

n° d'ordre :

T H E S E S
présentées
A L A F A C U L T E des S C I E N C E S
D E L' U N I V E R S I T E de G R E N O B L E
pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Madeleine VEYSSIE-COUNILLON

PREMIERE THESE

Contribution à l'étude
du champ cristallin dans les grenats de terre rare

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30. 6. 1966 devant la Commission d'Examen

MM.	L. NEEL	Président
	L. WEIL	
	M. SOUTIF	Examineurs
	B. DREYFUS	

L I S T E D E S P R O F E S S E U R S

DOYENS HONORAIRES

M. FORTRAT P.

M. MORET L.

DOYEN

M. WEIL L.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL L.	MAGNETISME ET PHYSIQUE DU SOLIDE
	HEILMANN R.	CHIMIE ORGANIQUE
	KRAVTCHENKO J.	MECANIQUE RATIONNELLE
	CHABAUTY C.	CALCUL DIFFERENTIEL DET INTEGRAL
	PARDE M.	POTAMOLOGIE
	BENOIT J.	RADIOELECTRICITE
	CHENE M.	CHIMIE PAPETIERE
	BESSON J.	ELECTROCHIMIE
	WEIL L.	THERMODYNAMIQUE
	FELICI N.	ELECTROSTATIQUE
	KUNTZMANN J.	MATHEMATIQUES APPLIQUEES
	BARBIER R.	GEOLOGIE APPLIQUEE
	SANTON L.	MECANIQUE DES FLUIDES
	OZENDA P.	BOTANIQUE
	FALLOT M.	PHYSIQUE INDUSTRIELLE
	GALVANI O.	MATHEMATIQUES
	MOUSSA A.	CHIMIE NUCLEAIRE
	TRAYNARD P.	CHIMIE
	SOUTIF M.	PHYSIQUE
	CRAYA A.	HYDRODYNAMIQUE
	REULOS R.	THEORIE DES CHAMPS
	AYANT Y.	PHYSIQUE APPROFONDIE
	GALLISSOT F.	MATHEMATIQUES
Mle	LUTZ E.	MATHEMATIQUES
	BLAMBERT M.	MATHEMATIQUES
	BOUCHEZ R.	PHYSIQUE NUCLEAIRE
	LLIBOUTRY L.	GEOPHYSIQUE
	MICHEL R.	GEOLOGIE ET MINERALOGIE
	BONNIER E.	ELECTROCHIMIE
	DESSAUX G.	PHSIOLOGIE ANIMALE
	PILLET E.	ELECTROTECHNIQUE
	DEBELMAS J.	GEOLOGIE
	GERBER R.	MATHEMATIQUES
	PAUTHENET R.	ELECTROTECHNIQUE
	VAUQUOIS B.	MATHEMATIQUES APPLIQUEES
	SILBER R.	MECANIQUE DES FLUIDES
	BARBIER J.C.	PHYSIQUE
	KOSZUL J.L.	MATHEMATIQUES
	BUYLE-BODIN M.	ELECTRONIQUE

	DREYFUS B.	THERMODYNAMIQUE
	KLEIN J.	MATHEMATIQUES
	VAILLANT F.	ZOOLOGIE
	ARNAUD P.	CHIMIE
	SENGEL P.	ZOOLOGIE
	BARJON R.	PHYSIQUE NUCLEAIRE
	BRISSONNEAU P.	PHYSIQUE
Meme	KOFLER L.	BOTANIQUE
	BARNOUD F.	BIO-SYNTHESE DE LA CELLULOSE
	GAGNAIRE D.	CHIMIE PHYSIQUE
	GIRAUD P.	GEOLOGIE
	GIDON P.	GEOLOGIE ET MINERALOGIE
	PERRET R.	SERVOMECHANISMES
Meme	BARBIER M.J.	ELECTROCHIMIE
Meme	SOUTIF J.	PHYSIQUE
	COHEN J.	ELECTROTECHNIQUE
	DEPASSEL R.	MECANIQUE
	ANCIEN D'AURIAC	MECANIQUE DES FLUIDES
	DUCROS P.	MINERALOGIE ET CRISTALLOGRAPHIE
	GASTINEL A.	MATHEMATIQUES APPLIQUEES
	GLENAT R.	CHIMIE
	LACAZE A.	THERMODYNAMIQUE
	BARRA J.	MATHEMATIQUES APPLIQUEES
	COUMES A.	ELECTRONIQUE
	DEGRANGE C.	ZOOLOGIE
	PEBAY-PEROULA	PHYSIQUE
	PERRIAUX J.	GEOLOGIE
	RASSAT A.	CHIMIE SYSTEMATIQUE
	ROBERT A.	CHIMIE PAPETIERE

PROFESSEURS ASSOCIES	MM.	NAPP-ZINN	BOTANIQUE
		DUTTON G.	BIOSYNTHESE
		MATSUSHIMA Y.	MATHEMATIQUES PURES

MAITRES DE CONFERENCES	MM.	BIAREZ J.P.	MECANIQUE PHYSIQUE
		DODU J.	MECANIQUE DES FLUIDES
		HACQUES G.	CALCUL NUMERIQUE
		LANCIA R.	PHYSIQUE AUTOMATIQUE
Meme		KAHANE J.	PHYSIQUE
		POLOUJADOFF M.	ELECTROTECHNIQUE
		DEPOMMIER P.	PHYSIQUE NUCLEAIRE
		DEPORTES C.	CHIMIE

Meme BOUCHE L. MATHEMATIQUES
 SARROT-REYNAULD GEOLOGIE
 CAUQUIS G. CHIMIE GENERALE
 BONNET G. PHYSIQUE EXPERIMENTALE
 BONNIER M.J. CHIMIE
 KAHANE A. PHYSIQUE GENERALE
 DOLIQUE J.M. ELECTRONIQUE
 BRIERE C. PHYSIQUE EXPERIMENTALE
 DESRE P. METALLURGIE
 LAJZEROWICZ J. PHYSIQUE GENERALE
 VALENTIN P. PHYSIQUE GENERALE
 BERTRANDIAS J.P. MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 BONNETAIN L. CHIMIE MINERALE
 LAURENT P. MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 CAUBET J.P. MATHEMATIQUES PURES
 PAYAN J.J. MATHEMATIQUES
 Meme BERTRANDIAS F. MATHEMATIQUES PURES
 FONTANCES R. PHYSIOLOGIE ANIMALE
 LONGQUEUE J.P. PHYSIQUE
 NIVAT M. MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 SOHM J.C. ELECTROCHIMIE
 ZADWORNY F. PHYSIQUE

MAITRES DE CONFERENCE ASSOCIES

MM. REDELLI GEOLOGIE
 KEYSTON J. THERMODYNAMIQUE
 WAKIYAMA T. PHYSIQUE DU SOLIDE.

A mes parents -

Cette étude a trouvé son inspiration dans les travaux, consacrés aux grenats ferrimagnétiques, de Monsieur le Professeur NEEL, Membre de l'Institut ; je tiens à lui exprimer ma vive gratitude pour l'honneur qu'il me fait, en acceptant de présider cette commission d'examen.

Monsieur le Doyen WEIL, Directeur du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, où s'est effectué ce travail, en a suivi la progression avec un intérêt constamment bienveillant : qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur SOUTIF, mon directeur d'enseignement, qui a bien voulu faire partie du jury.

Ce fut un plaisir, pour moi, que de travailler sous la direction de Monsieur le Professeur DREYFUS, qui m'a proposé ce sujet de recherche, et n'a cessé de me prodiguer conseils et encouragements ; je voudrais qu'il soit convaincu de ma très profonde gratitude.

Je suis heureuse de remercier Messieurs les Professeurs AYANT et BERTAUT pour les fructueux entretiens qu'ils ont bien voulu m'accorder ; et j'ai toujours trouvé une amicale attention à mes problèmes auprès de Messieurs BELORISKY et ROSSET.

