

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. THOMAS

PREMIÈRE THÈSE

Étude théorique du blocage du moment magnétique
des ions terre rare dans la structure grenat

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juillet 1962 devant la Commission d'Examen

MM. L. NÉEL

Président.

M. SOUTIF

Y. AYANT

F. BERTAUD

} Examineurs.

Doyens honoraires

M. FORTRAT R.
M. MORET L. Membre de l'institut

Doyen

M. WEIL L.

Professeurs

MM. WOLFERS F. Physique.
NEEL L. Physique expérimentale
Membre de l'institut.
DORIER A. Zoologie.
HEILMANN R. Chimie organique.
KRAVTCHENKO J. Mécanique rationnelle.
PARDE M. Potamologie.
BENOIT J. Radioélectricité.
CHENE M. Chimie papetière.
BESSON J. Electrochimie.
WEIL L. Thermodynamique.
FELICI N. Electrostatique.
KUNTZMANN J. Mathématiques appliquées.
BARBIER R. Géologie appliquée.
SANTON L. Mécanique des fluides.
CHABAUTY C. Calcul différentiel et intégral.
OZENDA P. Botanique.
FALLOT M. Physique industrielle.
MOUSSA A. Chimie nucléaire.
SOUTIF M. Physique.
CRAYA A. Hydrodynamique.
BLAMBERT M. Mathématiques.
BONNIER E. Electrochimie.
DESSAUX G. Physiologie animale.
PILLET E. Electrotechnique.
DEBELMAS J. Géologie.

Professeurs sans chaire

MM. SILBER R. Mécanique des fluides.
MOUSSIEGT J. Electronique.
BARBIER J. C. Physique.
BUYLE BODIN Electronique.
Mme KOFLER L. Botanique.

Maîtres de conférences

MM. VAILLANT F. Zoologie.
DREYFUS B. Thermodynamique.
Mme LUMER L. Mathématiques.
PERRET R. Servomécanismes.
ARNAUD P. Chimie.
Mme BARBIER M. Electrochimie.
BRISSONNEAU P. Physique.
COHEN J. Electrotechnique.
Mme SOUTIF J. Physique.
VAUQUOIS B. Mathématiques appliquées.
DEPASSEL R. Mécanique.
ROBERT A. Chimie papetière.
ANGLES D'AURIAC P. Mécanique des fluides.
BIAREZ Jean. Mécanique physique.
COUMES A. Electronique.
DODU J. Mécanique des fluides.
DUCROS P. Minéralogie et cristallographie.
GIDON P. Géologie et minéralogie.
GLENAT R. Chimie.
HACQUES G. Calcul numérique.
LANCIA R. Physique automatique.
PEBAY-PEYROULA J. Physique.
GASTINEL N. Mathématiques appliquées.
LACAZE A. Thermodynamique.
GAGNAIRE D. Chimie papetière.
DEGRANGE C. Zoologie.
KLEIN J. Mathématiques.
Mme KAHANE J. Physique.
RASSAT Chimie systématique.
DEPORTES C. Chimie.
DEPOMMIER P. Physique nucléaire.
BETHOUX P. Mathématiques appliquées.
PELOUJADOFF M. Electrotechnique.

Professeurs à titre personnel

MM. GALVANI O. Mathématiques.
TRAYNARD P. Chimie.
REEB G. Mathématiques.
REULOS R. Théorie des champs.
AYANT Y. Physique approfondie.
GALLISSOT F. Mathématiques appliquées.
Mlle LUTZ E. Mathématiques.
BOUCHEZ R. Physique nucléaire.
LLIBOUTRY L. Géophysique.
MICHEL R. Géologie et minéralogie
GERBER R. Mathématiques.
PAUTHENET R. Electrotechnique.

Professeurs associés

MM. RADENKOWITCH D. Mécanique.
BEUN Thermodynamique.
LORRAIN Physique nucléaire.
BORELI Mécanique.

Ce travail a été effectué à la Faculté des Sciences de Grenoble, dans le cadre de l'activité du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal. Je prie Monsieur Louis NEEL, membre de l'Institut, qui dirige ce Laboratoire, et qui a bien voulu me faire l'honneur de présider ce Jury, d'agréer l'expression de ma respectueuse et profonde gratitude.

Qu'il me soit permis de témoigner à Monsieur le Professeur AYANT toute ma reconnaissance pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée tout au long de ce travail ; il m'a initié dans son enseignement à toutes les bases qui m'étaient nécessaires.

Je remercie Monsieur le Professeur SOUTIF de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mes recherches et de l'aide qu'il a pu me fournir.

J'ai toujours reçu le meilleur accueil de Monsieur BERTAUT, directeur du Laboratoire de Rayons X, ainsi que de tout son service. Que tous veuillent bien accepter mes plus vifs remerciements.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur KUNTZMAN, à Monsieur GASTINEL et à tout le Laboratoire de Mathématiques Appliquées. C'est grâce à leur aimable collaboration que j'ai pu mener à bien toute une partie de cette étude.

Je me suis servi dans ce travail d'importants résultats expérimentaux dus à Monsieur le Professeur PAUTHENET et à Monsieur COHEN. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Que Monsieur DUCLOZ, avec qui je fus en collaboration amicale et étroite, que tous mes collègues et amis qui m'ont prodigué conseils, aide et encouragement soient assurés de toute ma reconnaissance.

INTRODUCTION

Cette étude a été entreprise à la suite des mesures faites par PAUTHENET sur les ferrites de terre rare type grenat. Pour pouvoir interpréter correctement aux basses températures les interactions entre porteurs de moment, NEEL suggéra qu'il devait y avoir blocage du moment magnétique puisque pour les terres rares pour lesquelles $L = 0$ (Gd et Lu, et aussi Y) la diminution du moment mesuré par rapport à celui de l'ion libre ne se produit pas. Pour vérifier cette hypothèse, des mesures ont alors été faites par PAUTHENET, COHEN et DUCLOZ, COHEN et MEUNIER sur les gallates de terre rare, où seuls les ions terre rare sont magnétiques et qui ont même structure cristallographique.

On sait que le phénomène de blocage est essentiellement dû à l'action du champ électrique créé par les ions formant le voisinage de l'ion magnétique considéré. Dans le cas des terres rares, le couplage est intermédiaire en ordre de grandeur entre le couplage de structure fine d'une part et les couplages avec le champ extérieur et avec le spin nucléaire d'autre part, ce dernier étant d'ailleurs beaucoup plus petit et négligeable. Le niveau fondamental de l'ion libre est décomposé en plusieurs sous-niveaux. A haute température, le magnétisme sera celui de l'ion libre. Lorsque la température est plus faible, le magnétisme tend vers celui du sous-niveau fondamental, avec généralement une constante de Curie plus faible et un paramagnétisme constant plus fort. Il se peut d'ailleurs que cette décomposition du niveau fondamental fasse apparaître des paquets de sous-niveaux et on aura un blocage intermédiaire. De même, la structure hyperfine ou tout autre cause de décomposition des sous-niveaux ferait apparaître un 2ème blocage à très basse température. Dans les gallates de terre rare, l'expérience a montré que les couplages entre porteurs de moment étaient très faibles, les températures de Curie étant certainement inférieures à 2°K (et probablement d'ailleurs négatives). On les a donc négligées.

Le calcul du couplage avec le champ cristallin a consisté essentiellement à écrire que l'Hamiltonien correspondant était une perturbation du couplage ($\vec{L} \cdot \vec{S}$). J étant considéré comme un "bon nombre quantique", on a écrit cette perturbation dans la base $|M_j\rangle$ relative au niveau fondamental, et on a négligé la perturbation due au couplage avec le spin nucléaire. Il est possible que la proximité relative des premiers niveaux excités de l'ion libre interprète certains désaccords entre théorie et expérience. L'écriture de l'Hamiltonien se fait naturellement à partir des données cristallographiques et des propriétés de symétrie qu'elles présentent.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES ET GÉOMÉTRIQUES

Dans un cristal type grenat (ferrite, gallate, aluminate etc.), l'ion terre rare occupe les sites 24 c dans la maille et son voisinage immédiat est constitué par 8 atomes d'oxygène ; en réalité il y a 4 très proches voisins et 4 moins proches voisins. Prenons par exemple le site $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$. Les très proches voisins sont aux sites :

$$-z, \frac{1}{2} - x, y ; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - y ; x - \frac{1}{4}, z + \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - y ; z, x, y.$$

En prenant comme axe de coordonnées les directions (110) (001) (110) on pose :

$$a = -\frac{\sqrt{2}}{2} \left(x - z - \frac{1}{4} \right) \quad b = -y + \frac{1}{8} \quad c = -\frac{\sqrt{2}}{2} \left(x + z - \frac{1}{4} \right)$$

Le coordonnées de ces 4 voisins sont alors :

$$\begin{array}{cccc} u : & +c & +c & -c & -c \\ v : & -b & +b & +b & -b \\ w : & -a & +a & -a & +a \end{array}$$

Nous poserons également :

$$d^2 = a^2 + b^2 + c^2 = z^2 + \left(x - \frac{1}{4} \right)^2 + \left(y - \frac{1}{8} \right)^2$$

De même les moins proches voisins sont :

$$y, z, x ; \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - x ; -y, \frac{1}{2} - z, x ; -\frac{1}{4} + z, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - x$$

On pose de même :

$$a' = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(y - z + \frac{1}{4} \right)$$

$$b' = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(-y - z + \frac{1}{4} \right)$$

$$c' = x - \frac{1}{8}$$

Et les nouvelles coordonnées sont :

$$\begin{array}{cccc} -b' & b' & b' & -b' \\ c & -c' & c' & -c' \\ a' & a' & -a' & -a' \end{array} \text{ et } d'^2 = a'^2 + b'^2 + c'^2$$

Les seuls éléments de symétrie que possède cette figure sont les 3 axes de coordonnées (Holoaxie orthorhombique). Une première conclusion s'impose : il y aura anisotropie, mais cette anisotropie ne sera pratiquement pas décelable même sur un monocristal puisque les 24 sites Terre Rare seront orientés de 6 façons différentes. La susceptibilité du cristal complet reste isotrope pour les champs faibles ; l'anisotropie sera toutefois décelable par des méthodes de résonance paramagnétique.

Le champ cristallin comportant cette symétrie, il est intéressant de rappeler succinctement les propriétés de ce groupe très simple ⁽¹⁾ de 4 éléments E, D_x, D_y, D_z, groupe abélien qui aura donc 4 représentations d'ordre 1 que nous appellerons C₀, C_x, C_y, C_z. Le tableau en est donné ci-après :

	E	D _x	D _y	D _z
C ₀	1	1	1	1
C _x	1	1	-1	-1
C _y	1	-1	1	-1
C _z	1	-1	-1	1

Si on introduit les rotations spinorielles, D_x, D_y, D_z donnent chacun 2 éléments conjugués, l'identité E, 2 éléments non conjugués. Cela fait 8 éléments et 5 classes, et outre les représentations précédentes, s'introduit une représentation d'ordre 2 que nous appellerons C₂ et dont les caractères sont les suivants :

	E	\bar{E}	D _x	D _y	D _z
C ₂	2	-2	0	0	0

Ce groupe est un sous-groupe du groupe complet des rotations ou plus exactement est isomorphe à une infinité de sous-groupes du groupe des rotations. Il est également isomorphe à 4 sous-groupes du groupe des rotations du cube:

(1) Il s'agit du groupe d'ordre 4 produit de 2 groupes d'ordre 2.

a) l'identité et les 3 rotations de $\frac{\pi}{2}$ autour des axes quaternaires du cube.

b) l'identité, une rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour d'un des axes quaternaires du cube, et les 2 rotations de $\frac{\pi}{2}$ autour des axes binaires perpendiculaires à l'axe quaternaire envisagé.

Les rotations du groupe du cube se réduisent donc de 4 façons différentes en les C_0 , C_x , C_y , C_z et C_2 . Avec les notations de Bethe :

$\begin{aligned} \Gamma_1 &\longrightarrow C_0 \\ \Gamma_2 &\longrightarrow C_0 \\ \Gamma_3 &\longrightarrow 2C_0 \\ \Gamma_4 &\longrightarrow C_x + C_y + C_z \\ \Gamma_5 &\longrightarrow C_x + C_y + C_z \\ \Gamma_6 &\longrightarrow C_2 \\ \Gamma_7 &\longrightarrow C_2 \\ \Gamma_8 &\longrightarrow 2C_2 \end{aligned}$	$\begin{aligned} \Gamma_1 &\longrightarrow C_0 \\ \Gamma_2 &\longrightarrow C_z \\ \Gamma_3 &\longrightarrow C_z + C_0 \\ \Gamma_4 &\longrightarrow C_z + C_y + C_x \\ \Gamma_5 &\longrightarrow C_x + C_y + C_0 \\ \Gamma_6 &\longrightarrow C_2 \\ \Gamma_7 &\longrightarrow C_2 \\ \Gamma_8 &\longrightarrow 2C_2 \end{aligned}$	et les analogues par permutation circulaire sur x y z
--	---	--

Les \mathcal{O}_j du groupe des rotations se réduisent également; le calcul à l'aide des caractères donne immédiatement les résultats suivants :

- 1) j entier pair $\mathcal{O}_j \longrightarrow \left(\frac{j}{2} + 1\right) C_0 + \frac{j}{2} (C_x + C_y + C_z)$
- 2) j entier impair $\mathcal{O}_j \longrightarrow \frac{j-1}{2} C_0 + \frac{j+1}{2} (C_x + C_y + C_z)$
- 3) j demi entier $\mathcal{O}_j \longrightarrow \left(j + \frac{1}{2}\right) C_2$

Comme conséquence, l'ion terre rare libre dont le terme fondamental avait une dégénérescence d'ordre $2J+1$, lorsqu'il est plongé dans ce champ cristallin, voit cette dégénérescence complètement levée si J est entier et réduite à la dégénérescence de doublet si J est demi-entier. Le blocage est donc total pour J entier. Dans les cas de J demi-entier il reste un magnétisme même au zéro absolu, et pour chaque site les composantes du moment magnétique dans les directions principales du tenseur χ seront données en fonction de la température par une fonction en th. Il faudra prendre la moyenne pour les 6 orientations différentes. Ces résultats ne sont valables que dans la mesure où le couplage hyperfin, les interactions entre porteurs de moment, et le couplage avec le champ extérieur et le champ moléculaire sont petits devant l'écartement des niveaux cristallins.

Pour aller plus loin et connaître par le calcul la valeur du facteur de Landé g et les distances entre niveau, il faut effectivement introduire dans les calculs l'énergie due au couplage cristallin. Si on cherche à développer cette énergie en série de fonctions sphériques Y_m^j l'étude préalablement faite du groupe à 4 éléments donne encore un résultat : il n'existe pas de fonction sphérique du 1er ordre invariante par ce groupe ($\mathcal{O}_1 \longrightarrow C_x + C_y + C_z$ et ne contient pas C_0).

Si l est pair, il existe $l/2 + 1$ fonctions sphériques invariantes par ce groupe et $\frac{l-1}{2}$ si l est impair. Une augmentation de π laissant cette fonction invariante, on en déduit que seules doivent intervenir les fonctions avec m pair. De plus, une symétrie par rapport à l'axe Ox , c'est-à-dire un changement de ϑ en $\pi - \vartheta$ et de φ en $-\varphi$ doit laisser également cette fonction invariante. Pour chaque l en regroupant 2 par 2 les termes de m opposés, les combinaisons :

$$a_m^l Y_m^l + a_{-m}^l Y_{-m}^l = P_m^l(\cos \vartheta) (a_m^l e^{im\varphi} + a_{-m}^l e^{-im\varphi})$$

où P_m^l est un polynôme de Legendre généralisé, doivent rester invariantes. Si l est pair le 1er facteur est invariant par la symétrie D_x , donc le deuxième doit l'être ce qui implique $a_m^l = a_{-m}^l$. Si l est impair le 1er facteur change de signe, donc $a_m^l = -a_{-m}^l$. Donc on peut écrire :

$$\begin{aligned} W = & W_0 + a_0^2 Y_0^2 + a_2^2 (Y_2^2 + Y_{-2}^2) + a_2^3 (Y_2^3 - Y_{-2}^3) \\ & + a_0^4 Y_0^4 + a_2^4 (Y_2^4 + Y_{-2}^4) + a_4^4 (Y_4^4 + Y_{-4}^4) \\ & + a_2^5 (Y_2^5 - Y_{-2}^5) + a_4^5 (Y_4^5 + Y_{-4}^5) \\ & + a_0^6 Y_0^6 + a_2^6 (Y_2^6 + Y_{-2}^6) + a_4^6 (Y_4^6 + Y_{-4}^6) + a_6^6 (Y_6^6 + Y_{-6}^6) + \dots \end{aligned}$$

Il est inutile d'aller plus loin puisque nous avons affaire à des électrons $f(l = 3)$. De même les règles de sélections rendent sans intérêt les termes d'ordre impair, d'ordre 3 et d'ordre 5. Cette méthode de développement du potentiel en série de fonctions sphériques a été choisie car elle permet de limiter rigoureusement le nombre de termes et parce que les opérateurs Y_μ^λ se calculent aisément. Les coefficients a_m^l se calculent à l'aide du théorème fondamental bien connu, à partir des données cristallographiques et de la valeur des fonctions d'ondes. Malheureusement ces dernières sont à peu près inconnues, et malgré toute la précision des données cristallographiques, d'énormes imprécisions vont également s'introduire dans les calculs où elles interviennent.

Des approximations devront être faites, que l'on devra corriger en introduisant comme paramètres inconnus les rapports entre eux de certains a_m^l .

L'approximation couramment faite consiste à la suite de Bethe et autres (1) à considérer la symétrie des champs comme exactement cubique, puis à surajouter des petits champs correcteurs à symétrie axiale par exemple. Dans l'approximation cubique, seuls ne sont pas nuls les termes en a_0^4 , a_4^4 , a_0^6 , a_4^6 , et on connaît de façon précise les rapports a_0^4/a_4^4 et a_0^6/a_4^6 en vertu des propriétés du groupe du cube :

$$\begin{aligned} W = & W_0 + a_4 \left[Y_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_{-4}^4) \right] \\ & + a_6 \left[Y_0^6 + \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_4^6 + Y_{-4}^6) \right] \end{aligned} \quad (2)$$

(1) Voir principalement Bethe (a) Pryce (b) Bleany (c).

(2) Le terme 4e ordre est bien connu. Celui du 6e l'est moins car il n'intervient pas pour les électrons d du groupe du fer.

CHAPITRE II

DÉVELOPPEMENT DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE EN SÉRIE DE FONCTIONS SPHÉRIQUES

On suppose que l'énergie est essentiellement d'origine électrostatique puisque les gallates sont des cristaux ioniques et on écrit (U potentiel électrostatiques) :

$$\begin{aligned}
 U = & U_0 + a_0^2 Y_0^2 + a_2^2 (Y_2^2 + Y_{-2}^2) + a_2^3 (Y_2^3 - Y_{-2}^3) \\
 & + a_0^4 Y_0^4 + a_2^4 (Y_2^4 + Y_{-2}^4) + a_4^4 (Y_4^4 + Y_{-4}^4) \\
 & + a_2^5 (Y_2^5 - Y_{-2}^5) + a_4^5 (Y_4^5 - Y_{-4}^5) \\
 & + a_0^6 Y_0^6 + a_2^6 (Y_2^6 + Y_{-2}^6) + a_4^6 (Y_4^6 + Y_{-4}^6) + a_6^6 (Y_6^6 + Y_{-6}^6)
 \end{aligned}$$

Les coefficients a_m^l étant donnés par le développement fondamental :

$$a_m^l = \sum_i q_i \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_m^l(\vartheta_i, \varphi_i) \frac{r^l}{d_i^{l+1}}$$

$d_i, \vartheta_i, \varphi_i$ étant les coordonnées sphériques du i^e ion, q_i sa charge, r, ϑ, φ les coordonnées du point courant de l'espace où est calculé le potentiel. Pour simplifier l'écriture je suppose dans ce chapitre tous les q_i égaux à 1.

Les calculs sont faits à partir des données cristallographiques du fer-rite d'yttrium(d) :

$$x = 0,148 \qquad y = 0,029 \qquad z = 0,054$$

L'unité de longueur est la maille sujette à variation d'un grenat à l'autre, mais cela a peu d'importance dans cette théorie, l'influence de cette variation ne jouant que sur la partie radiale des fonctions d'onde qui sont à peu près inconnues. Par contre, la variation des paramètres x, y, z jouera directement sur les parties angulaires des fonctions d'ondes et il faudra tenir compte de cette variation.

1) $l = 2$ et $l = 3$

$$a_0^2 = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{2}} \left[\frac{1}{d^3} \left(3 \frac{a^2}{d^2} - 1 \right) + \frac{1}{d'^3} \left(3 \frac{a'^2}{d'^2} - 1 \right) \right] r^2$$

Ce qui donne en partant des données citées plus haut :

$$a_0^2 = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{2}} \times 4,5 r^2$$

Un calcul d'erreur banal donne comme erreur sur ce terme, en appelant δ les erreurs, supposées indépendantes, sur x , y et z :

$$a_0^2 = 3\,260 \cdot \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{2}} \delta \cdot r^2$$

Autrement dit, a_0^2 est pratiquement inconnu, malgré toute la précision des mesures cristallographiques. Par diffraction neutronique $\delta = 0,001$ environ, et c'est la meilleure précision obtenue, on aurait l'ordre de grandeur. Malheureusement cette méthode est impraticable sur presque toutes les terres rares. De plus, d'une terre rare à l'autre, a_0^2 pourra changer notablement. Ce fait s'interprète aisément. Dans un voisinage cubique : $3 \frac{a^2}{d^2} = 3 \frac{a'^2}{d'^2} = 1$. Ici la quantité $3 \frac{a^2}{d^2} - 1$ n'est pas nulle, mais seulement très petite et par conséquent mal connue.

De même, les termes a_2^2 et a_2^3 égaux respectivement à

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{2}} \frac{\sqrt{6}}{4} \left[\frac{c^2 - b^2}{d^5} - \frac{c'^2 - b'^2}{d'^5} \right] r^2$$

et

$$\frac{4}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{7}{2}} \sqrt{30} \left[\frac{abc}{d^7} - \frac{a'b'c'}{d'^7} \right] r^3$$

se présentent comme la différence de 2 termes qui seraient rigoureusement égaux dans un voisinage cubique. Ils seront donc très faibles et pratiquement indéterminés. On posera :

$$a_0^2 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \varepsilon_0^2 r^2 \quad a_2^2 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \varepsilon_2^2 r^2 \quad a_2^3 = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \varepsilon_2^3 r^3$$

2) $l = 4$ et $l = 6$

Pour un voisinage cubique, seuls ne sont pas nuls les termes en a_0^4 , a_4^4 , a_0^6 , a_4^6 . Les autres termes seront donc, et il est facile de le vérifier, faibles et pratiquement indéterminés. Tous calculs faits, on trouve pour les termes importants :

$$a_0^4 = -\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \cdot 10\,900 r^4$$

$$a_4^4 = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \cdot 5\,125 r^4$$

$$a_0^6 = \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \cdot 155\,000 r^6$$

$$a_6^6 = \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \cdot 255\,000 r^6$$

3) Interprétation des résultats. Les rapports a_4^4/a_0^4 et a_6^6/a_0^6 sont égaux respectivement à 0,47 et 1,644 alors que pour un voisinage cubique, ils sont respectivement $\sqrt{\frac{5}{14}} = 0,60$ et $\sqrt{\frac{7}{2}} = 1,87$, c'est-à-dire que ces rapports ont été multipliés respectivement par 0,78 et 0,88. Ce sont les seuls changements importants dans le développement puisque les autres termes restent faibles. Il est facile d'interpréter ces résultats d'après la forme du voisinage. On passe en effet, du cube parfait à ce voisinage par une déformation que l'on peut décomposer en deux parties.

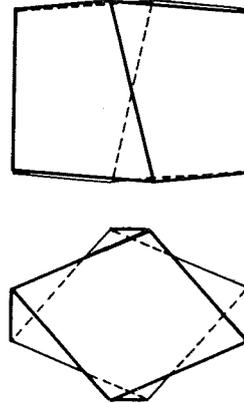


Fig.II-1

a) deux faces opposées du cube tournent chacune d'un angle $\pm\alpha = 11^\circ$ environ autour de leur axe quaternaire commun.

b) ces deux faces sont encuïte légèrement gauchies et étirées suivant une de leurs diagonales, mais cette distorsion est très faible devant la torsion précédente.

La première déformation n'introduit aucun terme nouveau dans le développement, et pour les termes du voisinage cubique la modification entraînée est facile à calculer : en effet, la contribution d'une face du cube est, pour l pair, la moitié du terme purement cubique ; il suffit donc de faire tourner : $\frac{Y_m^l + Y_{-m}^l}{2}$ de $\pm\alpha$ et d'additionner.

Faire tourner Y_m^l autour de l'axe polaire revient à majorer φ de α c'est-à-dire multiplier Y_m^l par $e^{im\alpha}$. Puisqu'ici m est pair l'opération portant sur $Y_m^l + Y_{-m}^l$ revient finalement à multiplier par $\cos m\alpha$. Dans le cas qui nous intéresse, $m = 4$; $\alpha = 11^\circ$; $\cos m\alpha = 0,72$. Les rapports réels sont respectivement 0,78 et 0,88 pour le 4e et 6e ordre.

La deuxième déformation faible vis-à-vis de la précédente interprète cet écart, relativement petit d'ailleurs, et l'apparition des autres termes dans le développement, qui, on l'a vu, sont très faibles.

4) Conclusion.

