

FR 4803364

LYCEN/7792
Décembre 1977

Adaptation à la symétrie, équivalents opératoriels et
résonance magnétique¹

M. KIBLER² et R. CHATERJEE
Department of Physics, The University of Calgary,
Calgary, Alta., Canada T2N 1N4

On discute les éléments essentiels concernant l'adaptation à la symétrie dans les problèmes de physique moléculaire et de physique du solide. Ceci débouche sur un formalisme dont les éléments centraux sont des équivalents opératoriels adaptés à un groupe ponctuel. Ces équivalents opératoriels sont définis en termes d'opérateurs de Schwinger de sorte qu'ils couvrent le cas des équivalents diagonaux et celui des équivalents non-diagonaux. On souligne l'intérêt du formalisme développé pour les problèmes de résonance magnétique. En particulier, on montre les avantages qu'il présente pour la construction, l'étude des propriétés de transformation et la recherche des niveaux d'énergie et des vecteurs état correspondant d'un hamiltonien de spin généralisé. De nombreux exemples sont donnés ainsi que des tableaux clés relatifs à la chaîne $SO(3) \supset O \supset D_4 \supset D_2$ pour faciliter l'application du formalisme à la résonance paramagnétique électronique.

Basic quantities for symmetry adaptation are discussed in connection with molecular and solid state physics. This gives rise to a formalism whose the central elements are operator equivalents adapted to a point group. Such symmetry adapted operator equivalents are defined in terms of Schwinger operators so that they cover the off-diagonal and diagonal cases. Special emphasis is put on the applications of the formalism to magnetic resonance. More specifically, it is shown how to apply the formalism to the construction, the study of the transformation properties, and the determination of the eigenstates of a generalized spin hamiltonian. Numerous examples are given as well as key tables relative to the chain $SO(3) \supset O \supset D_4 \supset D_2$ for making easy the application of the formalism to electron paramagnetic resonance.

¹ Travail effectué dans le cadre des échanges France-Canada

² Adresse actuelle : Institut de Physique Nucléaire (et IN2P3), Université Lyon-1
43, Bd du 11 Novembre 1918 - 69621 Villeurbanne (France)

1. Introduction

La méthode des équivalents opératoriels (EO) de Stevens (1952) s'est révélée extrêmement utile dans la description des propriétés magnétiques et optiques d'ions à couche incomplète nd^N ou nf^N engagés dans un environnement moléculaire, cristallin ou biologique (cf. par exemple Abragam et Bleaney 1971). Elle est largement utilisée dans le domaine de la résonance magnétique (en particulier résonance paramagnétique électronique et résonance double, nucléaire et électronique). C'est ainsi qu'elle joue un rôle primordial dans le formalisme du hamiltonien de spin conventionnel (Pryce 1950 ; Abragam et Pryce 1951. et dans celui du hamiltonien de spin généralisé (Koster et Statz 1959 ; Ray 1963 ; Grant et Strandberg 1964 ; Wu-han et al. 1964 ; Buckmaster et Chatterjee 1971, qui permettent de décrire phénoménologiquement les niveaux d'énergie les plus bas d'un ion paramagnétique placé dans une matrice cristalline soumise à un champ magnétique.

La relation entre la méthode des EO et celle des opérateurs tensoriels irréductibles relatifs à l'algèbre de Wigner et Racah de la chaîne de groupes $O(3) \supset O(2)$ a été notée à plusieurs reprises durant les quinze dernières années (Koster et Statz 1959 ; Buckmaster 1962 ; Abragam et Bleaney 1971 ; Buckmaster et Shingb 1972 ; Buckmaster et al. 1972).

Les EO de Stevens (1952) ne sont pas en général des opérateurs tensoriels irréductibles du type de ceux définis par Racah (1942). Ceci conduisit Buckmaster (1962) à renormaliser les EO de Stevens (cf. aussi Koster et Statz 1959). Les EO $T_{kq}(J)$ ainsi obtenus ont été discutés en détail par Buckmaster et al. (1972). La normalisation de Buckmaster (1962) est telle que $\{T_{kq}(J) ; q = -k(1)k\}$ est un ensemble tensoriel irréductible engendrant la représentation standard, au sens de Fano et Racah (1959), \mathcal{D}^k du groupe $SO(3)$; ceci confère aux EO de Buckmaster des avantages que ne présentent pas ceux de Stevens. Tout comme les EO de Stevens, chaque $T_{kq}(J)$ est un polynôme des opérateurs de moment angulaire sphérique $J_x = J_x \frac{1}{2} i J_y$ et $J_z = J_z$.³ Il en résulte que l'opérateur (diagonal) $T_{kq}(J)$ ne peut coupler que des vecteurs état

³ En d'autres mots, $T_{kq}(J)$ est défini dans l'algèbre enveloppante de l'algèbre de Lie de $SO(3)$ ou de son recouvrement universel $SU(2)$.

de même moment angulaire $j \geq k/2$. Les opérateurs $T_{kq}(J)$ présentent donc une limite assez sévère compte tenu du fait que j n'est pas en général un hon nombre quantique.

Peu de travaux ont été consacrés avant les années 70 aux EO couplant des vecteurs état de moments angulaires différents (cf. Judd 1955 ; Abragam et Bleaney 1971). Ce n'est que récemment que de tels EO ont été définis de manière générale par Atkins et Seymour (1973), puis reconsidérés par Witschel (1973) et Bose et Devine (1975). Les EO de Atkins et Seymour (1973) sont notés $\hat{T}(kq \Delta j)$ par Witschel (1973). L'opérateur $\hat{T}(kq \Delta j)$ permet de coupler des vecteurs état de moments angulaires différant de Δj . Witschel (1973) utilise les EO $\hat{t}(kq \alpha) = c \hat{T}(kq \alpha)$ où c est une constante indépendante de q . L'ensemble $\{\hat{t}(kq \alpha) ; q = -k(1)k\}$ est un ensemble tensoriel irréductible engendrant \mathcal{D}^k de $SO(3)$. Chaque $\hat{t}(kq \alpha)$ avec $\alpha \neq 0$ est un polynôme de 10 opérateurs formés à partir des opérateurs J_{\pm} et J_3 de moment angulaire sphérique et des opérateurs K_{\pm} et K_3 de moment angulaire hyperbolique introduit par Schwinger (1952).⁴ L'opérateur (non-diagonal) $\hat{t}(kq \alpha)$ avec $\alpha \neq 0$ agissant sur un vecteur état de moment angulaire j donne un vecteur état de moment angulaire $j + \alpha$.

La méthode des EO diagonaux et non-diagonaux a été développée principalement en liaison avec l'étude des propriétés magnétiques d'ions paramagnétiques dans les cristaux. Cependant, cette méthode, ainsi d'ailleurs que le formalisme du quasi-spin utile en physique nucléaire, atomique et moléculaire (cf. Judd 1974), se trouvent, sinon explicitement au moins implicitement, dans le travail de Schwinger (1952) sur la théorie du moment angulaire développée dans la représentation des opérateurs de bosons couplés. Les EO diagonaux $T_{kq}(J)$, respect. non-diagonaux $\hat{t}(kq \alpha)$, sont proportionnels, respect. égaux, aux opérateurs de Schwinger $t(kq 0)$, respect. $t(kq \alpha)$, pour autant que l'on s'intéresse à leurs éléments de matrice (cf. aussi Witschel 1973). On peut donc restreindre l'étude des EO à celle des opérateurs de Schwinger $t(kq \alpha)$.

⁴ En d'autres mots, $\hat{t}(kq \alpha)$ avec $\alpha \neq 0$ est défini dans l'algèbre de Schwinger. Les opérateurs hyperboliques satisfont les relations de commutation $[K_3, K_{\pm}] = \pm K_{\pm}$ et $[K_+, K_-] = -2K_3$ que l'on peut comparer aux relations $[J_3, J_{\pm}] = \pm J_{\pm}$ et $[J_+, J_-] = 2J_3$ satisfaites par les opérateurs sphériques. K_{\pm} et K_3 constituent une base de l'algèbre de Lie du groupe $SU(1, 1)$, le recouvrement de $SO(2, 1)$, alors que J_{\pm} et J_3 constituent une base de l'algèbre de Lie du groupe $SU(2)$, le recouvrement de $S\hat{O}(3)$.

L'intérêt de mettre les EO sous forme d'opérateurs tensoriels irréductibles $t(kq\alpha)$ est que l'on peut leur appliquer l'algèbre de Wigner et Racah de la chaîne $O(3) \supset O(2)$. Ceci est très utile pour la détermination de leurs propriétés de transformation par rapport aux éléments de $SO(3)$ et pour le calcul de leurs éléments de matrice dans la base standard (cf. Fano et Racah 1959) relative à $O(3) \supset O(2)$. Néanmoins, la considération des $t(kq\alpha)$ dans un problème de résonance magnétique pour lequel le groupe de symétrie ponctuelle est G présente l'inconvénient de ne pas contenir d'information sur G ; autrement dit les $t(kq\alpha)$ ne sont pas adaptés au groupe G . Bien que des considérations de symétrie aient été grandement utilisées dans le formalisme du hamiltonien de spin généralisé, qu'il s'agisse du hamiltonien statique (Koster et Statz 1959; Ray 1963; Grant et Strandberg 1964; Wu-han et al. 1964) ou du hamiltonien dynamique (Ray et al. 1966), de telles considérations n'ont jamais été introduites de façon systématique dans la méthode des EO.

L'objet de ce travail est de définir et d'étudier des EO adaptés à un groupe de symétrie G , sous-groupe de $O(3)$, en vue de leur application à la résonance magnétique. On considérera donc tout d'abord quelques-uns des fondements de l'algèbre de Wigner et Racah de la chaîne $O(3) \supset G$.

