatrix} = (35)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$\left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} F \| U^{(2)} \| \begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} D \right) = 9(35)^{-\frac{1}{2}},$$

par conséquent

$$\left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} F \begin{smallmatrix} 2 \\ 1 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \Gamma_2 | H_3 | \begin{smallmatrix} 2 \\ 3 \end{smallmatrix} D \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \Gamma_2 \right) = \left(\frac{8}{7} \right)^{\frac{1}{2}} \langle r^2 \rangle A_2^0 \times 9(2)^{\frac{1}{2}}(35)^{-\frac{1}{2}}.$$

Tableau IIIc

$$\frac{1}{K}(\nu' SL' \Gamma_i \Gamma_j' | H_3 | \nu SL \Gamma_k \Gamma_j')$$

Γ représentation du groupe cubique

Γ' représentation du groupe C_3

${}^2\Gamma_2$	2_1D	2_3D	${}^2_{2F_2}$ ${}^2_{3F}$	2_3G	2_3H
2_1D	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{14}(21)^{\frac{1}{2}}$	0	$\frac{1}{7}(420)^{\frac{1}{2}}$	0
2_3D	$\frac{3}{14}(21)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{3}{14}$	0	$\frac{1}{21}(20)^{\frac{1}{2}}$	0
${}^2_{F_2}$ ${}^2_{3F}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{30}(140)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{5}(10)^{\frac{1}{2}}$
2_3G	$\frac{1}{7}(420)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{21}(20)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{30}(140)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{39}{210}$	$\frac{1}{15}(14)^{\frac{1}{2}}$
2_3H	0		$-\frac{1}{5}(10)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{15}(14)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{10}$
${}^2\Gamma_2$	${}^2_{3P}$	${}^2_{3P}$	${}^2_{2F_1}$ ${}^2_{3G}$	${}^2_{3Ha}$	${}^2_{3Hb}$
${}^2_{3P}$	$-\frac{2}{5}$	$-\frac{4}{35}(14)^{\frac{1}{2}}$	0	0	0
${}^2_{3P}$	$-\frac{4}{35}(14)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{10}$	$(3)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{14}(70)^{\frac{1}{2}}$	$(2)^{-\frac{1}{2}}$
${}^2_{3G}$	0	$\frac{1}{7}(3)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{30}(210)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{30}(6)^{\frac{1}{2}}$
${}^2_{F_1}$ ${}^2_{3Ha}$	0	$\frac{1}{14}(70)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{30}(210)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{40}(35)^{\frac{1}{2}}$
${}^2_{3Hb}$	0	$(2)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{30}(6)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{40}(35)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{39}{40}$

${}^2\Gamma_2$	2F_1				
	2_3P	2_3F	2_3G	2_3Ha	2_3Hb
2_1D	$\frac{1}{10}(420)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{10}(30)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2}(10)^{\frac{1}{2}}$	0	0
2_3E	$-(5)^{-\frac{1}{2}}$	$-9(70)^{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{42}(210)^{\frac{1}{2}}$	0	0
2_3G	0	$-\frac{2}{7}(14)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{35}(42)^{\frac{1}{2}}$	$-(5)^{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{5}(7)^{\frac{1}{2}}$
2_3H	0	1	$\frac{1}{5}(3)^{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{5}(70)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{3}{5}(2)^{\frac{1}{2}}$

${}^2\Gamma_2$	2F_2				
	2_1D	2_3D	2_3F	2_3G	2_3H
2_1D	$(2)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{3}{14}(42)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2}(6)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{14}(210)^{\frac{1}{2}}$	0
2_3E	$\frac{3}{14}(42)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{3}{14}(2)^{\frac{1}{2}}$	$-9(14)^{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{14}(10)^{\frac{1}{2}}$	0
2_3G	$\frac{2}{21}(210)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{2}{21}(10)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{2}{105}(70)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{11}{35}(2)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{2}{15}(7)^{\frac{1}{2}}$
2_3H	0	0	$-3(5)^{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{5}(7)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{3}{15}(2)^{\frac{1}{2}}$

		2F_2				
2_2		${}^2_{1D}$	${}^2_{3D}$	${}^2_{3F}$	${}^2_{3G}$	${}^2_{3H}$
${}^2_{3P}$		$\frac{1}{10}(210)^{\frac{1}{2}}$	$(10)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{4}{35}(70)^{\frac{1}{2}}$	0	0
${}^2_{3F}$		$\frac{2}{5}(15)^{\frac{1}{2}}$	$-18(35)^{-\frac{1}{2}}$	$(20)^{-\frac{1}{2}}$	$-(7)^{-\frac{1}{2}}$	$-(2)^{\frac{1}{2}}$
${}^2_{3G}$	${}^2_{F_1}$	0	0	$\frac{1}{5}(15)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{10}(21)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{5}(6)^{\frac{1}{2}}$
${}^2_{3Ha}$		0	0	$-5(14)^{-\frac{1}{2}}$	$(10)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{20}$
${}^2_{3Hb}$		0	0	$3(10)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{10}(14)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{33}{20}$

		2F_2				
2_1		${}^2_{1D}$	${}^2_{3D}$	${}^2_{3F}$	${}^2_{3G}$	${}^2_{3H}$
${}^2_{3G}$	${}^2_{A_1}$	$2(3)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{2}{21}(7)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{4}{3}$	$2(35)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{4}{15}$

		2F_1				
2_1		${}^2_{3P}$	${}^2_{3F}$	${}^2_{3G}$	${}^2_{3Ha}$	${}^2_{3Hb}$
${}^2_{3F}$	${}^2_{A_2}$	$-8(70)^{-\frac{1}{2}}$	$2(5)^{-\frac{1}{2}}$	$4(15)^{-\frac{1}{2}}$	$-2(14)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{3}{5}(10)^{\frac{1}{2}}$

	4F_2	4F_1	
4_2	4_3F	4_3P	4_3F
4_3F	$\frac{1}{2}$	$4(5)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}(5)^{-\frac{1}{2}}$
4_3P	$4(5)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{7}{5}$	$\frac{4}{5}$
4_3F	$\frac{1}{2}(5)^{-\frac{1}{2}}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{1}{10}$

	4A_2	4F_2	4F_1	
4_1	4_3F	4_3F	4_3P	4_3F
4_3F	0	0	$-4(5)^{-\frac{1}{2}}$	$-2(5)^{-\frac{1}{2}}$
4_3P	0	-1	0	0
4_3P	$-4(5)^{-\frac{1}{2}}$	0	$\frac{14}{5}$	$\frac{8}{5}$
4_3F	$-2(5)^{-\frac{1}{2}}$	0	$\frac{8}{5}$	$\frac{1}{5}$

Pour faciliter les comparaisons, nous avons introduit dans notre calcul le paramètre K défini par Sugano et ses collaborateurs (1958)

$$K = (df_2 \gamma_2 | H_3 | df_2 \gamma_2)$$

Pour calculer k en fonction de A_2^0 , il suffit de calculer l'élément de matrice $(df_2 \gamma_2 | H_3 | df_2 \gamma_2)$.

D'après le tableau Ia:

$$(df_2 \gamma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(2)^{\frac{1}{2}} | 2^2_2 \rangle - | 2_{-1} \rangle]$$

donc:

$$(df_2 \gamma_2 | H_3 | df_2 \gamma_2) = -\left(\frac{8}{7}\right)^{\frac{1}{2}} A_2^0 \langle r^2 \rangle \left[\frac{2}{3} \begin{pmatrix} 22 & 2 \\ 20 & -2 \end{pmatrix} - \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 22 & 2 \\ 10 & -1 \end{pmatrix} \right] (d \| \tilde{u}^{(2)} \| d)$$

En outre $(d \| \tilde{u}^{(2)} \| d) = 1$,

$$\begin{pmatrix} 22 & 2 \\ 20 & -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 22 \\ 2 & -20 \end{pmatrix} = (2)^{\frac{1}{2}} (35)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} 22 & 2 \\ 10 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 22 \\ 1 & -10 \end{pmatrix} = (70)^{-\frac{1}{2}};$$

par conséquent:

$$(df_2 \gamma_2 | H_3 | df_2 \gamma_2) = -\left(\frac{8}{7}\right)^{\frac{1}{2}} A_2^0 \langle r^2 \rangle (70)^{-\frac{1}{2}} =$$

L'ensemble des résultats a été reporté dans le tableau IIIc

Remarque: Nous avons constaté après calcul que tous les éléments $(\check{v} | SL^2 F_1^2 \Gamma_1 | H_3 | \check{v} SL^2 F_2^2 \Gamma_1)$ étaient nuls, mais nous n'avons pas réussi à donner une justification théorique a priori, de ce résultat.