Le développement s'écrit donc : (l paramètre de la maille cubique du grenat en supposant tous les q_i égaux ($q_i = -2e$) :

$$\begin{aligned}
U = U_0 + \sqrt{\frac{4\pi}{5}} q_i \frac{r^2}{1^3} [\varepsilon_0^2 Y_0^2 + \varepsilon_2^2 (Y_2^2 + Y_{-2}^2)] + \sqrt{\frac{4\pi}{7}} \frac{r^3}{1^4} \varepsilon_2^3 (Y_2^3 - Y_{-2}^3) \\
+ \sqrt{\frac{4\pi}{9}} q_i \frac{r^4}{1^5} \left[a_0^4 Y_0^4 + \varepsilon_2^4 (Y_2^4 + Y_{-2}^4) + k a_0^4 \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_{-4}^4) \right] \\
+ \sqrt{\frac{4\pi}{11}} q_i \frac{r^5}{1^6} [\varepsilon_2^5 (Y_2^5 - Y_{-2}^5) + \varepsilon_4^5 (Y_4^5 - Y_{-4}^5)] \\
+ \sqrt{\frac{4\pi}{13}} q_i \frac{r^6}{1^7} \left[a_0^6 Y_0^6 + \varepsilon_2^6 (Y_2^6 + Y_{-2}^6) + k' a_0^6 \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_4^6 + Y_{-4}^6) + \varepsilon_6^6 (Y_6^6 + Y_{-6}^6) \right]
\end{aligned}$$

On a posé $a_4^4 = k a_0^4 \sqrt{\frac{5}{14}}$ et $a_4^6 = k' a_0^6 \sqrt{\frac{7}{2}}$ car $k = k' = 1$ dans le cas de "l'approximation cubique" et $a_0^4 = -10900$, $a_0^6 = 155000$, $k = 0,78$; $k' = 0,88$, les termes désignés par ε_n^l sont très petits et pratiquement négligeables devant ceux qui sont du même ordre de grandeur en r . Les termes en r^3 et r^5 jouent un rôle négligeable en tout état de cause, et n'interviennent dans le calcul du magnétisme que si l'on pousse le calcul de perturbation au 2ème ordre. On écrira la partie utile du développement sous la forme :

$$\begin{aligned}
U = U_0 + \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{r^2}{1^3} q_i [\varepsilon_0^2 Y_0^2 + \varepsilon_2^2 (Y_2^2 + Y_{-2}^2)] \\
+ \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \frac{r^4}{1^5} q_i a_0^4 \left[Y_0^4 + k \sqrt{\frac{14}{5}} (Y_4^4 + Y_{-4}^4) \right] \\
+ \sqrt{\frac{4\pi}{13}} \frac{r^6}{1^7} q_i a_0^6 \left[Y_0^6 + k' \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_4^6 + Y_{-4}^6) \right]
\end{aligned}$$

L'insuffisance de précision sur les données cristallographiques et sur les parties radiales des fonctions d'ondes laissent donc indéterminés les quatre paramètres homogènes $r^2 \varepsilon_0^2$, $r^2 \varepsilon_2^2$, r^4 et r^6 . Le terme principal est le terme en r^4 , les autres n'étant que des corrections. Ce terme en r^4 est peu différent du terme obtenu en considérant le voisinage comme cubique. Il sera donc commode de partir de cette approximation en remarquant que :

a) les termes en r^6 qui ne changent pas la symétrie, donc par conséquent la multiplicité des niveaux, risquent de les intervertir, et par là de changer le terme fondamental. Il a été vérifié que ce fait ne se produit pour aucun des corps étudiés.

b) les termes en r^2 et la torsion du cube envisagée plus haut lèvent la dégénérescence des niveaux de la symétrie cubique. Les niveaux ainsi séparés doivent rester relativement proches. A température pas trop basse les propriétés observées devront s'écarter peu de celles calculées en faisant l'hypothèse que le voisinage de l'ion possède une symétrie rigoureusement cubique ; à température plus basse on verra apparaître un deuxième blocage. Ce fait ne se produit évidemment pas si dans l'hypothèse de la symétrie cubique le sous niveau fondamental est un singulet ou un doublet de Krammers.

Enfin, il faut remarquer que les électrons responsables du magnétisme des terres rares ne sont pas des électrons extérieurs de l'ion ceux-ci étant bien les 8 électrons $5s^2 5p^6$ (structure de gaz rare du Xenon). Ces électrons perturbent évidemment le champ électrique au niveau des électrons 4f, mais la symétrie de ce champ reste le même (la couche O présentant dans l'ion libre la symétrie sphérique), et on peut admettre que le seul effet est d'introduire une constante multiplicative d'écran σ dans chacun des termes précédents. On inclura cette constante dans le coefficient indéterminé de ce développement. On inclura également dans cette constante toute action pouvant résulter d'une liaison covalente entre l'ion terre rare et ses voisins, les effets d'une telle liaison présentant évidemment la même symétrie que les effets d'une liaison électrovalente.

On peut donc écrire l'Hamiltonien, pour 1 électron :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + A_2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} [Y_0^2 + K (Y_2^2 + Y_{-2}^2)] \\ + A_4 \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \left[Y_0^4 + k \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_{-4}^4) \right] \\ + A_6 \sqrt{\frac{4\pi}{13}} \left[Y_0^6 + k' \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_4^6 + Y_{-4}^6) \right] \end{aligned}$$

en posant les q_i égaux à $-2e$

$$A_4 = -2e^2 \frac{\sigma_4 r^4}{1^5} \times 10900 = -41 \frac{\sigma_4 r^4}{1^4} 10^{-9} \text{ cgs} = -3k \frac{\sigma_4 r^4}{1^4} 10^8$$

$$A_2 = -2e^2 \frac{\sigma_2 r^2}{1^3} \epsilon_0^2 \quad A_6 = -2e^2 \frac{\sigma_6 r^6}{1^6} a_6^6 \quad K = \frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_0^2}$$

k étant dans la définition de A_4 la constante de Boltzmann.

On verra au chapitre suivant que pour écrire l'Hamiltonien pour les n électrons de l'ion terre rare, il suffit dans la formule précédente de remplacer l'opérateur Y_μ^λ par un opérateur T_μ^λ dont les éléments sont les mêmes à une constante multiplicative près. Pour des raisons de simplicité d'écriture, on écrira en réalité l'opérateur $T_\mu^\lambda / \Lambda_\lambda$, Λ_λ étant une constante dépendant de λ et du corps étudié.

On écrira :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + A (T^4 + tT^2 + sT^6)$$

$$T^4 = T_0^4 + k \sqrt{\frac{5}{14}} (T_4^4 + T_{-4}^4) \text{ et les définitions analogues ; } A = A_4 \Lambda_4$$

$$t = \frac{\Lambda_2 A_2}{A} \quad s = \frac{\Lambda_6 A_6}{A}$$

t et s étant des paramètres petits et indéterminés, A étant une constante également indéterminée qui est liée à l'amplitude de l'effet. Pour que la théorie présente un intérêt réel, il faudra évidemment qu'on puisse calculer A à partir des données expérimentales et que des recoupements soient possibles. On verra sur plusieurs exemples qu'il en est bien ainsi et que les va-

leurs trouvées ne sont pas inacceptables bien que nettement différentes des valeurs initialement prévues. Quant aux paramètres s , t , K et même ε_2^u il est bien évident que leur calcul précis n'aura d'intérêt que si l'on dispose de beaucoup de résultats expérimentaux. On s'est donc borné dans cette théorie à vérifier qu'on pouvait les ajuster pour rendre compte des faits observés.

CHAPITRE III

CALCUL DES OPÉRATEURS FONCTION SPHÉRIQUE

Pour les ions terres rares, on sait que le couplage cristallin est intermédiaire, comme ordre de grandeur, entre le couplage de structure fine et le couplage avec le spin nucléaire. Le couplage avec le champ extérieur est considéré comme une perturbation du couplage cristallin, celui-ci étant lui-même perturbation du couplage L.S. C'est donc dans cette hypothèse le moment total J , et non le moment orbital L , qui donne lieu au phénomène de blocage. Il faut donc exprimer l'opérateur $-eU$ appliqué à tous les électrons de la couche $4f$ dans le sous espace propre relatif au terme fondamental de multiplicité $2J + 1$. Au cas où ce couplage cristallin ne serait pas très faible devant le couplage L.S., il faudrait évidemment prendre tout l'espace relatif au terme L et y ajouter à la fois le couplage de structure fine et le couplage cristallin.

Dans le sous espace choisi ($|M_J\rangle$) relatif au niveau fondamental le plus souvent, les opérateurs fonctions sphériques du développement de eU appliqués à chaque électron $4f$ donneront comme résultante, en raison du théorème de Wigner, un nouveau tenseur sphérique $T_\mu^\lambda = \Lambda Y_\mu^\lambda$ écrit dans la base $|M_J\rangle$. Ce coefficient Λ doit être calculé pour chaque terre rare. On est ainsi ramené à écrire les opérateurs Y_μ^λ dans un espace de dimension $n = 2J + 1$.

On sait que les éléments de matrices de ces opérateurs sont de la forme :

$$\langle J', M' | Y | JM \rangle = C_{\mu \mu \mu'}^{\lambda \lambda \lambda'} \langle J' || T_\mu^\lambda || J \rangle \quad (1)$$

Malheureusement, les coefficients de Clebsch-Gordan sont inconnus lorsque les indices J sont élevés. Mais pour $J = J'$, on peut les calculer par la méthode suivante: on pose :

$$\langle J, M + \mu | Y_\mu^\lambda | J, M \rangle = \langle J, M + \mu | J_+^\mu | J, M \rangle P_\mu^{\lambda \mu}(M) \quad (2)$$

Les autres éléments sont nuls en vertu des règles de sélection. $P_\mu^{\lambda \mu}(M)$ est un polynôme en M de degré $\lambda - \mu$.

En effet, Y_μ^λ est un tenseur d'ordre λ dont les composantes Y_μ^λ sont des monômes de degré λ en x, y, z , donc de J_x, J_y, J_z . En exprimant J_x et J_y à l'aide de J_+ et de J_- , en utilisant les relations de commutation et faisant glisser les facteurs J_+ à gauche, on aboutit à un polynôme avec J_+ en facteur

commun à gauche d'un polynôme de J_z et de J^2 . Le degré total reste λ et il est clair, à cause des règles de sélection, que J_+ doit être à la puissance μ .

Dans la relation de commutation :

$$J_+ T_\mu^\lambda - T_\mu^\lambda J_+ = \sqrt{\lambda(\lambda + 1) - \mu(\mu + 1)} T_\mu^\lambda$$

en y substituant (2) on obtient :

$$\begin{aligned} \langle J, M + \mu + 1 | J_+^{\mu+1} | J, M \rangle (P_\mu^{\lambda, J}(M) - P_\mu^{\lambda, J}(M + 1)) \\ = \sqrt{(\lambda - \mu)(\lambda + \mu + 1)} \langle J, M + \mu + 1 | J_+^{\mu+1} | J, M \rangle P_\mu^{\lambda, J}(M) \end{aligned}$$

La présence du radical conduit à poser :

$$P_\mu^{\lambda, J} = (-1)^\mu \sqrt{\frac{(\lambda - \mu)!}{(\lambda + \mu)!}} Q_\mu^{\lambda, J}$$

La relation (2) s'écrit alors :

$$Q_\mu^{\lambda, J}(M + 1) - Q_\mu^{\lambda, J}(M) = Q_{\mu+1}^{\lambda, J}(M) \quad (3)$$

M varie de $J - \mu$ à $-J$ par pas entiers.

En appliquant les relations d'orthogonalité des coefficients de Clebsch-Gordan on trouve par ailleurs : $\sum_{\mu} Q_\mu^{\lambda, J} Q_\mu^{\lambda', J} = A \delta_{\lambda \lambda'}$,

A étant une constante de normalisation, $\delta_{\lambda \lambda'}$, le symbole de Kronecker.

On prend pour les $Q_\mu^{\lambda, J}$ les polynômes définis par cette relation d'orthogonalité (assez analogue à celle des polynômes de Legendre). La relation (3) permet de trouver de proche en proche les $Q_\mu^{\lambda, J}$ d'où on tire les $P_\mu^{\lambda, J}$. On a ainsi les opérateurs Y_μ^λ et par là certains coefficients de Clebsch-Gordan.

Les polynômes $Q_\mu^{\lambda, J}$ ont été tabulés pour des besoins tout autres par Weinberg (1) jusqu'à $\lambda = 10$ sous la forme :

$$Q_\mu^{\lambda, J} = \sum_p R_{p, \lambda}(n) m^p \quad (n = 2J + 1)$$

Weinberg donne d'ailleurs une relation de recurrence permettant de calculer les $R_{p, \lambda}$. On peut calculer la constante de normalisation $R_{\lambda, \lambda}$ (que Weinberg prend égal à 1) dans chaque cas particulier en prenant $\mu = 0$ et $M = J$.

Dans toute la suite j'appellerai $P_\mu^{\lambda, J}$ les polynômes ou $R_{\lambda, \lambda} = 1$, les polynômes définis formule (2) étant alors $R_{\lambda, \lambda} P_\mu^{\lambda, J}$. On écrit (λ pair, J entier) :

$$R_{\lambda, \lambda} P_\mu^{\lambda, J}(J) = \langle J, J | Y_0^\lambda | J, J \rangle = (-1)^{\frac{\lambda}{2}} \frac{\sqrt{2\lambda + 1}}{4} \frac{\lambda!}{\frac{\lambda}{2}!} \frac{(2J + 1)! (J + \frac{\lambda}{2})!}{(2J + \lambda + 1)! (J - \frac{\lambda}{2})!} \quad (4)$$

La dernière expression se calcule aisément, soit en calculant l'intégrale $\iiint Y_j^{\lambda'} Y_0^\lambda Y_j^\lambda d\tau$ soit en partant du résultat connu :

$$\langle JJ | Y_0^\lambda | JJ \rangle = \sqrt{\frac{2\lambda + 1}{4\pi}} C_{000}^{J\lambda J} C_{J0J}^{J\lambda J}$$

ces deux coefficients de Clebsch-Gordan ayant des expressions simples. On peut d'ailleurs se servir de ces polynômes pour calculer certains coefficients de Clebsch Gordan. Les polynômes dont on se servira dans la suite sont consignés ci-après, la constante $R_{\lambda\lambda}$ étant prise égale à 1, le calcul des constantes de normalisation devant être fait à propos de chaque cas particulier ($n = 2J + 1$) :

$$P_0^{2J} = M^2 - \frac{n^2 - 1}{12} \quad ; \quad P_2^{2J} = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$P_0^{4J} = M^4 - \frac{3n^2 - 13}{14} M^2 + \frac{3(n^2 - 1)(n^2 - 9)}{560} \quad ; \quad P_4^{4J} = \frac{1}{\sqrt{70}}$$

$$P_0^{6J} = M^6 - \frac{5(3n^2 - 31)}{44} M^4 + \frac{5n^4 - 110n^2 + 329}{176} M^2 - \frac{5(n^2 - 1)(n^2 - 9)(n^2 - 25)}{14784}$$

$$P_4^{6J} = \frac{1}{\sqrt{14}} \left[M^2 + 4M - \frac{n^2 - 201}{44} \right]$$

La connaissance de ces polynômes permet d'écrire l'opérateur T_μ^λ dans la base $|M_J\rangle$, au coefficient Λ près. Pour calculer ce dernier il suffit de calculer exactement un des éléments de matrice et de le comparer au nombre donné par le calcul des polynômes. Le plus simple est de prendre $\langle JJ | T_0^\lambda | JJ \rangle$ que l'on calculera de la façon suivante :

1) On considère un électron individuel et on écrit l'opérateur Y_μ^λ dans la base $|m_l\rangle$, avec $l = 3$ ce qui amène à calculer les polynômes $P_0^{\lambda 3}$ dont on trouvera les valeurs consignées ci-après pour $3 > m > 0$

	m = 3	2	1	0
$P_0^{23} = m^2 - 4$	5	0	- 3	- 4
$P_0^{43} = m^4 - \frac{64}{7} m^2 + \frac{72}{7}$	$\frac{36}{7}$	$-\frac{84}{7}$	$+\frac{12}{7}$	$+\frac{72}{7}$
$P_0^{63} = m^6 - \frac{145}{11} m^4 + \frac{434}{11} m^2 - \frac{1200}{77}$	$\frac{60}{77}$	$\frac{360}{77}$	$\frac{900}{77}$	$\frac{1200}{77}$

Par ailleurs on calcule aisément par la formule (4) :

$$R_{22} P_0^{23} (3) = 5 R_{22} = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{5}{4\pi}}$$

$$R_{44} P_0^{43} (3) = 3 \cdot \frac{12}{7} R_{44} = \frac{1}{11} \sqrt{\frac{9}{4\pi}}$$

$$R_{66} P_0^{63} (3) = \frac{60}{77} R_{66} = -\frac{5}{429} \sqrt{\frac{13}{4\pi}}$$

On écrit donc les 3 opérateurs :

$$Y_0^2 = -\frac{1}{15} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \begin{pmatrix} 5 & & & & \\ & 0 & & & \\ & & -3 & & \\ & & & -4 & \\ & & & & -3 & \\ & & & & & 0 & \\ & & & & & & 5 \end{pmatrix} \quad Y_0^4 = \frac{1}{33} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \begin{pmatrix} 3 & & & & & & \\ & -7 & & & & & \\ & & 1 & & & & \\ & & & 6 & & & \\ & & & & 1 & & \\ & & & & & -7 & \\ & & & & & & 3 \end{pmatrix}$$

$$Y_0^6 = -\frac{5}{429} \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & & & & & & \\ & -6 & & & & & \\ & & 15 & & & & \\ & & & -20 & & & \\ & & & & 15 & & \\ & & & & & -6 & \\ & & & & & & 1 \end{pmatrix}$$

Dans Y_0^4 et Y_0^6 des facteurs $\frac{12}{7}$ et $\frac{60}{77}$ ont été éliminés pour simplifier l'écriture ; il faut évidemment en tenir compte dans le calcul de $Y_{\pm 4}^4$ et $Y_{\pm 4}^6$.

2) On doit écrire dans la base $|M_L\rangle$ la somme des Hamiltoniens relatifs aux n électrons. Or, d'après la règle de Hundt :

$$|L, L\rangle = \alpha |1 m_{l \max}\rangle,$$

α étant la somme antisymétrisée normée (déterminant de Slater). En développant $\langle LL | \mathcal{H} | LL \rangle$ on trouve :

$$\langle LL | T_0^\lambda | LL \rangle = A_L P_0^{\lambda L}(L) = \sum_{m=3}^{4-n} \langle 3 m_l | Y_0^\lambda | m_l 3 \rangle$$

Ceci suppose évidemment $n \leq 7$ mais pour la 2ème séquence on opère sur les trous en changeant évidemment le signe de A .

3) On doit enfin écrire l'Hamiltonien précédemment calculé dans la base $|M_J\rangle$, le champ cristallin étant sans action sur le spin. On introduit un nouveau facteur A_J et on écrit :

$$A_L A_J P_0^{\lambda J}(J) = \langle JJ | T_0^\lambda | JJ \rangle = \sum_{m_l} \left[(C_{m_l m_s^J}^L)^2 \langle L M_L | T_0^\lambda | M_L L \rangle \right]$$

Dans la 2ème séquence les calculs se simplifient puisque $J = L + S$ et on écrit simplement :

$$A_L A_J P_0^{\lambda J}(J) = P_0^{\lambda J}(J) = \langle JJ | T_0^\lambda | JJ \rangle = \langle LL | T_0^\lambda | LL \rangle$$

Dans tous les cas on groupera les calculs en le seul calcul de A , en remplaçant souvent A par un autre coefficient A' , destiné à simplifier les écritures des matrices : on rend leurs éléments aussi simples arithmétiquement que possible.

Il faut bien remarquer que A_L et A_J dépendent de la façon dont sont composés les l ou L et S et qu'une notation complète serait par exemple $A_{J(l,L,S)}$. Nous n'utiliserons pas cette notation complète puisque pour une terre rare donnée il ne peut y avoir d'ambiguïté.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE L'YTTERBIUM $4f^{13} \ ^2F_{7/2}$

1) Introduction.

C'est le cas le plus simple. Il y a 13 électrons périphériques et les calculs se font comme pour un trou. La diagonalisation de l'opérateur est rapide, le polynôme caractéristique n'étant que le carré d'un polynôme du 4ème degré, en toute rigueur, et, si on fait l'approximation cubique, le produit de 2 trinômes du 2ème degré élevés au carré.

Je rappelle tout d'abord la réduction de la $\mathcal{O}_{7/2}$ dans le groupe cubique, puis dans le groupe orthorombique :

$$\mathcal{O}_{7/2} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_6 \longrightarrow C_2 \\ \Gamma_7 \longrightarrow C_2 \\ \Gamma_8 \longrightarrow 2 C_2 \end{array} \right.$$

En faisant l'approximation cubique, la dégénérescence d'ordre 8 sera partiellement levée et donnera 2 doublets et un quadruplet. L'introduction de la symétrie exacte ne fera que résoudre ce quadruplet en 2 doublets. Il se trouve, on le verra plus loin, que ce quadruplet n'est pas le fondamental, l'approximation cubique sera donc bonne dans ce cas. De plus, on voit que les représentations du groupe du cube n'interviennent qu'une fois chacune dans la réduction de la $\mathcal{O}_{7/2}$, si bien que les vecteurs propres sont fixés par la symétrie et que l'introduction du 6ème ordre les laisse inchangés, seuls les niveaux sont déplacés linéairement en fonction d'un paramètre :

$$s = \frac{A_6 \overline{r^6}}{A_4 \overline{r^4}}$$

2) Calcul des opérateurs T.

Il est clair que pour un seul trou, avec $J = L + S$

$$\left\langle \frac{7}{2}, \frac{7}{2} \left| T_0^\lambda \right| \frac{7}{2}, \frac{7}{2} \right\rangle = \left\langle 3, 3 \left| Y_0^\lambda \right| 3, 3 \right\rangle$$

Les 2^{èmes} membres ont été calculés au chapitre précédent, il ne reste donc pour écrire ces opérateurs qu'à calculer les polynômes $P_m^{\lambda \frac{1}{2}}$. Ils sont consignés ci-après avec les valeurs qu'ils prennent pour : $-\frac{1}{2} > m > \frac{7}{2}$ (seules valeurs intéressantes pour P_2^6 et les autres polynômes sont pairs).

	$m = -\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$P_0^{2 \frac{1}{2}}(m) = m^2 - \frac{21}{4}$	7	1	-3	-5
$P_0^{4 \frac{1}{2}}(m) = m^4 - \frac{179}{14}m^2 + \frac{297}{16}$	12	$-\frac{156}{7}$	$-\frac{36}{7}$	$\frac{108}{7}$
$P_0^{6 \frac{1}{2}}(m) = m^6 - \frac{805}{44}m^4 + \frac{13769}{176}m^2 - \frac{2925}{64}$	$\frac{60}{11}$	$-\frac{300}{11}$	$\frac{540}{11}$	$-\frac{30}{1}$
$P_4^{6 \frac{1}{2}}(m) = \frac{1}{\sqrt{14}} \left(m^4 + 4m + \frac{137}{44} \right)$	$\frac{15}{11\sqrt{14}}$	$-\frac{7}{11\sqrt{14}}$	$\frac{7}{11\sqrt{14}}$	$\frac{15}{11\sqrt{14}}$

En introduisant des facteurs $\frac{12}{7}$ et $\frac{60}{11}$ dans $P_0^{4 \frac{1}{2}}$ et $P_0^{6 \frac{1}{2}}$ pour simplifier l'écriture on écrit l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + A \begin{pmatrix} 7 & . & . & . & k\sqrt{35} & . & . & . \\ . & -13 & . & . & . & k\sqrt{75} & . & . \\ . & . & -3 & . & . & . & k\sqrt{75} & . \\ . & . & . & 9 & . & . & . & k\sqrt{35} \\ k\sqrt{35} & . & . & . & 9 & . & . & . \\ . & k\sqrt{75} & . & . & . & -3 & . & . \\ . & . & k\sqrt{75} & . & . & . & -13 & . \\ . & . & . & k\sqrt{35} & . & . & . & 7 \end{pmatrix}$$

$$+ tA \begin{pmatrix} 7 & . & K\sqrt{7} & . & . & . & . & . \\ . & 1 & . & K\sqrt{15} & . & . & . & . \\ K\sqrt{7} & . & -3 & . & K\sqrt{20} & . & . & . \\ . & K\sqrt{15} & . & -5 & . & K\sqrt{20} & . & . \\ . & . & K\sqrt{20} & . & -5 & . & K\sqrt{15} & . \\ . & . & . & K\sqrt{20} & . & -3 & . & K\sqrt{7} \\ . & . & . & . & K\sqrt{15} & . & 1 & . \\ . & . & . & . & . & K\sqrt{7} & . & 7 \end{pmatrix} + sA \begin{pmatrix} 1 & . & . & . & 3k'\sqrt{10} & . & . & . \\ . & -5 & . & . & . & -k'\sqrt{42} & . & . \\ . & . & 9 & . & . & . & -k'\sqrt{42} & . \\ . & . & . & -5 & . & . & . & 3k'\sqrt{10} \\ 3k'\sqrt{10} & . & . & . & -5 & . & . & . \\ . & -k'\sqrt{42} & . & . & . & 9 & . & . \\ . & . & -k'\sqrt{42} & . & . & . & -5 & . \\ . & . & . & 3k'\sqrt{10} & . & . & . & 1 \end{pmatrix}$$

avec $A = -\frac{A_4}{77}$ $t = -\frac{11}{3} \frac{A_2}{A_4}$ $s = -\frac{35}{39} \frac{A_6}{A_4}$

3) Approximation cubique.