Enfin, je ne saurais oublier toutes les personnes qui, par leur précieuse collaboration, ont permis que soit réalisée cette

étude : Monsieur le Professeur GASTINEL, du Laboratoire de Mathématiques Appliquées ; Monsieur le Professeur HADNI, de la Faculté des Sciences de Nancy, grâce à qui j'ai pu étendre mes expériences dans l'infra-rouge lointain ; le Docteur REMEIKI (Bell Telephone Laboratory), le Professeur H. MEYER (Université de Caroline) et Monsieur MARECHAL (C.E.N.G.), qui m'ont fourni les échantillons indispensables à ce travail ; Madame DEVAUX-MORIN, du L.R.P.S., qui en a assuré la taille et le polissage ; et, bien entendu, le personnel du laboratoire, chercheurs, techniciens et secrétaires, qui m'ont toujours accordé sans réserve leur aide et leur sympathie. Qu'ils soient tous, très sincèrement, remerciés.

-°- TABLE des MATIERES -°-

	Pages
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I - L'HAMILTONIEN DE CHAMP CRISTALLIN.....	6
I/ L'Hamiltonien de l'ion libre H_0	6
II/ L'Hamiltonien cristallin H_c	10
III/ Algèbre des Opérateurs Tensoriels.....	13
IV/ Détermination des éléments de matrice de H_c	
1) Méthode générale.....	15
2) Méthode des Opérateurs équivalents...	17
V/ Conclusion.....	20
CHAPITRE II - LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET LE POTEN- TIEL CRISTALLIN V_c DANS LES GRENATS.....	21
I/ Description de la structure cristallographique et de l'environnement d'un ion terre rare.....	21
II/ Le champ cristallin dans les grenats de terre rare.	24
1) Modèle des charges ponctuelles.....	25
2) Approximation cubique.....	27
3) Approximation du "cube déformé".....	28
III/ Conclusion.....	30
CHAPITRE III - APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES...	33
I/ Les échantillons.....	33
II/ Dispositif optique.....	34
III/ Cryostat.....	39
IV/ Description des spectres observés - Effet de la température.....	40

CHAPITRE IV - ETUDE DE TROIS GALLATES DE TERRE RARE

A/ GALLATE D'ERBIUM.....	43
I/ Détermination de $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ dans le modèle du "cube déformé".....	44
II/ Multiplets supérieurs dans le gallate d'erbium.....	47
III/ Etat fondamental.....	50
B/ GALLATE DE DYSPROSIUM.....	53
I/ Détermination de $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$	54
II/ Détermination de $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et $A_2^2 \langle r^2 \rangle$	56
III/ Les neuf coefficients du champ cristallin dans les gallates.....	60
C/ GALLATE DE SAMARIUM.....	65
I/ Détermination de $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et $A_4^0 \langle r^4 \rangle$	66
II/ Détermination de $A_6^0 \langle r^6 \rangle$	67

CHAPITRE V - LE CHAMP CRISTALLIN DANS LES GRENATS ET LE MODELE ELECTROSTATIQUE.....

I/ Le champ cristallin dans les grenats de terre rare.	70
II/ Le modèle électrostatique et les coefficients de champ cristallin.....	74
1) Modèle électrostatique simple.....	74
2) Corrections au modèle électrostatique simple.....	77
3) Comparaison avec les résultats ex- périmentaux.....	81

III/ Conclusion

I N T R O D U C T I O N

L'histoire des grenats de terre rare commence il y a une quinzaine d'années, à Strasbourg ; mais c'est à Grenoble, en 1954-56, qu'elle prend toute son importance avec les travaux de Bertaut et Forrat (cristallographie), Blum et Pauthenet (magnétisme), et l'interprétation donnée par Néel dans le cadre d'une structure ferrimagnétique.

Depuis, un peu partout dans le monde, de nombreux laboratoires se sont attachés par les techniques expérimentales les plus diverses à l'étude de ces composés ; car ils se sont révélés d'un intérêt tout particulier, aussi bien du point de vue de la physique fondamentale que du point de vue de la recherche appliquée. Une revue récente des principaux résultats obtenus est donnée par Néel, Pauthenet et Dreyfus (1964).

Il s'agit d'oxydes mixtes du type $5 A_2O_3, 3 B_2O_3$, où A est un cation trivalent et B un ion terre rare. Ils ont en commun leur structure cristallographique (structure grenat), mais ils constituent une gamme de composés très riches et très diversifiés suivant la nature de A et B : dans les grenats de fer ($A^{3+} = Fe^{3+}$) les interactions d'échange entre les différents sous-réseaux donnent lieu à un comportement ferrimagnétique ; par contre, si A^{3+} est diamagnétique (Ga^{3+}, Al^{3+}) il ne reste plus que de faibles interactions terre rare-terre rare, et les composés sont paramagnétiques jusqu'à des températures de l'ordre du degré Kelvin.

Cependant, il est un autre type d'interaction qui intervient dans tous ces composés, et qui conditionne en grande partie l'ensemble de leurs propriétés physiques : c'est l'interaction cristalline. Un ion terre rare à couche 4f non saturée est soumis, du fait des autres charges réparties dans le réseau, à un champ électrostatique fortement anisotrope, qui perturbe profondément les caractéristiques de l'ion libre à symétrie sphérique. Un multiplet de structure fine, de nombre quantique J , voit sa dégénérescence $(2J + 1)$ totalement ou partiellement levée. Les sous-niveaux issus d'un tel état peuvent s'étendre sur quelques centaines de cm^{-1} : c'est à dire que l'importance de cet effet est

comparable au champ d'échange fer - terre rare dans les ferrites, (de l'ordre de 3.10^5 oe) et à l'agitation thermique à la température ambiante. Donc, toutes les propriétés physiques, dans une large gamme de température, seront commandées par la position relative de ces sous-états, et par les fonctions propres qui y sont associées ; et il est donc absolument essentiel de les connaître avec précision pour interpréter quantitativement les résultats expérimentaux tels que : blocage du moment magnétique (Pauthenet 1958), comportement de la chaleur spécifique (Harris et al. 1962), facteur de décomposition spectrale g (Wolf et al. 1962) etc... Or, si ces mesures fournissent quelques indications sur le potentiel cristallin V_c , ce sont des données indirectes et très fragmentaires. Dans les meilleurs des cas, elles ne concernent que quelques sous-niveaux du multiplet fondamental : ainsi, à partir d'une anomalie Schottky de la chaleur spécifique, peut-on tenter d'induire tout au plus la position des deux ou trois premiers états excités. Même quand il s'agit de renseignements précis, par exemple les trois valeurs principales du tenseur g obtenues en résonance électronique, ils sont notoirement insuffisants pour essayer d'évaluer les nombreux paramètres inconnus qui figurent dans V_c . De sorte que, quand nous avons abordé cette étude, il subsistait une large indétermination sur la forme et même sur l'amplitude de cette interaction cristalline.

Il nous a donc paru intéressant de faire, au contraire, une étude systématique et spécifique de V_c , d'où puisse découler ensuite une interprétation quantitative des résultats observés dans différents domaines de la physique du solide.

Une méthode de choix est l'observation directe des effets du champ cristallin par spectroscopie : une radiation électromagnétique de fréquence convenable induit des transitions entre les différents sous-niveaux de l'ion terre rare. Si ces transitions sont toutes issues d'un même état, la position des pics d'absorption donne immédiatement les niveaux d'énergie de l'ion terre rare dans le cristal. On se place aisément dans cette situation en travaillant à très basse température, de façon à ce que seul le niveau d'énergie la plus basse soit appréciablement peuplé.

Comme il y a, dans une configuration $4f^n$, de nombreux multiplets où peuvent aboutir les transitions optiques, les spectres ainsi obtenus apportent largement plus d'informations qu'il n'en faut pour déterminer V_c . Encore faut-il savoir les exploiter ; c'est à dire reconstituer l'Hamiltonien H de l'ion à partir de ces valeurs propres observées expérimentalement. C'est, au point de vue mathématique, un problème qui semble très lourd à priori, si l'on songe que, dans une configuration $4f^n$, il y a C_{14}^n états de base indépendants. On est donc obligé de se ramener à des sous espaces d'ordre moins élevé, en utilisant des méthodes de perturbation que nous justifierons en comparant les ordres de grandeur des différents termes qui interviennent dans l'Hamiltonien H . En particulier, on considèrera, en première approximation, que l'interaction cristalline H_c est une perturbation qui agit sur les états propres de l'Hamiltonien de l'ion libre H_0 . Même dans ces limites, il faut avoir recours à des techniques mathématiques générales et puissantes, tel que le formalisme des opérateurs tensoriels introduit par Racah (1942).