Nous avons calculé les éléments de matrice de

$$H_2 = \xi_a (30)^{\frac{1}{2}} (v_{00}^{(11)} - v_{1-1}^{(11)} - v_{-1,1}^{(11)})$$

en utilisant l'équation (2.5). Cette équation fait intervenir les éléments de matrice réduits du tenseur double $\check{v}^{(11)}$ entre les états de d^3 . Ces éléments calculés par Racah en 1943 ont été reproduits dans le tableau IIIId. Les effets de couplage spin-orbite sont

Tableau IIIa

$$(d^3_{\nu SL} \parallel 30^{\frac{1}{2}} V^{(11)} \parallel d^3_{\nu' S' L'})$$

$$(d^3_{\nu SL} \parallel 30^{\frac{1}{2}} V^{(11)} \parallel d^3_{\nu' S' L'}) = (-1)^{+L-L'+S-S'} (d^3_{\nu' S' L'} \parallel 30^{\frac{1}{2}} V^{(11)} \parallel d^3_{\nu SL})$$

	$ ^2_3 P\rangle$	$ ^2_1 D\rangle$	$ ^2_3 D\rangle$	$ ^2_3 F\rangle$	$ ^2_3 G\rangle$	$ ^2_3 H\rangle$
$(^2_3 P $	2	$-\frac{1}{2}(42)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{9}{2}(2)^{\frac{1}{2}}$	0	0	0
$(^2_1 D $	$\frac{1}{2}(42)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{3}{2}(5)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2}(105)^{\frac{1}{2}}$	$(42)^{\frac{1}{2}}$	0	0
$(^2_3 D $	$-\frac{9}{2}(2)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2}(105)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2}(5)^{\frac{1}{2}}$	$(2)^{\frac{1}{2}}$	0	0
$(^2_3 F $	0	$-(42)^{\frac{1}{2}}$	$-(2)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2}(14)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{3}{2}(10)^{\frac{1}{2}}$	0
$(^2_3 G $	0	0	0	$\frac{3}{2}(10)^{\frac{1}{2}}$	0	$\frac{6}{5}(55)^{\frac{1}{2}}$
$(^2_3 H $	0	0	0	0	$-\frac{6}{5}(55)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{3}{5}(55)^{\frac{1}{2}}$
	$ ^2_3 P\rangle$	$ ^2_1 D\rangle$	$ ^2_3 D\rangle$	$ ^2_3 F\rangle$	$ ^2_3 G\rangle$	$ ^2_3 H\rangle$
$(^4_3 P $	$2(14)^{\frac{1}{2}}$	$-4(3)^{\frac{1}{2}}$	0	0	0	0
$(^4_3 F $	0	$-(42)^{\frac{1}{2}}$	$5(2)^{\frac{1}{2}}$	$(14)^{\frac{1}{2}}$	$-3(10)^{\frac{1}{2}}$	0

	$ ^4_3 P\rangle$	$ ^4_3 F\rangle$
$(^4_3 P $	$(10)^{\frac{1}{2}}$	0
$(^4_3 F $	0	$2(35)^{\frac{1}{2}}$

Racah (1943)

supposés faibles devant ceux des autres interactions; nous avons donc considéré H_2 comme un hamiltonien perturbateur et limité son étude au premier ordre. Les éléments de matrice intervenant dans ce cas ont la forme suivante:

$$(\nu' SL' M'_S \Gamma_0 \Gamma'_1 \Gamma''_j | H_2 | \nu SLM_S \Gamma_0 \Gamma'_\kappa \Gamma''_R)$$

En outre, les seuls niveaux intervenant dans l'interprétation des raies et des bandes étroites du spectre d'absorption optique de l'ion Cr^{3+} dans Al_2O_3 sont ceux de la configuration f_2^3 ; les seules valeurs de $2S+1 \Gamma_0$ à considérer sont par conséquent 4A_2 , 2E , 2F_1 et 2F_2 . Nous avons pu encore réduire le nombre d'éléments de matrice en examinant la forme des fonctions de base $|\nu SLM_S \Gamma_0 \Gamma'_1 \Gamma''_j\rangle$ et l'équation

(2.5)

$$\begin{aligned} & (\nu' S' M'_S L' M'_L | T^{(x\kappa)} | \nu S M_S L M_L) \\ & = (-1)^{S'+L'-M'_S-M'_L} \begin{pmatrix} S' & x & S \\ -M'_S & \eta & M_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L' & \kappa & L \\ -M'_L & q & M_L \end{pmatrix} (\nu' S' L' || T^{(x\kappa)} || \nu S L) \end{aligned}$$

Les symboles $3-j \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$, ne sont différents de zéro que dans le

seul cas où $m_1+m_2+m_3 = 0$. Cette condition, devient dans le cas considéré, $M_L - M'_L = M'_S - M_S = -q$ soit $M_L + M_S = M'_L + M'_S$.

Le tableau IIIa nous montre que cette condition n'est réalisée que dans le seul cas où $\Gamma''_j \equiv \Gamma''_R$.

En d'autres termes,

$$(\nu' SL' M'_S \Gamma_0 \Gamma'_1 \Gamma_4 | H_2 | \nu SLM'_S \Gamma_0 \Gamma'_\kappa \Gamma_5) = 0$$

$$(\nu' SL' M'_S \Gamma_0 \Gamma'_1 \Gamma_4 | H_2 | \nu SLM'_S \Gamma_0 \Gamma'_\kappa \Gamma_6) = 0$$

$$(\nu' SLM'_S \Gamma_0 \Gamma'_1 \Gamma_5 | H_2 | \nu SLM'_S \Gamma_0 \Gamma'_\kappa \Gamma_6) = 0$$

D'autre part, l'examen des fonctions $(\nu SLM'_S \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_j'')$ et de l'équation (2.5) permet d'écrire les relations suivantes, dont la démonstration est en fait une simple application des relations entre les symboles 3-j (Edmonds, 1958).

$$(\nu' SL' 3/2 \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_4 | H_2 | \nu SL 3/2 \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_4) = -(\nu' SL' -3/2 \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_4 | H_2 | \nu' SL -3/2 \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_4)$$

$$(\nu' SL' M_S \Gamma_0 \Gamma_2 \Gamma_j'' | H_2 | \nu SLM_S \Gamma_0 \Gamma_2 \Gamma_j'') = (\nu' SL' -M_S \Gamma_0 \Gamma_3 \Gamma_j'' | H_2 | \nu SL -M_S \Gamma_0 \Gamma_3 \Gamma_j'')$$

$$(\nu' SL' 1/2 \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_5 | H_2 | \nu SL 1/2 \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_5) = (\nu' SL' -1/2 \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_6 | H_2 | \nu SL -1/2 \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_6)$$

$$(\nu' SL' 3/2 \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_4 | H_2 | \nu SL -3/2 \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_4) = 0$$

$$(\nu' SL' M_S \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_4 | H_2 | \nu SLM_S \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_4) = -(\nu' SL' -M_S \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_5 | H_2 | \nu SLM_S \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_5)$$

Ces relations nous montrent que les représentations Γ_5 et Γ_6 de C_3^* ont même signification physique, ce qui est en accord avec le fait que les caractères de l'une sont complexes conjugués des caractères de l'autre. L'ensemble de ces deux représentations sera noté \bar{E} .

La représentation Γ_4 sera noté \bar{A} .

D'après le théorème de Kramers, les deux représentations A caractérisées respectivement par les fonctions $(\nu SLM_S \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_4)$ et $(\nu SL -M_S \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_4)$ correspondent à un seul niveau doublement dégénéré et noté symboliquement $2\bar{A}$.