Dans cette approximation, toutes les propriétés linéaires restent isotropes, et en particulier pour les champs faibles, on ne restreint pas le problème en les supposant parallèles à une direction donnée ; on choisit ici un axe quaternaire du voisinage. Evidemment, lorsqu'on aborde le problème de la saturation, cette isotropie disparaît, et en toute rigueur, la courbe d'aimantation dépend de l'orientation du champ par rapport au cristal. Toutefois, comme pour une seule maille il faut sommer les moments magnétiques de 24 ions dont les voisinages sont identiques, mais orientés de six façons différentes, il se produit un effet de moyenne et on négligera cette anisotropie. Cette approximation s'ajoute pour les champs forts aux autres approximations faites, et est évidemment distincte de celle qui consiste à négliger l'anisotropie due à l'écart à la symétrie cubique.

Lorsqu'on fait l'hypothèse simplificatrice de la symétrie cubique on pose $t = 0$ $k = k' = 1$. L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$A_4 \begin{pmatrix} 7+s & . & . & . & (1-3s)\sqrt{35} & . & . & . \\ . & -13-5s & . & . & . & (5+7s)\sqrt{3} & . & . \\ . & . & -3+9s & . & . & . & (5+7s)\sqrt{3} & . \\ . & . & . & 9-5s & . & . & . & (1-3s)\sqrt{35} \\ (1-3s)\sqrt{35} & . & . & . & 9-5s & . & . & . \\ . & (5+7s)\sqrt{3} & . & . & . & -3+9s & . & . \\ . & . & (5+7s)\sqrt{3} & . & . & . & -13-5s & . \\ . & . & . & (1-3s)\sqrt{35} & . & . & . & 7+s \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres de cet hamiltonien sont :

$$\begin{aligned} A_4(14 - 20s) & \quad \text{doublet} \quad \Gamma_6 \\ A_4(2 + 16s) & \quad \text{quadruplet} \quad \Gamma_8 \\ A_4(-18 - 12s) & \quad \text{doublet} \quad \Gamma_7 \end{aligned}$$

Si l'on ajoute le couplage avec le champ magnétique extérieur H , le doublet fondamental se décompose comme suit :

$$\begin{aligned} w_{78} &= \frac{1}{2} [(-16 + 4s)A + g\mu_B H - 4\sqrt{(5+7s)^2 A^2 + (5+7s)Ag\mu_B H + g^2\mu_B^2 H^2}] \\ &\simeq (-18 - 12s)A \pm \frac{3g\mu_B H}{2} - \frac{3g^2\mu_B^2 H^2}{(20+28s)A} + \dots \end{aligned}$$

La courbe d'aimantation aux basses températures sera donc une courbe en :

$$\text{th} \frac{3}{2} \frac{g\mu_B}{k} \frac{H}{T}$$

$$\sigma = \frac{3}{2} N g_J \mu_B \left[\operatorname{th} \frac{3}{2} \frac{g \mu_B}{k} \frac{H}{T} + \frac{g \mu_B H}{(5 + 7s) A} \right]$$

$$= 9,5 \cdot 10^3 \left[\operatorname{th} \left(1,14 \cdot 10^{-4} \frac{H}{T} \right) + \frac{g \mu_B H}{(5 + 7s) A} \right]$$

On voit que le 6ème ordre n'intervient que pour le paramagnétisme constant. Pour les basses températures, Pauthenet a trouvé expérimentalement pour le gallate (type grenat) une loi en H/T , ce qui permet de considérer le paramagnétisme constant comme négligeable. On a tracé ci-dessous la courbe théorique en th négligeant le paramagnétisme constant et la courbe expérimentale de Pauthenet (f).

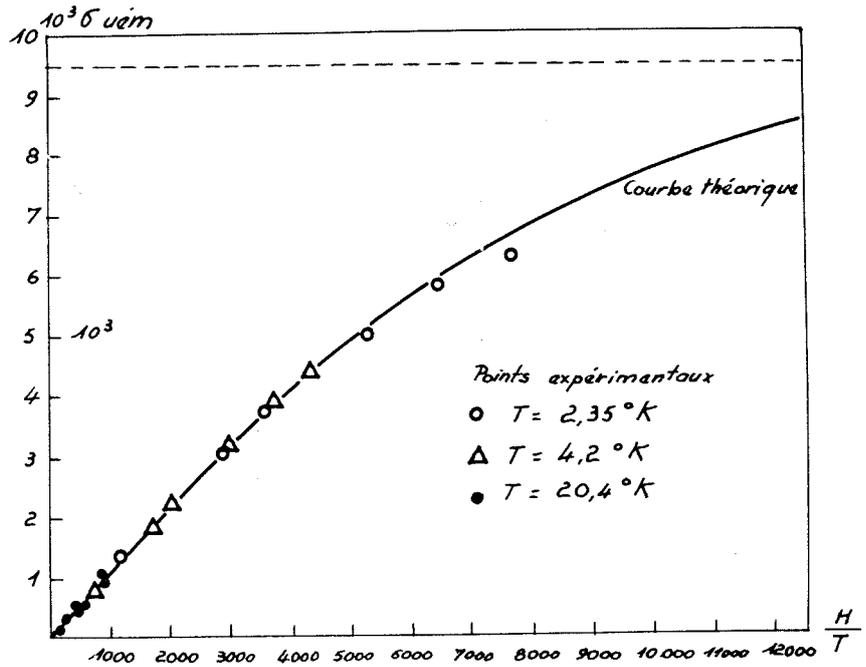


Fig.IV-1

Les autres niveaux d'énergie ont pour expression :

$$w_{12} = (14 - 20s) A_4 \mp \frac{7}{6} g \mu_B H + \frac{35}{108} \frac{g^2 \mu_B^2 H^2}{(1 - 3s) A_4} \mp \frac{35 g^3 \mu_B^3 H^3}{1944 (1 - 3s)^2 A_4^2}$$

$$w_{34} = (2 + 16s) A_4 \mp \frac{11}{6} g \mu_B H - \frac{35}{108} \frac{g \mu_B^2 H}{(1 - 3s) A_4} \mp \frac{35}{1944} \frac{g \mu_B^3 H^3}{(1 - 3s)^2 A_4^2}$$

$$w_{56} = (2 + 16s) A_4 \pm \frac{1}{2} g_J \mu_B H + \frac{3}{4} \frac{g^2 \mu_B^2 H^2}{(5 + 7s) A_4} \mp \frac{3 g^3 \mu_B^3 H^3}{4(5 + 7s)^2 A_4^2}$$

$$w_{78} = (-18 - 12s) A_4 \mp \frac{3}{2} g_s \mu_B H - \frac{3}{4} \frac{g^2 \mu_B^2 H^2}{(5 + 7s) A_4} \quad (\text{en rappel})$$

Les courbes représentatives des niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique sont des hyperboles. Elles sont représentées figure IV-2 pour $s = 0$.

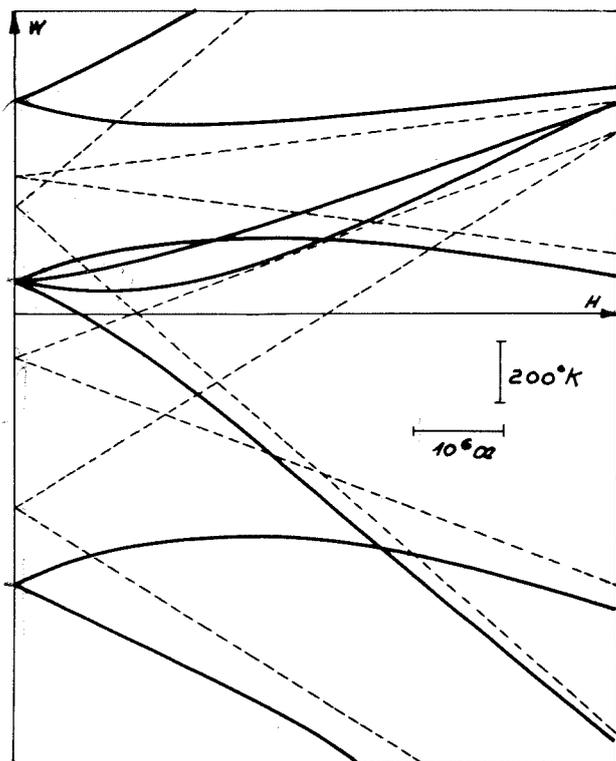


Fig.IV-2

Par le calcul classique de Van Vleck, on en déduit la susceptibilité en fonction de la température :

$$\chi = \frac{N\mu_B}{k} g_J^2 \left[\frac{4}{9} \frac{1}{T} + \frac{3}{2} \frac{k}{A'} - \exp - \frac{4A'}{k} \left(\frac{1}{T} + \frac{3k}{A'} + \frac{35}{108} \frac{k}{A'} \right) \right]$$

en ne tenant compte que du sous-niveau fondamental et du 1er niveau excité, et en posant $A' = (5 + 7s) A_J$

La courbe expérimentale (figure IV-3) (g) χT en fonction de T représentée ci-après est en bon accord pour la constante de Curie 1,07. Dans la partie rectiligne de la courbe ($T < 200^\circ K$) le paramagnétisme constant $\alpha = 3 \cdot 10^{-3}$ permet de calculer A .

On trouve $A_J = 46^\circ K$ (en supposant $s = 0$). En reportant cette valeur dans le terme exprimant la population des niveaux excités on est en bon accord avec l'écart expérimental à la loi rectiligne pour $T > 200^\circ K$.

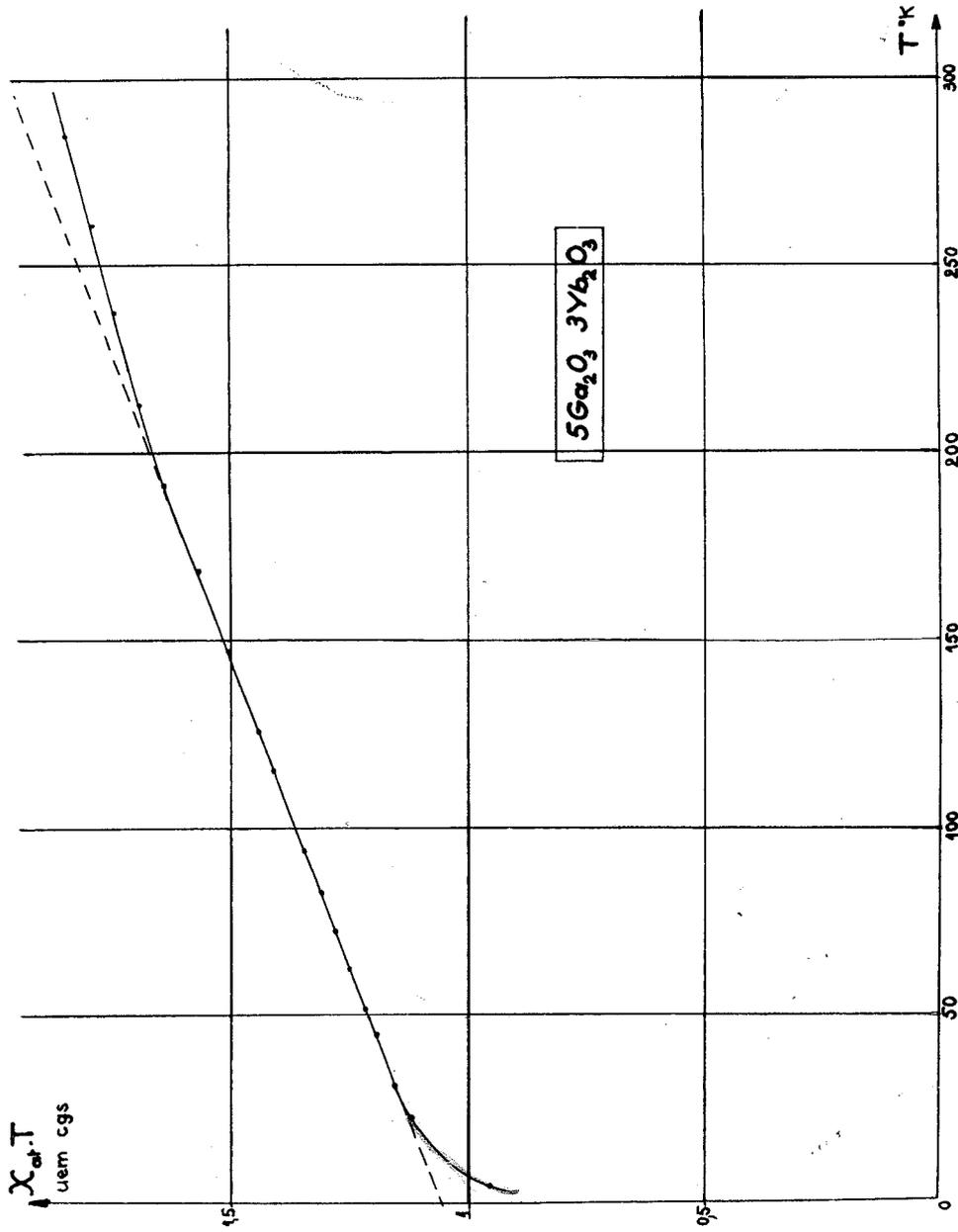


Fig. IV-3

De plus, on détermine aussi l'écart entre le sous-niveau fondamental et le 1er niveau excité qui vaut ainsi 920°K ou 650 cm⁻¹. Expérimentalement, par des mesures de spectroscopie infra-rouge, R. Papallardo et D.L. Wood (k) ont trouvé 550 cm⁻¹. L'accord est satisfaisant.

Enfin on a posé :

$$A = -\frac{A_4}{77} = \frac{3}{77} \sigma_4 \frac{\overline{r^4}}{l^4} 10^8 \text{ °K}$$

On en déduit :

$$A_4 = -77 \times 46 = 3540 \text{ °K}$$

$$\sqrt[4]{\sigma_4 \overline{r^4}} = 5,78 \cdot 10^{-2} \cdot l = 0,7 \text{ Å}$$

On admet généralement que le rayon moyen de la couche 4f dans les terres rares est 0,4 Å. Il faut donc admettre : ou que l'ion est dilaté (attraction du "trou" par les O²⁻ et étalement de la fonction d'onde) ou que σ_4 est très grand, provenant soit d'un coefficient d'écran élevé, soit d'une forte liaison covalente.

Par ailleurs :

$$s = -\frac{35}{39} \frac{A_6}{A_4} = \frac{35}{39} \frac{10900}{155000} \frac{1}{l^2} \frac{\sigma_6 \overline{r^6}}{\sigma_4 \overline{r^4}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \sigma_6 \overline{r^6}$$

si r est exprimé en Å. Etant donnée la valeur trouvée pour A₄, s est donc au plus de l'ordre de quelques o/oo et parfaitement négligeable.

4) Etude de l'anisotropie.

Les mesures de résonance paramagnétique en accord avec les prévisions cristallographiques montrent que tous les sites terre rare sont équivalents, sauf en ce qui concerne l'orientation. Il y a six orientations différentes des voisinages des sites 24c dans la maille grenat. Pour chaque site, on trouve 3 directions principales (1,1,0 ; 0 0 1 ; 1 1 0 ou celles qui s'en déduisent par symétrie). A chacune de ces directions est associé un g différent. Expérimentalement on a trouvé g_x = 3,62 g_y = 2,86 g_z = 3,78 (i). Le cristal restant isotrope au point de vue susceptibilité magnétique, on doit avoir pour lui un g moyen égal : $\frac{g_x + g_y + g_z}{3} = 2,97 g_j$.

Il est inférieur de 1 % seulement au g calculé dans l'approximation cubique. (L'accord avec les mesures de susceptibilité est d'ailleurs total lorsqu'on y remplace 3 par 2,97).

Pour interpréter les valeurs différentes de g_x g_y g_z il faut donc écrire l'Hamiltonien en donnant à k et k' les valeurs 0,78 et 0,88 et en tenant compte du 2ème ordre.

On peut écrire :

$$t = -\frac{11}{3} \frac{A_2}{A_4} = +\frac{11}{3} \frac{\epsilon_0^2 \sigma_2 \overline{r^2}}{3540 k l^3} = 0,28 \epsilon_0^2 \frac{\overline{r^2}}{l^2}$$

valeur obtenue en remplaçant A_4 par sa valeur 3540°K déduite du paramagnétisme constant en approximation cubique, ϵ_0^2 pouvant être de l'ordre de quelques o/o. s sera donc négligeable devant t.

L'Hamiltonien complet s'écrit alors :

$$\begin{array}{cccccccc}
 7 + 7t & . & Kt\sqrt{7} & . & k\sqrt{35} & . & . & . \\
 . & -13 + t & . & Kt\sqrt{15} & . & k\sqrt{75} & . & . \\
 Kt\sqrt{7} & . & -3 - 3t & . & Kt\sqrt{20} & . & k\sqrt{75} & . \\
 . & Kt\sqrt{15} & . & 9 - 5t & . & Kt\sqrt{20} & . & k\sqrt{35} \\
 k\sqrt{35} & . & Kt\sqrt{20} & . & 9 - 5t & . & Kt\sqrt{15} & . \\
 . & k\sqrt{75} & . & Kt\sqrt{20} & . & -3 - 3t & . & Kt\sqrt{7} \\
 . & . & k\sqrt{75} & . & Kt\sqrt{15} & . & -13 + t & . \\
 . & . & . & k\sqrt{35} & . & Kt\sqrt{7} & . & 7 + 7t
 \end{array}$$

La théorie des perturbations permet d'interpréter les valeurs expérimentales trouvées. Les niveaux d'énergie peuvent s'écrire en supposant t petit :

$$w_{78} = A_4 (-16,404 + 0,1900 t)$$

$$w_{56} = A_4 (0,404 - 2,1900 t)$$

$$w_{34} = A_4 (3,278 + 2,2704 t)$$

$$w_{12} = A_4 (12,722 - 0,2704 t)$$

On voit que la levée de dégénérescence du quadruplet est loin d'être négligeable, et pour les autres terres pour lesquelles le fondamental serait un multiplet (autre qu'un doublet de Krammers) dans l'approximation cubique, il faudra en tenir compte.

En appelant $|a\rangle$ le vecteur propre fondamental, $|b\rangle$ $|c\rangle$ et $|d\rangle$ les vecteurs propres relatifs aux 1er, 2ème et 3ème niveaux excités, et en affectant d'un indice 0 les vecteurs propres non perturbés, on trouve en se limitant au 1er ordre :

$$|a\rangle = |a_0\rangle + t (0,0956 |b_0\rangle - 0,0932 K |c_0\rangle + 0,0013 K |d_0\rangle)$$

En appelant $\alpha\beta\gamma\delta$ les composantes de $|a\rangle$ sur $|\frac{7}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{5}{2}\rangle$ on trouve :

$$\alpha = -0,0734 Kt$$

$$\beta = 0,4500 - 0,0854 t$$

$$\gamma = 0,0882 Kt$$

$$\delta = -0,8930 + 0,0430 t$$

En reportant dans les expressions :

$$g_x = \frac{16}{7} (\sqrt{7}\alpha\delta + \sqrt{12}\delta\beta + \sqrt{15}\beta\gamma + 2\gamma^2)$$

$$g_y = \frac{16}{7} (\sqrt{7}\alpha\delta - \sqrt{12}\delta\beta + \sqrt{15}\beta\gamma - 2\gamma^2)$$

$$g_z = \frac{8}{7} (7\alpha^2 + 3\beta^2 - \gamma^2 - 5\delta^2)$$

on trouve :

$$g_x, g_y = 3,182 - 0,754 t \pm 0,747 Kt$$

$$g_z = 3,86 + 0,702 t$$

En comparant aux valeurs expérimentales, on déduit des 2 premières équations $t = -0,077$ $K = -6,6$.

Reportant la valeur de t dans la 3ème on trouve $g_z = 3,80$ en excellent accord avec la valeur expérimentale $g_z = 3,78$.

Par ailleurs, on en déduit $\sigma_2 \overline{r^2} \varepsilon_0^2 = 0,275 \text{ l}^2$. Ces valeurs sont d'ailleurs parfaitement acceptables en ordre de grandeur. On ne peut d'ailleurs s'attendre à une grande précision du fait que l'on a négligé les termes en t^2 ainsi d'ailleurs que le coefficient ε_2^4 de $(Y_2^4 + Y_{-2}^4)$ et les termes du 6ème ordre dans le développement du potentiel. Ce calcul montre que l'anisotropie peut très bien s'interpréter par l'écart à la symétrie cubique, et que l'influence de cet écart sur la susceptibilité serait loin d'être négligeable s'il n'y avait pas compensation entre les trois $g_x g_y g_z$. En effet, $\sqrt{\frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{3}} = 3,42 - 0,20 t$ au lieu de 3,43 dans le cas de l'approximation cubique.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE L'ERBIUM Er $4f^{11} 4i_{\frac{15}{2}}$

Le calcul de l'Hamiltonien se fait comme dans le cas précédent. Ici $J = \frac{15}{2}$. On sait que la réduction de la $\mathcal{O}_{15/2}$ dans le groupe du cube donne $\Gamma_6 + \Gamma_7 + 3\Gamma_8$. La dégénérescence d'ordre 16 du fondamental sera donc levée en 2 doublets et 3 quadruplets si on fait l'approximation cubique ; l'anisotropie de site lèvera la dégénérescence des quadruplets en doublets de Kramers et risque évidemment d'intervertir les niveaux. L'étude a été néanmoins commencée par l'approximation cubique, en négligeant de plus le 6ème ordre.

1) Approximation cubique.

L'Hamiltonien s'écrit alors en négligeant les termes du 6ème ordre :

$$\begin{array}{cccccccc}
 273 & . & . & . & \sqrt{1365} & . & . & . \\
 . & -91 & . & . & . & \sqrt{5005} & . & . \\
 . & . & -221 & . & . & . & 5\sqrt{429} & . \\
 . & . & . & -201 & . & . & . & 15\sqrt{77} \\
 \sqrt{1365} & . & . & . & -101 & . & . & 10\sqrt{231} \\
 . & \sqrt{5005} & . & . & . & 23 & . & . & 42\sqrt{15} \\
 . & . & 5\sqrt{429} & . & . & . & 129 & . & . & 42\sqrt{15} \\
 . & . & . & 15\sqrt{77} & . & . & . & 189 & . & . \\
 . & . & . & . & 10\sqrt{231} & . & . & . & \# & 189 \\
 . & . & . & . & . & 42\sqrt{15} & . & . & . & . \\
 . & . & . & . & . & . & . & 42\sqrt{15} & . & .
 \end{array}$$

Le calcul de la constante A se fait en considérant que $J = L + S$ et que l'on a 3 trous :

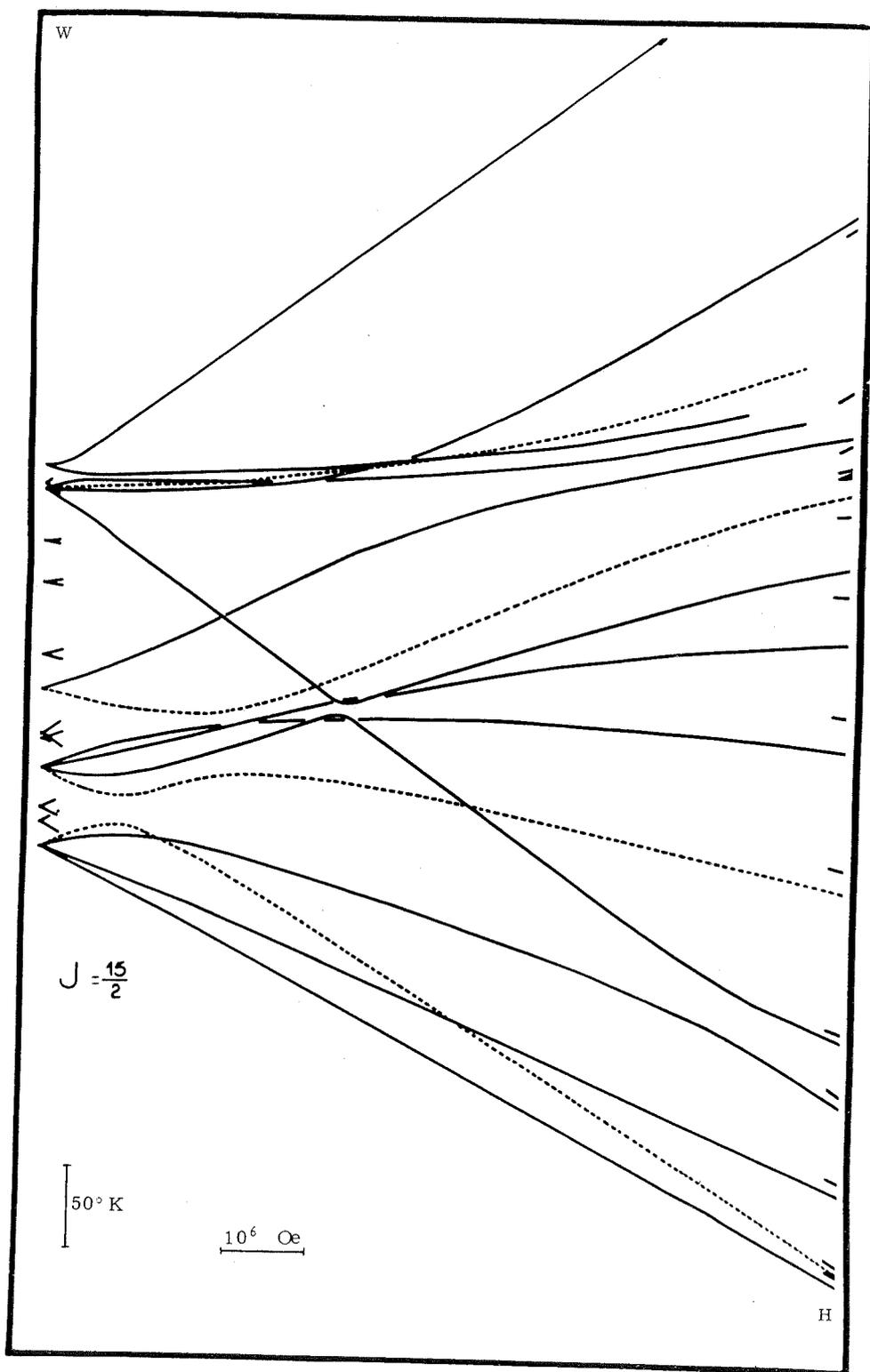


Fig. V-1

Composantes des vecteurs propres

Valeur propre	$\frac{15}{2}$	$\frac{13}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{7}{2}$	$-\frac{9}{2}$	$-\frac{11}{2}$	$-\frac{13}{2}$	$-\frac{15}{2}$
294	0,5818	.	.	.	0,3307	.	.	.	0,7181	.	.	.	0,1909	.	.	.
"	.	.	.	0,1909	.	.	.	0,7181	.	.	.	0,3307	.	.	.	0,5818
266,369	0,8093	.	.	.	-0,1453	.	.	.	-0,5478	.	.	.	-0,1543	.	.	.
"	.	.	.	-0,1543	.	.	.	-0,5478	.	.	.	-0,1453	.	.	.	0,8093
"	.	0,1121	.	.	.	0,5664	.	.	.	0,7986	.	.	.	0,1697	.	.
"	.	.	0,1697	.	.	.	0,7986	.	.	.	0,5664	.	.	.	0,1121	.
-26	0,6333	0,5818	.	.	.	-0,4507	.	.	.	-0,2394	.	.
"	.	.	-0,2394	.	.	.	-0,4507	.	.	.	0,5818	.	.	.	0,6333	.
-141,464	0,0765	.	.	.	-0,8578	.	.	.	0,2102	.	.	.	0,4628	.	.	.
"	.	.	.	0,4628	.	.	.	0,2102	.	.	.	-0,8578	.	.	.	0,0765
"	0,7604	-0,5424	.	.	.	0,2178	.	.	.	0,2831	.	.
"	.	.	0,2831	.	.	.	0,2178	.	.	.	-0,5424	.	.	.	0,7604	.
-258,905	0,0255	.	.	.	-0,3664	.	.	.	0,3745	.	.	.	-0,8513	.	.	.
"	.	.	.	-0,8513	.	.	.	0,3745	.	.	.	-0,3664	.	.	.	0,0255
"	0,0908	-0,2154	.	.	.	0,3340	.	.	.	-0,9131	.	.
"	.	.	-0,9131	.	.	.	0,3340	.	.	.	-0,2154	.	.	.	0,0908	.

$$273 \ A = A_4 \sqrt{\frac{4\pi}{9}} [\langle 33 | Y_0^4 | 33 \rangle + \langle 32 | Y_0^4 | 23 \rangle + 31 \langle Y_0^4 | 13 \rangle]$$

$$= - A_4 \frac{1}{33} (3 - 7 + 1) = \frac{A_4}{11}$$

On trouve une constante de normalisation négative :

$$A = -\frac{A_4}{3003}$$

La recherche des valeurs propres et des vecteurs propres donne les résultats consignés dans le tableau de la page 30. La figure V-1 représente la décomposition Zeeman de ces sous-niveaux. Le calcul a été fait sur machine PAET en calculant de proche en proche par correction de Newton les racines des 4 polynômes facteurs du polynôme caractéristique. On remarque sur un tel diagramme le résultat connu : les courbes représentatives des niveaux d'une même représentation n'ont pas de points doubles, ce qui est évident si on considère qu'une courbe algébrique n'a en général pas de points doubles. Ne connaissant pas r^4 , ni le coefficient d'écran, on ne peut pas donner a priori les unités d'énergie.