Dans ce mémoire, nous présenterons donc les résultats d'une étude expérimentale des spectres optiques de quelques grenats, et l'analyse que nous en avons faite en utilisant la notion de champ cristallin.

Dans une première partie, nous exposerons brièvement les méthodes théoriques qui permettent, dans le cas général, d'écrire l'Hamiltonien H_0 traduisant l'interaction entre un ion paramagnétique de la série des lanthanides avec un réseau cristallin ; nous résumerons à ce propos le formalisme mathématique que nous aurons à utiliser.

Nous rappellerons ensuite, dans le deuxième chapitre, la structure cristallographique des grenats, en insistant sur la situation locale vue par un ion terre rare. Les éléments de symétrie propres à notre problème permettent de limiter le nombre des termes figurant dans H_0 , et d'en discuter l'importance relative.

Nous décrirons, dans le chapitre III, l'appareillage et les échantillons utilisés ; nous donnerons les caractéristiques des spectres obtenus, en insistant particulièrement sur l'influence de la température.

La quatrième partie de ce mémoire sera consacrée à la récapitulation des résultats concernant trois grenats de terre rare : les gallates d'erbium, de dysprosium et de samarium, et à leur interprétation. Nous serons en mesure, alors, de définir numériquement dans chaque cas les différents termes de l'Hamiltonien cristallin qui rend compte des niveaux d'énergies observés ; nous indiquerons sur quelques exemples comment l'Hamiltonien ainsi déterminé peut être utilisé, par la suite, pour calculer d'autres propriétés des ions paramagnétiques dans le cristal.

Dans le dernier chapitre s'ouvrira une discussion qui s'orientera dans deux directions.

En s'en tenant tout d'abord aux grenats de terre rare, est-il possible d'établir des règles générales sur l'intensité des coefficients de champ cristallin et leur évolution dans cette série de corps isostructuraux ? il serait en effet très intéressant, pour éviter un long travail systématique, de pouvoir interpoler ou extrapoler des résultats acquis.

D'un point de vue plus général, en rapprochant de cette étude les résultats obtenus par ailleurs pour d'autres composés de terre rare, nous essaierons d'en dégager des caractères communs, et de voir dans quelle mesure ils confirment ou infirment l'hypothèse classique de l'origine électrostatique de l'interaction cristalline.

C H A P I T R E I

L'HAMILTONIEN DE CHAMP CRISTALLIN

Le but que nous nous sommes proposé est d'observer, par spectroscopie, les niveaux d'énergie d'un ion terre rare quand il est placé dans une matrice cristalline donnée. Pour interpréter les expériences, nous avons besoin d'écrire l'Hamiltonien H d'un tel système. H comprend :

1) des termes qui traduisent les interactions à l'intérieur de l'ion. C'est ce que nous appellerons H_0 , Hamiltonien de l'"ion libre".

2) des termes supplémentaires qui décrivent les interactions entre l'ion considéré et les autres ions du cristal. Il s'agit d'une part d'une interaction d'origine purement cristalline H_c ; d'autre part de couplages magnétiques entre les différents ions porteurs de moment : échange, interaction dipolaire, etc... Nous nous limiterons ici au cas de grenats paramagnétiques (gallates de terre rare) où ces interactions magnétiques sont suffisamment faibles pour que nous puissions les négliger devant H_0 , en première approximation.

I/ Hamiltonien de l'ion libre H_0

Nous rappellerons brièvement que c'est un problème que l'on traite par perturbations successives. Intervient en premier lieu, dans H_0 , l'Hamiltonien de configuration où ne figurent que les parties radiales des variables d'espace; ceci revient à distribuer les électrons sur les différentes orbitales $1s$, $2s$, $2p$, etc...

La configuration de plus basse énergie, dans le cas des ions terres rares trivalents, est :

$$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3d^{10} \quad 4s^2 \quad 4p^6 \quad 4d^{10} \quad 4f^n \quad 5s^2 \quad 5p^6$$

Toutes les couches sont saturées, sauf la couche 4f. La configuration suivante, $4f^{n-1} 5d$, est distante de quelques 10^{+5} cm^{-1} (Dieke et Grosswhite 1963). Ce qui autorise, en négligeant les mélanges de configuration, à écrire les termes suivants de l'Hamiltonien comme perturbation sur les fonctions d'ondes de la configuration dégénérée $4f^n$. Cette approximation est surtout valable pour les premiers niveaux d'énergie.

Il faut tenir compte ensuite de la partie angulaire de la répulsion coulombienne, que nous désignons par H_e , et du couplage spin orbite, $H_{so} = \sum_i \xi_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$; la sommation porte sur les électrons f. Si H_e est prédominant devant H_{so} , on obtient d'abord, par diagonalisation de H_e , les "termes" caractérisés par les nombres quantiques L et S, $|L S\rangle$; puis, en tenant compte de l'interaction spin orbite, les multiplets de structure fine $|L S J\rangle$ dont les positions obéissent à la règle d'intervalle. C'est le couplage Russel-Saunders.

Ce n'est malheureusement pas ce qui se passe dans les terres rares, où l'on vérifie très souvent, expérimentalement, que la position des multiplets fins n'obéit pas à la règle de Landé. Il s'agit ici d'un cas "intermédiaire" où, de H_e et H_{so} , aucun ne peut être traité comme très grand devant l'autre. Or H_{so} commute avec $\vec{J}$, tout comme H_e , mais non pas avec $\vec{L}$ et $\vec{S}$ séparément. La matrice complète $(H_e + H_{so})$, si nous l'écrivons dans la base $|L S J M_J\rangle$, comprendra donc des éléments couplant des états de même moment cinétique total, mais de moment orbital et de spin différents $\langle L' S' J | H_e + H_{so} | L S J \rangle$. Les valeurs propres de cette matrice sont les niveaux d'énergie de l'ion libre ; on pourra caractériser chacun d'eux par la valeur correspondante de J, qui reste

ainsi un "bon nombre quantique", et qui fixe l'ordre de dégénérescence. Mais les vecteurs propres correspondants seront des combinaisons linéaires $\sum_p c_p |L_p S_p J\rangle$.

Ces calculs, qui aboutissent à la connaissance des niveaux de l'ion libre et des fonctions d'ondes correspondantes, ont été faits pour un bon nombre de configurations $4f^n$. Ils impliquent certaines approximations ; et supposent aussi la connaissance, théorique ou expérimentale, de certaines grandeurs physiques.

La première approximation consiste, nous l'avons déjà signalé, à négliger les interactions de configuration. Or si les centres de gravité de $(4f^n)$ et $(4f^{n-1} 5d)$ sont suffisamment éloignés l'un de l'autre, il y a un très net recouvrement des multiplets supérieurs de l'un et des multiplets inférieurs de l'autre. Il est cependant difficile, pour le moment, de tenir compte de cet effet, essentiellement parce que les connaissances expérimentales sur les niveaux supérieurs (situés dans l'ultra violet lointain) sont encore très maigres.

Si l'on s'en tient à la configuration $4f^n$, apparaissent dans le calcul des niveaux les trois intégrales de Slater $F^{(k)}$ ($k = 2, 4, 6$) qui permettent d'écrire H^{**} , et ζ , constante de couplage spin orbite, qui définit H_{so}^{**} . Ces quatre quantités peuvent être calculées, en principe, en utilisant la fonction d'onde

$$* F^{(k)} = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r <^k}{r >^{k+1}} \left[P_{4f}(r_i) P_{4f}(r_j) \right]^2 dr_i dr_j$$

$$** \zeta = \hbar^2 \int_0^\infty P_{4f}^2(r) \xi(r) dr$$

(E.U. Condon et G.H. Shortley - The Theory of atomic spectra 1959)

radiale $R(r) = 1/r P_{4f}(r)$ d'un électron $4f$. A différentes approximations pour P_{4f} correspondent différentes valeurs de ces grandeurs (Freeman et al. 1962).

De façon plus modeste, et plus réaliste, on a pu considérer ces quantités comme des paramètres, les introduire ainsi dans la matrice $H_e + H_{so}$, et chercher à les ajuster pour obtenir le meilleur accord possible avec les valeurs expérimentales des niveaux d'énergie. Signalons que, surtout en ce qui concerne $F^{(2)}$, $F^{(4)}$ et $F^{(6)}$, les résultats empiriques ainsi obtenus s'écartent notablement des valeurs déduites d'un calcul à priori. Il est d'autant plus sûr de se fier aux valeurs empiriques de ces paramètres que, suivant une remarque de Racah (1960), ceci revient à inclure implicitement, dans le calcul, des effets de mélange de configuration.