Nous avons déduit de ce théorème et des relations écrites précédemment, les résultats suivants :

$$(\nu' SL' 3/2 \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_4 | H_2 | \nu SL 3/2 \Gamma_0 \Gamma_1 \Gamma_4) = 0$$

$$(\nu' SL' 1/2 \Gamma_0 \Gamma_2 \Gamma_4 | H_2 | \nu SL -1/2 \Gamma_0 \Gamma_3 \Gamma_4) = 0.$$

D'autre part, nous avons constaté, sans avoir pu trouver de justification théorique a priori, les résultats suivants :

Tableau IIIe

$$1/\sqrt{2} (v^{1/2} L^{1/2} F_2 \Gamma_2 \Gamma_4 | H_2 | v^{1/2} L^{1/2} F_2 \Gamma_2 \Gamma_4)$$

	$ ^2_1 D\rangle$	$ ^2_3 D\rangle$	$ ^2_3 F\rangle$	$ ^2_3 G\rangle$	$ ^2_3 H\rangle$
$(^2_1 D $	$\frac{-1}{4}$	$\frac{1}{12} (21)^{1/2}$	$-(3)^{-1/2}$	0	0
$(^2_3 D $	$\frac{1}{12} (21)^{1/2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3} (7)^{-1/2}$	0	0
$(^2_3 F $	$-(3)^{-1/2}$	$\frac{1}{3} (7)^{-1/2}$	$\frac{-1}{24}$	$\frac{15(35)^{-1/2}}{8}$	0
$(^2_3 G $	0	0	$\frac{15(35)^{-1/2}}{8}$	$\frac{3}{8}$	0
$(^2_3 H $	0	0	0	0	$-\frac{1}{4}$

$$1/\sqrt{2} (v^{1/2} L^{1/2} F_1 \Gamma_2 \Gamma_4 | H_2 | v^{1/2} L^{1/2} F_1 \Gamma_2 \Gamma_4)$$

	$ ^2_3 P\rangle$	$ ^2_3 F\rangle$	$ ^2_3 G\rangle$	$ ^2_3 H_a\rangle$	$ ^2_3 H_b\rangle$
$(^2_3 P $	$\frac{1}{3}$	0	0	0	0
$(^2_3 F $	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{5(3)^{-1/2}}{24}$	0	0
$(^2_3 G $	0	$\frac{5(3)^{1/2}}{24}$	$\frac{3}{40}$	$7(210)^{-1/2}$	$\frac{1(6)^{1/2}}{10}$
$(^2_3 H_a $	0	0	$7(210)^{-1/2}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{3(35)^{1/2}}{80}$
$(^2_3 H_b $	0	0	$\frac{1(6)^{1/2}}{10}$	$\frac{3(35)^{1/2}}{80}$	$-\frac{11}{80}$

Par conséquent:

$$({}^2_{3F, M_S = 1/2}, {}^2_{F_2}, {}^2_{\Gamma_2}, \Gamma_4 | H_2 | {}^2_{3D, M_S = 1/2}, {}^2_{F_2}, {}^2_{\Gamma_2}, \Gamma_4) = -\frac{\xi_d}{3} (7)^{-1/2}$$

Sugano et ses collaborateurs (1958) ont défini le paramètre ζ de couplage spin-orbite par la relation:

$$\zeta = -2(d, f_2, m_S = 1/2, \gamma_2, \gamma_4 | H_2 | d, f_2, m_S = 1/2, \gamma_2, \gamma_4)$$

Nous avons calculé cet élément, en utilisant les fonctions données par le tableau IIIa, et l'équation (2.8). L'élément de matrice réduit $(d || v^{(11)} || d) = (\frac{3}{2})^{1/2}$ a été obtenu à l'aide de l'équation (5.4.3) d'Edmons (1958):

$$(\ell || L || \ell) = [(2\ell+1)(\ell+1)\ell]^{1/2}$$

Nous avons ainsi obtenu la relation suivante:

$$\xi_d = \zeta$$

L'ensemble des résultats a été porté dans le tableau IIIe.

V- ETUDE PARTICULIERE DE LA CONFIGURATION f_2^3 ET DES NIVEAUX 4F_1

4F_2

Niveaux 4A_2 et 2E : Dans le cas où ${}^{2S+1}\Gamma_0$ est identique à 2E ou à 4A_2 , nous avons vu que tous les éléments de matrice

$$(v' S L' M'_S \Gamma'_0 \Gamma'_i \Gamma''_j | H_2 + H_3 | v S L M_S \Gamma_0 \Gamma_k \Gamma''_l)$$

étaient nuls. L'élément $(\Psi | H_2 + H_3 | \Psi')$ est donc nul quelles que soient Ψ et Ψ' , combinaisons linéaires des états de d^3 , se transformant comme 2E ou 4A_2 dans les opérations du groupe cubique. En d'autres termes, les niveaux 2E et 4A_2 ne se séparent pas dans les hypothèses admises pour notre étude du couplage spin-orbite.

Niveau 2F_1 : Dans les approximations choisies les seuls éléments de matrice à calculer ont la forme suivante:

$$(1) (f_2^3, {}^2F_1, {}^2\Gamma'_i, M'_S, \Gamma''_J | H_3+H_2 | f_2^3, {}^2F_1, {}^2\Gamma'_i, M_S, \Gamma''_K) (1)$$

D'après les relations du paragraphe précédent, tous ces éléments peuvent être déduits du seul élément:

$$(1) (f_2^3, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4 | H_3+H_2 | f_2^3, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4) (1)$$

La fonction $(f_2^3, {}^2F_1) (1)$ est une combinaison linéaire des fonctions $(f_2^{3-n} e^n, {}^2F_1) (0)$ (voir page 57):

$$(f_2^3, {}^2F_1) (1) = \frac{1}{N} \left[(f_2^3, {}^2F_1) \frac{3B}{10Dq} + (f_2^2 e, {}^2F_1) \frac{3B}{10Dq} + (f_2^2 e, {}^2F_1) \frac{(2)^{-\frac{1}{2}}}{20Dq} (3+(3)^{\frac{1}{2}}) + (f_2^2 e, {}^2F_1) \frac{(2)^{-\frac{1}{2}}}{20Dq} (3-(3)^{\frac{1}{2}}) \right]$$

(N, facteur de normalisation)

Nous avons négligé les termes en $\frac{B^2}{2}$ dans le développement de

$$(1) (f_2^3, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4 | H_2+H_3 | f_2^3, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4),$$

ce qui revient à considérer uniquement les interactions entre la configuration f_2^3 et les autres configurations. Nous avons donc

calculé à l'aide des tableaux IIe et IIIe, les éléments suivants:

$$(f_2^3, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4 | H_2+H_3 | f_2^3, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4) = 0$$

$$(f_2^3, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4 | H_2+H_3 | f_2^2 e, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4) = -\frac{K}{2}$$

$$(f_2^3, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4 | H_2+H_3 | f_2^2 e, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4) = -\frac{K}{2} + \frac{\zeta}{4}$$

$$(f_2^3, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4 | H_2+H_3 | f_2^2 e^2, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4) = 0$$

$$(f_2^3, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4 | H_2+H_3 | f_2^2 e^2, {}^2F_1, {}^2\Gamma_2, 1/2, \Gamma_4) = 0$$

Remarque: Les opérateurs $U_q^{(2)}$ et $V_{pq}^{(11)}$ sont des sommes d'opérateurs agissant respectivement sur un seul électron i. Condon et Shortley (1935) ont montré que ces opérateurs, notés symboliquement

$F = \sum_i f(i)$ ne peuvent mélanger des configurations possédant plus d'un électron dans un état différent. Nous aurions pu par conséquent, prévoir a priori les deux dernières relations écrites ci-dessus. D'autre part, le fait que les éléments de matrice de H_2+H_3 entre les états de la configuration f_2^3 soient nuls, n'est qu'un cas particulier d'une propriété générale des couches semi-complètes. Ces éléments nous ont permis de calculer:

$$2^{(1)} (f_2^3 \ 2F_1 \ 2\Gamma_2 \ 1/2 \ \Gamma_4 | H_3+H_2 | f_2^3 \ 2F_1 \ 2\Gamma_2 \ 1/2 \ \Gamma_4)^{(0)}$$

$$= \frac{1}{N^2 10Dq} \left[K - \frac{\zeta}{4} \right],$$

et d'obtenir ainsi la matrice suivante:

$$\frac{N \times 10Dq}{6B}^{(1)} (f_2^3 \ 2F_1 \ 2\Gamma_2 \ M_S^i \ \Gamma_j'' | H_3+H_2 | f_2^3 \ 2F_1 \ 2\Gamma_k' \ M_S \ \Gamma_l'')^{(1)}$$