L'étude a révélé ultérieurement que seul le départ des courbes de niveaux était accessible physiquement et qu'un calcul de perturbation était suffisant. La constante A étant négative, le niveau fondamental est le doublet supérieur. On voit qu'il forme avec le quadruplet voisin un ensemble de six niveaux, nettement distincts des autres niveaux.

Pour déterminer la susceptibilité de l'Erbium on a écrit la matrice J_z dans la base propre de l'Hamiltonien. Cette matrice est représentée page 33. Connaissant le facteur de Landé, $g_J = 6/5$ on en déduit les sommes de Van Vleck et de là la susceptibilité variant avec la température, avec constante de Curie et paramagnétisme constant. On a ensuite comparé avec la courbe expérimentale (fig. V-2) (g).

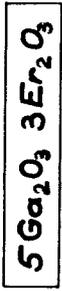
A température moyenne (70°K - 300°K) la courbe présente une partie rectiligne avec un paramagnétisme constant $0,72 \cdot 10^{-2}$. L'extrapolation de cette droite pour $T = 0$ donne une constante de Curie de 8,85.

On devrait trouver pour cette constante, en admettant que les 2 niveaux 294 et 266,37 sont seuls peuplés et le sont également :

$$\frac{1}{3} \left[\frac{25}{4} + \overline{4,729^2} + \overline{0,231^2} + (2 \times \overline{3,692^2}) \right] \frac{36}{25} \frac{N\mu_B^2}{k} = 10$$

L'accord sans être très satisfaisant n'est pas mauvais étant données les nombreuses approximations faites, que je rappelle ici :

- le couplage entre moments se fait suivant le modèle Russell-Saunders et non suivant le modèle jj.
- le couplage avec le champ cristallin est faible devant la structure fine.
- le voisinage présente une symétrie rigoureusement cubique.
- les couplages entre porteurs de moments sont négligeables.
- le terme $A_4 T^6$ de l'Hamiltonien est négligeable.
- les 2 niveaux inférieurs sont seuls peuplés et le sont également.



χ_{eff}
uem cgs

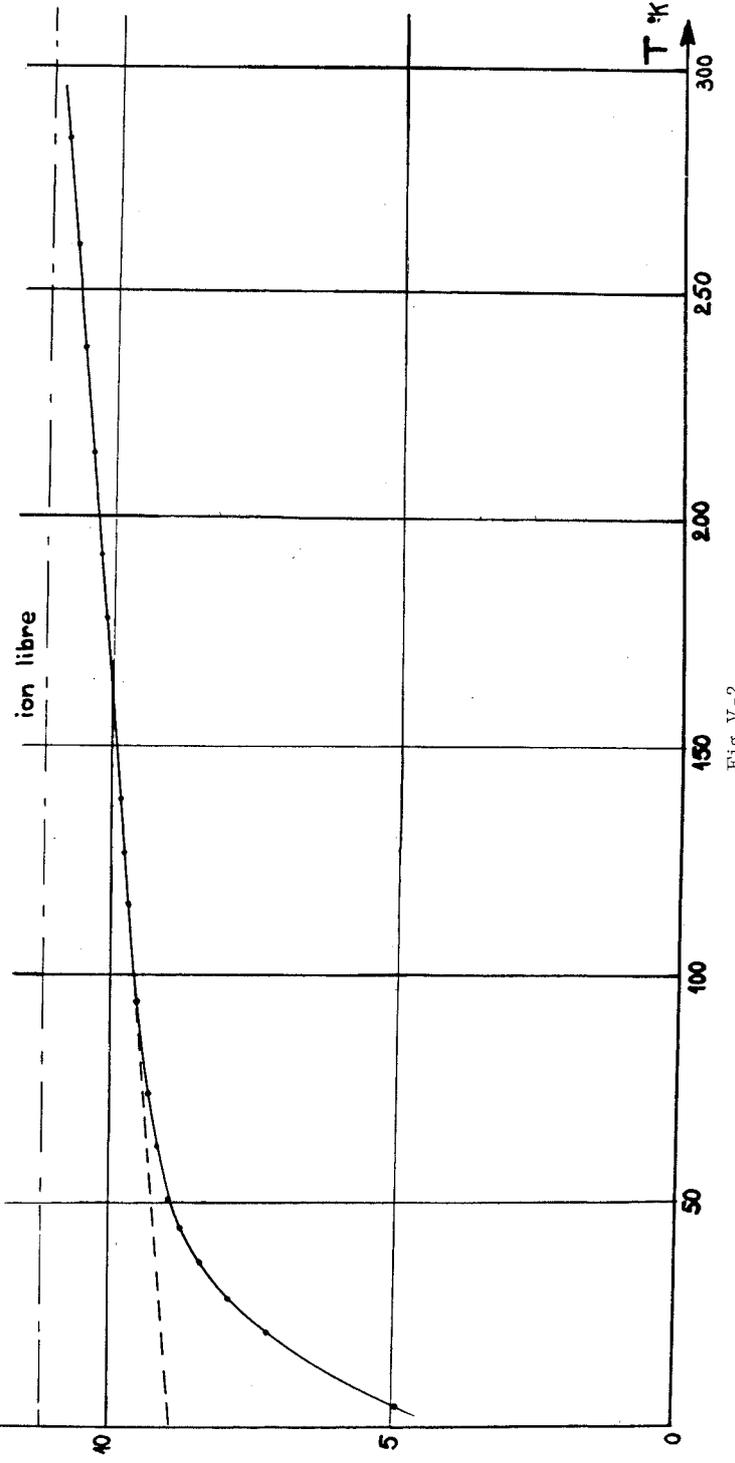


Fig. V-2

$\frac{5}{2}$	3,692	-1,132	.	.	.	0,183	.	.	.
.	$-\frac{5}{2}$.	-3,692	.	.	.	1,132	.	.	-0,183	.	.	.
3,692	4,729	1,279	.	.	.	-0,287	.	.	.
.	-3,692	.	-4,729	.	.	.	-1,279	.	.	0,287	.	.	.
.	.	-0,231	2,049	.	.	.	0,712	.	.	.	0,213	.	.
.	.	0,231	-2,049	.	.	.	-0,712	.	.	.	-0,213	.	.
.	.	2,049	$\frac{17}{6}$.	.	.	2,861	.	.	-0,916	.	.	.
.	.	.	-2,049	.	.	$-\frac{17}{6}$	-2,861	.	.	.	0,916	.	.
-1,132	1,279	1,633	.	.	.	0,356	.	.	.
.	1,132	.	-1,279	.	.	-1,633	.	.	.	-0,356	.	.	.
.	.	-0,712	2,861	.	.	.	3,982	.	.	.	2,053	.	.
.	.	0,712	-2,861	.	.	.	-3,982	.	.	.	-2,053	.	.
0,183	0,287	0,356	.	.	.	2,861	.	.	.
.	-0,183	.	-0,287	.	.	-0,356	.	.	.	-2,861	.	.	.
.	.	0,213	-0,916	.	.	.	2,053	.	.	.	-4,583	.	.
.	.	.	-0,213	.	.	0,916	.	.	.	-2,053	.	.	4,583

33 $J_z =$

Du point de vue expérimental, la pureté cristallographique des échantillons en poudre est certainement la plus grosse incertitude.

Du paramagnétisme constant, on déduit la valeur de la constante multiplicative A en écrivant :

$$0,72 \cdot 10^{-2} = \frac{N\mu_B^2}{k} g^2 \frac{k}{A} 1,327 \cdot 10^{-2} \quad \text{d'où } A/k = 0,57$$

L'écartement entre le fondamental et le 1er niveau excité serait donc de 15°K. Or, la courbe expérimentale s'écarte de la droite citée plus haut vers 60°K. L'amplitude totale de la séparation due au champ cristallin serait de 300°K, donc faible devant les écarts entre niveaux de structure fine. Des expériences de spectroscopie (j) ont permis de déterminer directement ces niveaux. On a trouvé 200 cm^{-1} en bon accord avec la valeur déduite par cette théorie du paramagnétisme constant. On en déduit de plus $A_4 = 3003$ A = 1700°K. Le couplage cristallin serait donc deux fois plus faible que dans le cas de l'Yb ce qui ne peut guère s'expliquer que par une variation de la constante σ_4 .

Par contre, l'approximation du voisinage à symétrie rigoureusement cubique ne permet absolument pas d'interpréter la courbe expérimentale aux très basses températures. Le sous-niveau fondamental serait le doublet ; on en déduirait une constante de Curie de 3,3 et un paramagnétisme constant environ 75 fois plus fort que pour les températures moyennes, ce qui n'est absolument pas en accord avec l'expérience. De toutes les hypothèses simplificatrices signalées plus haut, c'est certainement l'approximation sur la symétrie du voisinage qui est la plus grosse source d'erreur. Il a été d'ailleurs signalé à la suite des mesures de résonance paramagnétique, une forte anisotropie de site (k). On a donc étudié l'influence de cette anisotropie sur la courbe de susceptibilité, sans d'ailleurs avoir cherché à ajuster rigoureusement les courbes théorique et expérimentale, le nombre de paramètres intervenant et les autres approximations faites rendant un tel ajustement assez artificiel.

2) Etude de l'anisotropie.

Si on abandonne l'hypothèse simplificatrice de symétrie exactement cubique du voisinage, et si on fait les calculs en prenant le voisinage exact, l'Hamiltonien se trouve modifié :

a) par la torsion du cube : les termes $\langle M | T^4 | M \pm 4 \rangle$ sont multipliés par $k = 0,78$.

b) par la distorsion des faces. Il faut ajouter alors un Hamiltonien "perturbateur" $AtT^2 = A t (T_0^2 + K (T_2^2 + T_{-2}^2))$.

On étudiera successivement l'effet de ces 2 perturbations :

a) on néglige l'influence des termes du 2ème degré en r dans le développement du potentiel et on ne conserve dans l'Hamiltonien que le terme $AT^4 = A (T_0^4 + k \sqrt{\frac{5}{14}} (T_4^4 + T_{-4}^4))$. (On néglige donc AsT^6). Les valeurs propres sont modifiées, la dégénérescence des quadruplets est levée partiellement, et il ne reste plus que des doublets de Krammers.

Comme k n'est déterminé qu'avec une certaine incertitude, et est susceptible de variation d'un grenat à l'autre, on a étudié l'influence de ses variations sur les valeurs propres. On a fait varier k de 1 à 0 ce qui correspond à une torsion du cube de $\alpha = 22^{\circ}30'$.

Pour cette dernière valeur, les valeurs propres ne sont autres que les éléments diagonaux de T_0^u et les vecteurs propres les $|M_j\rangle$ correspondant (fig. V-3). L'influence sur le quasi-sextuplet est assez notable et on a trouvé que les vecteurs propres évoluent rapidement vers les $|M_j\rangle$ lorsque k s'écarte de la valeur 1.

On a fait le calcul pour $k = 0,78$ et on a consigné les résultats ci-après, étant entendu que pour avoir des résultats mathématiquement cohérents on a dû, pour éliminer l'influence des erreurs d'arrondi, prendre une précision numérique nettement supérieure à la précision accessible expérimentalement. Dans la 1ère colonne se trouve la valeur propre relative au doublet de Krammers dont on donne un des états.

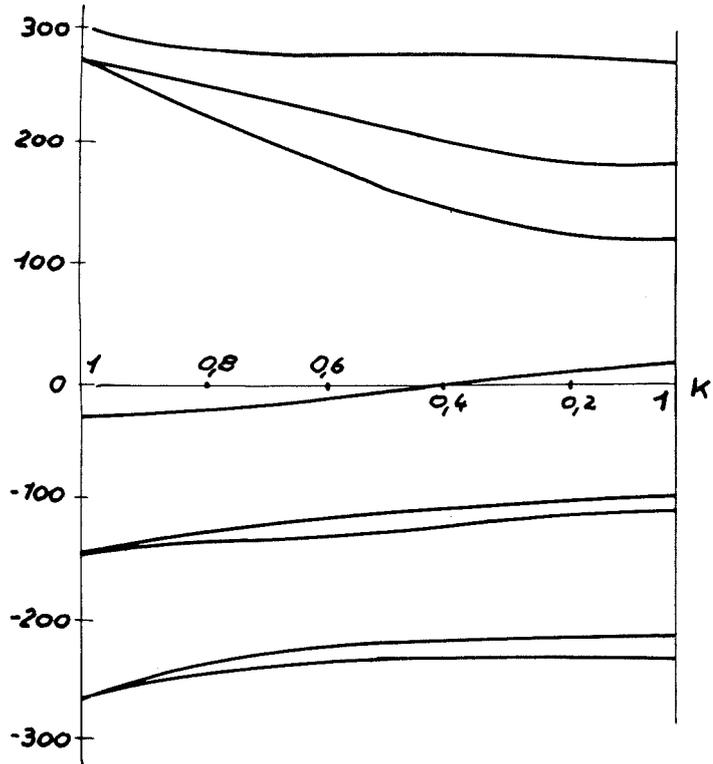


Fig. V-3

277,918	$ a\rangle = 0,9429 \left \frac{15}{2} \right\rangle + 0,1609 \left \frac{7}{2} \right\rangle + 0,2851 \left -\frac{1}{2} \right\rangle + 0,0611 \left -\frac{9}{2} \right\rangle$
248,972	$ b\rangle = 0,3264 \left \frac{15}{2} \right\rangle - 0,2721 \left \frac{7}{2} \right\rangle - 0,8826 \left -\frac{1}{2} \right\rangle - 0,2014 \left -\frac{9}{2} \right\rangle$
226,568	$ c\rangle = 0,0936 \left \frac{13}{2} \right\rangle + 0,5381 \left \frac{5}{2} \right\rangle + 0,8230 \left -\frac{3}{2} \right\rangle + 0,1487 \left -\frac{11}{2} \right\rangle$
-21,297	$ d\rangle = 0,5354 \left \frac{13}{2} \right\rangle + 0,6763 \left \frac{5}{2} \right\rangle - 0,4690 \left -\frac{3}{2} \right\rangle - 0,1897 \left -\frac{11}{2} \right\rangle$
-122,927	$ e\rangle = 0,8380 \left \frac{13}{2} \right\rangle - 0,4849 \left \frac{5}{2} \right\rangle + 0,1931 \left -\frac{3}{2} \right\rangle + 0,1591 \left -\frac{11}{2} \right\rangle$
-132,593	$ f\rangle = 0,0647 \left \frac{15}{2} \right\rangle - 0,9102 \left \frac{7}{2} \right\rangle + 0,2268 \left -\frac{1}{2} \right\rangle + 0,3404 \left -\frac{9}{2} \right\rangle$
-234,298	$ g\rangle = 0,0152 \left \frac{15}{2} \right\rangle - 0,2676 \left \frac{7}{2} \right\rangle + 0,2972 \left -\frac{1}{2} \right\rangle - 0,9164 \left -\frac{9}{2} \right\rangle$
-242,345	$ h\rangle = 0,0477 \left \frac{13}{2} \right\rangle - 0,1309 \left \frac{5}{2} \right\rangle - 0,2529 \left -\frac{3}{2} \right\rangle - 0,9574 \left -\frac{11}{2} \right\rangle$

Il faut évidemment pour compléter les doublets de Krammers ajouter des vecteurs propres $|a'\rangle, |b'\rangle, \dots$ qui se déduisent des précédents en changeant les signes des $|M_j\rangle$. La constante A étant négative, le niveau fondamental est le 1er du tableau.

On remarque comme il fallait s'y attendre que le dédoublement des quadruplets en doublets de Krammers forment une sorte de "structure fine" de l'approximation cubique. Le quasi-sextuplet formant le sous-niveau fondamental est assez nettement élargi par rapport à l'ensemble des sous-niveaux $J = 15/2$ (dans un rapport $\frac{5}{3}$ environ), et ses vecteurs propres sont assez notablement modifiés ce qui était à prévoir pour un cas de "quasi dégénérescence". On remarque en particulier que le doublet fondamental comporte une composante $\left| \frac{15}{2} \right\rangle$ très largement prépondérante. Il faut donc s'attendre à une très forte anisotropie du tenseur g pour un site, et cette situation particulière permet de calculer assez simplement une bonne approximation de la courbe d'aimantation, au moins pour les très basses températures. On suppose que le doublet fondamental est seul peuplé, et qu'il est un état $\left| \frac{15}{2} \right\rangle$ pur. Seule la composante H_z du champ magnétique est active et donne lieu à une aimantation $\sigma_0 \text{th} \frac{(\sigma_0 H_z)}{kT}$ où $\sigma_0 = g_J J \mu_B$ est la saturation théorique sans blocage.

Pour une poudre nous avons donc :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{4\pi} \iint d\Omega \cos \vartheta \operatorname{th} \left(\frac{\sigma_0 H \cos \vartheta}{kT} \right) = F \left(\frac{\sigma_0 H}{kT} \right)$$

avec :

$$F = \frac{1}{2} - 2 \int_0^1 \frac{udu}{e^{2ux} + 1} dx = \frac{x}{3} \left[1 - \frac{x^2}{5} + \frac{2x^4}{35} + \dots \right] \quad \text{pour } x \rightarrow 0$$

et

$$F = \frac{1}{2} - \frac{1}{2x^2} \left[\frac{\pi^2}{12} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{2x}{n} + \frac{1}{n^2} \right) e^{-2nx} \right] \quad \text{pour } x \rightarrow \infty$$

On a tracé à la figure V-4 la courbe théorique ainsi calculée et les points expérimentaux de Pauthenet. On voit que étant données les très nombreuses et grosses approximations faites, l'accord n'est pas des plus mauvais.

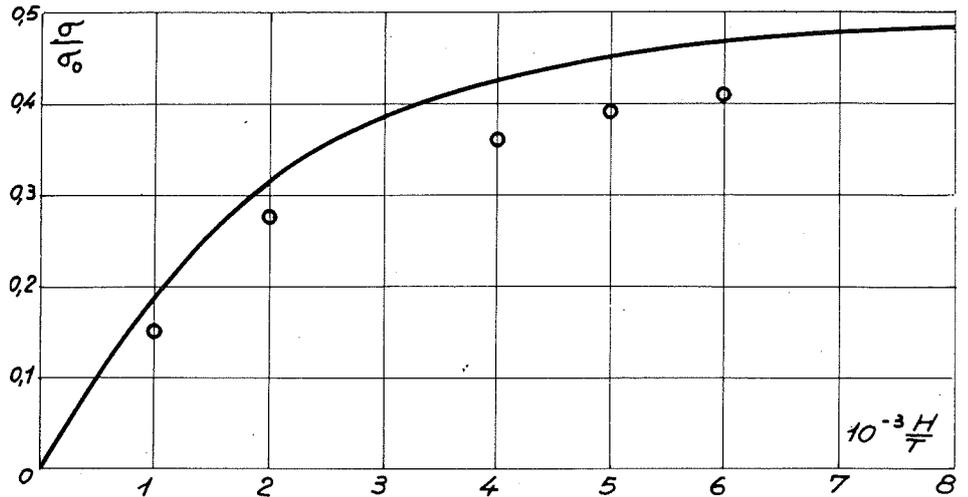


Fig. V-4

Pour déterminer la courbe de susceptibilité selon la méthode de Van Vleck, on a écrit les matrices $J_x J_y J_z$ dans la base des états propres. La matrice J_x est écrite page 39. La matrice J_y se déduit de J_x au facteur de phase i près, en changeant les signes des éléments soulignés. On déduit de J_x et J_y , deux valeurs principales de la constante de Curie et du paramagnétisme constant, qui sont égales, et qu'on notera C_{\perp} et α_{\perp} . Il faut distinguer le cas des températures moyennes comprises entre 70°K et l'ambiante et celui des très basses températures.

Aux températures moyennes :

$$C_{\perp} = \frac{N\mu_B^2}{k} \frac{g^2}{3} [0,393^2 + (1,150^2 \times 2) + (1,452^2 \times 2) + 3,496^2 + (3,461^2 \times 2) + 3,509^2] = 9,86$$

$$\alpha_{\perp} = 2 \frac{N\mu_B^2}{k} \frac{g^2}{3A} k \left[\frac{0,814^2}{299,2} + \frac{1,490^2}{400,8} + \frac{0,251^2}{410,5} + \frac{0,228^2}{512,2} + \frac{0,112^2}{520,3} + \frac{1,418^2}{270,3} + \frac{0,242}{371,9} + \frac{0,155^2}{381,6} + \frac{0,001^2}{483,3} + \frac{0,122^2}{491,3} + \frac{1,340^2}{247,9} + \frac{0,773^2}{349,5} + \frac{0,910^2}{359,2} + \frac{0,013^2}{460,9} + \frac{0,108^2}{468,9} \right] = \frac{0,96}{A} k 10^{-2}$$

Aux très basses températures :

$$C_{\perp} = \frac{N\mu_B^2}{k} g^2 0,393^2 = 0,01$$

$$\alpha_{\perp} = 2 \frac{N\mu_B^2}{k} \frac{kg^2}{A} \left[\frac{1,150^2}{28,95} + \frac{1,452^2}{51,35} + \dots \right] = \frac{10k}{A} \cdot 10^{-2}$$

La matrice J_2 est écrite page 40.