Il faut bien voir cependant qu'il subsiste, en général, une assez large indétermination sur $F^{(2)}$, $F^{(4)}$, $F^{(6)}$ et ζ . Car, expérimentalement, on ne connaît pas encore, à proprement parler, les niveaux d'énergie des ions terres rares trivalents libres. Les théoriciens ont dû, jusqu'ici, se contenter des résultats expérimentaux obtenus pour des ions inclus dans une matrice cristalline. Or, nous le verrons, dans un solide, un multiplet J éclate en plusieurs composantes. Si l'on en prend le centre de gravité, on constate que ce supposé "niveau de l'ion libre" varie suivant le cristal considéré, cette fluctuation pouvant atteindre une à deux centaines de cm^{-1} . Ce fait traduit probablement une assez sévère influence au deuxième ordre du calcul de perturbation de l'interaction cristalline. Dans ces conditions, certains auteurs se contentent d'ajuster deux paramètres seulement sur les quatre envisagés : ζ et $F^{(2)}$, admettant pour les rapports $F^{(4)}/F^{(2)}$ et $F^{(6)}/F^{(2)}$ les valeurs découlant d'une fonction d'onde hydrogénoïde.

Les résultats dont nous aurons à nous servir sont dus à Wybourne (1960 - 1961 - 1962). Ils sont résumés dans le tableau

1. Dans le cas de l'erbium, les quatre paramètres ont été ajustés indépendamment. Pour Dy et Sm, au contraire, seuls $F^{(2)}$ et ζ ont été introduits dans les calculs, l'approximation hydrogénoïde étant adoptée pour $F^{(4)}/F^{(2)}$ et $F^{(6)}/F^{(2)}$, bien qu'une étude systématique des résultats expérimentaux montre que ces rapports sont toujours plus grands que ceux donnés par cette méthode. Il faut souligner aussi que cet ajustement est fait en utilisant les niveaux de basse énergie, les mieux connus expérimentalement ; mais ce sont aussi généralement ceux qui s'écartent le moins du couplage Russel-Saunders. Ils sont relativement peu sensibles aux valeurs exactes des $F^{(k)}$ et ne donnent donc pas un critère fin de la validité des systèmes de paramètres adoptés.

Pour résumer cette discussion, nous dirons que les ions terres rares ne peuvent être raisonnablement décrits que dans le cadre du "couplage intermédiaire" ; les fonctions d'ondes d'un niveau de l'ion libre, pour lequel seul J reste un bon nombre quantique, doivent être calculées en faisant intervenir à la fois les trois intégrales de Slater $F^{(k)}$ et ζ ; il semble illusoire à l'heure actuelle de compter obtenir ces quantités à partir des premiers principes. Les déterminations empiriques qui ont été données ne sont pour le moment que très approchées, faute, le plus souvent, de données expérimentales suffisamment nombreuses et incontestables.

II/ L'Hamiltonien cristallin H_c

Il s'agit de décrire l'interaction d'un ion donné avec les autres ions figurant autour de lui dans le réseau cristallin. On peut se demander quelle est l'origine exacte de cette interaction. C'est un problème à l'heure actuelle encore largement débattu, et nous reviendrons plus tard sur cette discussion.

TABLEAU 1

Valeurs numériques des paramètres F_k et ζ

Les paramètres habituellement utilisés dans la littérature pour définir l'interaction coulombienne entre les électrons sont reliés aux intégrales de Slater par :

$$F_2 = \frac{F^{(2)}}{225} \quad F_4 = \frac{F^{(4)}}{1089} \quad F_6 = \frac{F^{(6)}}{184\,041}$$

Dans l'approximation hydrogénoïde* pour les électrons 4f,

$$F_4/F_2 = 0,142$$

$$F_6/F_2 = 0,0161$$

L'unité d'énergie est le cm^{-1}

	Valeurs empiriques				Valeurs théoriques (Hartree-Fock) ^c	
	F_2	F_4	F_6	ζ	F_2	ζ
Sm ^a	370	*	*	1 200	519	1 480
Dy ^a	420	*	*	1 900	574	2 310
Er ^b	433	67,52	7,090	2 471	601	2 830

a) B.G. Wybourne J. Chem. Phys. 36 1962 (2 301)

b) B.G. Wybourne J. Chem. Phys. 32 1960 (639)

c) A.J. Freeman et R.E. Watson Phys. Rev. 127 2058 (1962)

Nous nous en tiendrons pour le moment à la notion de champ cristallin qui a été amplement utilisée depuis qu'elle a été introduite en 1929 par Bethe. On traduit l'interaction des électrons de la couche non saturée, ici électrons 4f, avec le cristal en considérant le champ électrique non uniforme dû à la répartition des charges sur les autres sites du réseau. On supposera, pour simplifier, que ces charges sont immobiles et qu'elles créent un potentiel statique V_c , indépendant de l'agitation thermique.

Ce potentiel électrostatique V_c obéit donc à la loi de Laplace, et on l'exprime comme un développement en série de fonctions sphériques

$$V_c(r, \theta, \varphi) = \sum_{l,m} a_l^m r^l Y_l^m(\theta, \varphi)$$

r, θ, φ sont les coordonnées sphériques dans un système de référence dont l'origine se confond avec le noyau de l'ion étudié, et que l'on définira généralement par rapport aux axes cristallographiques. $Y_l^m(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques, normalisées à l'unité sur la sphère de rayon 1.

L'Hamiltonien qui s'en déduit est :

$$H_c = -e \sum_i V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i)$$

où la sommation i porte sur tous les électrons 4f de l'ion considéré.

Il n'y a aucune difficulté de principe à calculer les éléments de matrice de H_c , dans une base $|L S J M_J\rangle$, par exemple. En effet, les états de base s'expriment comme des combinaisons linéaires de déterminants de Slater, bâtis à l'aide de fonctions d'onde mono-

électroniques $|n l_s m_l m_s\rangle$. Abstraction faite des variables de spin, sur lesquelles H_c n'agit pas, il reste dans une ultime étape à calculer des intégrales du type :

$$\int \phi^*(i) r_i^l Y_e^m(\theta_i, \varphi_i) \psi(i) dr \quad (I-1)$$

où $\phi(i)$ et $\psi(i)$ sont fonction des coordonnées d'espace du $i^{\text{ème}}$ électron. En restant à l'intérieur de la configuration $4f^n$, $\psi(i)$ et $\phi(i)$ ont les mêmes parties radiales $P_{4f}(r)$; leurs parties angulaires sont prises parmi les harmoniques sphériques Y_λ^μ où $\lambda = 3$, valeur du moment orbital de l'électron f et $|\mu| \leq 3$. Nous pouvons en déduire plusieurs conclusions :

1) apparaîtront dans le calcul les valeurs moyennes

$$\langle r^l \rangle = \int_0^\infty P_f(r) r^l P_f(r) dr$$

2) les intégrales (1) ne sont différentes de zéro que si λ, l, λ , obéissent à la condition triangulaire ; on peut donc limiter le développement de H_c aux termes tels que $l \leq 2\lambda$ donc $l \leq 6$.

3) Ces intégrales sont nulles aussi si $2\lambda + 1$ est impair ; il faut donc que l soit pair. Il sera donc inutile d'écrire des termes impairs dans le développement de H_c ; sans perdre de vue, cependant, que ces termes réapparaissent dans le calcul si l'on tient compte du mélange des configurations supérieures.

Ces remarques simplificatrices ne doivent pas dissimuler le fait que le calcul effectif, tel qu'il vient d'être décrit, est extrêmement pénible, et ce, d'autant plus, évidemment, que croît le nombre d'électrons dans la configuration $4f$. Qui plus est, cette

lourde mécanique escamote certains résultats très simples qui sont au contraire mis en évidence dans une autre méthode d'approche que nous allons maintenant brièvement exposer. Il s'agit de la méthode des opérateurs tensoriels, introduite par Racah (1942), et qui a été depuis largement développée, mise au point, et utilisée*.