	$ \Psi_{2\frac{1}{2}}^{\Gamma_4}\rangle$	$ \Psi_{3-\frac{1}{2}}^{\Gamma_4}\rangle$	$ \Psi_{2-\frac{1}{2}}^{\Gamma_5}\rangle$	$ \Psi_{1\frac{1}{2}}^{\Gamma_5}\rangle$	$ \Psi_{3\frac{1}{2}}^{\Gamma_6}\rangle$	$ \Psi_{1-\frac{1}{2}}^{\Gamma_6}\rangle$
$(\Psi_{2\frac{1}{2}}^{\Gamma_4} $	$K - \frac{\zeta}{4}$	0				
$(\Psi_{3-\frac{1}{2}}^{\Gamma_4} $	0	$K - \frac{\zeta}{4}$				0
$(\Psi_{2-\frac{1}{2}}^{\Gamma_5} $			$K + \frac{\zeta}{4}$	$-\sqrt{2} \frac{\zeta}{4}$		
$(\Psi_{1\frac{1}{2}}^{\Gamma_5} $			$-\sqrt{2} \frac{\zeta}{4}$	$-2K$		
$(\Psi_{3\frac{1}{2}}^{\Gamma_6} $					$K + \frac{\zeta}{4}$	$-\sqrt{2} \frac{\zeta}{4}$
$(\Psi_{1-\frac{1}{2}}^{\Gamma_6} $					$-\sqrt{2} \frac{\zeta}{4}$	$-2K$

Les valeurs propres de cette matrice sont égales aux énergies qui séparent les sous-niveaux A, Ea et Eb du niveau initial $2F_1$. Si nous prenons ce dernier comme origine des énergies, nous obtenons

Décomposition du niveau $(f_2^3)^2 F_1$

Figure 3. $K < 0$

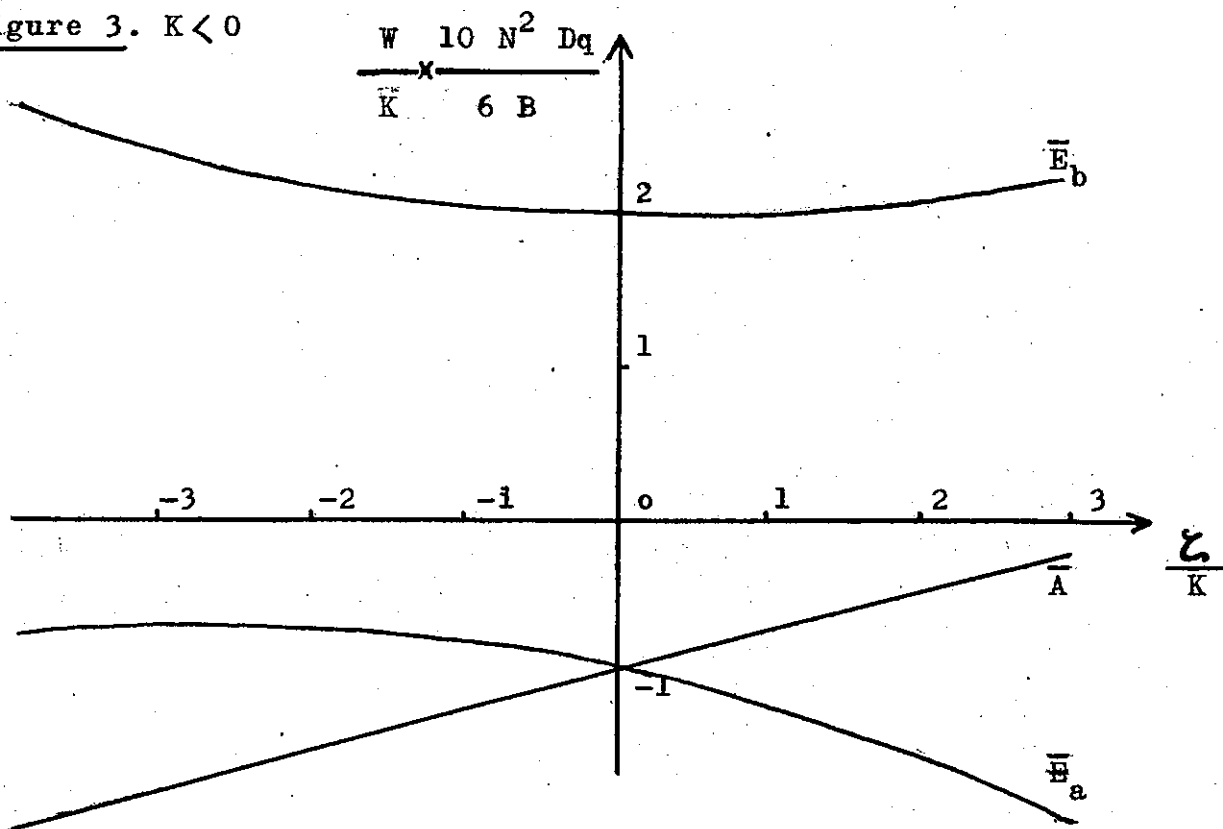
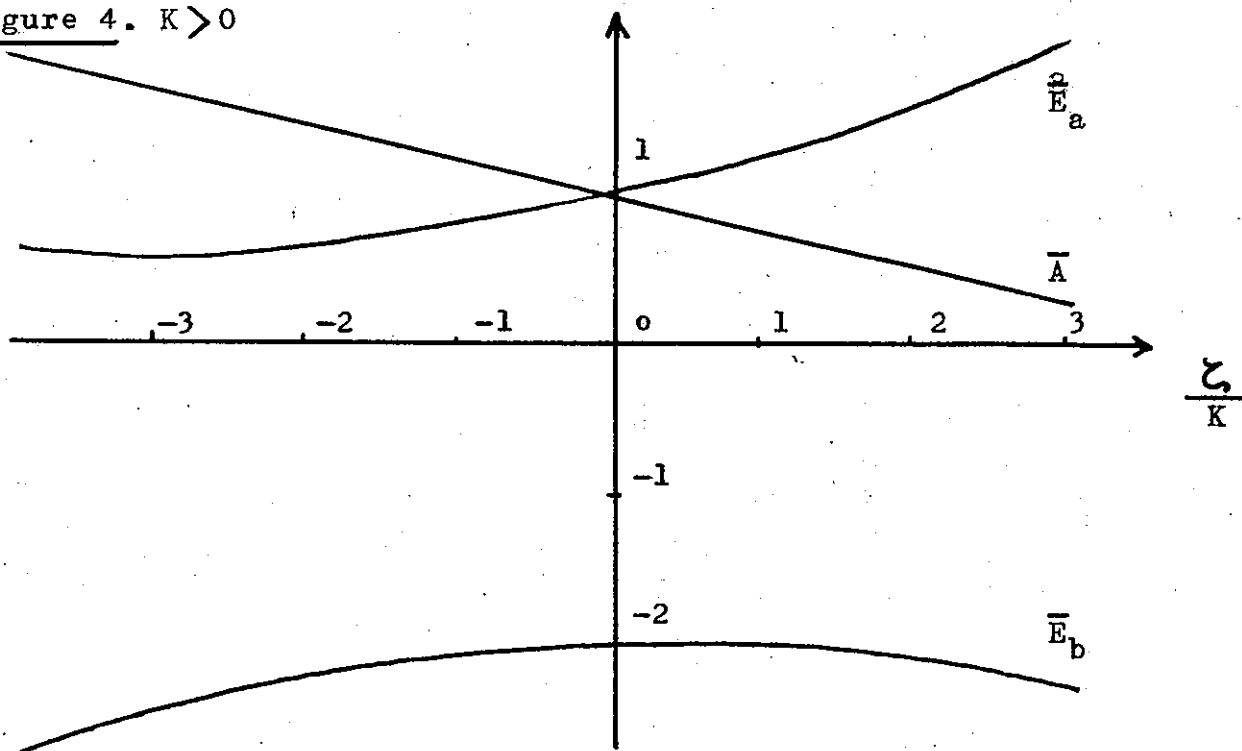