On en déduit aux températures moyennes :

$$C_{\parallel} = \frac{N\mu_B^2}{k} \frac{g^2}{3} [6,701^2 + 0,486^2 + 0,354^2 + (2 \times 2,336)^2] = 9,98$$

$$\alpha_{\parallel} = 2 \frac{N\mu_B^2}{k} \frac{g^2}{3A} k \left[\frac{0,181^2}{410,5} + \frac{0,166^2}{512,2} + \frac{1,434^2}{381,6} + \frac{0,407^2}{483,3} + \frac{1,971^2}{247,9} + \frac{0,512^2}{349,5} + \frac{0,323^2}{468,9} \right] = 0,8 \cdot 10^{-2} k/A$$

et aux très basses températures :

$$C_{\parallel} = \frac{N\mu_B^2}{k} g^2 6,701^2 = 23,92$$

$$\alpha_{\parallel} = 2 \frac{N\mu_B^2}{k} \frac{g^2}{A} k \left[\frac{2,336^2}{28,95} + \dots \right] = 20 \cdot 10^{-2} /A$$

Dans une poudre ou même dans un monocristal, à cause des 6 orientations des voisinages, les constantes de Curie et paramagnétismes constants résultants sont :

aux températures moyennes :

$$C = \frac{1}{3} [2 C_{\perp} + C_{\parallel}] = 9,9$$

$$\alpha = \frac{1}{3} [2 \alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}] = 0,91 \cdot 10^{-2} k/A$$

0,393	0,393	-1,150	1,452	0,814	1,490	0,251	-0,228	0,112	.
0,393	-1,150	1,452	0,814	1,490	0,251	-0,228	0,112	0,112	.
.	-1,150	3,496	-3,461	1,418	0,242	0,155	0,001	-0,122	.
-1,150	3,496	-3,461	1,418	0,242	0,155	0,001	0,001	-0,122	.
1,452	3,461	3,509	1,340	1,340	-0,773	-0,910	-0,013	-0,108	.
.	1,452	3,461	3,509	1,340	-0,773	0,910	-0,013	-0,108	.
0,804	1,418	1,340	1,340	-2,994	1,191	-2,838	-0,656	0,480	.
.	0,814	1,418	1,340	-2,994	1,191	-2,838	-0,656	0,480	.
1,490	0,242	0,242	0,242	1,191	-0,020	2,084	0,228	0,480	.
.	1,490	0,242	0,242	1,191	-0,020	2,084	0,228	0,480	.
.	0,251	0,155	-0,910	-2,838	2,084	-1,941	2,844	-0,342	.
0,251	0,155	0,910	2,838	2,084	1,941	2,844	2,844	-0,342	.
.	-0,228	0,001	-0,013	0,656	0,278	2,844	2,052	3,169	.
0,228	0,001	-0,013	0,656	0,278	2,844	2,052	3,169	3,169	.
0,112	-0,122	0,108	-0,108	0,480	-2,675	-0,342	3,169	-0,498	.
.	0,112	0,122	-0,108	0,480	-2,675	-0,342	3,169	-0,498	.

$J_x =$

aux très basses températures :

$$C = \frac{1}{3} [2 C_{\perp} + C_{\parallel}] = 7,98$$

$$\alpha = \frac{1}{3} [2 \alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}] = 13,3 \cdot 10^{-2} \text{ k/A}$$

On constate que l'influence de cette première distorsion sur la susceptibilité est faible pour les températures moyennes ⁽¹⁾ mais par contre que le deuxième blocage aux très basses températures est considérablement atténué. La valeur de la constante de Curie expérimentale mesurée à la température de l'Hélium liquide, étant légèrement plus faible que la valeur trouvée ci-dessus, on peut supposer ou que la torsion du cube est moindre que celle envisagée ou que d'autres effets correctifs rétablissent en partie ce deuxième blocage.

b) La distorsion des faces introduit un terme AiT^2 avec $T^2 = A_2 A_2 T_0^2 + K(T_2^2 + T_{-2}^2)$. T^2 s'écrit dans la base $|M_j\rangle$ calculé par la méthode du chapitre III.

$$T^2 = A \begin{pmatrix} 35 & . & K\sqrt{105} & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & 21 & . & K\sqrt{273} & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ K\sqrt{105} & . & 9 & . & K\sqrt{468} & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & K\sqrt{273} & . & -1 & . & K\sqrt{660} & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & K\sqrt{468} & . & -9 & . & K\sqrt{825} & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & K\sqrt{660} & . & -15 & . & K\sqrt{945} & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & K\sqrt{825} & . & -19 & . & K\sqrt{1008} & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & K\sqrt{945} & . & -21 & . & K\sqrt{1008} & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & K\sqrt{1008} & . & \# & -21 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & K\sqrt{1008} & . & . & -21 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \end{pmatrix}$$

On a écrit ci-après sa représentative dans la base $|a\rangle |b\rangle \dots |h\rangle$, sa représentative dans la base $|a'\rangle |b'\rangle \dots |h'\rangle$ étant identique, et les éléments de matrice tels que $\langle a|T^2|a'\rangle$ étant tous nuls

(1) Sauf pour le paramagnétisme constant qui conduirait à augmenter la valeur de A de 1/3 mais cela ne semble pas en accord avec l'expérience.

$$\begin{pmatrix} 29,17 & 16,46 & . & . & . & 2,07 & -0,83 & . \\ 16,46 & -13,34 & . & . & . & 2,78 & 4,84 & . \\ . & . & -16,84 & 2,67 & 2,76 & . & . & -4,08 \\ . & . & 2,67 & -4,70 & 15,75 & . & . & 5,75 \\ . & . & 2,76 & 15,75 & 10,74 & . & . & -2,41 \\ 2,07 & 2,78 & . & . & . & -8,51 & -3,26 & . \\ -0,83 & 4,84 & . & . & . & -3,26 & -3,33 & . \\ . & . & -4,08 & 5,75 & -2,41 & . & . & 6,83 \end{pmatrix}$$

$$+ K \begin{pmatrix} . & . & 18,87 & -1,38 & 0,57 & . & . & -10,43 \\ . & . & -47,59 & -6,34 & 5,55 & . & . & -2,56 \\ 18,87 & -47,59 & . & . & . & -9,42 & -8,58 & . \\ -1,38 & -6,34 & . & . & . & 26,13 & -17,60 & . \\ 0,57 & 5,55 & . & . & . & -9,59 & -6,26 & . \\ . & . & -9,42 & 26,13 & -9,59 & . & . & 11,64 \\ . & . & -8,58 & -17,60 & -6,26 & . & . & 7,00 \\ -10,43 & -2,56 & . & . & . & 11,64 & 7,00 & . \end{pmatrix}$$

Par ailleurs, on a :

$$t = \frac{286 A_2}{25 A_4} = \frac{286 \sigma_2^2 \epsilon_0^2 \bar{r}^2 \cdot 2 e^2}{25 \cdot 1700 \text{ k}l^3} = 1,83 \sigma_2 \epsilon_0^2 \frac{\bar{r}^2}{l^2}$$

Si on compare à la valeur de r trouvée pour l'Ytterbium, on peut penser que t sera de signe opposé et de plus grande valeur absolue ; toutefois $\sigma^2 \epsilon_0^2$ peut aussi varier considérablement, mais le fait que le tenseur g varie considérablement (k) d'un grenat à l'autre (aluminat, gallate etc.) implique un t important.

Pour simplifier les calculs nous nous restreindrons au sous-espace $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$, l'influence des autres niveaux étant négligeable aux basses températures. La restriction de l'Hamiltonien à ce sous-espace s'écrit :

$$\begin{pmatrix} . & . & . \\ . & -28,95 & . \\ . & . & -51,35 \end{pmatrix} + t \begin{pmatrix} 29,17 & 16,46 & . \\ 16,46 & -13,34 & . \\ . & . & -16,84 \end{pmatrix} + Kt \begin{pmatrix} . & . & 18,87 \\ . & . & -47,59 \\ 18,87 & -47,59 & . \end{pmatrix}$$

Si t reste inférieur à 0,5 (ce qui n'est pas certain), on peut employer la méthode des perturbations, qui donnera au 1er ordre, le sens et l'ordre de grandeur des variations. Il faut bien remarquer qu'étant données les valeurs relatives de t , de l'amplitude du "quasi-sextuplet" et des éléments de l'"Hamiltonien perturbateur", il faudrait pour un calcul précis utiliser une mé-

thode de "quasi dégénérescence" pour l'Hamiltonien complet, ce qui conduirait en particulier à résoudre exactement l'Hamiltonien réduit ci-dessus.

La variation des valeurs propres de cet Hamiltonien réduit se lit sur son écriture. Si on suppose t positif (par comparaison avec les résultats sur le gallate de l'Ytterbium), les niveaux sont rapprochés (donc effet contraire de celui produit par la torsion du cube étudié en paragraphe précédent). Pour des valeurs de $t > 0,5$, les 2 niveaux supérieurs qui ne peuvent se confondre puisqu'ils appartiennent à la même représentation C_2 , échangeraient leurs composantes (Cf p.47). On peut remarquer que cette variation des valeurs propres ne dépend pas au 1er ordre de K .

La variation des états propres s'écrit aisément : $|a_0\rangle |b_0\rangle |c_0\rangle$ étant les états propres non perturbés, $|a\rangle |b\rangle |c\rangle$ les états propres perturbés,

$$\begin{aligned} |a\rangle &= |a_0\rangle + t [0,57 |b_0\rangle + 0,37 K |c_0\rangle] \\ |b\rangle &= |b_0\rangle + t [-0,57 |a_0\rangle - 0,93 K |c_0\rangle] \\ |c\rangle &= |c_0\rangle + t [-0,37 K |a_0\rangle + 0,93 K |c_0\rangle] \end{aligned}$$

On en déduit les représentatives de J_x , J_y , J_z dans la base $|a\rangle |b\rangle |c\rangle$ à partir de leur représentative dans la base $|a_0\rangle |b_0\rangle |c_0\rangle$

$$\begin{aligned} J_x &= J_{x0} + t \begin{bmatrix} 1,075 K & -1,314 & -2,63 K & -0,905 & -1,97 & -1,22 K \\ -1,314 & 1,076 K & -0,905 & -2,63 K & -1,22 K & -1,97 \\ -2,63 K & -0,905 & 6,43 K & 0,657 & -0,828 & 0,41 K \\ -0,905 & -2,63 K & 0,657 & 6,43 K & 0,41 K & -0,828 \\ -1,97 & -1,22 K & -0,828 & 0,41 K & -7,90 K & . \\ -1,22 K & -1,97 & 0,41 K & -0,828 & . & 7,90 K \end{bmatrix} \\ J_y &= J_{y0} + t \begin{bmatrix} . & 1,314 & -0,07 K & 0,905 & -1,97 & 3,82 K \\ -1,314 & . & 0,905 & 0,07 K & -3,82 K & 1,97 \\ 0,07 K & -0,905 & . & -0,657 & -0,828 & -6,95 K \\ -0,905 & -0,07 K & 0,657 & . & 6,95 K & 0,828 \\ 1,97 & 3,82 K & 0,828 & -6,95 K & . & . \\ -3,82 K & -1,97 & 6,95 K & -0,828 & . & . \end{bmatrix} \\ J_z &= J_{z0} + t \begin{bmatrix} 2,55 & . & -3,60 & . & -0,42 K & . \\ . & 2,55 & . & -3,60 & . & -0,42 K \\ -3,60 & . & -1,32 & . & -0,08 K & . \\ . & -3,60 & . & -1,32 & . & -0,08 K \\ -0,42 K & . & -0,08 K & . & . & . \\ . & -0,42 K & . & -0,08 K & . & . \end{bmatrix} \end{aligned}$$

A partir de ces représentatives, on calcule les sommes de Van Vleck et les valeurs g_x , g_y , g_z . On voit en effet que l'anisotropie de site devient

totale dès que t n'est pas nul. A titre d'exemple, nous avons calculé la constante de Curie pour les très basses températures :

$$C_x = \frac{N\mu^2}{k} g^2 [0,393^2 - (2 \times 0,393 \times 1,314) t]$$

$$C_y = \frac{N\mu^2}{k} g^2 [0,393^2 + (2 \times 0,393 \times 1,314) t]$$

$$C_z = \frac{N\mu^2}{k} g^2 [6,701^2 + (2 \times 6,701 \times 2,55) t]$$

$$\text{d'où } C = C_0 + \frac{N\mu^2}{k} g^2 \cdot 2 \cdot 6,701 \times 2,55 t$$

L'effet est considérable, et il ne faut pas s'étonner du résultat expérimental de Wolf (k) : le tenseur g varie énormément d'un grenat à l'autre. Le calcul ne peut être poursuivi qu'avec des résultats expérimentaux sur la résonance paramagnétique du grenat, et encore la technique qui consiste à diluer l'Erbium dans l'Yttrium ne peut donner que peu d'indications sur le grenat d'Erbium lui-même. La théorie ne pourra être reprise qu'à l'aide de renseignements très précis, soit sur les paramètres cristallographiques, soit sur les niveaux d'énergie, mais dans les deux cas on se heurte à de grosses difficultés expérimentales pour obtenir la précision désirée.

Un autre aspect du phénomène est que l'agitation thermique dans le cristal doit avoir une influence non négligeable sur les niveaux d'énergie et les états propres correspondants. On ne pourra observer que des moyennes et en spectroscopie les raies d'absorption seront larges, et on peut s'attendre à des processus d'échange d'énergie assez compliqués.

c) Une étude faite par ailleurs (1) pouvait faire craindre une interversion des niveaux du quasi-sextuplet sous l'influence du terme négligé T^6 de l'Hamiltonien. D'autre part, même en se restreignant à l'hypothèse simplificatrice du voisinage à symétrie exactement cubique, comme la représentation Γ_8 intervient trois fois dans la réduction de la $D_{15/2}$, les vecteurs propres sont altérés, et en conséquence la constante de Curie. Le calcul a donc été repris avec précision à l'aide du calculateur Bull au laboratoire de Calcul de la Faculté de Grenoble.

Il importe tout d'abord de connaître l'écriture en base $|M_j\rangle$ de $T^6_{\pm k} \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_4^6 + Y_{-4}^6)$ qui se calcule par la méthode générale du chapitre III.

Cet Hamiltonien perturbateur s'écrit:

$$\begin{array}{ccccccc}
65 & . & . & . & 5k'\sqrt{1365} & . & . \\
. & -117 & . & . & . & 3k'\sqrt{5005} & . \\
. & . & -39 & . & . & . & 7k'\sqrt{429} \\
. & . & . & 59 & . & . & 3k'\sqrt{77} \\
5k'\sqrt{1365} & . & . & . & 87 & . & . & -6k'\sqrt{231} \\
3k'\sqrt{5005} & . & . & . & 45 & . & . & -42k'\sqrt{15} \\
. & 7k'\sqrt{429} & . & . & . & -25 & . & . & -42k'\sqrt{15} \\
. & . & 3k'\sqrt{77} & . & . & . & -75 & . \\
. & . & . & -6k'\sqrt{231} & . & . & . & \# & -75 \\
. & . & . & . & -42k'\sqrt{15} & . & . & . \\
. & . & . & . & . & -42k'\sqrt{15} & . & .
\end{array}$$

Je donne, figure V-4, la variation des niveaux d'énergie en fonction du paramètre s , de l'Hamiltonien :

$$(1 - s) T^4 + s T^6$$

Les calculs étant les mêmes pour le Dysprosium ${}^6H_{15/2}$ au signe de T^4 près (Cf Chap. VI), j'ai porté de -1 à 0 les résultats pour $(1 - s) T^4 - s T^6$. Les courbes en trait plein correspondent à $k = k' = 1$, les courbes en tireté à $k = 0,78$ $k' = 0,88$.

On voit qu'une intervention de niveau n'est pas à craindre. Par contre en figure 5 sont représentées les variations des composantes du fondamental.

On voit une grande variation de ces composantes pour de faibles variations de s , surtout dans certaines zones "critiques" correspondant à de pseudo points doubles du diagramme des niveaux, où l'on voit littéralement deux niveaux échanger leurs états propres avec ou sans changement de signe des composantes. C'est ce phénomène qui rend si délicate et si confuse dans la littérature la nomenclature des niveaux. Comme le fondamental est au voisinage de $s = 0$ précisément dans une telle zone, on conçoit que l'anisotropie sera assez sensible au 6ème ordre. Je n'ai pas poussé les calculs dans ce cas : ils seraient extrêmement longs et coûteux et dépendraient de nombreux paramètres arbitraires A_{μ}, t, K, s , sans compter les quantités négligées, dont la principale serait ϵ_2^4 ; ni les imprécisions sur k et k' ; l'ajustement de ces paramètres aurait été assez artificiel.

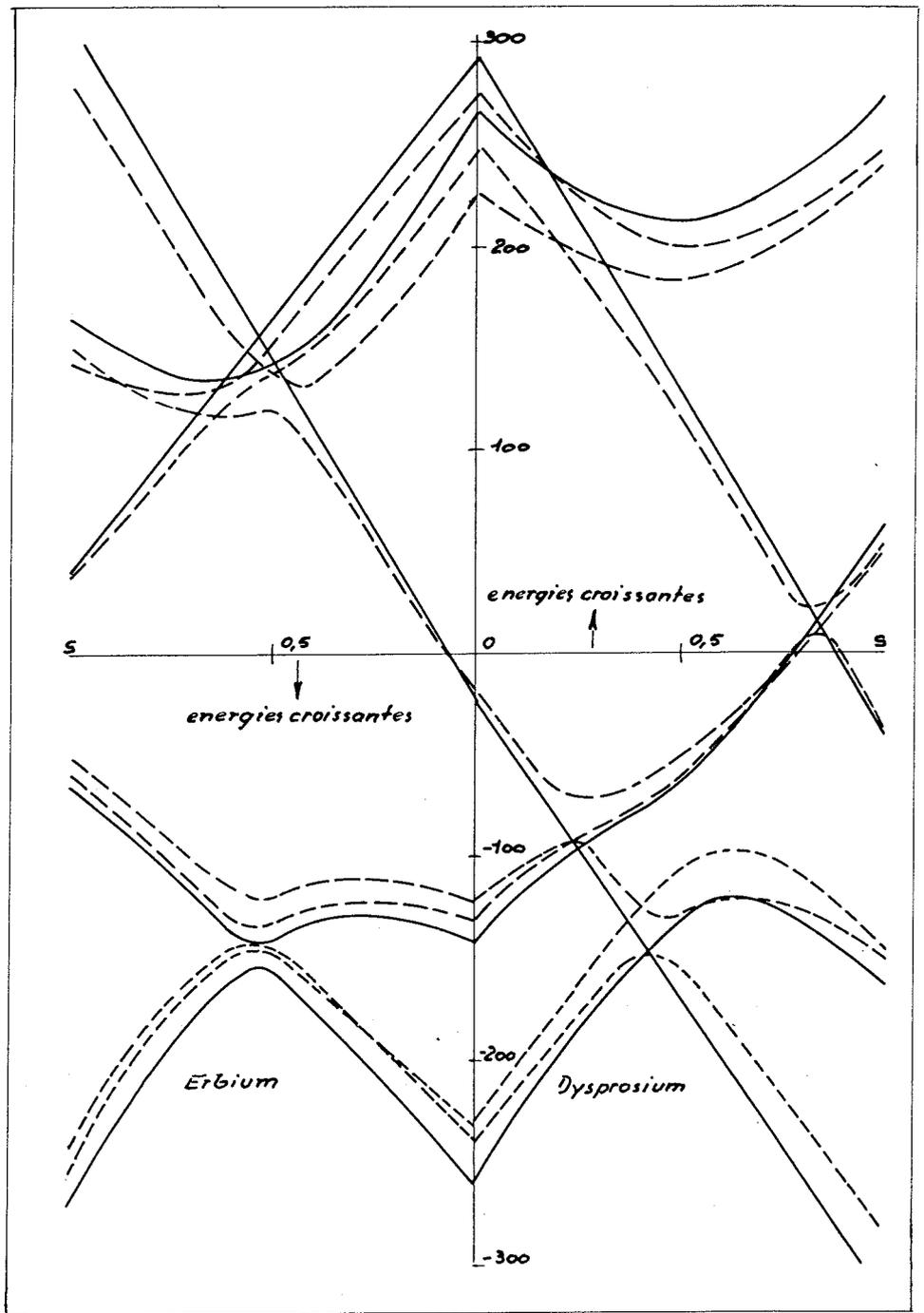


Fig. V-5

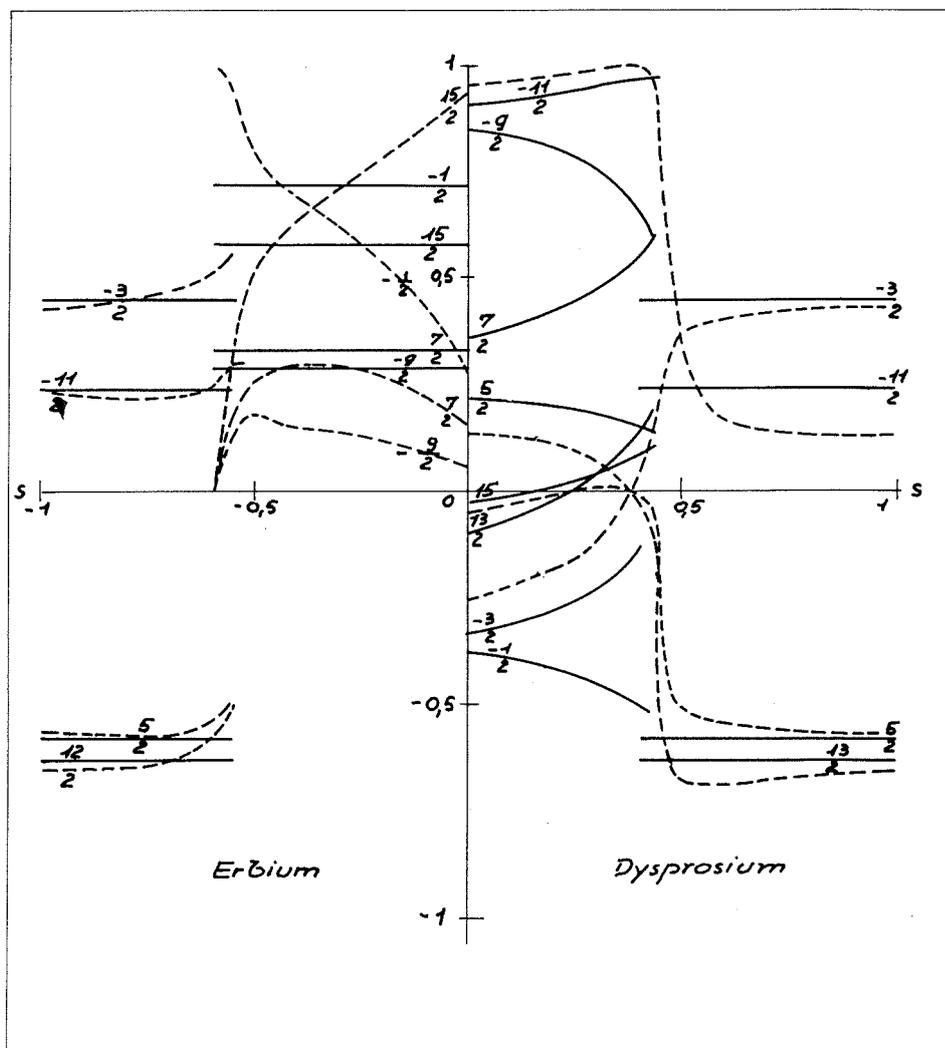


Fig.V-6 - Pour le Dysprosium, pour $s < 0,42$, le fondamental est en "approximation cubique" un quadruplet. Les composantes non indiquées sont nulles. Un seul des états propres des doublets de Krammers est représenté.

En conclusion, la théorie du champ cristallin, en faisant l'hypothèse de la symétrie cubique corrigée par la torsion du cube, interprète bien les résultats expérimentaux, étant donnée leur précision actuelle. Une approximation des termes correctifs, incalculables avec précision, montre que l'on peut s'attendre à des écarts non négligeables entre les prévisions de cette théorie et l'expérience, le phénomène dépendant de nombreux paramètres mal connus.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DU DYSPROSIUM $Dy\ 4f^9\ ^6H_{\frac{15}{2}}$

Puisque $J = \frac{15}{2}$ l'écriture de l'Hamiltonien est la même que dans le cas de l'Erbium à la constante multiplicative A près. On écrit de même :

$$273 A = (3 - 7 + 1 + 6 + 1) \frac{A_4}{33} \quad \text{d'où} \quad A = \frac{4 A_4}{9009}$$

On trouve une constante A positive et la disposition des niveaux est inverse du cas précédent.