III/ Algèbre des opérateurs tensoriels

1) Coefficients de Clebsch-Gordan

Rappelons très brièvement qu'un vecteur propre d'un opérateur moment angulaire $\vec{J}$, correspondant à l'addition de deux moments angulaires $\vec{j}_1, \vec{j}_2$, $|j_1 j_2 J M_J\rangle$, peut s'exprimer comme combinaison linéaire des produits de vecteurs propres individuels $|j_1 m_1\rangle \cdot |j_2 m_2\rangle \equiv |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$

Les coefficients de ce développement sont les coefficients de Clebsch-Gordan, $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 J M \rangle$. On définit également les symboles "3j" qui sont très proches des coefficients de C-G, mais où les trois moments angulaires jouent un rôle symétrique et qui sont, de ce fait, plus simples à manipuler.

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} (2j_3 + 1)^{1/2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle$$

On montre en particulier qu'un symbole "3j" n'est différent de zéro que si $m_1 + m_2 + m_3 = 0$ et si j_1, j_2 et j_3 peuvent former un triangle.

Il a été établi ces dernières années plusieurs tables numériques de coefficients "3j". Nous avons utilisé celle de Rotenberg et col. (1964) qui sont parmi les plus récentes et les plus complètes.

* On en trouvera un exposé général dans le livre de B.R. Judd "Operator techniques in atomic spectroscopy" (1963), ainsi qu'une abondante bibliographie.

2) Définition d'un opérateur tensoriel irréductible

Un tenseur sphérique irréductible d'ordre k , $T^{(k)}$, défini dans l'espace réel R_3 , est un ensemble de $(2k + 1)$ opérateurs $T_q^{(k)}$ ($q = -k, -k + 1, \dots, +k$) qui se transforment par rotation selon la D_k de R_3 (représentation irréductible d'ordre $2k + 1$ de R_3). Ainsi, les $(2k + 1)$ harmoniques sphériques Y_k^q , fonctions propres d'un système de moment angulaire k , constituent un opérateur tensoriel irréductible particulier.

La propriété la plus importante de ces opérateurs est exprimée par le théorème de Wigner-Eckart : dans une représentation standard $(K M_K)$ dont les vecteurs de base sont désignés par $|\tau, K, M_K\rangle$ (K est un moment angulaire, τ représente l'ensemble des autres nombres quantiques éventuellement nécessaires pour définir la base propre utilisée) l'élément de matrice $\langle \tau, K, M_K | T_q^{(k)} | \tau', K', M_{K'} \rangle$ de la q ème composante d'un opérateur tensoriel $T^{(k)}$ est égal au produit du coefficient de C-G $\langle K' k M_{K'} q | K' k K M_K \rangle$ par une quantité indépendante de $M_K, M_{K'}$, et q .

$$\langle \tau, K, M_K | T_q^{(k)} | \tau', K', M_{K'} \rangle = \quad (I-2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2k + 1}} \langle \tau, K || T^{(k)} || \tau', K' \rangle \langle K' k M_{K'} q | K' k K M_K \rangle$$

Le premier terme du deuxième membre est appelé élément de matrice réduit, et caractérise toutes les propriétés physiques du tenseur, alors que le second facteur est seulement un facteur géométrique, qui ne dépend pas du tenseur particulier considéré.

3) Application du théorème de Wigner-Eckart au problème du champ cristallin

Les notions qui viennent d'être rappelées s'appliquent directement à notre problème, puisque dans H_c chaque terme du type $\sum_i r_i^{-1} Y_1^m(\theta_i, \varphi_i)$, étant une somme d'harmoniques sphériques,

apparaît comme la composante m d'un tenseur sphérique d'ordre 1, $T_m^{(1)}$. Le principe de la méthode de calcul sera évidemment d'utiliser le théorème de Wigner-Eckart pour écrire, dans la base $|\tau K M_K\rangle$ qui conviendra le mieux, les éléments de matrice de H_c . Nous travaillerons en général dans la base $|\tau J M_J\rangle$. Nous exploitons donc (1,2) en faisant $K = J$, $M_K = M_J$, $K' = J'$, $M_{K'} = M_{J'}$ et $T_q^{(k)} = T_m^{(1)}$.

Dans la pratique on peut conduire le calcul de deux façons différentes : la première, la plus puissante et la plus générale, découle de (1,2) directement; La seconde est la méthode des opérateurs équivalents.

IV/ Détermination des éléments de matrice H_c

1) Méthode générale

Pour obtenir n'importe quel élément de matrice du type (1,2) il faut connaître le coefficient de C-G, qui traduit la dépendance en m , M_J , $M_{J'}$, et l'élément de matrice réduit, qui est un facteur commun aux $(2J + 1)(2I + 1)(2J' + 1)$ éléments de matrice des $(2I + 1)$ composantes de $T_m^{(1)}$ entre les $(2J + 1)$ bras $\langle \tau J M_J |$ et les $(2J' + 1)$ Kets $|\tau' J' M_{J'}\rangle$.

- Les coefficients de C-G, nous l'avons dit, sont tabulés. Par ailleurs, les règles de sélection que nous avons rappelées limitent considérablement le nombre des éléments de matrice non nuls.

- Pour ce qui est du second facteur, nous explicitons davantage les vecteurs de base. Il s'agit soit de états purs $|\tau L S J\rangle$ (dans le cas du couplage Russel-Saunders), soit de combinaisons $\sum C_p |L_p S_p J\rangle$ dans le cas plus général du couplage intermédiaire. De toute façon, nous aurons à calculer des éléments réduits tels que :

$$\langle \tau L S J || T^{(1)} || \tau' L' S J' \rangle$$

en notant que puisque les $T_m^{(1)}$ ne contiennent pas de variables de spin, il n'apparaîtra que les éléments diagonaux en S.

Cet élément réduit se factorise de nouveau

$$\langle \tau S L J \parallel T^{(1)} \parallel \tau' S L' J' \rangle = (-1)^{S+1-L-J'} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2}.$$

$$W(L J L' J' ; S 1) \langle \tau S L \parallel T^{(1)} \parallel \tau' S L' \rangle$$

la dépendance en J, J' est exprimée essentiellement par le coefficient de Racah W. Ces coefficients interviennent dans le couplage de trois moments angulaires de la même façon que les C-G dans le couplage de deux moments angulaires.

On définit, à un facteur de phase près, une forme plus symétrique ; ce sont les symboles "6j". On a :

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} = (-1)^{j_1+j_2+l_1+l_2} W(j_1 j_2 l_1 l_2 ; j_3 l_3)$$

Comme les "3j" ces coefficients ont été tabulés pour toute valeur de moment angulaire, entière et demi entière jusqu'à J = 8 (Rotenberg et al. 1959).

Reste alors à évaluer un élément de matrice "doublement réduit", où n'interviennent plus que les nombres quantiques (L S). C'est l'étape la plus longue du calcul. Elle nécessite d'avoir recours à la notion "d'états parents" et de "coefficients de parenté fractionnée" ("coefficients of fractional parentage") (Racah 1942). Le principe est simple : il consiste à écrire un état antisymétrique

de la configuration f^n comme combinaison linéaire de termes qui sont le produit d'un état antisymétrique de la configuration f^{n-1} par un état monoélectronique. En utilisant ces expressions, on évalue simplement les éléments de matrice de l'opérateur tensoriel $T^{(1)}$ qui, rappelons le, est la somme de i opérateurs à un électron. Tous les éléments nécessaires à ces calculs ont été donnés explicitement par Racah (1942). Le calcul est d'autant plus long qu'augmente le nombre n d'électrons 4f, car les sommations portent sur un grand nombre "d'états parents" d'un état donné. Récemment, Nielson et Koster (1963) ont systématiquement tabulé les coefficients de parenté fractionnée, et les éléments de matrice "doublement réduits" pour toutes les configurations p^n , d^n et f^n . Cet ouvrage diminue considérablement la durée des calculs.

S'il y faut un peu de patience, ^{il n'y a} guère de difficulté à obtenir, par étapes successives, les éléments de matrice de H_0 .

2) Méthode des Opérateurs Equivalents (Stevens-Ayant et Rosset)

Cette seconde méthode est d'un emploi plus limité ; elle est toutefois plus rapide et plus agréable, dans le cadre de l'approximation où elle peut s'appliquer. Au lieu de chercher l'élément de matrice le plus général des opérateurs tensoriels, tel que (1.2), on calcule ces éléments à l'intérieur d'une multiplicité (J) c'est à dire que nous nous limitons aux éléments diagonaux en J .

$$\langle \tau J M_J | T_m^{(1)} | \tau' J' M_{J'} \rangle$$

Ce cas se présente si l'on considère le champ cristallin comme une perturbation du premier ordre devant H_0 .