2. Adaptation à la symétrie

2.1. Adaptation des représentations de $O(3)$

On utilisera les lettres j ou k , respect. Γ , pour désigner une classe de représentations irréductibles (CRI) de $O(3)$, respect. G . Γ_0 dénote la classe de la représentation identité de G . Soit \mathcal{D}^j , respect. D^Γ , une représentation matricielle unitaire appartenant à la CRI j , respect. Γ . $[\Gamma]$ dénote la dimension de D^Γ . On désignera par $\mathcal{D}^j(R)_{mm'}$, respect. $D^\Gamma(R)_{\gamma\gamma'}$, les éléments de la matrice $\mathcal{D}^j(R)$, respect. $D^\Gamma(R)$, pour R appartenant à $O(3)$, respect. G . La représentation \mathcal{D}^j est telle que sa restriction à $SO(3)$ coïncide avec la représentation standard décrite par Fano et Racah (1959). La restriction de \mathcal{D}^j à G fournit une représentation en général réductible de G . Il existe donc une matrice unitaire U^j telle que

$$[1] \quad U^j \dagger \mathcal{D}^j U^j = \sum_{\Gamma} \sigma(\Gamma|j) D^\Gamma$$

où $\sigma(\Gamma|j)$ est la fréquence de Γ dans j . En termes d'éléments de matrice [1] s'écrit

$$\sum_{mm'} U_{m, a\Gamma\gamma}^j \mathcal{D}^j(R)_{mm'} U_{m', a\Gamma'\gamma'}^j = \delta(a', a) \delta(\Gamma', \Gamma) D_{\gamma\gamma'}^{\Gamma}(R) \quad \forall R \in G$$

où $U_{m, a\Gamma\gamma}^j$ est l'élément à l'intersection de la m -ième ligne et de la $a\Gamma\gamma$ -ième colonne de U^j . L'étiquette a permet de distinguer les différents sous-espaces $\epsilon(j, a\Gamma)$ engendrant D^{Γ} que l'on peut former à partir de l'espace $\epsilon(j)$ engendrant \mathcal{D}^j . Il faut noter que souvent a peut être caractérisée, au moins partiellement, par une CRI $\Gamma(G_a)$ d'un groupe G_a tel que $O(3) \supset G_a \supset G$. De même, l'étiquette γ peut souvent être caractérisée, au moins partiellement, par une CRI $\Gamma(G_\gamma)$ d'un groupe G_γ tel que $G \supset G_\gamma$. Même lorsque a ou γ ne sont pas indispensables, il peut être intéressant, dans le cadre de la théorie des perturbations par exemple, de considérer des sous-groupes de $O(3)$ qui contiennent G et/ou des sous-groupes de G . On est ainsi conduit à des chaînes du type $O(3) \supset G_a \supset G \supset G_\gamma$ ou $O(3)^* \supset G_a^* \supset G^* \supset G_\gamma^*$ suivant que l'on s'intéresse à des représentations entières ou demi-entières de $O(3)$.

La représentation $D^j = U^{j\dagger} \mathcal{D}^j U^j$ de $O(3)$ est une représentation appartenant à la CRI j et adaptée au groupe G , donc en général non-standard au sens de Fano et Racah (1959). Elle est définie par ses éléments de matrice

$$D_{a\Gamma\gamma, a'\Gamma'\gamma'}^j(R) = \sum_{mm'} U_{m, a\Gamma\gamma}^j \mathcal{D}^j(R)_{mm'} U_{m', a'\Gamma'\gamma'}^j \quad \forall R \in O(3)$$

et satisfait donc la relation

$$D_{a\Gamma\gamma, a'\Gamma'\gamma'}^j(R) = \delta(a', a) \delta(\Gamma', \Gamma) D_{\gamma\gamma'}^{\Gamma}(R) \quad \forall R \in G$$

Les matrices U^j , $j = 0(1/2)6$, pour la chaîne $SU(2) \supset O^* \supset D_4^* \supset D_2^*$ ont été déterminées par un des auteurs (Kibler 1969c). On a reporté dans les tableaux 1 à 6 les matrices U^j , $j = 1(1)6$, pour $SO(3) \supset O \supset D_4 \supset D_2$ compte tenu de leur intérêt dans la détermination des EO adaptés à la symétrie cubique, tétragonale ou orthorhombique. Dans cet exemple on peut prendre $G_a \equiv O$, $G \equiv D_4$ et $G_\gamma \equiv D_2$; on constate que $a\Gamma\gamma$ est généralement de la forme $\Gamma(O)\Gamma(D_4)\Gamma(D_2)$ sauf dans les tableaux 5 et 6; en effet, on a $\sigma(T_1 | 5) = \sigma(T_2 | 6) = 2$, de sorte que pour ces cas l'étiquette $a\Gamma\gamma$ est de la forme $a\Gamma(O)\Gamma(D_4)\Gamma(D_2)$ avec $a = I$ ou II .

2.2. Adaptation des vecteurs état

A partir des vecteurs état standards $|\iota jm\rangle$ (vecteurs propres du carré J_z^2 d'un moment angulaire et de sa projection J_z suivant l'axe des z) engendrant \mathcal{D}^j de $O(3)$ on peut construire des vecteurs état

$$[2] \quad |\iota ja\Gamma\rangle = \sum_m |\iota jm\rangle U_{m, a\Gamma}^j$$

adaptés au groupe G . Il est facile de vérifier que, pour ι et j fixés, les $|\iota ja\Gamma\rangle$ se transforment suivant \mathcal{D}^j de $O(3)$ et donc suivant la représentation $\otimes \sigma(\Gamma|j) D^\Gamma$ de G ; il s'ensuit que, pour ι, j, a et Γ fixés, les $|\iota ja\Gamma\rangle$ se transforment suivant D^Γ de G . En d'autres mots, l'ensemble

$$e(\iota j) = \{ |\iota ja\Gamma\rangle ; a\Gamma \text{ variable} \}$$

est un ensemble tensoriel irréductible, par rapport à $O(3)$, associé à \mathcal{D}^j alors que

$$e(\iota ja\Gamma) = \{ |\iota ja\Gamma\rangle ; \Gamma \text{ variable} \}$$

est un ensemble tensoriel irréductible, par rapport à G , associé à D^Γ . Bien entendu, les $|\iota ja\Gamma\rangle$ sont vecteurs propres de J_z^2 mais généralement pas de J_z .

2.3. Adaptation des opérateurs

A partir des opérateurs tensoriels irréductibles standards T_q^k [définis par Racah (1942), cf. aussi Fano et Racah (1959)] engendrant \mathcal{D}^k de $O(3)$ on peut construire des opérateurs

$$[3] \quad T_{a\Gamma\gamma}^k = \sum_q T_q^k U_{q, a\Gamma\gamma}^k$$

adaptés au groupe G . Il est facile de vérifier que, pour T et k fixés, les $T_{a\Gamma\gamma}^k$ se transforment suivant \mathcal{D}^k de $O(3)$ et donc suivant la représentation $\otimes \sigma(\Gamma|k) D^\Gamma$ de G ; il s'ensuit que, pour T, k, a et Γ fixés, les $T_{a\Gamma\gamma}^k$ se transforment suivant D^Γ de G . En d'autres mots, l'ensemble $\{ T_{a\Gamma\gamma}^k ; a\Gamma\gamma \text{ variable} \}$ est un ensemble tensoriel irréductible, par rapport à $O(3)$, associé à \mathcal{D}^k alors que $\{ T_{a\Gamma\gamma}^k ; \gamma \text{ variable} \}$ est un ensemble tensoriel irréductible, par rapport à G , associé à D^Γ .

2.4. Adaptation des coefficients de Clebsch et Gordan

A partir des coefficients de Clebsch et Gordan standards

$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | jm \rangle$ on peut construire des coefficients de Clebsch et Gordan

$$[4] \quad \langle j_1 j_2 a_1 \Gamma_1 \gamma_1 \quad a_2 \Gamma_2 \gamma_2 | ja \Gamma \gamma \rangle \\ = \sum_{m_1 m_2 m} U_{m_1, a_1 \Gamma_1 \gamma_1}^{j_1} \quad U_{m_2, a_2 \Gamma_2 \gamma_2}^{j_2} \quad U_{m, a \Gamma \gamma}^j \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | jm \rangle$$

adaptés au groupe G.

L'utilisation d'un lemme dû à Racah (1949) conduit à

$$[5] \quad \langle j_1 j_2 a_1 \Gamma_1 \gamma_1 \quad a_2 \Gamma_2 \gamma_2 | ja \Gamma \gamma \rangle \\ = \sum_{\beta} (j_1 a_1 \Gamma_1 + j_2 a_2 \Gamma_2 | ja \beta \Gamma) \langle j_1 \Gamma_2 \gamma_1 \gamma_2 | \beta \Gamma \gamma \rangle$$

où $\langle j_1 \Gamma_2 \gamma_1 \gamma_2 | \beta \Gamma \gamma \rangle$ est un coefficient de Clebsch et Gordan de G compatible avec les représentations matricielles irréductibles choisies pour G et $(j_1 a_1 \Gamma_1 + j_2 a_2 \Gamma_2 | ja \beta \Gamma)$ un facteur, dit facteur isoscalaire, indépendant des "nombres quantiques magnétiques" γ_1 , γ_2 et γ . Ces facteurs isoscaires ont été introduits par un des auteurs (Kibler 1969b, c). Des coefficients similaires ont été définis par de nombreux chercheurs. Parmi les travaux les plus récents concernant les facteurs isoscaires intéressant la physique moléculaire et la physique du solide il faut retenir ceux de Lulek (1975) et de Donini et Hollebene (1976).

En fait dans les applications on utilise surtout le symbole $f(\)$ défini par la relation

$$[6] \quad f \left(\begin{matrix} j_1 & j_2 & j \\ a_1 \Gamma_1 \gamma_1 & a_2 \Gamma_2 \gamma_2 & a \Gamma \gamma \end{matrix} \right) = (-1)^{2j} \langle j_2 j a_2 \Gamma_2 \gamma_2 \quad a \Gamma \gamma | j_1 a_1 \Gamma_1 \gamma_1 \rangle^* / (2j_1 + 1)^{1/2}$$

Les coefficients f ont été introduits pour simplifier le calcul des niveaux d'énergie d'un atome complexe soumis à une perturbation électromagnétique de symétrie arbitraire (cf. Kibler 1968, 1969a, b, c). Des coefficients similaires sont utilisés dans de nombreux domaines de la physique et de la chimie physique. On peut citer celui de la spectroscopie de vibration-rotation de molécules octaédriques ou tétraédriques (Moret-Bailly 1961, 1965 ; Michelot et al. 1974). Les coefficients f ont fait l'objet d'un grand nombre d'études tant en ce qui concerne leurs propriétés

que leur valeur numérique ; on notera simplement que

$$[7] \quad f \begin{pmatrix} j & j & k \\ a_1 \Gamma_1 \gamma_1 & a_2 \Gamma_2 \gamma_2 & a \Gamma \gamma \end{pmatrix} = 0 \quad \text{si } \Gamma_1 \notin \Gamma_2 \otimes \Gamma$$

et que

$$[8] \quad f \begin{pmatrix} j & j & k \\ a_1 \Gamma \gamma & a_2 \Gamma' \gamma' & a \Gamma_o \end{pmatrix} = \delta(\Gamma', \Gamma) \delta(\gamma', \gamma) f \begin{pmatrix} j & j & k \\ a_1 \Gamma & a_2 \Gamma & a \Gamma_o \end{pmatrix}$$

où

$$f \begin{pmatrix} j & j & k \\ a_1 \Gamma & a_2 \Gamma & a \Gamma_o \end{pmatrix} \equiv [\Gamma]^{-1} \Sigma_{\gamma} f \begin{pmatrix} j & j & k \\ a_1 \Gamma \gamma & a_2 \Gamma \gamma & a \Gamma_o \end{pmatrix}$$