Figure 4. $K > 0$



finalement :

$$\begin{aligned}
 W(\bar{A}) &= \frac{6B}{10N^2 Dq} \left(K - \frac{\zeta}{4} \right) \\
 W(\bar{E}_b) &= \frac{6B}{10N^2 Dq} \left(-\frac{K}{2} + \frac{\zeta}{8} - \frac{1}{8}(9\zeta^2 - 24K\zeta + 144K^2)^{\frac{1}{2}} \right) \\
 W(\bar{E}_a) &= \frac{6B}{10N^2 Dq} \left(-\frac{K}{2} + \frac{\zeta}{8} + \frac{1}{8}(9\zeta^2 - 24K\zeta + 144K^2)^{\frac{1}{2}} \right)
 \end{aligned}$$

Résultats que nous avons portés graphiquement dans les figures 3 et 4.
Niveau 2F_2 : L'étude du niveau 2F_2 a été conduite d'une façon tout à fait analogue à celle utilisée pour le niveau 2F_1 . Les résultats obtenus dans ce cas ont été reportés ci-dessous et interprétés graphiquement dans les figures 5 et 6.

$$\begin{aligned}
 |f_2^3, ^2F_2\rangle^{(1)} &= \frac{1}{N} \left[|f_2^3, ^2F_2\rangle^0 - \frac{4(6)^{\frac{1}{2}}B}{10Dq} |f_2^2 e, ^2F_2\rangle_a + \frac{(6)^{\frac{1}{2}}B}{10Dq} |f_2^2 e, ^2F_2\rangle_b \right. \\
 &\left. + \frac{(2)^{\frac{1}{2}}(B+C)}{20Dq} |f_2^2 e^2, ^2F_2\rangle_a - \frac{(2)^{\frac{1}{2}}(3B+C)}{20Dq} |f_2^2 e^2, ^2F_2\rangle_b \right]
 \end{aligned}$$

$$\langle f_2^3, ^2F_2 | ^2\Pi_2 \ 1/2 \ \Gamma_4 | H_2+H_3 | f_2^3, ^2F_2, ^2\Pi_2 \ 1/2 \ \Gamma_4 \rangle = 0$$

$$\langle f_2^3, ^2F_2 | ^2\Pi_2 \ 1/2 \ \Gamma_4 | H_2+H_3 | f_2^2 e, ^2F_2, ^2\Pi_2 \ 1/2 \ \Gamma_4 \rangle = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} K + \zeta (6)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\langle f_2^3, ^2F_2 | ^2\Pi_2 \ 1/2 \ \Gamma_4 | H_2+H_3 | f_2^2 e, ^2F_2, ^2\Pi_2 \ 1/2 \ \Gamma_4 \rangle = (6)^{-\frac{1}{2}} K - \frac{\zeta}{2} (6)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\langle f_2^3, ^2F_2 | ^2\Pi_2 \ 1/2 \ \Gamma_4 | H_2+H_3 | f_2^2 e^2, ^2F_2, ^2\Pi_2 \ 1/2 \ \Gamma_4 \rangle = 0$$

$$\langle f_2^3, ^2F_2 | ^2\Pi_2 \ 1/2 \ \Gamma_4 | H_2+H_3 | f_2^2 e^2, ^2F_2, ^2\Pi_2 \ 1/2 \ \Gamma_4 \rangle = 0$$

$$W(A) = -\frac{B}{10N^2 Dq} (14K + 9\zeta)$$

$$W(E_a) = \frac{B}{10N^2 Dq} \left(-7K + \frac{9}{2}\zeta - \frac{1}{2} \left\{ (42K - 9\zeta)^2 + 648\zeta^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \right)$$

$$W(E_b) = \frac{B}{10N^2 Dq} \left(-7K + \frac{9}{2}\zeta + \frac{1}{2} \left\{ (42K - 9\zeta)^2 + 648\zeta^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \right)$$

Décomposition du niveau $(f_2^3)^2 F_2$

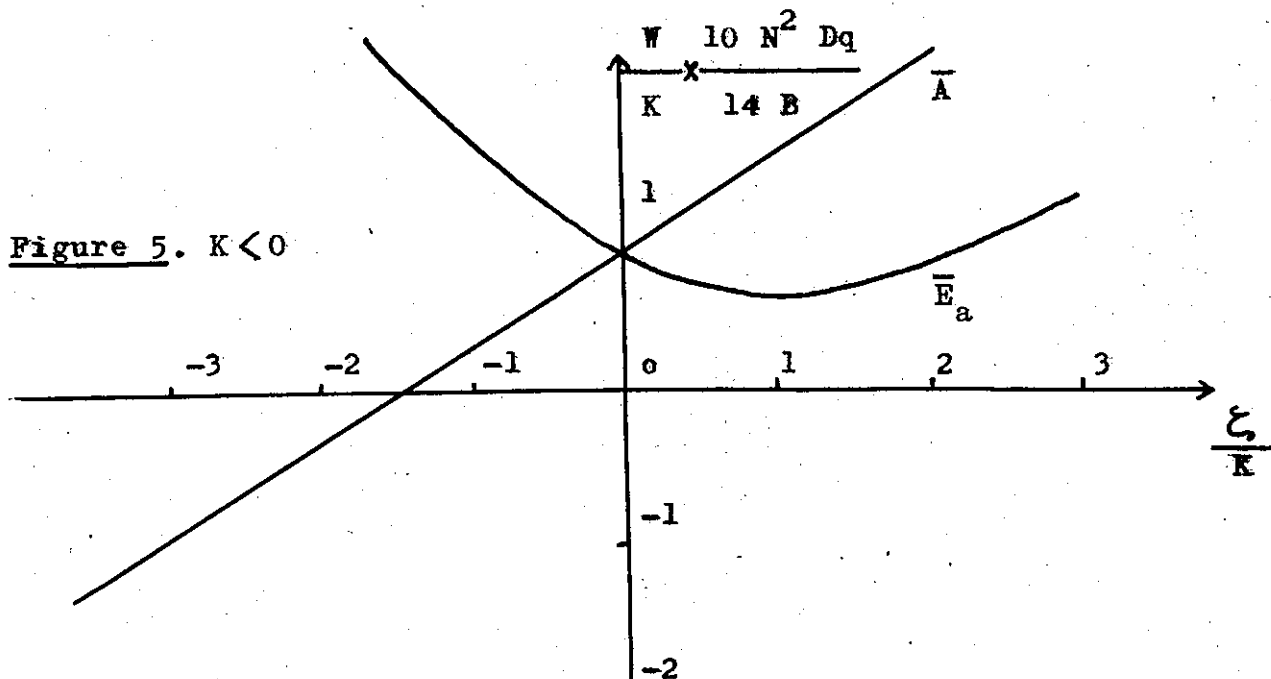
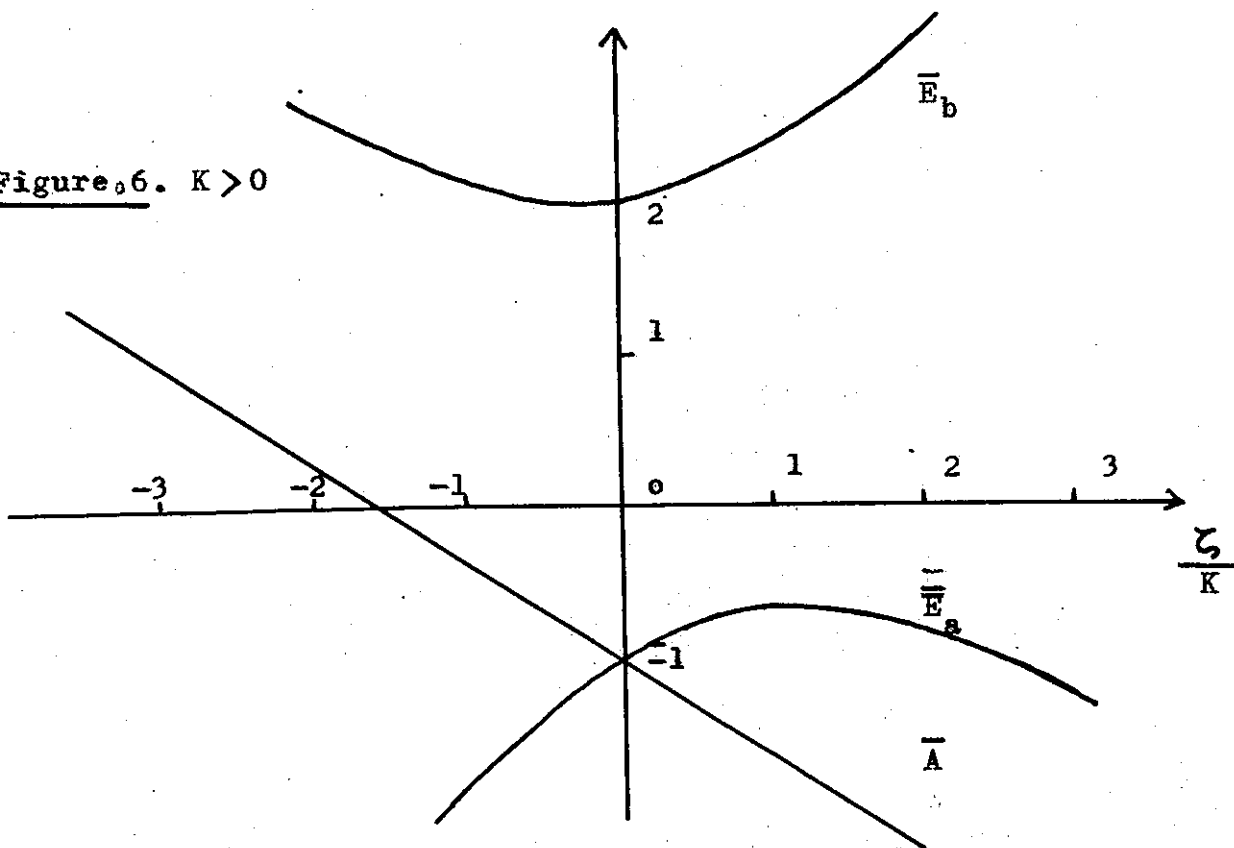