On construit certains opérateurs O_l^m , fonctions de J_x, J_y, J_z "équivalents" à $T_m^{(1)} = \sum_i r_i^1 Y_l^m(\theta_i, \varphi_i)$. C'est à dire que ces

opérateurs, dont on peut calculer très simplement les éléments de matrice dans la base $|J M_J\rangle$, se transforment eux mêmes comme les harmoniques sphériques Y_1^m . A cette condition, toujours d'après le théorème de Wigner-Eckart, on pourra dire que les éléments de matrice des O_1^m sont proportionnels à ceux des composantes du tenseur $T^{(1)}$, à l'intérieur de la multiplicité (J). Il faudra déterminer cette constante pour chacun des multiplets. C'est elle qui, comme l'élément réduit de l'expression générale, traduira les propriétés physiques du multiplet.

a) Opérateurs équivalents O_1^m =====

On peut partir (Stevens 1952) des fonctions harmoniques $r^1 Y_1^m(\theta, \varphi)$, les exprimer en coordonnées cartésiennes, puis remplacer x, y, z , par J_x, J_y, J_z en tenant compte du fait que les opérateurs J_x, J_y, J_z ne commutent pas.

Ayant et Rosset (1960) ont proposé la "méthode des polynômes" qui, de façon plus systématique et plus simple, aboutit au résultat cherché.

A l'heure actuelle on trouve dans la littérature des tables d'opérateurs équivalents O_1^m avec leurs éléments de matrice pour les différentes valeurs de J. Nous rappelons dans l'appendice I l'expression des opérateurs que nous avons utilisé. La récente mise au point de Hutchings (1965) donne sur ce sujet les résultats les plus complets.

b) Constante multiplicative =====

Elle s'obtient, pour chaque multiplet J, et pour chaque tenseur sphérique d'ordre 1, en calculant de deux façons différentes un élément de matrice particulier, par exemple, celui de M_J maximum. Le calcul direct de l'élément de matrice nécessite de passer de la base $|L S J M_J\rangle$ à la base $|S L M_S M_L\rangle$ puis aux

produits déterminantaux de fonction d'onde monoélectronique. Ce ne sera réellement facile que pour les multiplets issus du terme fondamental $|L S\rangle$. Dans ce cas en effet, l'étape la plus pénible, qui est le passage de la base $|S L M_S M_L\rangle$ aux produits d'états monoélectroniques, se fait simplement en appliquant la règle de Hundt.

En fin de calcul apparaissent, comme nous l'avons déjà vu, les valeurs moyennes $\langle r^1 \rangle$. Nous isolerons donc cette quantité dans la constante multiplicative et nous aurons en définitive à calculer les facteurs tels que :

$$\sum_i r_i^1 Y_1^m(\theta_i, \varphi_i) = \Theta_J^{(1)} \langle r^1 \rangle O_1^m(J_x J_y J_z)$$

Nous savons déjà que l ne peut prendre que les valeurs 2, 4, 6. On pose dans la littérature

$$\Theta_J^{(2)} = \alpha_J$$

$$\Theta_J^{(4)} = \beta_J$$

$$\Theta_J^{(6)} = \gamma_J$$

Si le langage des opérateurs équivalents est agréable à utiliser, nous venons de signaler que les $\Theta_J^{(1)}$ ne s'obtiennent aisément, par calcul direct, que dans des cas particuliers. Dans le cas général le plus simple est d'utiliser les méthodes du § (2) en calculant les éléments de matrice réduits pour $J = J'$. Il y a évidemment un rapport simple entre les deux formalismes puisque les éléments de matrice des O_1^m sont l'équivalent des coefficients de C-G de l'équation (1), on obtient (Elliott et al. 1957) les relations suivantes :

$$\langle \tau L S J \| \alpha \| \tau' L' S J \rangle = -3 \sqrt{\frac{7}{15} \frac{(2J-2)!}{(2J+3)!}} \langle \tau L S J \| T^{(2)} \| \tau' L' S J \rangle$$

$$\langle \tau L S J \| \beta \| \tau' L' S J \rangle = 16 \sqrt{\frac{14}{11} \frac{(2J-4)!}{(2J+5)!}} \langle \tau L S J \| T^{(4)} \| \tau' L' S J \rangle$$

$$\langle \tau L S J \| \gamma \| \tau' L' S J \rangle = -640 \sqrt{\frac{7}{429} \frac{(2J-6)!}{(2J+7)!}} \langle \tau L S J \| T^{(6)} \| \tau' L' S J \rangle$$

V/ Conclusion

Après avoir développé formellement V_C en fonctions sphériques, nous en avons déduit H_C . En négligeant les mélanges de configuration, seuls sont intéressants les termes du deuxième ordre ($l = 2$), du quatrième ordre ($l = 4$) et du sixième ordre ($l = 6$) (le terme permis $l = 0$ est une constante qui déplace tous les niveaux d'une même quantité et n'est donc pas physiquement observable). Pour chacune des valeurs de l apparaît la valeur moyenne $\langle r^l \rangle$ définie à partir de la fonction d'onde radiale $R(r) = 1/r P_{4f}(r)$ d'un électron $4f$.

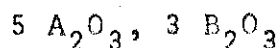
Nous avons rappelé les méthodes de calcul des opérateurs tensoriels qui permettent d'écrire les éléments de matrice de H_C dans le cas le plus général. Toutes les données numériques nécessaires pour ces calculs se trouvent tabulées à l'heure actuelle. Toutefois, dans l'approximation du champ cristallin faible, agissant en perturbation sur un multiplet J , nous utiliserons le langage des opérateurs équivalents O_l^m .

CHAPITRE II

LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET LE POTENTIEL CRISTALLIN V_c DANS

LES GRENATS

Nous avons vu que, sous le nom de "grenats de terre rare", on désigne toute une série de corps dont nous avons écrit la formule "moléculaire"



B est un ion terre rare ; A est un cation trivalent qui peut être paramagnétique (Fe^{3+}) ou diamagnétique (Ga^{3+} , Al^{3+}). Il s'agit donc d'une large gamme de composés, qui ont en commun leur structure cristallographique.

I/ Description de la structure cristallographique et de l'environnement d'un ion terre rare

C'est la structure grenat, de groupe d'espace O_{10}^h *. La maille est cubique et comprend quatre "molécules" ; le paramètre a_0 est de l'ordre de 12 Å, et décroît quand se remplit la couche 4f, ce qui est le phénomène classique de contractions des lanthanides (figure 1).

On peut décrire cette maille simplement, en ce qui concerne les ions métalliques, à partir d'un octant (figure 2). Les ions A sont sur 2 types de sites : les sites a, au centre et aux coins de

* cf. International Tables for X ray crystallography - vol. 1 - Kynock Press (1952)