Le coefficient $\begin{pmatrix} j \\ a \Gamma \gamma & a \Gamma' \gamma' \end{pmatrix}$ défini par

$$f \begin{pmatrix} 0 & j & j' \\ \Gamma_o & a \Gamma \gamma & a \Gamma' \gamma' \end{pmatrix} = \delta(j', j) (2j+1)^{-1/2} \begin{pmatrix} j \\ a \Gamma \gamma & a \Gamma' \gamma' \end{pmatrix}^*$$

joue un rôle important dans l'algèbre de Wigner et Racah de la chaîne $O(3) \supset G$ puisqu'il permet de définir un tenseur métrique (Kibler 1968). Un calcul simple montre que

$$[9] \quad \begin{pmatrix} j \\ a \Gamma \gamma & a \Gamma' \gamma' \end{pmatrix} = \sum_m (-1)^{j+m} U_{m, a \Gamma \gamma}^j * U_{-m, a \Gamma' \gamma'}^j *$$

2.5. Adaptation du théorème de Wigner et Eckart

Les vecteurs, opérateurs et coefficients définis précédemment sont liés entre eux par le théorème de Wigner et Eckart

$$[10] \quad \langle \iota_{1j_1} a_1 \Gamma_1 \gamma_1 | T_{a \Gamma \gamma}^k | \iota_{2j_2} a_2 \Gamma_2 \gamma_2 \rangle = (\iota_{1j_1} || T^k || \iota_{2j_2}) f \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & k \\ a_1 \Gamma_1 \gamma_1 & a_2 \Gamma_2 \gamma_2 & a \Gamma \gamma \end{pmatrix}$$

adapté au groupe G. L'élément de matrice réduite $(\iota_{1j_1} || T^k || \iota_{2j_2})$, identique à celui défini par Racah (1942), ne dépend que de la dynamique du problème considéré alors que le symbole $f(\)$ contient toute l'information concernant sa géométrie. On dispose de nombreuses tables d'éléments de matrices réduites (Racah 1942, 1949 ; Nielson et Koster 1963 ; Chatterjee et al. 1976) et de coefficients f pour différentes chaînes $O(3) \supset G$ (Kibler et Guichon 1975, 1976 ; Kibler et Grenet

1977) de sorte que [10] permet de calculer aisément les éléments de matrice intervenant dans de nombreux problèmes de physique moléculaire et de physique du solide.

3. Equivalents opératoriels et résonance magnétique

3.1. Equivalents opératoriels adaptés à la symétrie

L'application de la relation [3] aux opérateurs sphériques $T_{kq}(J)$ et hyperboliques $t(kq\alpha)$ conduit, respectivement, à

$$T_{ka\Gamma\gamma}(J) = \sum_q T_{kq}(J) U_{q, a\Gamma\gamma}^k$$

et

$$t(ka\Gamma\gamma\alpha) = \sum_q t(kq\alpha) U_{q, a\Gamma\gamma}^k$$

qui définissent des EO diagonaux et non-diagonaux, respectivement, adaptés au groupe G. Formellement on peut restreindre l'étude de ces EO à celle des $t(ka\Gamma\gamma\alpha)$ puisque l'on a

$$T_{ka\Gamma\gamma}(J) = (-1)^k \frac{k!}{[2^k (2k)!]^{1/2}} t(ka\Gamma\gamma\theta)$$

Les $T_{ka\Gamma\gamma}$ correspondent aux $P_k(\Gamma^Y, a)$ introduits par Ray (1963) et aux Q considérés par Wu-han et al. (1964).

L'adjoint de $t(ka\Gamma\gamma\alpha)$ et le conjugué par rapport à l'opérateur de renversement du temps K de $t(ka\Gamma\gamma\alpha)$ prennent une forme simple quand on utilise le tenseur métrique [9]. On peut montrer que

$$t(ka\Gamma\gamma\alpha)^\dagger = (-1)^{-k+\alpha} \sum_{a'\Gamma'\gamma'} \begin{pmatrix} k & \\ a\Gamma\gamma & a'\Gamma'\gamma' \end{pmatrix} t(ka'\Gamma'\gamma'\alpha)$$

$$K t(ka\Gamma\gamma\alpha) K^{-1} = \sum_{a'\Gamma'\gamma'} \begin{pmatrix} k & \\ a\Gamma\gamma & a'\Gamma'\gamma' \end{pmatrix} t(ka'\Gamma'\gamma'\alpha)$$

de sorte que

$$t(ka\Gamma\gamma\alpha)^\dagger = (-1)^{-k+\alpha} K t(ka\Gamma\gamma\alpha) K^{-1}$$

A partir des EO donnés par Buckmaster et al. (1972)⁵ et Atkins et Seymour (1973) on peut construire à l'aide des tableaux 1 à 6 tous les EO $t(k\alpha\Gamma\gamma\alpha)$ diagonaux et non-diagonaux adaptés au groupe cubique, tétragonal ou orthorhombique pour lesquels $k = 1(1)6$. A titre d'exemple on a reporté dans les tableaux 7 et 8 quelques équivalents opératoriels diagonaux adaptés à la chaîne $SO_3 \supset O \supset D_4 \supset D_2$. On peut vérifier que les EO du tableau 7 sont hermitiques et invariants par rapport au renversement du temps alors que ceux du tableau 8 sont hermitiques et anti-invariants par rapport au renversement du temps. On reconnaît dans $T_{4A_1A_1A}(J)$ et $T_{6A_1A_1A}(J)$ les hamiltoniens de spin en champ nul d'ordre 4 et 6, respectivement, de symétrie cubique, si souvent utilisés en résonance magnétique. De façon plus explicite, on a

$$T_{4A_1A_1A}(J) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{30}} [O_4^0(J) + 5O_4^4(J)]$$

$$T_{6A_1A_1A}(J) = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{2}{231}} [O_6^0(J) - 21O_6^4(J)]$$

où $O_k^q(J)$ est un EO de Stevens (cf. Abragam et Bleaney 1971).

Les propriétés de transformation de $t(k\alpha\Gamma\gamma\alpha)$ sous les opérations de symétrie P_R , avec $R \in O(3)$, sont celles d'un opérateur $T_{\alpha\Gamma\gamma}^k$. C'est ainsi que l'on a

$$[11] \quad T_{k\alpha\Gamma\gamma}(J') \equiv P_R T_{k\alpha\Gamma\gamma}(J) P_R^{-1}$$

$$= \sum_{\alpha'\Gamma'\gamma'} D^k(R)_{\alpha'\Gamma'\gamma', \alpha\Gamma\gamma} T_{k\alpha'\Gamma'\gamma'}(J) \quad \forall R \in O(3)$$

qui se particularise suivant

$$P_R T_{k\alpha\Gamma\gamma}(J) P_R^{-1} = \sum_{\gamma'} D^{\Gamma}(R)_{\gamma'\gamma} T_{k\alpha\Gamma\gamma'}(J) \quad \forall R \in G$$

L'inverse de [11] s'écrit

⁵ On pourrait également exploiter la formule de $T_{k\alpha}(J)$ dérivée par Caola (1974). Il faut rappeler à ce propos que la norme de $T_{\gamma\alpha}(J)$ utilisée par Caola (1974) diffère de celle utilisée par Buckmaster et al. (1972). Il faut aussi noter que la formule de Caola (1974) reste très formelle et d'une manipulation malaisée.

$$\begin{aligned}
 [12] \quad T_{ka\Gamma\gamma}(J) &\equiv P_R^{-1} T_{ka\Gamma\gamma}(J') P_R \\
 &= \sum_{a'\Gamma'\gamma'} D^k(R)_{a\Gamma\gamma, a'\Gamma'\gamma'}^* T_{ka'\Gamma'\gamma'}(J') \quad \forall R \in O(3)
 \end{aligned}$$

Dans les applications à la résonance magnétique J peut être une densité de flux d'induction magnétique B , un champ électrique E , un spin électronique (réel ou fictif)⁶ S , un spin nucléaire I , etc. ; les relations [11]-[12] permettent alors de passer des opérateurs $T_{ka\Gamma\gamma}(J)$ exprimés dans le système des coordonnées cristallines (où l'axe des z est parallèle à l'axe principal de symétrie du cristal) aux opérateurs $T_{ka\Gamma\gamma}(J')$ exprimés dans le système des coordonnées magnétiques (où l'axe des z est parallèle au champ magnétique appliqué) : il suffit dans [11]-[12] de prendre pour R la rotation d'angles d'Euler $\alpha = \psi$, $\beta = \vartheta$ et $\gamma = 0$ où ψ et ϑ sont les coordonnées polaires dans le champ magnétique dans le système des axes cristallographiques. A partir des matrices $\mathcal{D}^k(R(\psi, \vartheta, 0))$ données implicitement par Buckmaster et al. (1972) on peut obtenir à l'aide des tableaux 1 à 6 les matrices

$$D^k(R(\psi, \vartheta, 0)) = U^{k\dagger} \mathcal{D}^k(R(\psi, \vartheta, 0)) U^k$$

pour lesquelles $k=1(1)6$ et ainsi appliquer [11] - [12] à tous les EC $t(ka\Gamma\gamma\alpha)$ pour lesquels $k=1(1)6$.