Figure 6. $K > 0$



Niveaux ${}^4F_2(f_2^2e)$ et ${}^4F_1(f_2^2e, f_2e^2)$: Les transitions entre ces niveaux

et le niveau de base 4A_1 sont considérées comme responsables des bandes larges. En toute rigueur, l'étude de la séparation de ces niveaux devrait être menée de façon analogue à celle utilisée précédemment. Cependant, nous avons négligé l'effet du couplage spin-orbite, trop faible pour être observé à l'intérieur de ces bandes, et nous avons utilisé pour l'étude de la composante ternaire du champ cristallin les fonctions non perturbées $|f_2^2e, {}^4F_2\rangle(0)$, $|f_2^2e, {}^4F_1\rangle(0)$, et $|f_2e^2, {}^4F_1\rangle(0)$.

(Tableau IIe). Nous avons obtenu les résultats suivants qui donnent les différences d'énergies entre les diverses composantes 4A et 4E , et les niveaux non perturbés correspondants:

$$\begin{aligned} (f_2^2e, {}^4F_2, {}^4E | H_3 | f_2^2e, {}^4F_2, {}^4E) &= \frac{K}{2} \\ (f_2^2e, {}^4F_2, {}^4A | H_3 | f_2^2e, {}^4F_2, {}^4A) &= -K \\ (f_2^2e, {}^4F_1, {}^4E | H_3 | f_2^2e, {}^4F_1, {}^4E) &= \frac{K}{2} \\ (f_2^2e, {}^4F_1, {}^4A | H_3 | f_2^2e, {}^4F_1, {}^4A) &= K \\ (f_2e^2, {}^4F_1, {}^4E | H_3 | f_2e^2, {}^4F_1, {}^4E) &= K \\ (f_2e^2, {}^4F_1, {}^4A | H_3 | f_2e^2, {}^4F_1, {}^4A) &= -2K. \end{aligned}$$

CALCULS NUMERIQUES ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I- DETERMINATION DES PARAMETRES EMPLOYES

Si nous admettons que le rapport C/B est identique à celui établi pour l'ion gazeux Cr^{3+} , quatre grandeurs B, Dq, K et ζ restent à déterminer pour établir une comparaison avec les résultats expérimentaux.

Il semble possible a priori d'utiliser pour l'ion Cr^{3+} situé dans un champ cristallin les valeurs de B et ζ calculées à partir des données expérimentales de l'ion Cr^{3+} gazeux [B = 918 cm^{-1} (Tanabe et Sugano, 1954), $\zeta = 270 cm^{-1}$ (Owen, 1955)]. D'autre part, certains auteurs, Kleiner (1952) par exemple pour l'alun de chrome, ont pensé pouvoir estimer l'intensité du champ cristallin Dq à partir des seules données structurales, symétrie et distance interionique. Malheureusement, si nous portons les valeurs de B, Dq et ζ ainsi déterminées dans les expressions littérales calculées précédemment, les valeurs théoriques obtenues sont en désaccord complet avec les résultats expérimentaux. Ce désaccord cependant ne met en cause, ni la validité des méthodes de calcul employées, ni les approximations faites dans notre étude. Le fait d'employer pour l'ion Cr^{3+} situé dans un cristal, les mêmes valeurs de B et de ζ que celles utilisées pour l'ion gazeux Cr^{3+} , suppose en effet que l'interaction coulombienne et le couplage spin-orbite ne sont pas modifiés par ce changement de situation, hypothèse qui évidemment ne saurait être retenue. En outre, il apparaît clairement que l'approximation du champ cristallin n'est qu'un modèle commode qui ne saurait repré-

senter exactement les interactions réelles entre l'ion métallique considéré et l'ensemble du cristal. Ces remarques nous ont amenés à considérer B, Dq, K et ζ_2 comme des paramètres à déterminer de façon telle que l'on obtienne le meilleur accord possible entre la théorie et l'expérience.

Nous avons déjà signalé que la bande U, située vers 18000 cm^{-1} , est attribuée à la transition $(f_2^3) 4A_2 \rightarrow (f_2^2e) 4F_2$. La différence d'énergie calculée entre ces deux niveaux est égale à $10Dq$, ce qui nous a conduit à choisir Dq égal à 1800 cm^{-1} . Les deux raies R_1 et R_2 , situées vers 14400 cm^{-1} sont attribuées à des transitions entre les niveaux $(f_2^3) 4A_2$ et $(f_2^3) 2E$. La différence d'énergie calculée entre ces deux niveaux est égale à $9B + 3C$ soit $22,5B$, si nous employons les paramètres de Racah. Nous déterminons ainsi la valeur de B par la relation $22,5B = 14400 \text{ cm}^{-1}$, soit $B = 640 \text{ cm}^{-1}$. La valeur trouvée en utilisant les termes spectraux de l'ion gazeux Cr^{3+} (19127 cm^{-1}) est très supérieure à la valeur expérimentale. Cette écart peut être réduit en faisant intervenir la covalence des électrons d. Celle-ci à pour effet (Peter et Sugano, 1961) de réduire ceux de l'interaction coulombienne dans le même rapport pour toutes les orbitales d, ce qui diminue les énergies de séparation de l'ion libre, dans ce même rapport que nous appellerons Δ . Ce rapport peut être pris égal à celui des valeurs de B respectivement choisies pour l'ion Cr^{3+} gazeux et pour l'ion Cr^{3+} dans Al_2O_3 , c'est à dire à 0,7; la valeur trouvée alors en utilisant les termes spectraux de l'ion Cr^{3+} gazeux est égale à $\Delta \times 19127 \text{ cm}^{-1} = 13390 \text{ cm}^{-1}$,

résultat nettement plus proche de la valeur expérimentale. Les paramètres K et ζ ont été choisis égaux à ceux déterminés par Peter et Sugano (1961) soient $K = -330 \text{ cm}^{-1}$ et $\zeta = 170 \text{ cm}^{-1}$.

II- COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Bandes larges U et Y:

La bande U nous a permis de déterminer la valeur de Dq . La bande Y, située vers 25000 cm^{-1} est attribuée à la transition $(f_2^3) {}^4A_2 \rightarrow (f_2^2e) {}^4F_1$. La différence d'énergie entre ces deux niveaux, calculée par une méthode de perturbation premier ordre, est égale à $10Dq + 12B$, soit avec les valeurs de B et de Dq choisies à 25000 cm^{-1} , valeur très proche de celle observée pour le maximum de la bande Y.