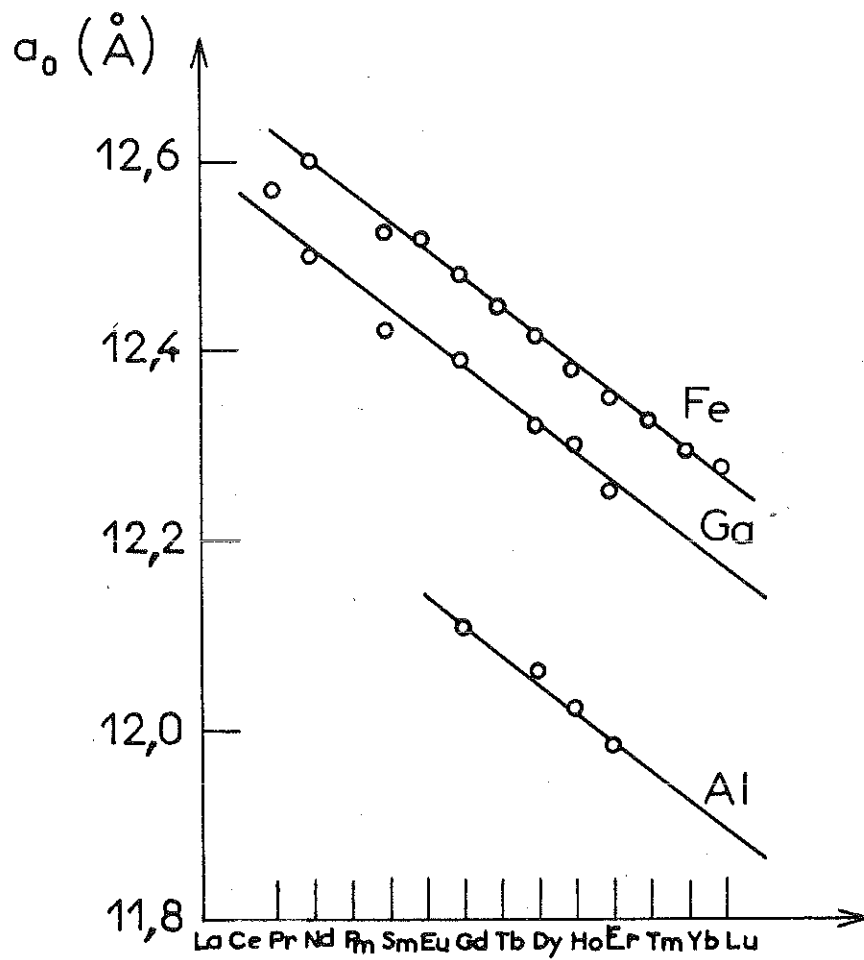
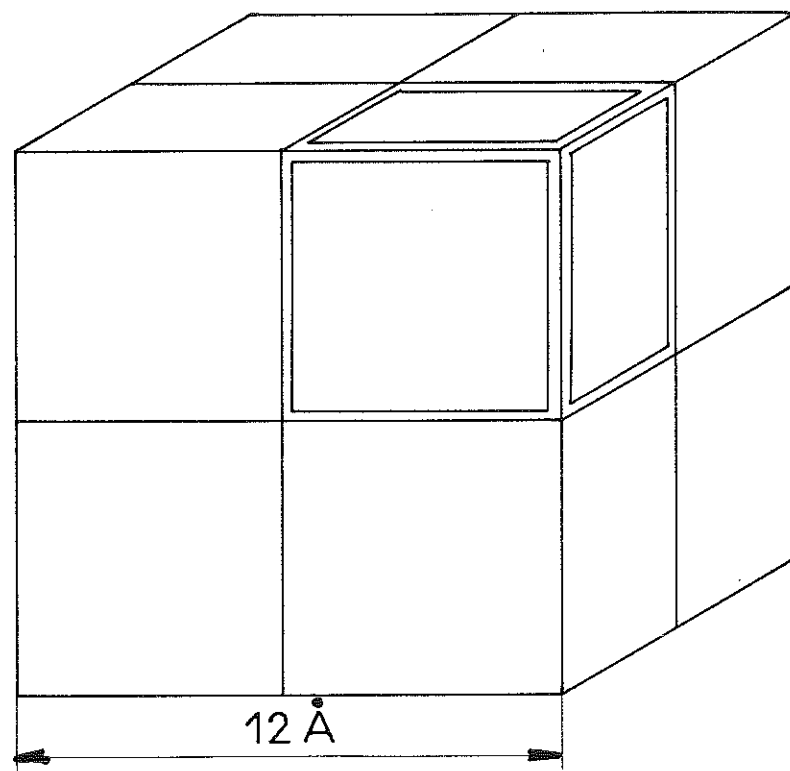
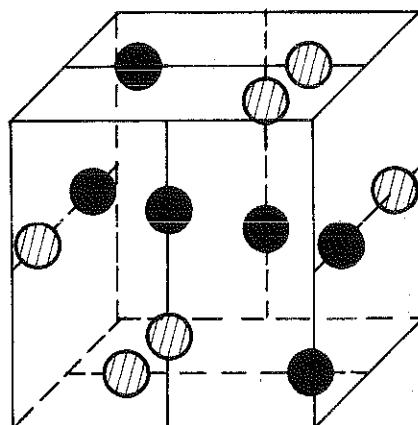
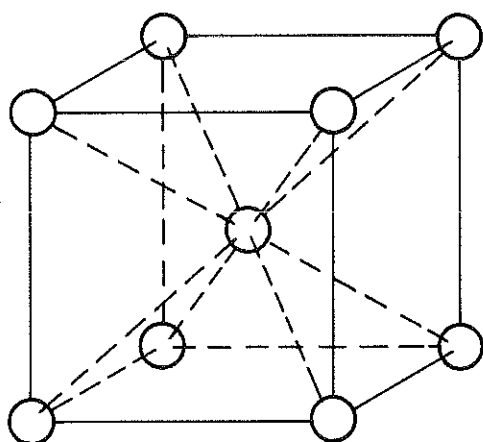


Fig:1 Paramètre des grenats: Ferrites.
Gallates. Aluminates (F. Bertaut et F. Forrat 1957)

Maille unité



Octants



Symbole



Site

a

c

d

Occupés par

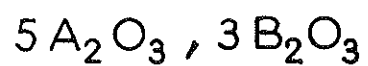
A

B

A

Fig: 2

Position des cations dans les grenats

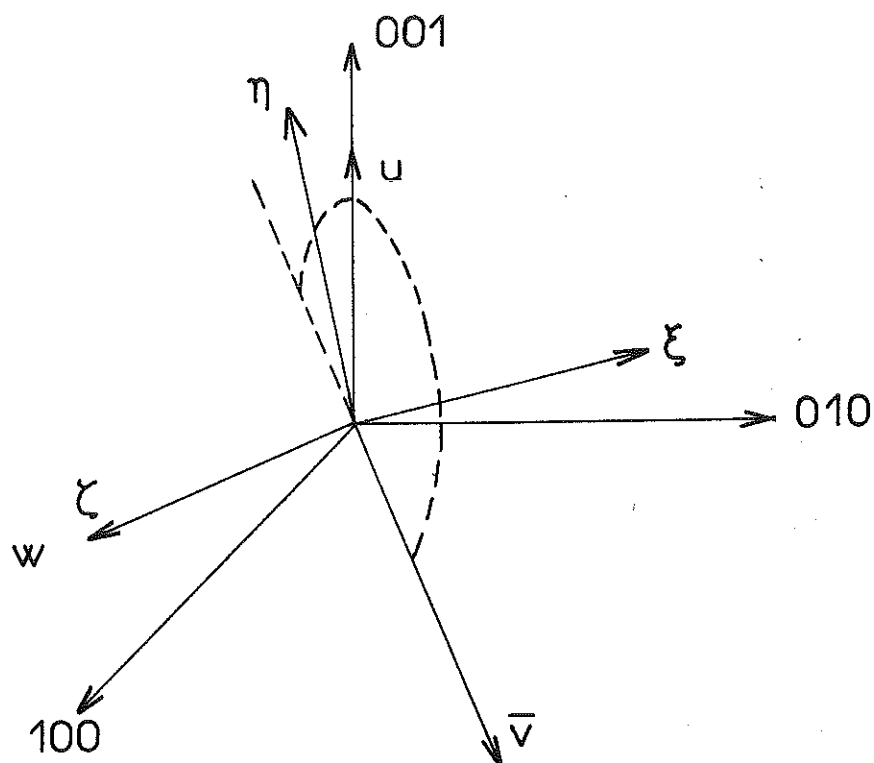


l'octant ; les sites d, sur les faces ; les cations B sont en position c, également sur les faces de l'octant. La maille complète s'obtient à partir du cube élémentaire ainsi décrit, en en faisant varier l'orientation. Il y a en tout 16 sites a, 24c et 24d. Les coordonnées de tous les ions métalliques sont des fractions fixes de la longueur de la maille.