Les éléments de matrice de l'opérateur $t(ka\Gamma\gamma\alpha)$ dans une base de vecteurs état adaptée à la chaîne $O(3) \supset G$ se calculent aisément par application de la relation [10]. On obtient

$$\begin{aligned}
 [10'] \quad &\langle v_{1j_1} a_{1\Gamma_1} \gamma_1 \mid t(ka\Gamma\gamma\alpha) \mid v_{2j_2} a_{2\Gamma_2} \gamma_2 \rangle \\
 &= \delta(v_1, v_2) \delta(\alpha, j_1 - j_2) (-1)^{k+j_1-j_2} \left[\frac{(j_1 + j_2 + k + 1)!}{(j_1 + j_2 - k)!} \right]^{1/2} f \left(\begin{matrix} j_1 & j_2 & k \\ a_{1\Gamma_1} \gamma_1 & a_{2\Gamma_2} \gamma_2 & a\Gamma\gamma \end{matrix} \right)
 \end{aligned}$$

qui admet comme cas particulier

⁶ Le spin fictif S_f est donné en général par la dimension $2S_f + 1$ de l'espace sur lequel agit le hamiltonien de spin. Dans quelques cas, en particulier pour les ions $S(3d^5 6S_{5/2})$ et $4f^7 8S_{7/2}$, le spin fictif est identique au spin réel de l'ion libre.

$$\begin{aligned}
 [10''] & \langle \nu_j a_{11} \Gamma_1 \gamma_1 | T_{ka} \Gamma \gamma (J) | \nu' j' a_2 \Gamma_2 \gamma_2 \rangle \\
 & = \delta(\nu', \nu) \delta(j', j) \left[\frac{k! k! (2j+k+1)!}{2^k (2k)! (2j-k)!} \right]^{1/2} f \begin{pmatrix} j & j & k \\ a_1 \Gamma_1 \gamma_1 & a_2 \Gamma_2 \gamma_2 & a \Gamma \gamma \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Les relations [10'] - [10''] et la propriété d'orthonormalité des coefficients f (Kibler 1968), d'une part, et les relations [5], [6], [10'] - [10''] et la propriété d'orthonormalité des coefficients de Clebsch et Gordan de G , d'autre part, conduisent à un ensemble de règles de somme pour les éléments de matrice des EO adaptés au groupe G . A ce sujet il est bon d'introduire

$$\begin{aligned}
 \text{tr}_e (\nu_{j_1} a_{11} \Gamma_1) \epsilon (\nu_{j_2} a_2 \Gamma_2) A^{\dagger B} & = \sum_{\gamma_1 \gamma_2} \langle \nu_{j_1} a_{11} \Gamma_1 \gamma_1 | A^{\dagger} | \nu_{j_2} a_2 \Gamma_2 \gamma_2 \rangle \\
 & \quad \langle \nu_{j_2} a_2 \Gamma_2 \gamma_2 | B | \nu_{j_1} a_{11} \Gamma_1 \gamma_1 \rangle \\
 \text{tr}_e (\nu_{j_1}) \epsilon (\nu_{j_2}) A^{\dagger B} & = \sum_{\substack{a_1 \Gamma_1 \\ \gamma_1 \Gamma_2}} \text{tr}_e (\nu_{j_1} a_{11} \Gamma_1) \epsilon (\nu_{j_2} a_2 \Gamma_2) A^{\dagger B}
 \end{aligned}$$

On notera que $\text{tr}_e (\nu_j) \epsilon (\nu_j) A$, respect. $\text{tr}_e (\nu_j a \Gamma) \epsilon (\nu_j a \Gamma) A$, coïncide avec la trace de l'opérateur A sur l'espace $\epsilon (\nu_j)$, respect. $\epsilon (\nu_j a \Gamma)$. Parmi les règles de somme mentionnées ci-dessus on a alors

$$\begin{aligned}
 [13] \quad \text{tr}_e (\nu_{j_1}) \epsilon (\nu_{j_2}) t(ka \Gamma \gamma) \uparrow t(k'a \Gamma' \gamma' \alpha') & = \delta(\nu_1, \nu_2) \delta(k', k) \delta(a', a) \delta(\Gamma', \Gamma) \\
 & \quad \delta(\gamma', \gamma) \delta(\alpha', \alpha) \delta(\alpha, j_2 - j_1) [(2k+1) (j_1 + j_2 - k)]^{-1} (j_1 + j_2 + k + 1)!
 \end{aligned}$$

$$[14] \quad \text{tr}_e (\nu_j) \epsilon (\nu_j) t(ka \Gamma \gamma \alpha) = \delta(k, 0) \delta(\Gamma, \Gamma_0) \delta(\alpha, 0) (2j+1)$$

$$\begin{aligned}
 [15] \quad \text{tr}_e (\nu_{j_1} a_{11} \Gamma_1) \epsilon (\nu_{j_2} a_2 \Gamma_2) t(ka \Gamma \gamma \alpha) \uparrow t(ka \Gamma' \gamma' \alpha') \\
 = \delta(\nu_1, \nu_2) \delta(\Gamma', \Gamma) \delta(\gamma', \gamma) \delta(\alpha', \alpha) \delta(\alpha, j_2 - j_1) \left[\frac{[\Gamma] (2j_2 + 1) (j_1 + j_2 - k)!}{[\Gamma_2] (j_1 + j_2 + k + 1)!} \sum_{\beta} \left| \langle j_1 a_1 \Gamma_1 + k a \Gamma | j_2 a_2 \beta \Gamma_2 \rangle \right|^2 \right]^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [16] \quad \text{tr}_e (\nu_j a \Gamma') \epsilon (\nu_j a \Gamma') t(ka \Gamma \gamma \alpha) & = \delta(\Gamma, \Gamma_0) \delta(\alpha, 0) (-1)^k \\
 & \quad [(2j+1) (2j-k)!]^{-1/2} [\Gamma'] [(2j+k+1)!]^{1/2} (j a \Gamma' + k a \Gamma_0) j a \Gamma' *
 \end{aligned}$$

La relation [13] est à rapprocher de la relation (5.73) de Schwinger (1952); elle généralise au cas des EO diagonaux et non-diagonaux adaptés à un groupe G les relations (A1), (A.1) et (11) de Wu-han et al. (1964), Soliverz (1973) et Killingbeck (1975), respectivement, discutées dans le cadre de la méthode des EO diagonaux utilisés dans le formalisme du hamiltonien de spin et dans la théorie du champ cristallin. La relation [13], respect. [15], montre que $\{T_{ka\Gamma\gamma}(J); ka\Gamma\gamma \text{ variable}\}$, respect. $\{T_{ka\Gamma\gamma}(J); \Gamma\gamma \text{ variable}\}$, est un ensemble d'opérateurs mutuellement orthogonaux sur l'espace $\epsilon(\iota j)$, respect. $\epsilon(\iota ja\Gamma)$. La relation [14], respect. [16], conduit à la règle du centre de gravité sur $\epsilon(\iota j)$, respect. $\epsilon(\iota ja\Gamma)$, qui traduit le principe de stabilité spectroscopique sur $\epsilon(\iota j)$, respect. $\epsilon(\iota ja\Gamma)$; cela a pour conséquence que : si l'on perturbe l'espace $\epsilon(\iota j)$, respect. $\epsilon(\iota ja\Gamma)$, par un opérateur (hamiltonien) qui ne soit pas invariant par rapport à $O(3)$, respect. G , alors la règle du centre de gravité s'applique sur $\epsilon(\iota j)$, respect. $\epsilon(\iota ja\Gamma)$ (cf. Kibler 1968; Soliverz 1973; Hempel et al. 1974). D'un point de vue pratique, les règles de somme [13]-[16] sont très utiles pour vérifier la valeur des éléments de matrice.

3.2. Diagonalisation d'une somme d'équivalents opératoriels

Dans bien des problèmes de physique moléculaire et de physique du solide on considère des opérateurs du type

$$[17a] \quad \mathcal{H} = \sum_{kq} c(kq) T_{kq}(J)$$

agissant sur un espace $\epsilon(j)$ et où $c(kq)$ est un paramètre, a priori complexe, dépendant de la physique et de la géométrie du problème envisagé. En termes des EO $T_{ka\Gamma\gamma}(J)$ adaptés au groupe de symétrie G du système physique considéré on a

$$[17b] \quad \mathcal{H} = \sum_{ka\Gamma\gamma} c(ka\Gamma\gamma) T_{ka\Gamma\gamma}(J)$$

où les paramètres

$$c(ka\Gamma\gamma) = \sum_q c(kq) U_{q, a\Gamma\gamma}^{k*}$$

sont adaptés au groupe G . Le cas d'un opérateur

$$[18] \quad \mathcal{H}_G = \sum_{ka} c(ka\Gamma_0) T_{ka\Gamma_0}(J)$$

invariant par rapport à G est particulièrement intéressant pour les applications.

Si les $c(k\alpha\Gamma\gamma)$ satisfont

$$c(k\alpha\Gamma'\gamma') = (-1)^{-k} \sum_{\alpha\Gamma\gamma} \binom{k}{\alpha\Gamma\gamma \quad \alpha\Gamma'\gamma'} c(k\alpha\Gamma\gamma)^*$$

alors \mathcal{H} est hermitique. Si en plus d'être hermitique \mathcal{H} satisfait $K\mathcal{H}K^{-1} = \mathcal{H}$ (respect. $K\mathcal{H}K^{-1} = -\mathcal{H}$) alors la sommation sur k ne comporte que des termes pairs (respect. impairs) ; ces règles de parité sont en accord avec celles énoncées par Wu-han et al. (1964) dans le cas d'un hamiltonien de spin qui commute (respect. anti-commute) avec l'opérateur de renversement du temps.

Les relations [17a] et [17b] - [18] définissent deux paramétrisations qui sont équivalentes d'un point de vue phénoménologique. Il importe donc de choisir celle qui présente le maximum d'avantages. A ce sujet, on peut faire les remarques suivantes :

- Les propriétés de transformation de \mathcal{H} sous les opérations du groupe G ou du groupe $O(3)$ s'expriment aisément que \mathcal{H} soit donné par [17a] ou [17b] - [18].
- Chaque $c(k\alpha\Gamma\gamma)$ correspond en général à un opérateur ayant des propriétés de transformation bien définies sous les opérations d'un groupe G_a tel que $O(3) \supset G_a \supset G$. Dans le cas particulier de \mathcal{H}_G on peut ainsi classer les $c(k\alpha\Gamma_0)$ en deux catégories : ceux qui correspondent à des opérateurs invariants par rapport à G_a et donc par rapport à G et ceux qui correspondent à des opérateurs invariants par rapport à G sans l'être par rapport à G_a . Quelquefois même G_a est une chaîne de deux groupes et l'on peut alors classer les $c(k\alpha\Gamma_0)$ en trois catégories. De telles classifications présentent un intérêt évident quand on les utilise conjointement avec la méthode des perturbations.