D'après les calculs faits à propos de l'Erbium, en se bornant à l'approximation cubique, on peut écrire la formule de Van Vleck relative à ce cas sous la forme :

$$T = 0,37 g^2 \frac{2}{Z} \left[29,17 + 0,109 \frac{2kT}{A} + \left(18,51 - 0,018 \frac{2kT}{A} \right) \exp \frac{-117,441A}{kT} \right. \\ \left. + \left(8,03 - 0,069 \frac{2kT}{A} \right) \exp \frac{-232,905 A}{kT} + \left(22,42 + 0,475 \frac{2kT}{A} \right) \exp \frac{-525,274 A}{kT} \right. \\ \left. + \left(6,25 - 0,497 \frac{2kT}{A} \right) \exp \frac{-552,905 A}{kT} \right]$$

avec

$$\frac{Z}{2} = 2 + 2 \exp \frac{-117,441 A}{kT} + \exp \frac{-232,905 A}{kT} + 2 \exp \frac{-525,274 A}{kT} + \exp \frac{552,905 A}{kT}$$

J'ai représenté figure VI-1 la courbe théorique ainsi définie en fonction de kT/A . On constate qu'à moyenne température, le magnétisme de l'ion serait plus fort que celui de l'ion libre. J'ai représenté figure VI-2 la courbe expérimentale de Cohen et Meunier (m). Son allure est nettement différente aux très basses températures, ce qui est normal puisque l'on a négligé l'écart à la symétrie cubique. Pour les températures plus élevées, les valeurs expérimentales sont de 15 % environ plus faibles que les valeurs théoriques. A cette correction près, les 2 courbes se recouvrent assez bien en donnant à A la valeur 0,4°K, ce qui donnerait $A_4 = 900^\circ K$. On aurait donc l'amplitude de l'effet cristallin relativement faible. L'influence de l'écart à la symétrie cubique peut donc être assez important, et encore moins calculable que dans le cas de l'Erbium. Il est peut être responsable de l'écart de 15 % signalé

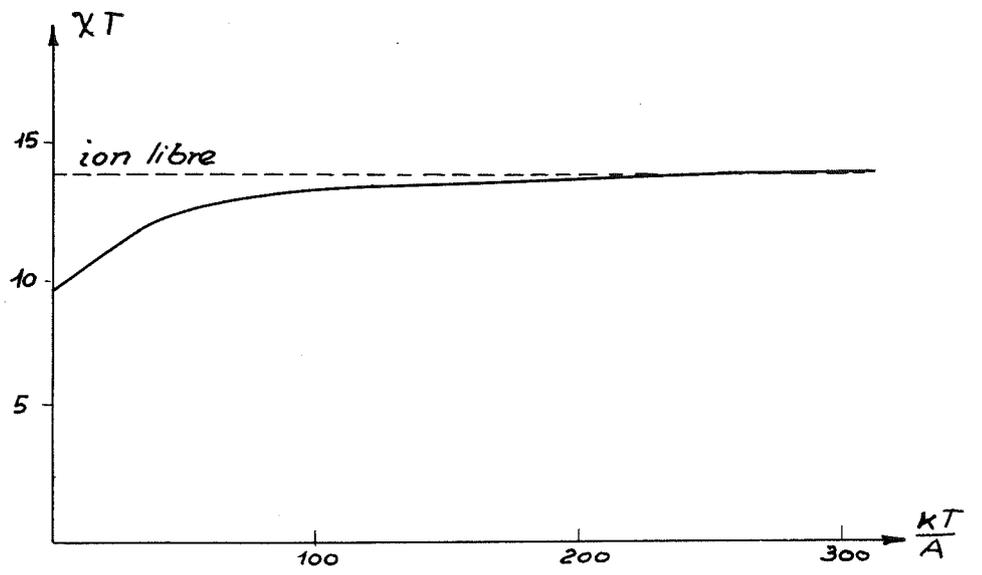


Fig. VI-1

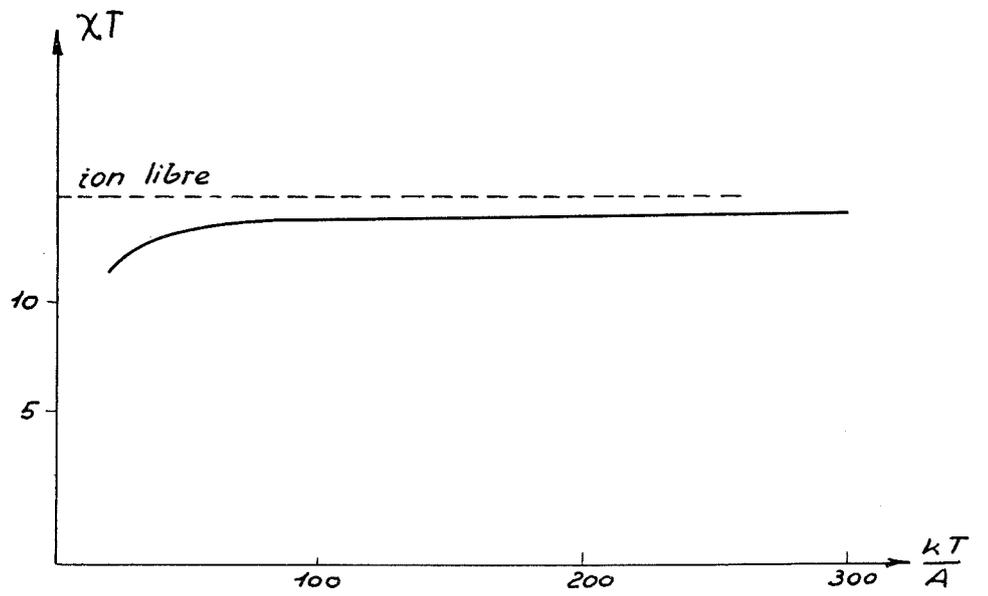


Fig. VI-2

plus haut. Il est également à remarquer que vers les très basses températures la courbe expérimentale se rapprocherait du magnétisme du niveau noté F dans l'étude de l'Erbium, ce qui supposerait un mélange des niveaux G et F par l'effet des termes en T^2 ce qui conduit à envisager une forte influence de ces termes. Wolf (k) a d'ailleurs signalé le même fait expérimental pour le Dysprosium que pour l'Erbium : le tenseur g varie considérablement d'un grenat à l'autre.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DU TERBIUM $4f^8 7F_6$

1) Au contraire des cas précédemment étudiés, le moment total de l'atome est ici entier. D'après les considérations du chapitre I le blocage doit être total à très basse température et on peut avoir à température moyenne un blocage partiel. A température moyenne, l'approximation cubique sera probablement suffisante, et à très basse température on tiendra compte de la torsion du cube.

La réduction de la \mathcal{O}_6 en les représentations du groupe du cube est connue. Pour le groupe orthorombique, il faut se rappeler que l'on a pris comme axes de symétrie orthorombique un axe quaternaire du cube d'approximation et 2 de ses axes binaires. Les réductions de la \mathcal{O}_6 s'écrivent donc :

$$\mathcal{O}_6 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_1 \rightarrow C_0 \\ \Gamma_2 \rightarrow C_z \\ \Gamma_3 \rightarrow C_0 + C_z \\ \Gamma_4 \rightarrow C_x + C_y + C_z \\ 2\Gamma_5 \rightarrow 2(C_0 + C_x + C_y) \end{array} \right.$$

Dans le cas de l'approximation cubique, la recherche des niveaux conduira à des équations du 1er degré pour $\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4$, et une équation du 2ème degré pour Γ_5 . Pour l'approximation de la simple torsion du cube comme les axes Ox et Oy jouent un rôle symétrique, il subsistera 3 doublets $C_x + C_y$ et des singulets correspondants à $C_0 + C_z$. (La présence de ces doublets provient du fait que l'on a affaire au groupe quadratique possédant une représentation d'ordre 2 qui, si on revient à la symétrie orthorombique, se réduit en $C_x + C_y$). L'Hamiltonien s'écrit :

$$\begin{array}{ccccccc}
99 & . & . & . & 3\sqrt{55k} & . & \\
. & -66 & . & . & . & 5\sqrt{66k} & . \\
. & . & -96 & . & . & . & 15\sqrt{14k} \\
. & . & . & -54 & . & . & . & 21\sqrt{10k} \\
3\sqrt{55k} & . & . & . & 11 & . & . & . & 70k \\
. & 5\sqrt{66k} & . & . & . & . & 64 & . & . \\
. & . & 15\sqrt{14k} & . & . & . & . & \boxed{84} & \\
. & . & . & 21\sqrt{10k} & . & . & . & . & \\
. & . & . & . & . & . & . & . & 70k
\end{array}$$

Si on ajoute à cet Hamiltonien $g\mu_B J_z H_z$, la méthode élémentaire utilisée pour l'étude de l'Ytterbium est encore applicable et le diagramme d'effet Zeeman s'obtient par des procédés de mathématiques spéciales. Les courbes représentant les niveaux d'énergie sont des cubiques et des quartiques ou le champ H_z n'intervient que par son carré. Mais il est également commode lorsque H_z est petit, d'utiliser la méthode des perturbations et les calculs classiques de Van Vleck. On a représenté figure 1 le diagramme Zeeman dans le cas de $k = 1$ (approximation cubique). Comme dans les cas précédents, seul le départ des courbes est accessible actuellement au laboratoire.

2) Approximation cubique.

Lorsqu'on diagonalise l'Hamiltonien avec $k = 1$, on trouve les niveaux d'énergie ci-dessous avec les états propres correspondants.

$$W_A = 114 A (\Gamma_3)$$

$$|a\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{11} (|6\rangle + |-6\rangle) + \sqrt{5} (|2\rangle + |-2\rangle) \right\}$$

$$|a_1\rangle = \frac{1}{4} \left\{ |4\rangle + |-4\rangle + \sqrt{14} |0\rangle \right\}$$

$$W_B = (20 + 4\sqrt{421}) A = 102,073 A (\Gamma_5)$$

$$|b\rangle = \frac{1}{31,763} \left\{ 3\sqrt{55} (|6\rangle - |-6\rangle) + (-79 + 4\sqrt{421}) (|2\rangle - |-2\rangle) \right\}$$

$$|b_1\rangle = \frac{1}{187,117} \left\{ 5\sqrt{66} |5\rangle + (86 + 4\sqrt{421}) |1\rangle + \frac{62 + 8\sqrt{421}}{\sqrt{10}} |-3\rangle \right\}$$

$$|b_2\rangle = \frac{1}{187,117} \left\{ 5\sqrt{66} |-5\rangle + (86 + 4\sqrt{421}) |-1\rangle + \frac{62 + 8\sqrt{421}}{\sqrt{10}} |3\rangle \right\}$$

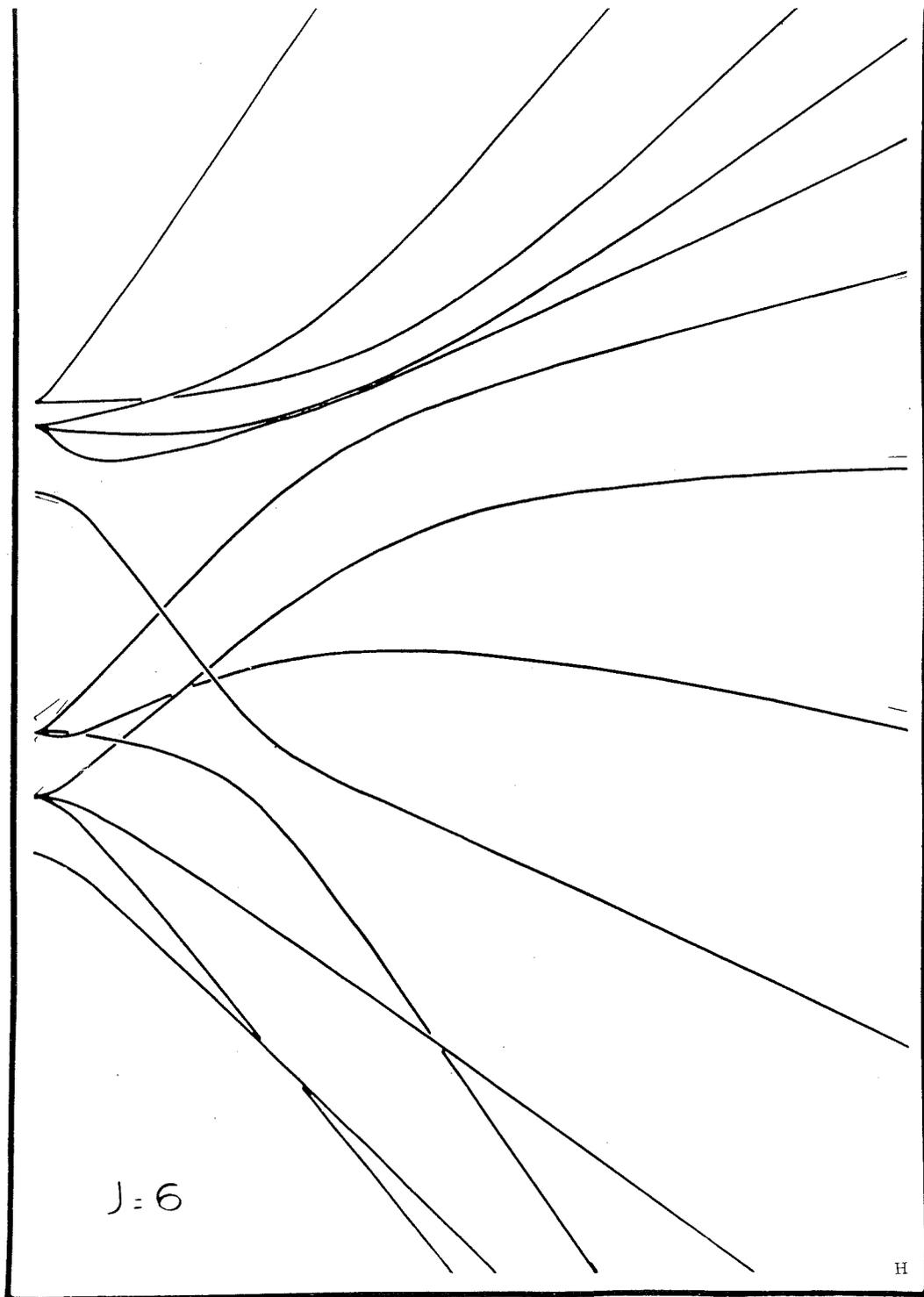


Fig. VII-1 - L'énergie est dans ce cas mal déterminée. L'amplitude totale de la décomposition est de l'ordre de 500 à 1000°K. L'échelle des champs s'en déduit en re-

$$W_c = 66 A (\Gamma_1)$$

$$|c\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{11} (|6\rangle + |-6\rangle) - \sqrt{5} (|2\rangle + |-2\rangle) \right\}$$

$$W_0 = (20 - 4\sqrt{421})A = -62,073 A (\Gamma_5)$$

$$|d\rangle = \frac{1}{31,763} \left\{ (-79 + 4\sqrt{421})(|6\rangle - |-6\rangle) + 3\sqrt{55} (|2\rangle - |-2\rangle) \right\}$$

$$|d_1\rangle = \frac{1}{52,046} \left\{ 5\sqrt{66} |5\rangle + (86 - 4\sqrt{421}) |1\rangle + \frac{62 - 8\sqrt{421}}{\sqrt{10}} |-3\rangle \right\}$$

$$|d_2\rangle = \frac{1}{52,046} \left\{ 5\sqrt{66} |-5\rangle + (86 - 4\sqrt{421}) |-1\rangle + \frac{62 - 8\sqrt{421}}{\sqrt{10}} |3\rangle \right\}$$

$$W_\epsilon = -96 A (\Gamma_4)$$

$$|e\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{11} |5\rangle - \sqrt{6} |1\rangle + \sqrt{15} |-3\rangle \right\}$$

$$|e_1\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{11} |-5\rangle - \sqrt{6} |-1\rangle + \sqrt{15} |3\rangle \right\}$$

$$|e_2\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2} \left\{ |4\rangle - |-4\rangle \right\}$$

$$W_f = -126 A (\Gamma_2)$$

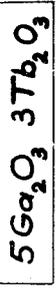
$$|f\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{14} (|4\rangle + |-4\rangle) - 2|0\rangle \right\}$$

On remarque (Cf. fig. VII-1) qu'il y a 2 "paquets" de sous-niveaux assez nettement séparés. La valeur de la constante A se trouve aisément comme dans les cas précédents (6 "trous")

$$99 A = \frac{-1}{33} (3 - 7 + 1 + 6 + 1 - 7) A_4 \quad \text{d'où } A = \frac{A_4}{1089}$$

Le sous-niveau fondamental est donc le doublet Γ_3 . La représentation de J_z dans la base propre de l'Hamiltonien est écrit page 55.

Le niveau Γ_3 n'est pas magnétique, donc on a un blocage total à basse température, même en se bornant à l'approximation cubique. On peut espérer, comme dans le cas de l'Ytterbium que cette approximation sera assez bonne. Etant donnée la disposition des niveaux A B C très éloignés des autres niveaux, on peut s'attendre à ce qu'à température moyenne, on puisse les considérer comme seuls peuplés et également peuplés, ce qui donnerait un 1er blocage, et qu'à température plus basse, seuls les niveaux A et B soient peuplés, ce qui donnerait un 2ème blocage avant le blocage total des très basses températures. La courbe expérimentale de Ducloz (thèse) confirme cette hypothèse (fig. VII-2).



$\chi_{at.T}$
uem cgs

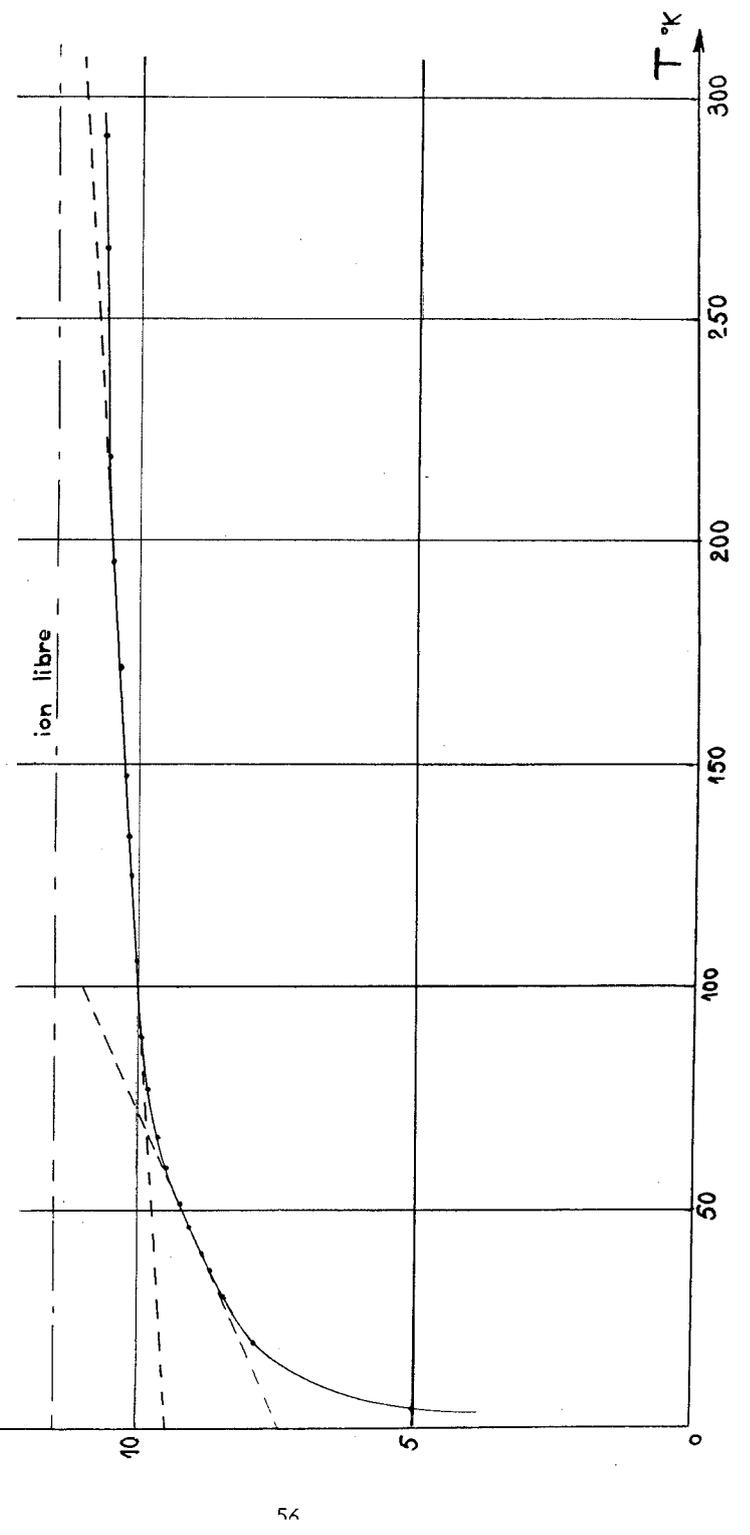


Fig. VII-2

On a consigné dans le tableau ci-dessous les constantes de Curie et paramagnétismes constants expérimentaux et calculés :

Domaine de température	Constante de Curie		Paramagnétisme constant	
	mesuré	théorique	mesuré	théorique
300°K-100°K	9,5	9,7	0,5 10^{-2}	2,22 k/A 10^{-2}
60°K-20°K	7,4	8,5	3,7 10^{-2}	16,5 k/A 10^{-2}
0°K	très petite ou nulle	0		674 k/A 10^{-2}

On voit que l'accord est bon pour la constante de Curie à température moyenne. Par contre, il est mauvais pour la constante de Curie à basse température. Pour les paramagnétismes constants la valeur calculée de A/k à partir des données relatives aux températures moyennes, aussi bien qu'à partir des données à basse température est de 4,45. Autrement dit, la théorie donne le rapport des paramagnétismes constants et l'accord avec l'expérience est bon. Mais la valeur de A/k ainsi calculée donnerait entre les niveaux B et C et le niveau A des écarts de 50 et 200°K respectivement, valeurs beaucoup trop élevées si on les compare aux températures où la courbe de susceptibilité s'incurve. On ne connaît malheureusement pas la courbe expérimentale au-dessous de 4°K donc le paramagnétisme constant à 0°K.

L'origine de ces désaccords s'interprète aisément: pour la constante de Curie à très basse température, la courbe expérimentale n'est nulle part vraiment rectiligne. Pour avoir la droite théorique, il faut rajouter un terme en $\frac{D}{T}$ vers les basses températures, et un terme en $\exp \frac{-W}{kT}$ vers les hautes, ce qui relèverait un peu la constante de Curie. Mais la cause principale de correction à apporter, est l'écart à la symétrie cubique qui influe beaucoup sur le paramagnétisme constant à très basse température, en modifiant sensiblement les rapports des écarts entre niveaux lorsqu'ils sont serrés.

Les constantes de Curie sont également modifiées par l'intermédiaire des éléments de matrice et ce, d'autant plus que moins de niveaux sont peuplés.

Un essai d'interprétation de ces désaccords s'est révélé impraticable: l'hypothèse du "cube tordu" n'améliore en rien l'accord. Il faut donc comme dans le cas de l'Erbium et du Néodyme faire intervenir tous les termes de l'Hamiltonien. Dans ce dernier cas, traité au chapitre suivant, les calculs peuvent se poursuivre assez loin et montrent que l'influence de ces termes est prédominante. Dans le cas du Terbium, ce calcul ne pourra être entrepris que lorsqu'on aura beaucoup plus de données expérimentales.

CHAPITRE VIII

ÉTUDE DU NÉODYME $4f^3 \ ^4I_{\frac{9}{2}}$

1) Le Néodyme appartient à la première séquence des terres rares. On étudiera comme dans les cas précédents en premier lieu l'hypothèse simplificatrice au voisinage exactement cubique. La méthode des polynômes permet d'écrire l'Hamiltonien. On négligera les termes en r^6 dans le développement du potentiel. Il s'écrit dans la base $|M_J\rangle$

126	.	.	.	$15\sqrt{14}$
.	-154	.	.	.	$25\sqrt{14}$
.	.	-119	.	.	.	$25\sqrt{21}$.	.	.
.	.	.	21	.	.	.	$25\sqrt{21}$.	.
$15\sqrt{14}$.	.	.	126	.	.	.	$25\sqrt{14}$.
.	$25\sqrt{14}$.	.	.	126	.	.	.	$15\sqrt{14}$
.	.	$25\sqrt{21}$.	.	.	21	.	.	.
.	.	.	$25\sqrt{21}$.	.	.	-119	.	.
.	.	.	.	$25\sqrt{14}$.	.	.	-154	.
.	$15\sqrt{14}$.	.	.	126

On a choisi la constante A de façon à rendre entiers les éléments diagonaux et à supprimer les dénominateurs des éléments $\langle M|\mathcal{H}|M-4\rangle$. Pour déterminer sa valeur on écrit que :

$$\begin{aligned}
 \langle \frac{9}{2} | \mathcal{H} | \frac{9}{2} \rangle &= 126 A = \left[C_{6-\frac{3}{2}\frac{9}{2}}^{6\frac{3}{2}\frac{9}{2}} \right]^2 \langle 6 | \mathcal{H} | 6 \rangle + \left[C_{5-\frac{1}{2}\frac{9}{2}}^{6\frac{3}{2}\frac{9}{2}} \right]^2 \langle 5 | \mathcal{H} | 5 \rangle \\
 &+ \left[C_{4-\frac{1}{2}\frac{9}{2}}^{6\frac{3}{2}\frac{9}{2}} \right]^2 \langle 4 | \mathcal{H} | 4 \rangle + \left[C_{3-\frac{3}{2}\frac{9}{2}}^{6\frac{3}{2}\frac{9}{2}} \right]^2 \langle 3 | \mathcal{H} | 3 \rangle
 \end{aligned}$$

\mathcal{H} étant écrit dans le 1er membre de cette égalité dans la base $|M_J\rangle$ ($J = \frac{9}{2}$) et dans le 2ème dans la base $|M_L\rangle$ ($L = 6$). Dans le 2ème cas $\langle 6|\mathcal{H}|6\rangle \dots \langle 3|\mathcal{H}|3\rangle$ sont proportionnels à 99, -66, -96, -54, éléments calculés à propos du terbium ($J = 6$), et $\langle 6|\mathcal{H}|6\rangle = -\frac{A_4}{11}$ valeur opposée à l'élément correspondant pour l'Erbium pour lesquels $L = 6$ également, mais pour lequel les calculs se font pour 3 trous au lieu de 3 électrons. Les coefficients de Clebsch Gordan sont donnés dans les tables et on écrit :

$$126 A = \frac{-A_4}{1089} \left[\left(99 \times \frac{10}{13}\right) - \left(66 \times \frac{5}{26}\right) - \left(96 \times \frac{5}{143}\right) - \left(54 \times \frac{1}{286}\right) \right]$$

$$A = \frac{-A_4 \times 68}{1089 \times 143} \quad \text{ou} \quad A_4 = -2291,5 A$$

Comme la $\mathcal{O}_{9/2}$ se réduit en les représentations du groupe du cube $\Gamma_6 + 2\Gamma_8$ le problème de la diagonalisation de l'Hamiltonien se réduit à des équations du 2ème degré au plus. Effectivement le polynôme caractéristique de la matrice se décompose en :

$$(x - 196)^2 (x^2 + 98x - 15624)^2 = 0$$

On a donc les sous-niveaux suivants :

a) un doublet : $w_a = 196 A$

$$|a\rangle = \frac{1}{12} \left\{ 3\sqrt{6} \left| \frac{9}{2} \right\rangle + 2\sqrt{21} \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{6} \left| -\frac{7}{2} \right\rangle \right\}$$

$$= 0,6124 \left| \frac{9}{2} \right\rangle + 0,7638 \left| \frac{1}{2} \right\rangle + 0,2041 \left| -\frac{7}{2} \right\rangle$$

b) un quadruplet $w_b = (-49 + 5\sqrt{721}) A = 85,257 A$

$$|b\rangle = 0,7887 \left| \frac{9}{2} \right\rangle - 0,5726 \left| \frac{1}{2} \right\rangle - 0,2238 \left| -\frac{7}{2} \right\rangle$$

$$|b_1\rangle = 0,4892 \left| \frac{5}{2} \right\rangle + 0,8722 \left| -\frac{3}{2} \right\rangle$$

c) un quadruplet $w_c = (-49 - 5\sqrt{721}) A = 183,257 A$

$$|c\rangle = 0,0541 \left| \frac{9}{2} \right\rangle - 0,2981 \left| \frac{1}{2} \right\rangle + 0,9330 \left| -\frac{7}{2} \right\rangle$$

$$|c_1\rangle = 0,8722 \left| \frac{5}{2} \right\rangle - 0,4892 \left| -\frac{3}{2} \right\rangle$$

Il faut évidemment compléter en ajoutant les états propres obtenus en changeant les signes des M_J : $|a'\rangle |b'\rangle |b'_1\rangle |c'_1\rangle |c'\rangle$.