Chacun des niveaux $(f_2^2e) {}^4F_2$ et $(f_2^2e) {}^4F_1$ se sépare par action de la composante ternaire du champ cristallin en deux sous-niveaux distants de $3/2K = 525 \text{ cm}^{-1}$. C'est d'ailleurs cette séparation, et l'étude de l'anisotropie des bandes U et Y qui ont permis à Sugano et ses collaborateurs de déterminer la valeur absolue et le signe de K .

Raies R_1 , R_2 et niveau de base:

Dans les hypothèses admises, quelles que soient les valeurs des paramètres B , Dq , K et ζ , les niveaux 4A_2 et 2E ne sont pas décomposés par action de la composante ternaire du champ cristallin et du couplage spin-orbite. En fait, l'existence du doublet R_1 , R_2 et les expériences de résonance paramagnétique montrent que chacun de ces niveaux se sépare en deux composantes. La séparation ($0,38 \text{ cm}^{-1}$)

pour 4A_2 et 29cm^{-1} pour 2E) est cependant très faible dans les deux cas. Sugano et ses collaborateurs ont calculé cette séparation en faisant intervenir des effets de deuxième ordre proportionnels à K^2 et à $K\zeta$, ce qui leur a permis de déterminer la valeur de ζ .

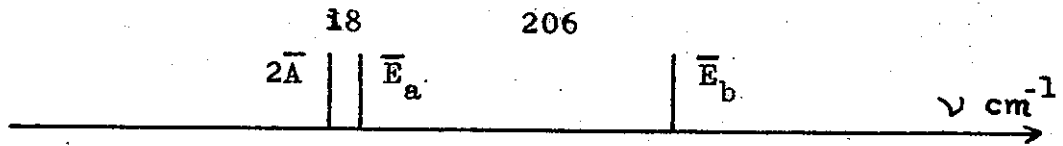
Bandes étroites S_1, S_2, S_3 :

Ces trois bandes situées vers 14900cm^{-1} ont été attribuées par Low (1961) à des transitions entre le niveau de base et les trois composantes du niveau $(f_2^3) {}^2F_1$. La différence d'énergie calculée entre ces deux niveaux avec les paramètres de Racah est égale à celle des niveaux $(f_2^3) {}^4A_2$ et $(f_2^3) {}^2E$, soit avec les valeurs de B et de Dq choisies, à 14400cm^{-1} . Si nous employons les termes spectraux de l'ion libre, cette différence est égale à $\Delta \times 18153\text{cm}^{-1} = 12170\text{cm}^{-1}$. Il est intéressant de noter qu'avec ces paramètres, l'énergie du niveau $(f_2^3) {}^2E$ est supérieure à celle du niveau $(f_2^3) {}^2F_1$. Il y a dans ce cas un désaccord assez profond entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques. Peter et Sugano (1961), en diagonalisant la matrice complète de $H_0 + H_1$ et en utilisant comme valeur de Dq, 1667cm^{-1} ont trouvé que le niveau $(f_2^3) {}^2F_1$ avait une énergie supérieure de 740cm^{-1} à celle du niveau $(f_2^3) {}^2E$, résultat en accord avec la position respective des raies R_1, R_2 et des bandes S_1, S_2, S_3 . Le désaccord entre nos résultats et les données expérimentales montre que la perturbation du premier ordre ne suffit pas à l'étude de ces bandes.

La décomposition du niveau $(f_2^3) {}^2F_1$, obtenue à partir de nos calculs avec les valeurs de K et de ζ choisies, est schématisée

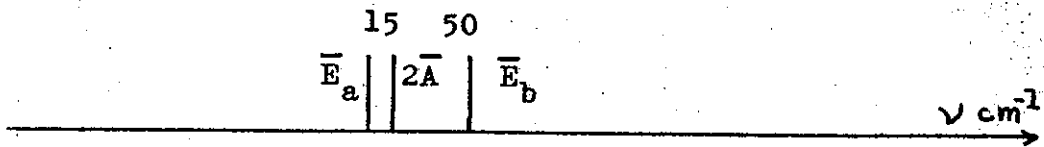
Décomposition du niveau $(r_2^3)^2 \Gamma_1$

Figure 7



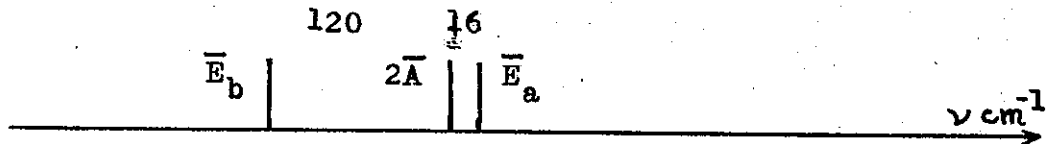
Résultats obtenus à partir de nos calculs; $K=-330\text{cm}^{-1}$, $\zeta=170\text{cm}^{-1}$.

Figure 8



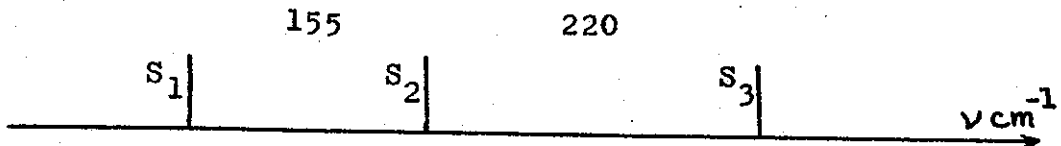
S. Sugano et I. Tsujikawa (1958); $K=-350\text{cm}^{-1}$, $\zeta=140\text{cm}^{-1}$.

Figure 9



S. Sugano et M. Peter (1961); $K=-330\text{cm}^{-1}$, $\zeta=170\text{cm}^{-1}$.

Figure 10



Résultats expérimentaux, Low (1960).

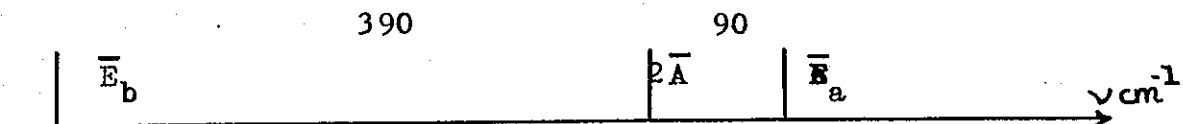
dans la figure 7. Il est très difficile d'établir une comparaison entre résultats calculés et résultats expérimentaux; car ceux-ci ne permettent pas l'attribution précise de telle raie S_1 , S_2 ou S_3 à tel niveau \bar{A} , \bar{E}_a ou \bar{E}_b . Remarquons que les résultats obtenus par Sugano et ses collaborateurs, qu'ils tiennent compte ou non du mélange des configurations, ne sont pas en meilleur accord avec l'expérience que ceux obtenus dans notre étude (figures 8, 9, 10)

Raies B_1 , B_2 , B_3 :

Ces trois raies très bien étudiées expérimentalement (Sugano et Tsujikawa, 1958) permettent au contraire des précédentes, d'établir une comparaison précise avec les résultats théoriques. L'étude de l'effet Zeeman des raies B_1 et B_2 , a permis d'attribuer la première de ces raies à un niveau \bar{A} et la seconde à un niveau \bar{E} . L'ensemble de ces trois raies étant attribué à des transitions entre les niveaux $(f_2^3) 4A_2$ et $(f_2^3) 2F_2$, la troisième raie B_3 doit correspondre à un niveau \bar{E} . Si nous nous en tenons à la perturbation du premier ordre, la différence d'énergie calculée entre les niveaux $(f_2^3) 4A_2$ et $(f_2^3) 2F_2$ est égale aux 5/3 de celle des niveaux $(f_2^3) 4A_2$ et $(f_2^3) 2E$. Le rapport trouvé expérimentalement est égal à 1,45 valeur nettement inférieure à celle déterminée théoriquement. Sugano et Peter, en diagonalisant la matrice complète de $H_0 + H_1$ ont trouvé un rapport égal à 1,60 qui n'est pas beaucoup plus proche de la valeur expérimentale. Une meilleure position relative de ces deux groupes de raies peut être obtenue en choisissant le rapport $\frac{C}{B}$ égal à 2,9. Cependant, bien que nous n'ayons de raison précise