Comme exemple, on considèrera un opérateur \mathcal{H}_{D_2} invariant par rapport au groupe orthorhombique D_2 et au renversement du temps et limité à $k = 6$. Dans ce cas on peut prendre la chaîne $O \supset D_4$ pour G_a . A partir des tableaux 1 à 6 on obtient ainsi

$$\mathcal{H}_{D_2} = H_{SO(3)} + H_O + H_{D_4} + H_{D_2}$$

avec

$$H_{SO(3)} = c(0A_1A_1A) T_{0A_1A_1A}(J)$$

$$H_O = c(4A_1A_1A) T_{4A_1A_1A}(J) + c(6A_1A_1A) T_{6A_1A_1A}(J)$$

$$H_{D_4} = c(2EA_1A) T_{2EA_1A}(J) + c(4EA_1A) T_{4EA_1A}(J) + c(6EA_1A) T_{6EA_1A}(J)$$

$$H_{D_2} = c(2EB_1A) T_{2EB_1A}(J) + c(4EB_1A) T_{4EB_1A}(J) \\ + c(6EB_1A) T_{6EB_1A}(J) + c(6A_2B_1A) T_{6A_2B_1A}(J)$$

où $H_{SO(3)}$, H_O , H_{D_4} et H_{D_2} sont invariants par rapport à

$SO(3) \supset O \supset D_4 \supset D_2$, $O \supset D_4 \supset D_2$, $D_4 \supset D_2$ et D_2 , respectivement, et où les $T_k \Gamma(O) \Gamma(D_4) A(J)$ sont donnés dans le tableau 7. Souvent dans les applications H_{D_4} (respect. H_{D_2}) est une distorsion de H_O (respect. H_{D_4}).

c) Les éléments de matrice de \mathcal{H}_G sur $\mathfrak{s}(j)$ se calculent aisément par application du théorème de Wigner et Eckart conventionnel (cf. Buckmaster et al. 1972) ou du théorème de Wigner et Eckart adapté au groupe G (cf. [10']). Cependant, il faut noter que la matrice de [17b] - [18] dans une base de vecteurs était adaptée au groupe G a une forme généralement beaucoup plus simple que celle de la matrice de [17a] dans la base standard. En effet, la matrice de [17b] peut se mettre sous une forme faisant apparaître des blocs situés sur sa diagonale principale ou de part et d'autre de sa diagonale principale compte-tenu de [7]. De plus, la matrice de [18] a ses blocs, dont certains peuvent être identiques, disposés sur sa diagonale principale compte-tenu de [8]. La forme de blocs obtenue pour \mathcal{H}_G est particulièrement adaptée au travail de diagonalisation. Une fois la matrice de \mathcal{H}_G diagonalisée, la symétrie des vecteurs propres attachés à une valeur propre donnée est parfaitement connue (par construction). On n'a donc pas à déterminer cette symétrie (par des méthodes plus ou moins laborieuses) en vue de calculs ultérieurs. Par contre, il n'en est pas de même lorsque l'on part de \mathcal{H}_G développé sur la base des $T_{kq}(J)$.

Comme exemple, on considérera l'opérateur

$$\mathcal{H}_O = c(4A_1) T_{4A_1}(J) + c(6A_1) T_{6A_1}(J)$$

invariant par rapport au groupe cubique O et agissant sur l'espace $\mathfrak{s}(11/2)$.

[Les $T_{4A_1}(J)$ et $T_{6A_1}(J)$ s'obtiennent à partir du tableau 7 grâce à la correspondance $A_1 A_1 A \rightarrow A_1$.] En termes de CRI la relation [1] donne

$$11/2 = \Gamma_0 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8$$

où Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 désignent les CRI du groupe cubique double O^* . La matrice de \mathcal{K}_{O^*} dans une base de vecteurs état adaptée à la chaîne $SU(2) \supset O^*$ est donc a priori la somme directe d'une matrice 2×2 associée à Γ_6 , d'une matrice 2×2 associée à Γ_7 et d'une matrice 8×8 associée à Γ_8 . La propriété [8] montre que les deux matrices 2×2 sont chacune la somme directe de deux matrices 1×1 identiques et que la matrice 8×8 est la somme directe de quatre matrices 2×2 identiques. De façon détaillée on a :

- pour $\Gamma = \Gamma_6$ ou Γ_7 les deux matrices 1×1 identiques ont pour élément

$$W(\Gamma) = \alpha_4 f \begin{pmatrix} 11/2 & 11/2 & 4 \\ \Gamma & \Gamma & A_1 \end{pmatrix} + \alpha_6 f \begin{pmatrix} 11/2 & 11/2 & 6 \\ \Gamma & \Gamma & A_1 \end{pmatrix}$$

- pour Γ_8 les quatre matrices 2×2 identiques h ont pour éléments

$$h_{II} = \alpha_4 f \begin{pmatrix} 11/2 & 11/2 & 4 \\ I\Gamma_8 & I\Gamma_8 & A_1 \end{pmatrix} + \alpha_6 f \begin{pmatrix} 11/2 & 11/2 & 6 \\ I\Gamma_8 & I\Gamma_8 & A_1 \end{pmatrix}$$

$$h_{I II} (\equiv h_{II I}^*) = \alpha_4 f \begin{pmatrix} 11/2 & 11/2 & 4 \\ I\Gamma_8 & II\Gamma_8 & A_1 \end{pmatrix} + \alpha_6 f \begin{pmatrix} 11/2 & 11/2 & 6 \\ I\Gamma_8 & II\Gamma_8 & A_1 \end{pmatrix}$$

$$h_{II II} = \alpha_4 f \begin{pmatrix} 11/2 & 11/2 & 4 \\ II\Gamma_8 & II\Gamma_8 & A_1 \end{pmatrix} + \alpha_6 f \begin{pmatrix} 11/2 & 11/2 & 6 \\ II\Gamma_8 & II\Gamma_8 & A_1 \end{pmatrix}$$

Dans ces expressions on a

$$\alpha_k = c(kA_1) k! [(12+k)! / 2^k (2k)! (11-k)!]^{1/2}$$

En posant

$$a_4 = \alpha_4 / 12 (2.3.11.13)^{1/2} \quad a_6 = \alpha_6 / 4 (3.11.13.17)^{1/2}$$

et en utilisant les tables de f de Kibler et Guichon (1975), les matrices précédentes conduisent aux valeurs propres

$$W(\Gamma_6) = -42a_4 + 4a_6 \quad (\text{double}) \quad W(\Gamma_7) = 22a_4 + 44a_6 \quad (\text{double})$$

$$W(\Gamma_{8+}) = 5a_4 - 12a_6 + [(33a_4)^2 + 10(2a_4 - 7a_6)^2]^{1/2} \quad (\text{quadruple})$$

$$W(\Gamma_{8-}) = 5a_4 - 12a_6 - [(33a_4)^2 + 10(2a_4 - 7a_6)^2]^{1/2} \quad (\text{quadruple})$$

qui dans les cas particuliers $a_4 = 0$ ou $a_6 = 0$ se réduisent aux expressions obtenues par Ebina et Tsuya (1960). De plus, les vecteurs propres attachés à chaque valeur propre sont :

$$\begin{aligned}
 W(\Gamma_6) &: \left\{ 1/2 \Gamma_6 Y_1 \right\}, \left\{ 1/2 \Gamma_6 Y_2 \right\} & W(\Gamma_7) &: \left\{ 1/2 \Gamma_7 Y_1 \right\}, \left\{ 1/2 \Gamma_7 Y_2 \right\} \\
 W(\Gamma_8)_+ &: \cos \alpha \left\{ 1/2 I \Gamma_8 Y \right\} + \sin \alpha \left\{ 1/2 II \Gamma_8 Y \right\} & \text{avec } Y &= Y_1, Y_2, Y_3 \text{ et } Y_4 \\
 W(\Gamma_8)_- &: -\sin \alpha \left\{ 1/2 I \Gamma_8 Y \right\} + \cos \alpha \left\{ 1/2 II \Gamma_8 Y \right\} & \text{avec } Y &= Y_1, Y_2, Y_3 \text{ et } Y_4
 \end{aligned}$$

avec

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \sqrt{10}(-2a_4 + 7a_6) / 33a_4$$

et où les $\left\{ 1/2 a \Gamma Y \right\}$ peuvent être obtenus à partir de [2] et de la matrice $U^{1/2}$ donnée par Kibler (1969c) et Kibler et Guichon (1975). On peut se persuader facilement que la démarche suivie pour obtenir les éléments propres de \mathcal{H}_0 est nettement plus efficace que celle consistant à construire la matrice de \mathcal{H}_0 dans la base standard $\left\{ \left\{ 1/2 m \right\} ; m = -1/2 (1) 1/2 \right\}$ et à la diagonaliser : on obtiendrait ainsi une matrice a priori 12×12 avec 28 éléments différents de zéro. De plus, la symétrie des vecteurs propres attachés à chaque valeur propre s'obtiendrait de manière tout à fait indirecte.

3.3. Hamiltonien de spin adapté à la symétrie

Le formalisme du hamiltonien de spin permet de décrire un spectre de résonance magnétique à partir de paramètres indépendants dont le nombre est imposé par des considérations de symétrie. On se propose dans cette section d'appliquer ce qui précède à la construction, à l'étude des propriétés de transformation et à la diagonalisation d'un hamiltonien de spin.