La constante A étant positive le sous-niveau fondamental est le quadruplet C assez éloigné des 2 autres sous-niveaux. La courbe expérimentale χT en fonction de T (Ducloz Thèse) (fig. VIII-1) montre une partie rectiligne au-dessus de 150°K, qui extrapolée jusqu'à $T = 0$ donne une constante de Curie $C = 1,05$. Le paramagnétisme est $0,11 \cdot 10^{-2}$.

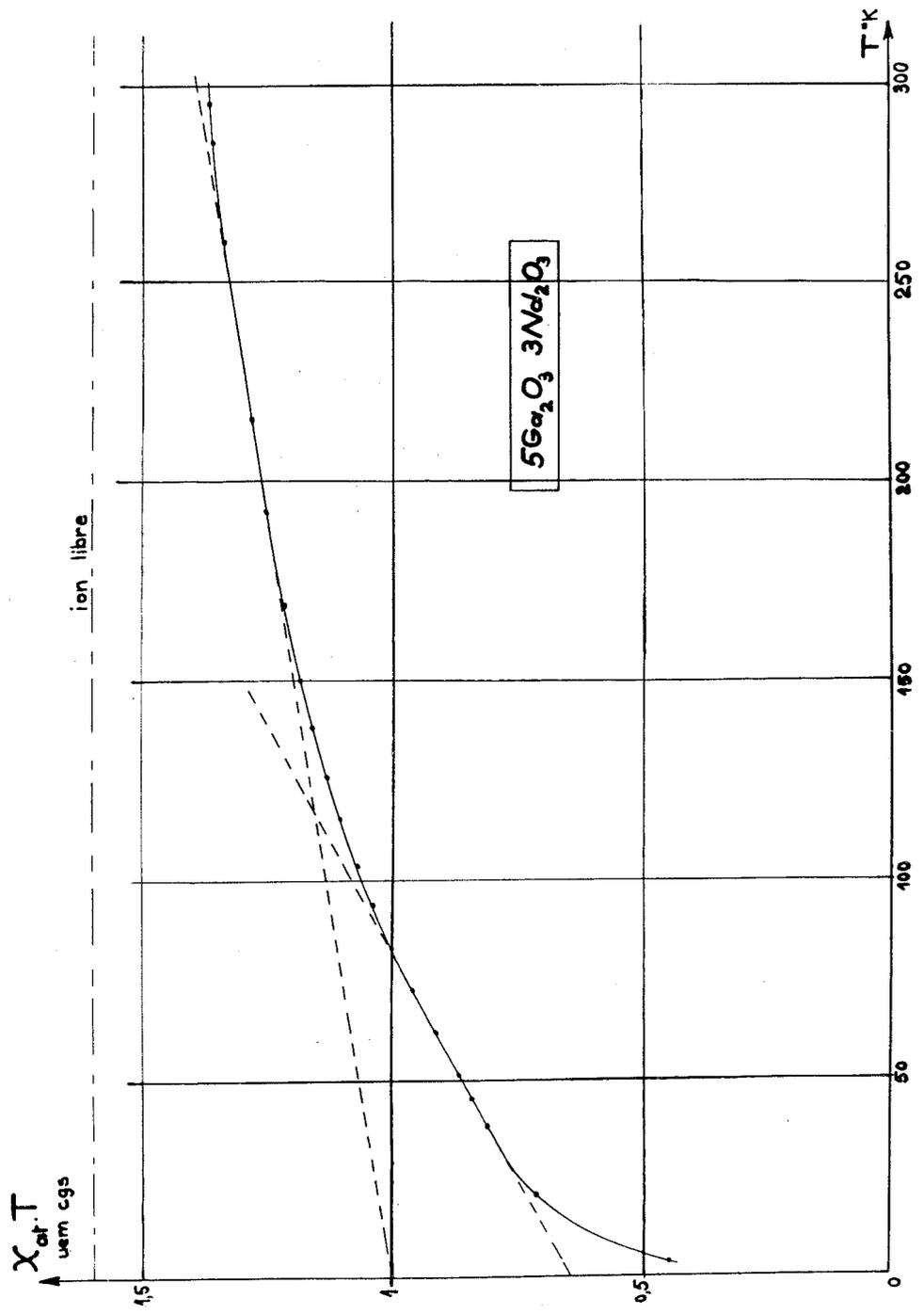


Fig. VIII-1

On peut calculer les valeurs théoriques de ces deux grandeurs dans l'hypothèse de l'approximation cubique et en supposant que le sous-niveau fondamental est seul peuplé.

Après avoir écrit J_z dans la base propre de l'Hamiltonien :

$\frac{11}{6}$.	2,1147	.	.	.	-0,6456	.	.	.
.	$\frac{11}{6}$.	2,1147	.	.	.	-0,6456	.	.
2,1147	.	2,7878	.	.	.	1,0240	.	.	.
.	2,1147	.	2,7878	.	.	.	1,0240	.	.
.	.	.	.	-0,5428	.	.	.	1,7066	.
.	-0,5428	.	.	.	1,7066
-0,6456	.	1,0240	.	.	.	-3,1212	.	.	.
.	-0,6456	.	1,0240	.	.	.	-3,1212	.	.
.	.	.	.	1,7066	.	.	.	1,5428	.
.	1,7066	.	.	.	1,5428

le calcul de Van Vleck donne :

$$C = \frac{N\mu_B^2}{k} \times \frac{64}{121} \times 6,061 = 1,19$$

$$\alpha = \frac{N\mu_B^2}{k} \frac{64}{121} \times \frac{k}{A} \times 1,58 \cdot 10^{-2} = 0,31 \cdot 10^{-2} \frac{k}{A}$$

Pour C l'accord n'est pas très satisfaisant, seul l'ordre de grandeur est respecté. De la valeur de α on déduit $A = 2,8 k$. L'amplitude de la décomposition qui s'en déduit (les niveaux seraient à $0,750.1050^\circ K$) est raisonnable, mais la valeur de A paraît élevée. L'approximation cubique ne donne qu'un accord grossier avec l'expérience.

2) Au-dessous de $180^\circ K$ un deuxième blocage apparaît. Il est évidemment dû à ce que l'écart à la symétrie cubique du voisinage lève la dégénérescence du quadruplet fondamental en 2 doublets de Krammers. Il est aisé d'écrire la nouvelle équation caractéristique, en négligeant les termes en r^2 dans le développement du potentiel :

$$[x^4 - 98 x^3 - (22932 + 11900 k)x + (2444904 + 617400 k^2)]^2$$

$$[x^2 + 98 x - 2499 - 13125 k^2]^2 = 0$$

En y faisant $k = 0,78$, on trouve les 5 doublets ci-dessous :

$$w_A = 178,508 \text{ A}$$

$$|a\rangle = 0,6315 \left| \frac{9}{2} \right\rangle + 0,7574 \left| \frac{1}{2} \right\rangle + 0,1662 \left| -\frac{7}{2} \right\rangle$$

$$w_B = 91,73 \text{ A}$$

$$|b\rangle = 0,7746 \left| \frac{9}{2} \right\rangle - 0,6063 \left| \frac{1}{2} \right\rangle - 0,1800 \left| -\frac{7}{2} \right\rangle$$

$$w_{B_1} = 64,5124 \text{ A}$$

$$|b_1\rangle = 0,4378 \left| \frac{5}{2} \right\rangle + 0,8991 \left| -\frac{3}{2} \right\rangle$$

$$w_{c_1} = -162,5134 \text{ A}$$

$$|c_1\rangle = 0,8991 \left| \frac{5}{2} \right\rangle - 0,4378 \left| -\frac{3}{2} \right\rangle$$

$$w_C = -172,242 \text{ A}$$

$$|c\rangle = 0,0356 \left| \frac{9}{2} \right\rangle - 0,2424 \left| \frac{1}{2} \right\rangle + 0,9695 \left| -\frac{7}{2} \right\rangle$$

Dans la base propre les 3 matrices J_x J_y J_z s'écrivent :

(Voir les représentatives page suivante).

Les niveaux $|c\rangle$ et $|c_1\rangle$ étant proches l'un de l'autre, on peut admettre qu'à température moyenne ils sont seuls peuplés et le sont également. On en déduit une nouvelle constante de Curie et un nouveau paramagnétisme constant.

$$\begin{aligned} C &= \frac{N\mu_B^2}{3k} g^2 \left[0,2504^2 + 1,8038^2 + 2,0033^2 + 2,0033^2 + \frac{1}{2} (1,7334^2 + 3,2546^2) \right] \\ &= \frac{N\mu_B^2}{3k} g^2 \left[11,342 + \left(\frac{1}{2} \times 13,597 \right) \right] = 0,066 \times 17,141 = 1,13 \\ \alpha &= \frac{2N\mu_B^2}{3k} g^2 \frac{k}{A} \left[\frac{0,4682^2}{250,75} + \frac{1,4843^2}{263,97} + \frac{0,3150^2}{236,76} + \frac{0,5134^2}{341,02} + \frac{0,3265^2}{254,26} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1,4141^2}{227,03} + \frac{1}{2} \left(\frac{0,5546^2}{350,75} + \frac{0,8034^2}{263,97} + \frac{1,5745^2}{227,03} \right) \right] \\ &= \frac{N\mu_B^2}{3k} g^2 \frac{k}{A} \left[1,938 + \frac{1,424}{2} \right] 10^{-2} = 2 \times 0,066 \cdot 10^{-2} \frac{k}{A} \cdot 2,65 \\ &= 0,35 \cdot 10^{-2} \frac{k}{A} \end{aligned}$$

$$J_x = \begin{bmatrix} . & 1,7490 & . & -1,1254 & . & -1,8136 & . & -0,5134 & . & 0,4682 \\ 1,7490 & . & -1,1254 & . & 1,8136 & . & -0,5134 & . & 0,4682 & . \\ . & -1,1254 & . & 0,5007 & . & 1,4929 & . & 0,3265 & . & 1,4843 \\ -1,1254 & . & 0,5007 & . & 1,4929 & . & 0,3265 & . & 1,4843 & . \\ . & 1,8136 & . & 1,4929 & . & 1,8038 & . & 1,4131 & . & 0,3150 \\ 1,8136 & . & 1,4929 & . & 1,8038 & . & 1,4131 & . & 0,3150 & . \\ . & -0,5134 & . & 0,3265 & . & 1,4131 & . & -1,8038 & . & 2,0033 \\ -0,5134 & . & 0,3265 & . & 1,4131 & . & -1,8038 & . & 2,0033 & . \\ . & 0,4682 & . & 1,4843 & . & 0,3150 & . & 2,0033 & . & 0,2504 \\ 0,4682 & . & 1,4843 & . & 0,3150 & . & 2,0033 & . & 0,2504 & . \end{bmatrix}$$

$$J_y = \begin{bmatrix} . & 1,7490 & . & -1,1254 & . & -1,8136 & . & 0,5134 & . & 0,4682 \\ -1,7490 & . & 1,1254 & . & 1,8136 & . & -0,5134 & . & -0,4682 & . \\ . & -1,1254 & . & 0,5007 & . & 1,4929 & . & -0,3265 & . & 1,4843 \\ 1,1254 & . & -0,5007 & . & -1,4929 & . & 0,3265 & . & -1,4843 & . \\ . & -1,8136 & . & 1,4929 & . & 1,8038 & . & 1,4131 & . & -0,3150 \\ 1,8136 & . & -1,4929 & . & -1,8038 & . & -1,4131 & . & 0,3150 & . \\ . & 0,5134 & . & -0,3265 & . & 1,4131 & . & -1,8038 & . & -2,0033 \\ -0,5134 & . & 0,3265 & . & -1,4131 & . & 1,8038 & . & 2,0033 & . \\ . & 0,4682 & . & 1,4843 & . & -0,3150 & . & -2,0033 & . & 0,2504 \\ -0,4682 & . & -1,4843 & . & 0,3150 & . & 2,0033 & . & -0,2504 & . \end{bmatrix}$$

$$J_z = \begin{bmatrix} 1,985 & . & 2,0763 & . & . & . & . & . & . & -0,5546 & . \\ . & 1,985 & . & 2,0763 & . & . & . & . & . & . & -0,5546 \\ 2,0763 & . & 2,7704 & . & . & . & . & . & . & 0,8084 & . \\ . & 2,0763 & . & 2,7704 & . & . & . & . & . & . & 0,8084 \\ . & . & . & . & -0,7334 & . & 1,5745 & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & -0,7334 & . & 1,5745 & . & . & . \\ . & . & . & . & 1,5745 & . & 1,7334 & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & 1,5745 & . & 1,7334 & . & . & . \\ -0,5546 & . & 0,8084 & . & . & . & . & . & . & 3,2546 & . \\ . & -0,5546 & . & 0,8084 & . & . & . & . & . & . & 3,2546 \end{bmatrix}$$

On remarque une anisotropie de site assez faible (le paramagnétisme constant diminue l'anisotropie due aux constantes de Curie). Pour la constante de Curie, l'accord est amélioré sans qu'il soit très satisfaisant, le paramagnétisme constant est peu changé.

Mais il est bien évident, que cette approximation est insuffisante pour interpréter le magnétisme aux très basses températures. En effet la courbe expérimentale présente une courbure dès 180°K, ce qui suppose une décomposition du quadruplet fondamental d'amplitude bien supérieure à celle prévue par cette théorie qui donnerait 27°K. Il faut donc compléter l'Hamiltonien par les termes négligés en r^2 et r^6 dans le potentiel, mais les derniers étant petits devant les premiers on n'en tiendra pas compte.

3) Les termes du 2ème ordre dans le potentiel ajoute à l'Hamiltonien la perturbation :

$$At \begin{pmatrix} 12 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & 4 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & -2 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & -6 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & -8 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & -8 & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & -6 & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & -2 & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & 4 & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & 12 \end{pmatrix} + 2KA t \begin{pmatrix} . & . & \sqrt{6} & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & \sqrt{14} & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ \sqrt{6} & . & . & . & \sqrt{21} & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & \sqrt{14} & . & . & . & . & 5 & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & \sqrt{21} & . & . & . & . & 5 & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & 5 & . & . & . & \sqrt{21} & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & 5 & . & . & . & \sqrt{14} & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & \sqrt{21} & . & . & . & \sqrt{6} & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \sqrt{14} & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & . & \sqrt{6} & . & . & . \end{pmatrix}$$

Ces deux opérateurs étant écrits dans la base $|M_j\rangle$ par la méthode des polynômes, on trouve la valeur de t par un calcul analogue à celui effectué pour le calcul de A :

$$12 At = \left[\left(22 \times \frac{10}{13}\right) + \left(11 \times \frac{5}{26}\right) + \left(2 \times \frac{5}{143}\right) - \left(5 \times \frac{1}{286}\right) \right] \frac{2}{22 \times 15} A_2$$

d'où en comparant à la valeur de A, tous calculs faits :

$$t = 40 \frac{A_2}{A_4}$$

En reprenant les valeurs trouvées par l'Ytterbium, on trouve que t doit être négatif et de l'ordre de l'unité. Un calcul de perturbation ne peut donner que des résultats approchés, et un calcul exact ne peut être entrepris qu'avec de nombreuses données expérimentales que nous ne possédons pas. Mais il est facile de vérifier que l'interprétation de la courbe de susceptibilité peut être faite à l'aide de considérations simples.

Pour faire le calcul par la méthode des perturbations, il faut écrire les opérateurs ci-dessus dans la base propre de l'Hamiltonien. En réalité, ils se réduisent en 2 sous-matrices identiques dans les bases $|a\rangle |b\rangle |b_1\rangle |c_1\rangle |c\rangle$ d'une part, et $|a'\rangle |b'\rangle |b'_1\rangle |c'_1\rangle |c'\rangle$ déduite de la précédente en prenant les $|M_j\rangle$ opposés d'autre part. Dans la première de ces bases, ils s'écrivent :

$$At \begin{pmatrix} 0,307 & 9,424 & . & . & 2,383 \\ 9,424 & 3,389 & . & . & -1,523 \\ . & . & 5,234 & 1,574 & . \\ . & . & 1,574 & -2,767 & . \\ 2,383 & -1,523 & . & . & 3,309 \end{pmatrix} + AKt \begin{pmatrix} . & . & 6,156 & 2,581 & . & . \\ . & . & -3,717 & 0,830 & . & . \\ 6,156 & -3,717 & . & . & . & -1,725 \\ 2,581 & 0,830 & . & . & . & -1,980 \\ . & . & -1,725 & -1,980 & . & . \end{pmatrix}$$

Etant donnée la valeur prévue pour t et les faibles amplitudes de la séparation entre des doublets de Krammers de l'Hamiltonien non perturbé, provenant de la levée de dégénérescence des quadruplets de l'approximation cubique, le 2ème terme de l'opérateur créera un mélange des états $|b\rangle$ et $|b_1\rangle$ d'une part et $|c\rangle$ et $|c_1\rangle$ d'autre part. On peut donc poser en affectant d'un indice 0 les états propres non perturbés :

$$|a\rangle = |a_0\rangle + t |a_1\rangle + \dots$$

$$|e\rangle = |e_0\rangle + t |e_1\rangle + \dots \text{ avec } |e_0\rangle = \cos \psi |b\rangle + \sin \psi |b_1\rangle$$

$$|f\rangle = |f_0\rangle + t |f_1\rangle + \dots \text{ avec } |f_0\rangle = \sin \psi |b\rangle - \cos \psi |b_1\rangle$$

$$|g\rangle = |g_0\rangle + t |g_1\rangle + \dots \text{ avec } |g_0\rangle = \cos \varphi |c_1\rangle + \sin \varphi |c\rangle$$

$$|h\rangle = |h_0\rangle + t |h_1\rangle + \dots \text{ avec } |h_0\rangle = \sin \varphi |c_1\rangle - \cos \varphi |c\rangle$$

ψ et φ étant choisis de telle sorte que les matrices écrites dans les bases $|b\rangle |b_1\rangle$ et $|c_1\rangle |c\rangle$ respectivement :

$$\begin{pmatrix} 91,73 & . \\ . & 64,51 \end{pmatrix} + t \begin{pmatrix} 4,389 & -3,717K \\ -3,717K & 5,234 \end{pmatrix}$$

et

$$\begin{pmatrix} -162,51 & . \\ . & -172,24 \end{pmatrix} + t \begin{pmatrix} 2,764 & -1,980K \\ -1,980K & 3,309 \end{pmatrix}$$

soient diagonales dans les bases $|e\rangle |f\rangle$ et $|g\rangle |h\rangle$.

Il faut poser pour cela :

$$91,73 - 64,51 = \lambda t \quad ; \quad -162,51 + 172,24 = \mu t$$

$$\text{tg } 2\psi = \frac{-2K \cdot 3,717}{4,389 + 5,234 + \lambda} \quad \text{tg } 2\varphi = \frac{-2K \cdot 1,980}{-2,767 - 3,309 + \mu}$$

Les niveaux sont alors :

$$w_A = A (178,508 + 0,307 t + \dots)$$

$$w_E = A \left(78,12 - 0,42 t + \frac{4,81 t}{\cos 2\psi} + \dots \right)$$

$$w_F = A \left(78,12 - 0,42 t - \frac{4,81 t}{\cos 2\psi} + \dots \right)$$

$$w_g = A \left(-167,38 + 0,27 t - \frac{3,04 t}{\cos 2\varphi} + \dots \right)$$

$$w_h = A \left(-167,38 + 0,27 t + \frac{3,04 t}{\cos 2\varphi} + \dots \right)$$

A partir de là, compte tenu que l'on néglige de nombreux termes dans le développement du potentiel, nous allons montrer que des valeurs correctement choisies de t et de K , ou ce qui revient au même de t et de φ , permettent d'interpréter la courbe de susceptibilité aux très basses températures.

a) la constante de Curie aux très basses températures est expérimentalement de 0,6 environ. Théoriquement, elle est égale à :

$$C = \frac{N\mu_B^2}{3k} g^2 (\langle h | J_x | h' \rangle^2 + \langle h | J_y | h' \rangle^2 + \langle h | J_z | h' \rangle^2)$$

en admettant que ce soit l'état $|h\rangle$ qui soit l'état fondamental ($t > 0$, $\cos 2\varphi > 0$). Si c'était l'état $|g\rangle$, il suffirait dans le calcul qui suit de remplacer φ par $\varphi - \frac{\pi}{2}$.

Nous posons $C = C_0 + C't$ avec :

$$C_0 = \frac{N\mu_B^2}{3k} g^2 [\langle h_0 | J_x | h_0' \rangle^2 + \langle h_0 | J_y | h_0' \rangle^2 + \langle h_0 | J_z | h_0' \rangle^2]$$

$$\text{et } C' = \frac{4N\mu_B^2}{3k} g^2 [\langle h_0 | J_x | h_1' \rangle \langle h_0 | J_x | h_1 \rangle + \langle h_0 | J_y | h_0' \rangle \langle h_0 | J_y | h_1' \rangle + \langle h_0 | J_z | h_0' \rangle \langle h_0 | J_z | h_1 \rangle]$$

On peut exprimer C_0 en fonction de φ et des valeurs connues des éléments de matrice J dans la base propre de "l'Hamiltonien non perturbé". On trouve :

$$C_0 = \frac{2N\mu_B^2}{3k} g^2 \left[1,804^2 \sin^4 \varphi + (4 \times 2,003^2 - (2 \times 0,250 \times 1,804)^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + 0,250^2 \cos^4 \varphi + \left(\frac{1}{2} \times 1,733 \sin^4 \varphi \right) - (1,733 \times 3,255 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi) + \frac{1}{2} 0,3255 \cos^4 \varphi \right] = 0,132 (4,76 \sin^4 \varphi + 9,51 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + 5,36 \cos^4 \varphi)$$

On a représenté figure VIII-2 la variation de C_0 en fonction de φ . L'accord avec la valeur expérimentale est satisfaisant étant données les approximations faites :

$C't$ est d'ailleurs négligeable ; en effet :

$$|h_1\rangle = 10^{-2} (0,69K |a_0\rangle - 0,59K |b\rangle - 0,743 |b_1\rangle)$$

et dans l'expression de C' , 10^{-2} reste en facteur devant un polynôme en $\sin \varphi \cos \varphi$ du même ordre de grandeur que celui exprimant C_0 .

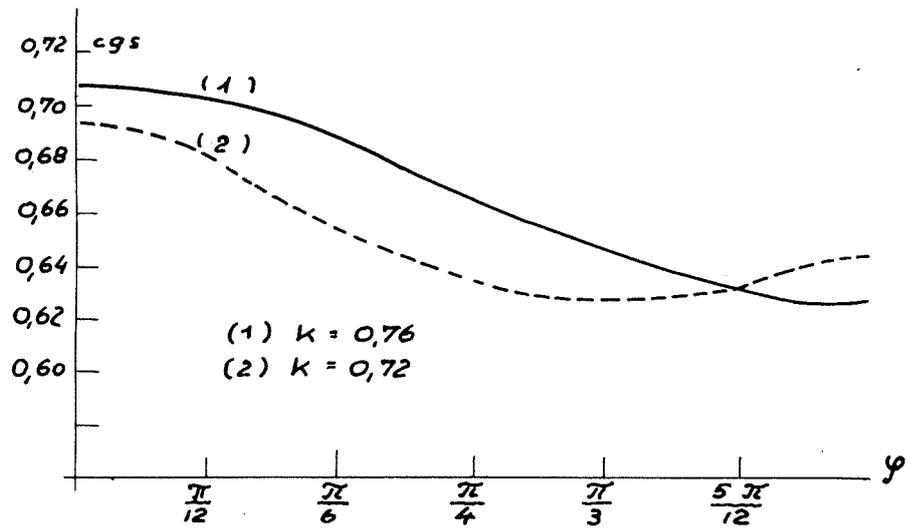


Fig. VIII-2

b) Expérimentalement, aux très basses températures le paramagnétisme constant est environ 5 fois plus fort qu'aux températures moyennes, où il vaut théoriquement :

$$\alpha = \frac{2N\mu^2}{3k} g^2 \frac{k}{A} 2,65 \cdot 10^{-2} + \alpha't$$

le terme $\alpha't$ provenant de "l'Hamiltonien perturbateur" ; nous négligeons ce terme.