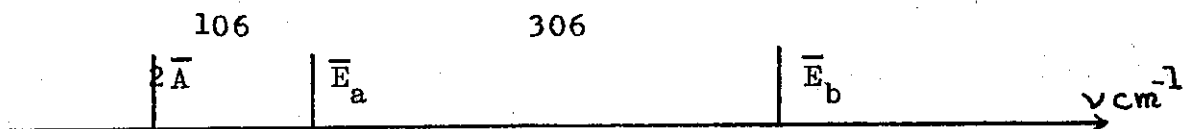
Décomposition du niveau $(f_2)^3 2F_2$

Figure 11



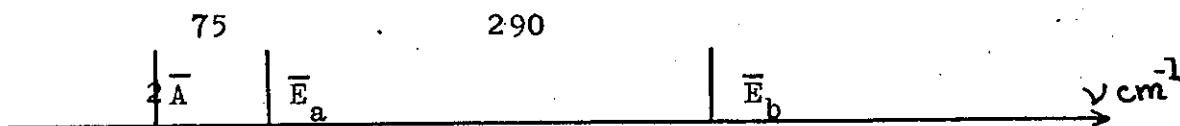
Résultats obtenus à partir de nos calculs; $K=-330\text{cm}^{-1}$, $\zeta_2=170\text{cm}^{-1}$.

Figure 12



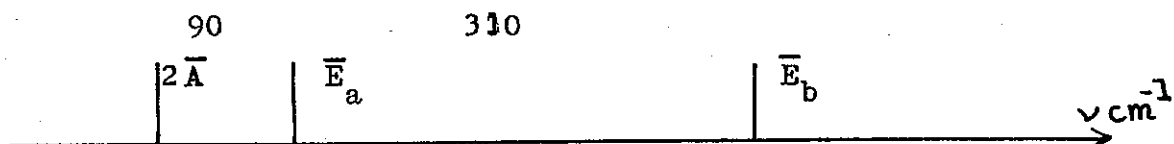
S. Sugano et M. Peter (1961); $K=-330\text{cm}^{-1}$, $\zeta_2=170\text{cm}^{-1}$.

Figure 13



Résultats expérimentaux.

Figure 14



Résultats obtenus à partir de nos calculs; $K=300\text{cm}^{-1}$, $\zeta_2=170\text{cm}^{-1}$.

pour rejeter cette hypothèse, la différence qu'elle introduirait entre les valeurs du rapport $\frac{C}{B}$ de l'ion gazeux Cr^{3+} et de l'ion Cr^{3+} dans un champ cristallin, est trop importante pour être plausible. La décomposition obtenue à partir de nos calculs avec les valeurs de B, K et ζ choisies, et schématisée dans la figure (11). Ce résultat est en désaccord avec ceux obtenus par Peter et Sugano, résultats que nous avons portés dans la figure (12) et qui sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux (figure 13). Nous avons recherché les raisons de ce désaccord fondamental mais il nous a été impossible d'établir une comparaison précise entre notre travail et celui de ces auteurs, dont les résultats ont été obtenus par diagonalisation sur calculateur électronique d'une matrice de rang 80. Certes, Sugano et Peter tiennent compte d'effets plus fins que nous avons négligés, mais ces effets sont trop faibles pour inverser l'ordre des niveaux \bar{A} , \bar{E}_a et \bar{E}_b . (Nous avons en particulier vérifié ce fait pour les termes en K^2). Remarquons que cet ordre est déterminé essentiellement par le signe du paramètre K. Si nous choisissons pour K la valeur 300 cm^{-1} , nous obtenons une décomposition en accord approximatif avec les résultats expérimentaux. (figure 14).

REMERCIEMENTS

Je prie Messieurs les Professeurs P.Jacquinet et R.Chabbal, d'accepter l'expression de mes remerciements pour l'accueil qu'ils m'ont réservé dans leur laboratoire.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Madame L.Couture qui m'a constamment soutenu et guidé de ses conseils, et au Docteur B.R.Judd dont l'enseignement a fourni à cette étude ses bases fondamentales et la continuité de son développement.

Mes remerciements s'adressent également à tous ceux qui à Bellevue m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

I- Structure du rubis.	3
II- Spectre du rubis.	3
III- Etudes théoriques antérieures.	7
IV- Hypothèses de travail et méthodes de calcul employées dans notre étude.	9
V- L'ion Cr^{3+} gazeux.	11

ETUDE DES NIVEAUX D'ENERGIE DE L'ION Cr^{3+} DANS UN CHAMP CRISTALLIN CUBIQUE

I- Rappels de théorie des groupes.	16
II- Groupe cubique.	22
III- Groupe R_3 .	24
IV- Application au cas de l'ion Cr^{3+} situé dans un champ cristallin cubique.	26
V- Théorie du champ cristallin.	30
VI- Transformations des états (L, M_L) dans les opérations du groupe cubique.	32
VII- Théorie des opérateurs tensoriels.	36
VIII- Eléments de matrice de H_1	43
IX- Effet de l'interaction coulombienne entre les électrons d.	55

ETUDE DE LA COMPOSANTE TERNAIRE DU CHAMP CRISTALLIN
ET DU COUPLAGE SPIN-ORBITE

I-Théorie des groupes.	59
II-Expression de l'hamiltonien.	63
III-Fonctions de base des représentations Γ_0^1 de C_3 et Γ_0^* de C_3^* .	64
IV-Calcul des éléments de matrice.	66
V-Etude particulière de la configuration f_2^3 et des niveaux 4F_1 et 4F_2 .	80
CALCULS NUMERIQUES ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX	
I-Détermination des paramètres employés.	85
II-Comparaison avec les résultats expérimentaux.	87

BIBLIOGRAPHIE

- Bauer E.(1933) Introduction à la Théorie des Groupes et à ses applications à la Physique Quantique . P.U.F. .
- Bethe H.(1929) Ann. Phys., Lpz, 3 133.
- Condon et Shortley(1935) The Theory of Atomic Spectra. Cambridge University Press.
- Deutschbein E.O.(1932) Ann. Physik 14, 729.
- Edmonds A.R.(1957) Angular Momentum in Quantum Mechanics. Princeton University Press.
- Hartmann H. et Schlaefer H.L.(1951) Zs.f.Phys. Chem. 197, 115.
- Judd B.R.(1955) Proc. Roy. Soc. A 227, 552.
- Judd B.R.(1957) Proc. Roy. Soc. A 241, 122.
- Judd B.R.(1963) Operator Techniques in Atomic Spectroscopy. McGraw-Hill Book Company Inc. .
- Judd B.R. (1963) Théorie des Champs Cristallins. Série d'exposés. Laboratoire Aimé Cotton. Bellevue (S-0).
- Kleiner W.H.(1952) J; Chem. Phys. 20, 1784.
- Low W.(1960) J. Chem. Phys. 33, 1162.
- Manenkov A.A. et Prokhorov A. (1955) J. Exptl. Theoret Phys. (URSS) 762; (1955) Soviet Phys. JETP 1, 611.
- Opechowski W.(1940) Physica 7, 552.
- Owen J.(1955) Proc. Roy. Soc. A 227, 183.
- Racah G.(1942, II) Phys. Rev. 62, 438; (1943, III) Phys. Rev. 63, 367.
- Rotenberg, Bivins, Metropolis, Wooten(1959) The 3-j and 6-j symbols. Technology Press, New York.

Rudzikas Z., Vizbaraitė J., Bandzaitis A., Jucys A. (1962)

Lietuvos TSR Mokslu Akademijos Darbai, Serija B, 4 (31).

Sugano S. et Tanabe Y. (1954) J. Phys. Soc. Japan 9, 753; (1954)

J. Phys. Soc. Japan 9, 766; (1958) J. Phys. Soc. Japan 13, 880.

Sugano S. et Tsujikawa I. (1958) J. Phys. Soc. Japan 13, 899.

Sugano S. et Peter M. (1961) Phys. Rev. 122, 381.

Stevens K. W. H. (1952) Proc. Roy. Soc. A 65, 209.

Van Vleck J. H. (1939) J. Chem. Phys. 7, 61.

Wyckoff R. W. G. (1948) Crystal Structures. Interscience Publishers,
Inc. New York.