3.3.1. Construction

Soit $\mathcal{H}(\text{BESIP})_G$ le hamiltonien de spin généralisé relatif à un ion paramagnétique de spin électronique S , de spin nucléaire I et formant avec son environnement un agrégat cristallin de symétrie G soumis à un champ électromagnétique externe (B, E) et éventuellement à une contrainte P . En se basant sur les travaux de Ray (1963), Wu-han et al. (1964), Grant et Standberg (1964) et Buckmaster et Chatterjee (1971) on a

$$\mathcal{H}(\text{BESIP})_G = \sum_{kq} c(kq) T_{kq}(\text{BESIP})$$

où les $c(kq)$ sont tels que $\mathcal{H}(\text{BESIP})_G$ est invariant par rapport à G et où $T_{kq}(\text{BESIP})$ est obtenu par couplage des EO $T_{k,q}(J)$ (avec $J = B, E, S, I$ et P) au moyen de coefficients de Clebsch et Gordan standards. Alternativement on peut écrire

$$\mathcal{H}_{(\text{BESIP})_G} = \sum_{ka} c(ka\Gamma_0) T_{ka\Gamma_0} (\text{BESIP})$$

où les $c(ka\Gamma_0)$ sont adaptés à G et où $T_{ka\Gamma_0} (\text{BESIP})$ est obtenu par couplage des EO adaptés à G $T_{k_j a_j \Gamma_j Y_j} (J)$ (avec $J = B, E, S, I$ et P) au moyen de coefficients de Clebsch et Gordan adaptés à G . Par raison de simplicité on se restreindra au cas où $E = P = 0$. On obtient alors

$$[19] \quad \mathcal{H}_{(\text{BSI})_G} = \sum_{\substack{a_B \Gamma_B \gamma_B a_S \Gamma_S \gamma_S \\ a' \Gamma' \gamma' a_I \Gamma_I \gamma_I \\ k_B k_S k' k_I k a}} c(k_B k_S k' k_I k a \Gamma_0)$$

$$\langle k_B k_S a_B \Gamma_B \gamma_B a_S \Gamma_S \gamma_S | k' a' \Gamma' \gamma' \rangle \langle k' k_I a' \Gamma' \gamma' a_I \Gamma_I \gamma_I | k a \Gamma_0 \rangle$$

$$T_{k_B a_B \Gamma_B \gamma_B} (B) T_{k_S a_S \Gamma_S \gamma_S} (S) T_{k_I a_I \Gamma_I \gamma_I} (I)$$

qui parallèle la relation (5) de Ray (1963). On se limite souvent aux termes indépendants de B et linéaires en B , c'est-à-dire à $k_B = 0$ et $k_B = 1$. D'autre part, à l'intérieur de l'espace $\epsilon(S) \otimes \epsilon(I)$, $\mathcal{H}_{(\text{BSI})_G}$ n'a d'éléments de matrice différents de zéro que pour $0 \leq k_S \leq 2S$ et $0 \leq k_I \leq 2I$. De plus, l'hermiticité de $\mathcal{H}_{(\text{BSI})_G}$ ainsi que ses propriétés spatio-temporelles limitent le nombre des $c(k_B k_S k' k_I k a \Gamma_0)$. Ces coefficients peuvent être considérés comme des paramètres phénoménologiques à déterminer à partir de données expérimentales de résonance magnétique par minimisation d'une déviation (quadratique par exemple, comme dans la méthode des moindres carrés) entre grandeurs mesurées et grandeurs calculées (cf. par exemple Smith et al. 1976). Ils peuvent aussi être approchés dans le cadre d'une théorie microscopique (relativiste) utilisant la méthode des perturbations pour prendre en compte l'interaction ion-matrice cristalline, l'interaction spin-orbite, l'interaction spin-spin, l'interaction hyperfine, l'interaction Zeeman, etc. (cf. par exemple Abragam et Bleaney 1971 ; Rudowicz 1977).

Le hamiltonien de spin conventionnel s'obtient facilement à partir de [19] en prenant $I = 0$ et en se limitant aux triplets de valeurs ($k_B = 0$, $k_S = k = k_S$) et ($k_B = 1$, $k_S = 1$, $k = 0$). Un calcul simple conduit alors à

$$[20] \quad \mathcal{H}_{(BS)G} = \sum_{k_S a_S} B_{k_S a_S \Gamma_0} T_{k_S a_S \Gamma_0}(S) \\ + \beta \sum_{a_B \Gamma_B \gamma_B a_S \Gamma_S \gamma_S} g_{a_B \Gamma_B \gamma_B, a_S \Gamma_S \gamma_S} T_{1a_B \Gamma_B \gamma_B}^{(B)} T_{1a_S \Gamma_S \gamma_S}(S)$$

où

$$g_{a_B \Gamma_B \gamma_B, a_S \Gamma_S \gamma_S} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\beta} c(1100\Gamma_0) \begin{pmatrix} 1 \\ a_B \Gamma_B \gamma_B & a_S \Gamma_S \gamma_S \end{pmatrix}$$

sont les composantes du " tenseur " de séparation spectroscopique adaptés au groupe G (β désigne le magnéton de Bohr) et où

$$B_{k_S a_S \Gamma_0} = c(o k_S k_S o k_S a_S \Gamma_0)$$

sont les paramètres de structure fine (ou paramètres de séparation en champ nul) adaptés au groupe G, qui dépendent de l'interaction ion-matrice cristalline, de l'interaction spin-orbite et de l'interaction spin-spin.

Revenant au cas du hamiltonien de spin généralisé, on considèrera l'exemple d'un ion $3d^5 6S_{5/2}$ pour lequel $I = 0$ et engagé dans un environnement de symétrie octaédrique O. On a donc $0 \leq k_S \leq 5$; de plus on se limitera à $k_B = 0$ et 1; il en résulte que les seules valeurs possibles de k sont k = 0, 4 et 6 (cf. les tableaux 1 à 6). Les propriétés des coefficients f pour le groupe O permettent dans ces conditions de mettre [19] sous la forme

$$\mathcal{H}_{(BS)O} = \sum_{\substack{\Gamma_B \gamma_B a_S \\ k_B k_S k}} (2k+1)^{1/2} c(k_B k_S k A_1) \\ f \begin{pmatrix} k_B & k_S & k \\ \Gamma_B & a_S \Gamma_B & A_1 \end{pmatrix} T_{k_B \Gamma_B \gamma_B}^{(B)} T_{k_S a_S \Gamma_B \gamma_B}(S)$$

En utilisant les tables de f de Kibler et Guichon (1975) il vient

$$\mathcal{H}_{(BS)O} = a T_{4A_1}(S) \\ + \sum_{\gamma} T_{1T_1 \gamma}^{(B)} [\beta g T_{1T_1 \gamma}(S) + b T_{3T_1 \gamma}(S) + c T_{5T_1 \gamma}(S) + d T_{5H T_1 \gamma}(S)]$$

où

$$\begin{aligned}
 a &= c(044A_1) & \beta g &= c(110A_1)/\sqrt{3} & b &= c(134A_1)/\sqrt{3} \\
 c &= [\sqrt{35}c(154A_1) - 3c(156A_1)]/\sqrt{132} \\
 d &= [3c(154A_1) + \sqrt{35}c(156A_1)]/\sqrt{132}
 \end{aligned}$$

et où les $T_{k\alpha\Gamma\gamma}(J)$, avec $J = B$ et S , s'obtiennent à partir des tableaux 7 et 8 grâce à la correspondance $A_1A_1A \rightarrow A_1$, $T_1A_2B_1 \rightarrow T_1Y_1$, $T_1EB_2 \rightarrow T_1Y_2$, $T_1EB_3 \rightarrow T_1Y_3$. On est ainsi conduit à une expression de $\mathcal{H}(\text{BS})_O$ en coordonnées cartésiennes qui correspond à celle obtenue par Grant et Strandberg (1964) en coordonnées sphériques.

3.3.2. Transformation

La transformation d'un hamiltonien de spin des coordonnées cristallines aux coordonnées magnétiques est particulièrement utile pour la mise en évidence de la variation angulaire du spectre de résonance paramagnétique électronique ou de résonance double, nucléaire et électronique. De plus, lorsque le terme Zeeman l'emporte sur les termes de structure fine et que l'anisotropie du facteur de séparation spectroscopique est faible, le passage des coordonnées cristallines aux coordonnées magnétiques amène la matrice du hamiltonien de spin sous une forme quasi-diagonale ce qui simplifie grandement la résolution de l'équation séculaire correspondante (cf. Buckmaster et al. 1972).

L'expression du hamiltonien de spin dans le système des coordonnées magnétiques s'obtient grâce à [12]. Le hamiltonien de spin dans les coordonnées cristallines et exprimé en termes de $T_{k,\mu}(J)$ (avec $\mu_J \equiv a_{J\Gamma\gamma\mu}$ et $J = B, S, I, \dots$) définis dans les coordonnées cristallines s'écrit de façon abrégée

$$\mathcal{H}_O = \sum \dots T_{k_B\mu_B}(B) T_{k_S\mu_S}(S) T_{k_I\mu_I}(I) \dots$$

Le même hamiltonien exprimé en termes de $T_{k_J\mu_J}(J')$ définis dans les coordonnées magnétiques s'écrit alors

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_O &= \sum \dots \sum_{\mu_B' \mu_S' \mu_I' \dots} D_{\mu_B \mu_B'}^{k_B(R)} * D_{\mu_S \mu_S'}^{k_S(R)} * D_{\mu_I \mu_I'}^{k_I(R)} * \\
 & T_{k_B \mu_B'}^{(B')} T_{k_S \mu_S'}^{(S')} T_{k_I \mu_I'}^{(I')} \dots
 \end{aligned}$$

avec $R \equiv R(\theta, \varphi, 0)$ où θ et φ sont les coordonnées azimutale et polaire, respectivement, du champ magnétique dans le système des coordonnées cristallines.

3. 3. 3. Diagonalisation

La matrice du hamiltonien de spin généralisé adapté à G, [19], ou du hamiltonien de spin conventionnel adapté à G, [20], sur l'espace $\epsilon(S) \otimes \epsilon(I)$ ou $\epsilon(S)$, respectivement, se construit par application répétée de [10ⁱⁱ]. Afin d'illustrer ceci on considérera l'exemple d'un ion $4f^7 8S_{7/2}$ engagé dans un environnement de symétrie O soumis à un champ magnétique dirigé dans la direction [001]. Le hamiltonien de spin conventionnel [20] s'écrit dans ce cas

$$\mathcal{H}_{(BS)}^0 = B_{4A_1} T_{4A_1}(S) + B_{6A_1} T_{6A_1}(S) + \beta g B_z S_z$$

En termes de CRI la relation [1] donne

$$7/2 = \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$$

Pour le hamiltonien de structure fine $B_{4A_1} T_{4A_1}(S) + B_{6A_1} T_{6A_1}(S)$, la relation [10ⁱⁱ] conduit donc directement aux niveaux d'énergie en champ nul

$$W(\Gamma_i) = B_4 f \begin{pmatrix} 7/2 & 7/2 & 4 \\ \Gamma_i & \Gamma_i & A_1 \end{pmatrix} + B_6 f \begin{pmatrix} 7/2 & 7/2 & 6 \\ \Gamma_i & \Gamma_i & A_1 \end{pmatrix} \quad (\Gamma_i = \Gamma_6, \Gamma_7 \text{ et } \Gamma_8)$$

avec

$$B_k = B_{kA_1} k! [(8+k)! / 2^k (2k)! (7-k)!]^{1/2}$$

Pour le hamiltonien Zeeman $\beta g B_z S_z$, la relation [10ⁱⁱ] conduit aux éléments de matrice

$$\langle 7/2 \Gamma_\gamma | \beta g B_z S_z | 7/2 \Gamma'_\gamma \rangle = 3 \sqrt{14} \beta g B_z f \begin{pmatrix} 7/2 & 7/2 & 1 \\ \Gamma_\gamma & \Gamma'_\gamma & T_1 \gamma_1 \end{pmatrix}$$