La théorie de Van Vleck montre que l'augmentation du paramagnétisme constant α_0 aux très basses températures est essentiellement due aux termes tels que $\langle h | J_z | g \rangle$. De façon précise :

$$\alpha_0 = \frac{2N\mu^2}{3k} g^2 \frac{k}{A} \frac{A}{w_g - w_A} [\langle g | J_x | h' \rangle^2 + \langle g | J_y | h' \rangle^2 + \langle g | J_z | h \rangle^2 + a (w_g - w_H)]$$

avec

$$a = \frac{\langle h | J_x | f' \rangle^2 + \langle h | J_y | f' \rangle^2 + \langle h | J_z | f \rangle^2}{w_E - w_H} + \frac{\langle h | J_x | e' \rangle^2 + \langle h | J_y | e' \rangle^2 + \langle h | J_z | e \rangle^2}{w_E - w_H} + \frac{\langle h | J_x | a' \rangle^2 + \langle h | J_y | a' \rangle^2 + \langle h | J_z | a \rangle^2}{w_E - w_H}$$

et d'autre part :

$$\alpha = \frac{2N\mu^2}{3k} g^2 k \frac{a+b}{2}$$

où b est l'expression déduite de a en remplaçant $\langle h |$ par $\langle g |$; on ne fera pas une grosse erreur en écrivant :

$$\alpha_0 - \alpha = \frac{2N\mu^2}{3k} g^2 \frac{k}{A} \frac{A}{w_g - w_H} [\langle g | J_x | h' \rangle^2 + \langle g | J_y | h' \rangle^2 + \langle g | J_z | h \rangle^2]$$

ou, en tenant compte que expérimentalement $\alpha_0 = 5\alpha$:

$$\frac{w_g - w_H}{A} = \frac{1}{4 \times 2,65 \times 10^{-2}} [\langle g | J_x | h' \rangle^2 + \langle g | J_y | h' \rangle^2 + \langle g | J_z | h \rangle^2]$$

Un calcul trigonométrique simple montre que le crochet reste voisin de 8 quel que soit φ d'où $\frac{w_g - w_H}{A} = 75$.

Cette valeur donne en prenant $A = 2,7$

$$w_g - w_H = 200^\circ\text{K environ}$$

valeur un peu forte, si on considère la zone de courbure de la courbe de susceptibilité en fonction de la température mais parfaitement admissible en ordre de grandeur, vues les approximations faites.

Par ailleurs, $\frac{w_g - w_H}{A} = \frac{6t}{\cos 2\varphi}$ au second ordre près. Il n'est nullement exclu que $\cos 2\varphi$ soit voisin de 0,1 ce qui donne pour t une valeur compatible avec celle prévue.

La mesure précise spectroscopique des niveaux, et des mesures de résonance paramagnétique permettraient seules, en apportant de nouvelles données expérimentales, de préciser le calcul de t et de φ et des paramètres négligés : termes en \bar{F}^6 dans le développement de l'Hamiltonien en particulier, ainsi que le fait que dans la première séquence des terres rares l'approximation qui consiste à considérer la partie de l'Hamiltonien provenant du champ cristallin comme une perturbation de la structure fine, est plus grossière que dans la deuxième séquence.

CHAPITRE IX

ÉTUDE DU PRASÉODYME $4f^2 \ ^3H_4$

Belorisky a fait dans sa thèse de 3ème cycle une étude détaillée de ce cas. Je ne ferai que rappeler les principaux résultats :

L'Hamiltonien s'écrit en faisant l'hypothèse simplificatrice de symétrie cubique de l'environnement :

$$\begin{array}{cccccccc}
 14 & . & . & . & \sqrt{70} & . & . & . \\
 . & -21 & . & . & . & 5\sqrt{7} & . & . \\
 . & . & -11 & . & . & . & 15 & . \\
 . & . & . & 9 & . & . & . & 5\sqrt{7} \\
 \sqrt{70} & . & . & . & 18 & . & . & \sqrt{70} \\
 . & 5\sqrt{7} & . & . & . & 9 & . & . \\
 . & . & 15 & . & . & . & -11 & . \\
 . & . & . & 5\sqrt{7} & . & . & . & -21 \\
 . & . & . & . & \sqrt{70} & . & . & 14
 \end{array}$$

La résolution se fait algébriquement et on trouve :

- un singulet Γ_1 : $W_A = 28 A$

$$|a\rangle = \frac{1}{12} \left\{ \sqrt{30}|4\rangle + 2\sqrt{21}|0\rangle + \sqrt{30}|-4\rangle \right\}$$

- un triplet Γ_4 $W_B = 14 A$

$$|b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |4\rangle - |-4\rangle \right\}$$

$$|b_1\rangle = \frac{1}{4} \left\{ \sqrt{2}|3\rangle + \sqrt{14}|-1\rangle \right\}$$

$$|b_2\rangle = \frac{1}{4} \left\{ \sqrt{14}|1\rangle + \sqrt{2}|-3\rangle \right\}$$

- un doublet Γ_3 $W_c = 4 A$

$$|c\rangle = \frac{1}{12} \left\{ \sqrt{42}|4\rangle - 2\sqrt{15}|0\rangle + \sqrt{42}|-4\rangle \right\}$$

$$|c_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |2\rangle + |-2\rangle \right\}$$

- un triplet Γ_5 $W_0 = -26 A$

$$|d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |2\rangle - |-2\rangle \right\}$$

$$|d_1\rangle = \frac{1}{4} \left\{ \sqrt{14}|3\rangle - \sqrt{2}|-1\rangle \right\}$$

$$|d_2\rangle = \frac{1}{4} \left\{ \sqrt{2}|1\rangle - \sqrt{14}|-3\rangle \right\}$$

La constante A se calcule comme dans le cas du Néodyme :

$$14 A = \left(C_{5-1}^{5 \ 1 \ 4} \right)^2 \langle 5 | \mathcal{H} | 5 \rangle + \left(C_{4 \ 0 \ 4}^{5 \ 1 \ 4} \right)^2 \langle 4 | \mathcal{H} | 4 \rangle + \left(C_{3 \ 1 \ 4}^{5 \ 1 \ 4} \right)^2 \langle 3 | \mathcal{H} | 3 \rangle$$

Les termes $\langle M_L | \mathcal{H} | M_L \rangle$ se calculent comme proportionnels aux valeurs du polynôme $P_0^4 \ 5 = M^4 - 25 M^2 + 72$ avec $\langle 5 | \mathcal{H} | 5 \rangle = -\frac{4}{33} A_4$. Les coefficients de Clesch Gordan se trouvent dans les tables :

$$14 A = \frac{4 A_4}{33 \times 42} \left[\left(\frac{9}{11} \times 42 \right) - \left(\frac{9}{55} \times 42 \right) - \left(\frac{1}{55} \times 42 \right) \right]$$

$$\text{d'où } A = \frac{-2A_4}{363} > 0$$

Le niveau fondamental est donc le triplet D.

La représentative de J_z s'écrit immédiatement dans la base propre de l'Hamiltonien :

$$\begin{array}{cccccccc} \cdot & \frac{\sqrt{60}}{3} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{\sqrt{60}}{3} & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\sqrt{84}}{3} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -\frac{1}{2} & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\sqrt{7}}{2} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{2} & \cdot & \cdot & \cdot & -\frac{\sqrt{7}}{2} \\ \cdot & \frac{\sqrt{84}}{3} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \frac{\sqrt{7}}{2} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{5}{2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & -\frac{\sqrt{7}}{2} & \cdot & \cdot & \cdot & -\frac{5}{2} \end{array}$$

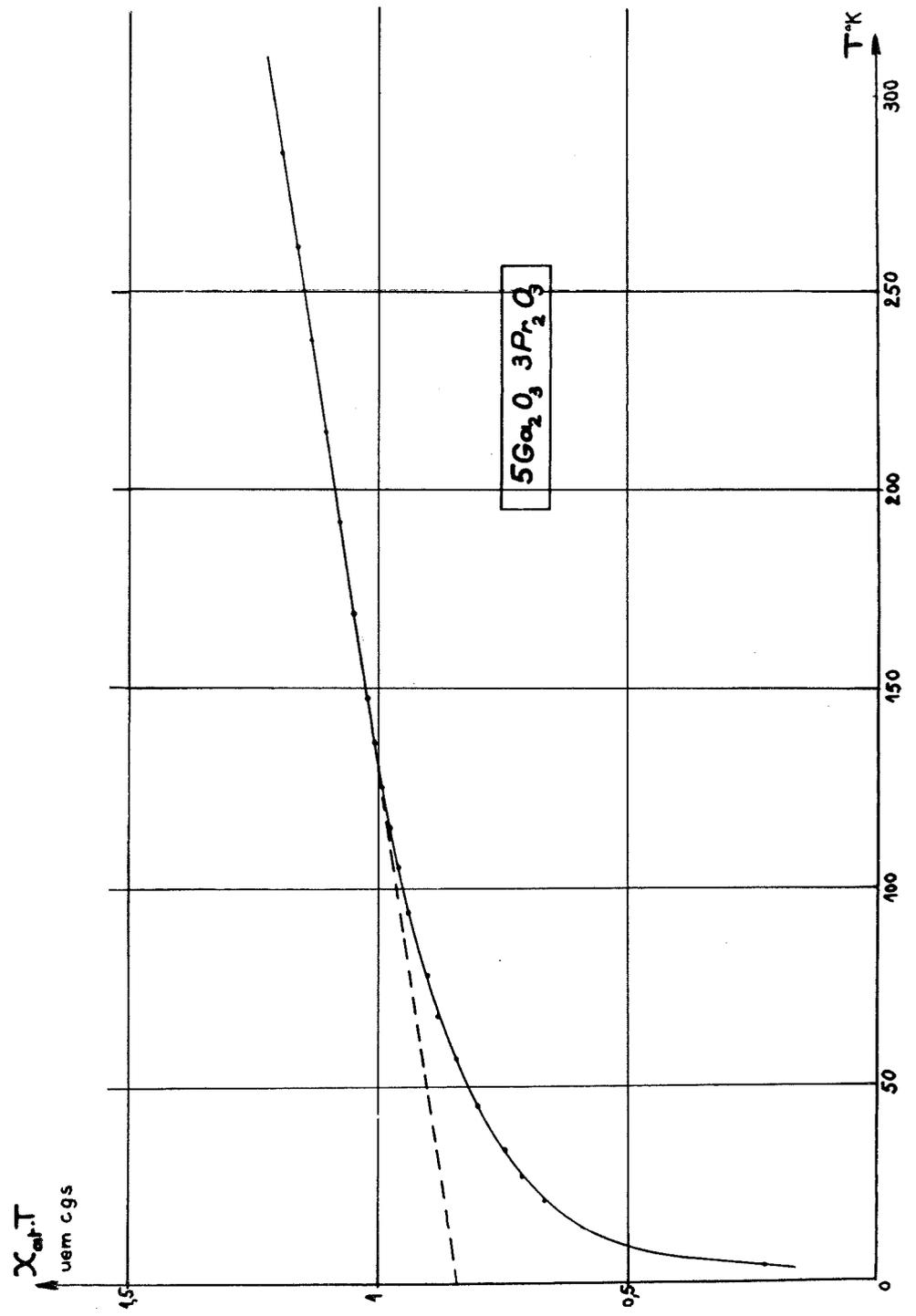


Fig. IX-1

La constante de Curie calculée à partir de cette hypothèse est :

$$C = \frac{N\mu^2}{k} g^2 \frac{1}{3} \frac{25}{2} = 0,37 \times \frac{16}{25} \times \frac{25}{6} = 0,97$$

La courbe expérimentale de Ducloz (fig.IX-1) présente une partie rectiligne entre 50°K et 300°K correspondant à une constante de Curie 0,84, et un paramagnétisme constant $1,25 \cdot 10^{-2}$. Compte tenu des approximations faites, l'accord n'est pas mauvais pour la constante de Curie.

Le paramagnétisme constant théorique est :

$$\frac{N\mu^2}{k} g^2 \frac{1}{3} \left(\frac{7}{80} + \frac{4}{30} \right) \frac{k}{A} = 1,25 \cdot 10^{-2} \frac{k}{A}$$

On en déduit, en comparant avec la valeur expérimentale, $A = 14k$ cgs. L'amplitude totale de la décomposition cristalline est donc 750°K et le premier niveau excité se trouve à 420°K, ce qui interprète bien la linéarité de la courbe aux températures inférieures à 300°K. Par ailleurs $A_4 = 2500°K$.

En dessous de 150°K le blocage est plus complet et devient total pour $T = 0$. Comme dans le cas du terbium, J est entier et l'anisotropie de site lève la dégénérescence du triplet fondamental en 3 singulets dont l'écartement est de l'ordre de 50 à 150°K.

CONCLUSION

De l'examen des six cas étudiés, on peut tirer les conclusions suivantes sur le blocage du moment magnétique des ions terre rare trivalents dans les gallates du type grenat :

a) Les propriétés magnétiques déduites des mesures de susceptibilité et de résonance paramagnétique s'interprètent par la théorie du champ cristallin, à partir des propriétés de symétrie que possède l'environnement de l'ion magnétique. On peut supposer en première approximation que la symétrie de l'environnement est cubique. L'énergie due à ce champ cristallin est élevée, de 500 à 1500°K suivant les cas, plus grande qu'elle n'avait été prévue. Elle reste toutefois suffisamment petite devant l'énergie de couplage L - S pour pouvoir être considérée comme une perturbation de ce couplage. Elle varie beaucoup d'un grenat à l'autre. Cette variation provient de 2 facteurs :

- un premier facteur que j'appellerai facteur de groupe qui traduit les propriétés des réductions des \mathcal{O}_j en les représentations du groupe du cube. Ce facteur est parfaitement connu. J'ai représenté figure 1 les diverses décompositions du niveau fondamental des ions terres rares, en supposant le 2ème facteur constant et égal à 1.

- un deuxième facteur que j'appellerai facteur de champ cristallin.

En supposant que ce champ cristallin soit exclusivement d'origine électrostatique, ce facteur contient en outre des constantes physiques et des données cristallographiques, la moyenne \bar{r}^4 mal connue de la 4ème puissance du rayon de la couche 4f et la constante d'écran provenant des couches 5s et 5p. En fait, s'ajoutent probablement d'autres interactions ayant même symétrie, covalence en particulier. Pour toutes ces causes d'indétermination, ce facteur a été pratiquement déterminé en tenant compte du facteur de groupe à partir de l'amplitude réelle de la décomposition, elle-même calculée à partir des paramagnétismes constants mesurés. Cette amplitude réelle est représentée figure 1 en trait fin, l'échelle étant telle qu'il y ait coïncidence pour l'Ytterbium, entre "l'amplitude du groupe" et l'amplitude réelle de la décomposition. C'est ce facteur qui est "étonnement" grand, quoique les ordres de grandeurs calculés des \bar{r}^4 restent acceptables. Il présente un minimum pour l'Erbium et le Dysprosium, ce qui reste à interpréter ⁽¹⁾.

b) L'hypothèse simplificatrice qui consiste à admettre que l'environnement possède la symétrie cubique, n'est qu'une approximation gros-

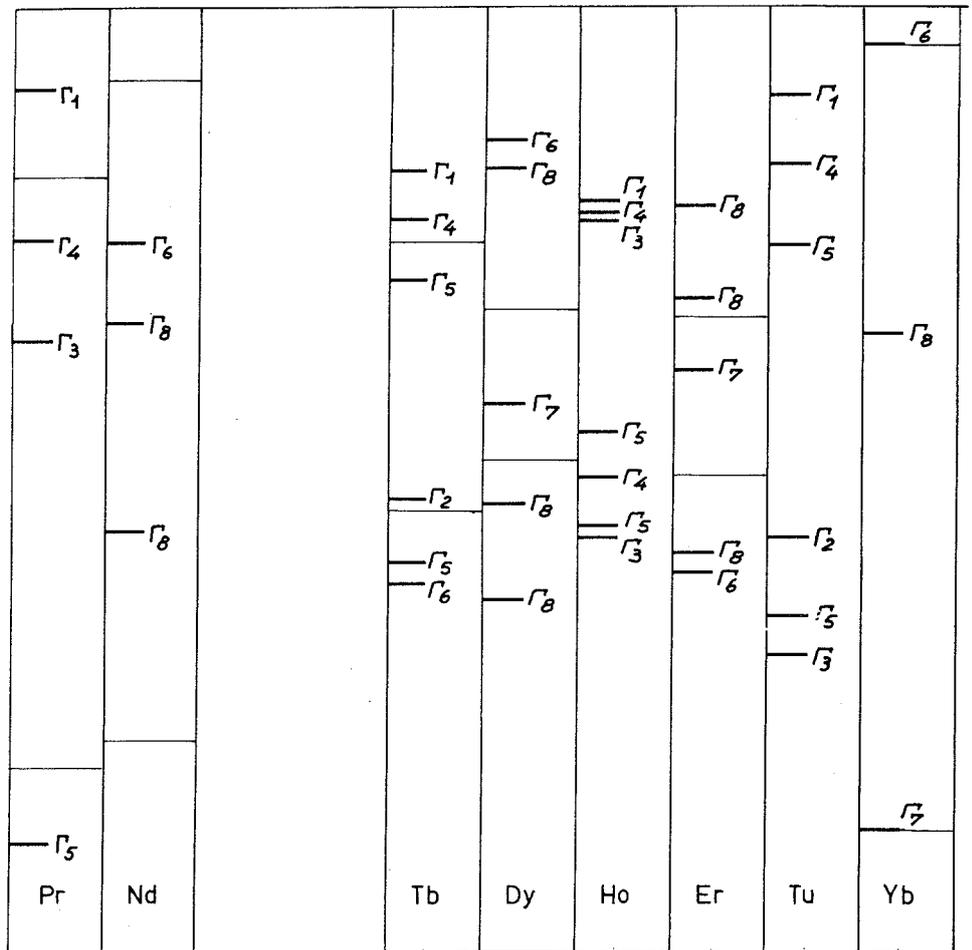


Fig. 1

sière, permettant de représenter les faits expérimentaux au-dessus de 150°K. En dessous de cette température, le blocage est généralement plus grand que prévu, ce qui prouve que la correction à apporter à l'hypothèse de la symétrie cubique fait intervenir les énergies de l'ordre de 100 à 200°K. Généralement, on fait cette correction en ajoutant des "champs perturbateurs" à symétrie axiale, quadratique, ou rhomboédrique. On peut également chercher à exprimer l'Hamiltonien exactement à partir des données cristallographiques

-
- (1) On peut peut-être donner l'interprétation grossière suivante de la variation de A_4 : cette constante, dépendant essentiellement de r^4 , diminuerait lorsque le nombre atomique augmenterait, le noyau attirant plus fortement les électrons ; le sens de la variation serait renversé au début de la 1ère séquence par la répulsion des électrons 4f par les ions O^{2-} et à la fin de la 2ème séquence par l'attraction des "trous" 4f par ces mêmes ions. Il est d'ailleurs certain qu'il y a un effet "anti-écran" par la couche $5s^2 5p^6$.

sur l'environnement. Les deux méthodes sont en général équivalentes, car la précision actuelle des mesures cristallographiques laisse indéterminés certains coefficients, coefficients qui sont d'ailleurs nuls dans l'approximation de la symétrie cubique. Ces perturbations dépendent elles aussi de deux facteurs de groupe et de champ cristallin. Elles justifient les fortes anisotropies de site constatées expérimentalement et l'extrême sensibilité de cette anisotropie à toute variation même minime du réseau cristallin. L'Ytterbium fait exception car le sous-niveau fondamental résultant de la décomposition du niveau $^2F_{7/2}$ par un champ cristallin à symétrie cubique est un doublet de Krammers. Il est probable que les paramagnétismes constants sont assez influencés par ces perturbations, comme le montre le cas du Tullium étudié expérimentalement par Wolf. A très basse température, la constante de Curie de ce corps est nulle, ce qui s'interprète immédiatement en remarquant que le sous-niveau fondamental dans l'hypothèse simplificatrice de la symétrie cubique, est un singulet assez nettement séparé des niveaux voisins (Cf. fig. 1). Son paramagnétisme constant varie du simple au double, du gallate à l'aluminate. Ceci rend assez incertaines les déterminations que nous avons faites du facteur de champ cristallin qu'il faudrait mesurer directement par spectroscopie.

L'anisotropie mise en évidence contribuera par son énergie, pour une part importante aux propriétés magnétiques des grenats et on ne peut que confirmer le résultat expérimental de Wolf : l'extrapolation des propriétés d'un grenat à l'autre ne peut se faire qu'avec une extrême prudence.

BIBLIOGRAPHIE

- a) BETHE - Ann. Phys. 3, 133 (1929).
- b) PRYCE - Sup. Nuovo Cimento 3, 817 (1957).
- c) BLEANY B. et STEVENS K.W.H. - Rep. on Progress in Phys. 16 p.108-159 (1953).
- d) BERTAUT F., FORRAT F., HERPIN A. et MERIEL P. - C.R. Ac. Sc. 243, 898 (1956).
- e) BIRGE et WEINBERG - Phys. Rev. 19, 298 (4 oct. 1947).
- f) PAUTHENET R. - Coll. Int. Magn. Grenoble 1958 - 66.
- g) DUCLOZ - Thèse Grenoble 1962.
- h) PAPPALARDO R. et WOOD D.L. - J. Chem. Phys. 33, 1734 (6 décembre 1960).
- i) BOAKES D., GARTON G., RYAN D. et WOLF W.P. - Proc. Phys. Soc. 74, 663 (1959).
- j) DREYFUS B., VERDONNE-THUILIER J. et VEYSSIE-COUNILLON M. - C.R. Ac. Sc. 252, 1928-1930 (27 mars 1961).
- k) BALL M., GARTON G., LEASK M., RYAN D. et WOLF W.P. - J. App. Phys. Sup 32 n°3, 267 S - 269 S (mars 1961).
- l) AYANT Y. et ROSSET J. - Ann. Inst. Fourier 10, 345-358 (1960).
- m) COHEN J. et MEUNIER M. - Communication personnelle.
WHITE R.L. et ANDELIN J.P. - J. Phys. Rev. 115, 1435.
BALL M., GARTON G., LEASK M.J.M. et WOLF W.P. - Proc. VII Int. Conf. Low Temperature Physics, Toronto 1960.
WOLF W.P. - Proc. Phys. Soc. 74, 665 (1959).
WOLF W.P., BALL M., HUTCHINGS M.T., LEASK M.J.M. et WYATT A.F.G. - Coll. Int. Magn. Tokyo 1961 - 98.
DILLON J.F. et WALKER L.R. - Phys. Rev. 124, 5, 1401-1413 (déc. 1961).
NOBORU TSUYA et YOSHIO EBINA - Rep. Res. Inst. of El. Com Tohoky Univ. 12 n°3 4, 165, 12 n°3 4, 183, 13 1, 1, 13 1, 25, 13 1, 43.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	3
PREMIERE PARTIE	
I - Données cristallographiques et géométriques	5
II - Développement du potentiel électrostatique en série de fonctions sphériques	9
III - Calcul des opérateurs fonctions sphériques	15
DEUXIEME PARTIE	
IV - Etude de l'Ytterbium	19
V - Etude de l'Erbium	28
VI - Etude du Dysprosium	48
VII - Etude du Terbium	51
VIII - Etude du Néodyme	58
IX - Etude du Praséodyme	69
CONCLUSION	73
BIBLIOGRAPHIE	76

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LA SUPRACONDUCTIVITE

Vu,
Grenoble, le 4 juin 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
L. WEIL

Vu,
Grenoble, le 30 mai 1962
Le Président de la Thèse,
L. NEEL

Vu et permis d'imprimer,
Le Recteur de l'Académie de Grenoble,
R. TREHIN

IMP. LOUIS-JEAN - GAP

Dépôt légal n° 146 - 1962

ERRATA

Page 5 ligne 6 :

au lieu de $-z \frac{1}{2} - x, y ;$

lire $-z, \frac{1}{2} - x, y ;$

Page 5 ligne 7 :

au lieu de $(110) (001) (110)$

lire $(110) (001) (1\bar{1}0)$

Page 8 ligne 8 :

au lieu de $a_{\pi}^l e^{i\pi\varphi} + a_{-\pi} e^{-i\pi\varphi}$

lire $a_{\pi}^l e^{i\pi\varphi} + a_{-\pi}^l e^{-i\pi\varphi}$

Page 9 ligne 3 :

au lieu de électrostatiques

lire électrostatique

Page 10 ligne 5 :

au lieu de $\sqrt{\frac{3}{2\pi}}$

lire $\frac{3}{\sqrt{2\pi}}$

Page 12 ligne 13

au lieu de $\sqrt{\frac{14}{5}}$

lire $\sqrt{\frac{5}{14}}$

Page 13 lignes 8 et 9 :

au lieu de incluera

lire inclura

Page 19 titre :

au lieu de ${}^2F_{\frac{1}{2}}$

lire ${}^2F_{\frac{1}{2}}$

Page 25 ligne 24

au lieu de $(1, 1, 0 ; 0, 0, 1 ; 1, 1, 0$

lire $((110) (001) (1\bar{1}0)$

Page 25 ligne 27

au lieu de égal : $\frac{g_x + g_y + g_z}{3} = 2,97 g_J$

lire égal à $\sqrt{\frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{3}} = 2,97 g_J$

Page 45 ligne 1

au lieu de fig.V-4

lire fig.V-5

Page 45 ligne 9

au lieu de fig.5

lire fig.V-6

Page 47 dans la figure, en bas à gauche :

au lieu de $\frac{12}{2}$

lire $\frac{13}{2}$

Page 47 dans la figure, au centre :

au lieu de 15 lire $\frac{15}{2}$

Page 75 ligne 10

au lieu de tullium lire thulium

Page 76 ligne 14

au lieu de J. Phys. Rev. 115, 1435 lire Phys. Rev. 115, 6, p.1435 (1959)

Page 76 dernière ligne

au lieu de 12 n°34 et la suite lire $\frac{12}{1}$, p.1 ; $\frac{12}{3-4}$ p.165 ;
 $\frac{12}{3-4}$, p. 183 ; $\frac{13}{1}$, p.1 ;
 $\frac{13}{1}$, p.25 ; $\frac{13}{1}$, p.25 (1960).

Dans tout l'ouvrage :

au lieu de Krammers lire Kramers.