Au total on a une matrice 8 x 8 dont l'expression des éléments découle de la connaissance des coefficients f donnés par Kibler et Guichon (1975). La matrice obtenue se factorise en quatre matrices 2 x 2. En posant

$$b = \frac{1}{6} g \beta B_z \quad x = B_4 / 2 (2^3 \cdot 3^3 \cdot 11)^{1/2} \quad y = B_6 / 2 (2^2 \cdot 3 \cdot 11 \cdot 13)^{1/2}$$

on obtient les niveaux

$$E_{\pm 1/2} = 8x - y \mp 9b \pm [(6x - 9y \mp 2b)^2 + 140b^2]^{1/2}$$

$$E_{\pm 3/2} = -8x + y \mp 3b \pm [(10x + 7y \mp 6b)^2 + 108b^2]^{1/2}$$

$$E_{\pm 5/2} = -8x + y \mp 3b \pm [(10x + 7y \mp 6b)^2 + 108b^2]^{1/2}$$

$$E_{\pm 7/2} = 8x - y \mp 9b \pm [(6x - 9y \mp 2b)^2 + 140b^2]^{1/2}$$

qui, dans le cas où l'on prend une échelle d'énergie telle que l'énergie de champ nul $W(\Gamma_7)$ est égale à zéro, sont en accord avec les résultats classiques de Abraham et al. (1965). (La notation E_m est telle que $E_m \rightarrow mg\beta B_z$ lorsque $B_{4A_1} \rightarrow 0$ et $B_{6A_1} \rightarrow 0$.)

4. Conclusions

A partir des éléments essentiels (vecteurs état, opérateurs tensoriels, coefficients de Clebsch et Gordan, etc.) définis dans le schéma $\{jm\}$ relatif à la chaîne $O(3) \supset O(2)$, on a construit les éléments correspondants définis dans le schéma $\{ja\Gamma\gamma\}$ relatif à la chaîne $O(3) \supset G$. Une attention particulière a été réservée aux équivalents opératoriels adaptés à la symétrie G compte-tenu de leur intérêt dans le domaine de la résonance magnétique. En particulier, on a donné une formule générale pour les éléments de matrice, dans le schéma $\{ja\Gamma\gamma\}$, de ces équivalents opératoriels, qui permet de traiter tout aussi bien le cas des équivalents diagonaux que celui des équivalents non-diagonaux.

Le formalisme développé a été appliqué à la construction du hamiltonien de spin généralisé. Les propriétés de transformation du hamiltonien de spin obtenu ont été mises en évidence. La détermination de sa matrice d'énergie revient en dernière analyse à la connaissance de coefficients de Clebsch et Gordan adaptés à la symétrie. Les nombreux exemples donnés montrent que les calculs (des énergies des transitions de résonance magnétique) effectués dans le schéma $\{ja\Gamma\gamma\}$ sont nettement plus simples que ceux effectués dans le schéma $\{jm\}$.

Pour finir il faut mentionner que la construction et la diagonalisation d'équivalents opératoriels diagonaux adaptés à un sous-groupe G de $O(3)$ rejoignent un problème de physique mathématique, à savoir le problème de l'étiquette manquante. Ce problème est celui de la classification complète des vecteurs état adaptés à la chaîne $O(3) \supset G$. Une façon de le résoudre est de diagonaliser un opérateur d'étiquetage défini dans l'algèbre enveloppante de $SU(2)$ et invariant par rapport au groupe G (Patera et Winternitz 1976 ; Bickertstaff et Wybourne 1976 ; Kibler 1977). Les équivalents opératoriels $T_{ka\Gamma}(J)$ considérés dans ce travail sont précisément des opérateurs d'étiquetage. Ces considérations ont fait l'objet d'une coopération, entre le Centre de Recherches Mathématiques de Montréal et l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, qui devrait conduire à des résultats intéressants.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement les membres du groupe EPR du Département de Physique de l'Université de Calgary, et plus particulièrement Messieurs Buckmaster et Fry, pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude. L'un des auteurs (M. K.) exprime toute sa gratitude aux membres de ce groupe pour leur chaleureuse hospitalité. Il remercie aussi Monsieur Paldus du Département de Mathématiques Appliquées de l'Université de Waterloo, Monsieur Bose du Département de Physique de l'Université de Montréal, Messieurs Patera et Winternitz du Centre de Recherches Mathématiques de l'Université de Montréal, Monsieur Sharp du Département de Physique de l'Université McGill, Monsieur Gréa et Mademoiselle Grenet de l'Institut de Physique Nucléaire de l'Université de Lyon et Monsieur Wormer de l'Institut de Chimie Théorique de l'Université de Nijmegen pour de nombreuses discussions et commentaires.

Ce travail a été subventionné en partie par le conseil national de recherches du Canada et le ministère des affaires étrangères du gouvernement français.

- ABRAGAM, A. et BLEANEY, B. 1971. Résonance paramagnétique électronique des ions de transition. PUF, Paris, France.
- ABRAGAM, A. et PRYCE, M.H.L. 1951. Proc. R. Soc. Lond. A 205, 135.
- ABRAHAM, M.M., LEE, E.J. et WEEKS, R.A. 1965. J. Phys. Chem. Solids 26, 1249.
- ATKINS, P.W. et SEYMOUR, P.A. 1973. Mol. Phys. 25, 113.
- BICKERSTAFF, R.P. et WYBOURNE, B.G. 1976. J. Phys. A : Math. Gen. 9, 1051.
- BOSE, A.K. et DEVINE, R.A.B. 1975. Phys. Lett. A 55, 267.
- BUCKMASTER, H.A. 1962. Can. J. Phys. 40, 1670.
- BUCKMASTER, H.A. et CHATTERJEE, R. 1971. J. Mag. Res. 5, 1.
- BUCKMASTER, H.A., CHATTERJEE, R. et SHING, Y.H. 1972. Phys. Stat. Solidi (a) 13, 9.
- BUCKMASTER, H.A. et SHING, Y.H. 1972. Phys. Stat. Solidi (a) 12, 325.
- CAOLA, J.M. 1974. Phys. Lett. A 47, 357.
- CHATTERJEE, R., SMITH, M.R. et BUCKMASTER, H.A. 1976. Can. J. Phys. 54, 1228.
- DONINI, J.C. et HOLLEBONE, B.R. 1976. Theoret. Chim. Acta 42, 111.
- EBINA, Y. et TSUYA, N. 1960. Sci. Rep. RITU B 12, 165.
- FANO, U. et RACAH, G. 1959. Irreducible tensorial sets. Academic Press, Inc., New York, N Y.
- GRANT, W.J.C. et STRANDBERG, M.W.P. 1964. J. Phys. Chem. Solids 25, 635.
- HEMPEL, J.C., DONINI, J.C., HOLLEBONE, B.R. et NEVER, A.B.P. 1974. J. Amer. Chem. Soc. 96, 1693.
- JUDD, B.R. 1955. Proc. R. Soc. Lond. A 227, 552.
- _____ 1974. Can. J. Phys. 52, 999.
- KIBLER, M. 1968. J. Mol. Spectrosc. 26, 111.
- _____ 1969a. Int. J. Quantum Chem. 3, 795.
- _____ 1969b. C. R. Acad. Sci. Paris B 268, 1221.
- _____ 1969c. Rapport LYCEN 6946, Université de Lyon, Lyon, France.

- _____ 1977. Publié dans " Group Theoretical Methods in Physics " édité par R. T. Sharp et B. Kolman (Academic Press, Inc., New York, NY).
- KIBLER, M.R. et GRENET, G. 1977. Int. J. Quantum Chem. 11, 359.
- KIBLER, M.R. et GUICHON, P.A.M. 1975. Rapport LYCEN 7537, Université de Lyon, Lyon, France.
- _____ 1976. Int. J. Quantum Chem. 10, 87.
- KILLINGBECK, J. 1975. J. Phys. A : Math. Gen. 8, L 121.
- KOSTER, G.F. et STATZ, H. 1959. Phys. Rev. 113, 445.
- LULEK, T. 1975. Acta Phys. Polon. A 48, 501.
- MICHELOT, F., MORET-BAILLY, J. et FOX, K. 1974. J. Chem. Phys. 60, 2606, 2610.
- MORET-BAILLY, J. 1961. Cah. Phys. 15, 237.
- _____ 1965. J. Mol. Spectrosc. 15, 344.
- NIELSON, C.W. et KOSTER, G.F. 1963. Spectroscopic coefficients for the p^n , d^n and f^n configurations. M.I.T. Press, Cambridge, MA.
- PATERA, J. et WINTERNITZ, P. 1976. J. Chem. Phys. 65, 2725.
- PRYCE, M.H.L. 1950. Proc. Phys. Soc. Lond. A 63, 25.
- RACAH, G. 1942. Phys. Rev. 62, 438.
- _____ 1949. Phys. Rev. 76, 1352.
- RAY, T. 1963. Proc. R. Soc. Lond. A 277, 76.
- RAY, D.K., RAY, T. et RUDRA, P. 1966. Proc. Phys. Soc. Lond. A 87, 485.
- RUDOWICZ, CZ. 1977. J. Phys. Chem. Solids, à paraître.
- SCHWINGER, J. 1952. U. S. At. Energy Comm., NY0-3071. Publié dans " The quantum theory of angular momentum " édité par L. C. Biedenharn et H. van Dam en 1965 (Academic Press, Inc., New York, NY).
- SMITH, M.R., BUCKMASTER, H.A. et FRY, D.J.I. 1976. J. Mag. Res. 23, 103.
- SOLIVEREZ, C.E. 1973. Int. J. Quantum Chem. 7, 1139.
- STEVENS, K.W.H. 1952. Proc. Phys. Soc. Lond. A 65, 209.
- WITSCHEL, W. 1973. Mol. Phys. 26, 419.
- WU-HAN, H., FU-CHENG, L. et JI-KANG, Z. 1964. Proc. Phys. Soc. Lond. A 84, 661.

TABLEAU 3. Matrice U^3

	3	2	1	0	-1	-2	-3	Norme
A_2B_1A	1					-1		$1/\sqrt{2}$
$T_1^2A_2B_1$					-1			
$T_1^2EB_2$	$\sqrt{5}$		$\sqrt{3}$		$\sqrt{3}$		$\sqrt{5}$	1/4
$T_1^2EB_3$	$\sqrt{5}$		$-\sqrt{3}$		$\sqrt{3}$		$-\sqrt{5}$	1/4
$T_2^2B_2B_1$		1				1		$1/\sqrt{2}$
$T_2^2EB_2$	$\sqrt{3}$		$-\sqrt{5}$		$-\sqrt{5}$		$\sqrt{3}$	1/4
$T_2^2EB_3$	$\sqrt{3}$		$\sqrt{5}$		$-\sqrt{5}$		$-\sqrt{3}$	1/4

TABLEAU 4. Matrice U^4

	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	Norme
A_1A_1A	$\sqrt{5}$				$\sqrt{14}$				$\sqrt{5}$	$1/2\sqrt{6}$
EA_1A	$\sqrt{7}$				$-\sqrt{10}$				$\sqrt{7}$	$1/2\sqrt{6}$
EB_1A			1				1			$1/\sqrt{2}$
$T_1^2A_2B_1$	1								-1	$1/\sqrt{2}$
$T_1^2EB_2$		1		$-\sqrt{7}$				-1		1/4
$T_1^2EB_3$		1		$\sqrt{7}$				1		1/4
$T_2^2B_2B_1$			1				-1			$1/\sqrt{2}$
$T_2^2EB_2$				$-\sqrt{7}$		-1		$\sqrt{7}$		1/4
$T_2^2EB_3$				$-\sqrt{7}$		1		$-\sqrt{7}$		1/4

TABLEAU 6. Matrice U^6

	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	Norme
A_1A_1A														1/4
A_2A_1A			$-\sqrt{7}$											$1/4\sqrt{2}$
EA_1A			1			$\sqrt{11}$								1/4
EB_1A	$\sqrt{11}$				$\sqrt{5}$						1			$1/4\sqrt{2}$
$T_1^2A_2B_1$			1									-1		$1/\sqrt{2}$
$T_1^2EB_2$	$-\sqrt{11}$		$\sqrt{15}$		$\sqrt{6}$		$-\sqrt{6}$		$-\sqrt{15}$		$\sqrt{11}$			1/8
$T_1^2EB_3$	$\sqrt{11}$		$\sqrt{15}$		$-\sqrt{6}$		$-\sqrt{6}$		$\sqrt{15}$		$\sqrt{11}$			1/8
$T_2^2B_2B_1$						-1							$1/\sqrt{2}$	
$T_2^2EB_2$	$-\sqrt{135}$		$-\sqrt{135}$		$-\sqrt{10}$		$\sqrt{10}$		$\sqrt{135}$		$\sqrt{135}$			$1/16\sqrt{2}$
$T_2^2EB_3$	$\sqrt{135}$		$-\sqrt{135}$		$\sqrt{10}$		$\sqrt{10}$		$-\sqrt{135}$		$-\sqrt{135}$			$1/16\sqrt{2}$
$T_1^2A_2B_1$												1		$1/\sqrt{2}$
$T_1^2EB_2$	$-\sqrt{5}$		$-\sqrt{5}$		$-\sqrt{198}$		$-\sqrt{198}$		$-\sqrt{55}$		$\sqrt{5}$			$1/16\sqrt{2}$
$T_1^2EB_3$	$\sqrt{5}$		$-\sqrt{5}$		$\sqrt{198}$		$\sqrt{198}$		$\sqrt{55}$		$\sqrt{5}$			$1/16\sqrt{2}$

TABLEAU 2. Matrice \widetilde{U}^2

	2	1	0	-1	-2	Norme
EA_1A			1			
EB_1A	1				1	$1/\sqrt{2}$
T_2EB_1	1				-1	$1/\sqrt{2}$
T_2EB_2		1			-1	$1/\sqrt{2}$
T_2EB_3			-1		-1	$1/\sqrt{2}$

TABLEAU 1. Matrice \widetilde{U}^1

	1	0	-1	Norme
$T_1A_2B_1$	1			
T_1EB_2	1		1	$1/\sqrt{2}$
T_1EB_3	-1		1	$1/\sqrt{2}$

TABLEAU 7. Equivalents opérateurs diagonaux d'ordre pair adaptés à la chaîne $SO(3) \supset O \supset D_4 \supset D_2$.

$$T_{2EB_1A}(J) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2}} (J_+^2 + J_-^2)$$

$$T_{4EB_1A}(J) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{14}} J_+^2 (7J_z^2 + 14J_z + 9 - J_z^2) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{14}} J_-^2 (7J_z^2 - 14J_z + 9 - J_z^2)$$

$$T_{6A_2B_1A}(J) = -\frac{1}{32} \sqrt{\frac{5}{2}} (J_+^6 + J_-^6) + \frac{1}{32} \sqrt{\frac{5}{2}} J_+^2 (33J_z^4 + 132J_z^3 + 273J_z^2 - 18J_z^2J_z^2 + 282J_z - 36J_zJ_z^2 + 120 - 26J_z^2 + J_z^4) + \frac{1}{32} \sqrt{\frac{5}{2}} J_-^2 (33J_z^4 - 132J_z^3 + 273J_z^2 - 18J_z^2J_z^2 - 282J_z + 36J_zJ_z^2 + 120 - 26J_z^2 + J_z^4)$$

$$T_{6EB_1A}(J) = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{11}{2}} (J_+^6 + J_-^6) + \frac{5}{32} \sqrt{\frac{1}{22}} J_+^2 (33J_z^4 + 132J_z^3 + 273J_z^2 - 18J_z^2J_z^2 + 282J_z - 36J_zJ_z^2 + 120 - 26J_z^2 + J_z^4) + \frac{5}{32} \sqrt{\frac{1}{22}} J_-^2 (33J_z^4 - 132J_z^3 + 273J_z^2 - 18J_z^2J_z^2 - 282J_z + 36J_zJ_z^2 + 120 - 26J_z^2 + J_z^4)$$

$$T_{2EA_1A}(J) = \sqrt{\frac{1}{6}} (3J_z^2 - J_z^2)$$

$$T_{4EA_1A}(J) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{7}{6}} (J_+^4 + J_-^4) - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{42}} (35J_z^4 + 25J_z^2 - 30J_z^2J_z^2 - 6J_z^2 + 3J_z^4)$$

$$T_{6EA_1A}(J) = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{3}{22}} J_+^4 (11J_z^2 + 44J_z + 50 - J_z^2) + \frac{1}{16} \sqrt{\frac{3}{22}} J_-^4 (11J_z^2 - 44J_z + 50 - J_z^2) + \frac{1}{16} \sqrt{\frac{2}{33}} (231J_z^6 + 735J_z^4 - 315J_z^4J_z^2 + 294J_z^2 - 525J_z^2J_z^2 + 105J_z^2J_z^4 - 60J_z^2 + 40J_z^4 - 5J_z^6)$$

$$T_{4A_1A_1A}(J) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{5}{6}} (J_+^4 + J_-^4) + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{30}} (35J_z^4 + 25J_z^2 - 30J_z^2J_z^2 - 6J_z^2 + 3J_z^4)$$

$$T_{6A_1A_1A}(J) = -\frac{1}{16} \sqrt{\frac{21}{22}} J_+^4 (11J_z^2 + 44J_z + 50 - J_z^2) - \frac{1}{16} \sqrt{\frac{21}{22}} J_-^4 (11J_z^2 - 44J_z + 50 - J_z^2) + \frac{1}{16} \sqrt{\frac{2}{231}} (231J_z^6 + 735J_z^4 - 315J_z^4J_z^2 + 294J_z^2 - 525J_z^2J_z^2 + 105J_z^2J_z^4 - 60J_z^2 + 40J_z^4 - 5J_z^6)$$

TABLEAU 5. Matrice \tilde{U}^2

	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	Norme
EA ₁ A		-1								1		1/√2
EB ₁ A				1				-1				1/√2
IT ₁ A ₂ B ₁					1							
IT ₁ EB ₂	√63		√35	√30		√30		√35		√63		1/16
IT ₁ EB ₃	-√63		√35	-√30		√30		-√35		√63		1/16
IIIT ₁ A ₂ B ₁		1								1		1/√2
IIIT ₁ EB ₂	√5		-9	√42		√42		-9		√5		1/16
IIIT ₁ EB ₃	-√5		-9	-√42		√42		9		√5		1/16
T ₂ B ₂ B ₁				1				1				1/√2
T ₂ EB ₂	-√15		√3	√14		√14		√3		-√15		1/8
T ₂ EB ₃	√15		√3	-√14		√14		-√3		-√15		1/8

TABLEAU 8. Equivalents opérateurs diagonaux d'ordre impair adaptés à la chaîne $SO(3) \supset O \supset D_4 \supset D_2$.

$$\begin{aligned}
 T_{1T_1A_2B_1}(J) &= J_x & T_{1T_1EB_2}(J) &= J_y & T_{1T_1EB_3}(J) &= J_x \\
 T_{3T_1A_2B_1}(J) &= -\sqrt{\frac{1}{10}} (5J_x^3 + J_x - 3J_x J^2) \\
 T_{3T_1EB_2}(J) &= -\sqrt{\frac{1}{10}} (5J_y^3 + J_y - 3J_y J^2) \\
 T_{3T_1EB_3}(J) &= -\sqrt{\frac{1}{10}} (5J_x^3 + J_x - 3J_x J^2) \\
 T_{5IT_1A_2B_1}(J) &= \frac{1}{6} \sqrt{\frac{1}{14}} (63J_x^5 + 105J_x^3 - 70J_x J^2 + 12J_x - 50J_x J^2 + 15J_x J^4) \\
 T_{5IT_1EB_2}(J) &= \frac{1}{6} \sqrt{\frac{1}{14}} (63J_y^5 + 105J_y^3 - 70J_y J^2 + 12J_y - 50J_y J^2 + 15J_y J^4) \\
 T_{5IT_1EB_3}(J) &= \frac{1}{6} \sqrt{\frac{1}{14}} (63J_x^5 + 105J_x^3 - 70J_x J^2 + 12J_x - 50J_x J^2 + 15J_x J^4) \\
 T_{5IIT_1A_2B_1}(J) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{2}} [(J_x + iJ_y)^4 (J_x + 2) + (J_x - iJ_y)^4 (J_x - 2)] \\
 T_{5IIT_1EB_2}(J) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{2}} [(J_x + iJ_x)^4 (J_y + 2) + (J_x - iJ_x)^4 (J_y - 2)] \\
 T_{5IIT_1EB_3}(J) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{2}} [(J_y + iJ_x)^4 (J_x + 2) + (J_y - iJ_x)^4 (J_x - 2)]
 \end{aligned}$$