Par contre, les oxygènes, en position 96 h, sont sur des sites à paramètre, et leurs coordonnées dans la maille varient d'un composé à l'autre. Ils figurent en plus proches voisins de chaque ion métallique, formant un tétraèdre autour des sites d, un octaèdre autour des sites a, un dodécaèdre autour des sites c, c'est à dire des ions terres rares. En tant que plus proches voisins des ions terres rares, ils revêtent une importance toute particulière dans notre problème. Et nous voyons apparaître là, une des difficultés majeures de l'étude entreprise : l'environnement immédiat d'un ion terre rare diffère d'un composé à l'autre ; soit que dans un groupe où A est fixe (ferrite, aluminate, gallate) on substitue en B différents ions lanthanides ; soit au contraire, qu'on s'intéresse à un ion terre rare donné dans diverses matrices. Ainsi, par exemple, faut-il se montrer prudent en confrontant les résultats d'expériences de résonance paramagnétique électronique, qui doivent se faire sur des cristaux dilués en ions paramagnétiques ; et les mesures magnétiques classiques qui portent sur le composé stoechiométrique. Ajoutons que les paramètres (x, y, z) qui fixent, dans la maille, les coordonnées des oxygènes découlent d'un raffinement de la structure ; ce raffinement n'a été fait que pour un nombre restreint de grenats (Bertaut et al. 1956 - Euler et al. 1965).

Nous concentrerons dorénavant notre attention sur l'environnement vu par un ion terre rare. Il présente la symétrie D_2 , c'est à dire trois axes d'ordre 2, que nous appellerons O_u , O_v , O_w . Mais ces axes de référence (figure 3) forment, par rapport à un repère fixe,

Fig:3



Axes de la maille	100	010	001
Axes D_2	u	v	w
Axes quaternaire du pseudo-cube	ξ	η	ζ

Tableau: 2

Axes de symetrie locaux D_2 (u, v, w)

Site Axes locaux	1	2	3	4	5	6
u	001	001	100	100	010	010
v	$\bar{1}\bar{1}0$	$1\bar{1}0$	011	$0\bar{1}1$	$\bar{1}01$	101
w	$1\bar{1}0$	110	$01\bar{1}$	011	101	$10\bar{1}$

six systèmes d'orientations différentes ; ce qui donne lieu, dans les grenats ferrimagnétiques, à six sites magnétiquement inéquivalents. Les différents systèmes d'axes locaux sont résumés dans le tableau 2.

Choisissons l'un des sites d : par exemple 0, $1/4$, $1/8$, auquel correspond le système d'axes de symétrie (2), soit 001, $1\bar{1}0$, 110.

Nous avons indiqué (tableau 3 b) les ions environnants, jusqu'au 5ème voisins. On remarque que les 1er et 5ème voisins appartiennent aux sites 96 h, soit aux sites à paramètre. Les ions intermédiaires sont des cations, à position déterminée. On notera, en 2ème voisins, 2 ions A qui sont équidistants de l'origine suivant Ou, ce qui particularise cet axe.

Nous insisterons plus longuement sur les 8 proches voisins qui sont des ions oxygène, divisés en fait en deux groupes de quatre dont la distance à l'origine est très légèrement différente. La distance moyenne est, dans tous ces composés, voisine de $2,4 \overset{\circ}{\text{A}}$.

Ce polyèdre est représenté (figure 4) par ses projections horizontales et frontales.

Il est intéressant de voir comment ce polyèdre irrégulier peut se déduire d'une structure beaucoup plus simple, et beaucoup plus symétrique. Partons d'un cube dont Ou, Ov seraient 2 axes binaires, et Ow l'axe quaternaire orthogonal. On peut passer du cube au dodécaèdre en deux étapes :

1) Les deux faces du cube normales à Ow tournent l'une de $-\alpha$, l'autre $+\alpha$ autour de l'axe commun.

2) Ces faces sont légèrement gauchies et étirées suivant une des diagonales ; ce qui fait apparaître la distinction entre 4

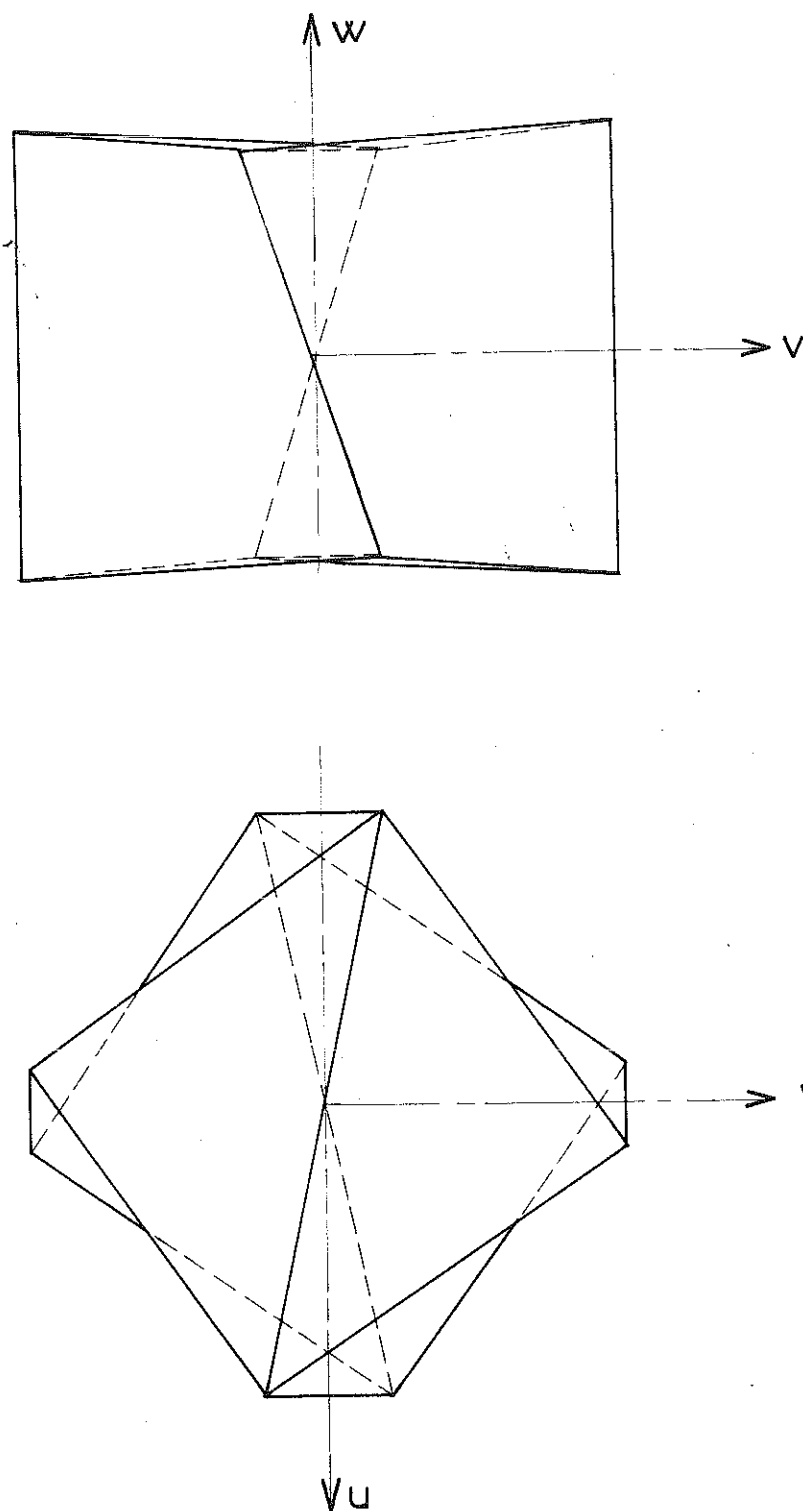


Fig: 4 . Dodécaèdre formé par les O^{--} premiers voisins d'un ion de terre rare

plus proches voisins à la distance d_1 et 4 autres à la distance d_2 .

Cette distorsion, toutefois, est faible devant la première déformation qui traduit le plus gros écart à l'environnement cubique.

Comme nous l'avons déjà remarqué, l'amplitude de ces déformations, qui sont fixées par la valeur de x , y et z varie d'un grenat à l'autre. Toutefois, nous avons vérifié à partir des paramètres connus, que l'angle α est toujours du même ordre de grandeur, très voisin de 11° .

Il est important de souligner à quel point les trois axes de symétrie se différencient entre eux : Ow est l'axe quaternaire du cube initial, alors que Ou et Ov en sont deux axes binaires. Et, parmi ceux ci, Ou se caractérise par le fait qu'il porte les 2 Fe^{3+} (ou Ga^{3+}), 2ème voisins. Il faudra donc s'attendre à une anisotropie très marquée, dans la mesure toutefois où les expériences traduisent la situation d'un site donné (par exemple les valeurs de g) et non pas une moyenne des propriétés prise sur les 6 orientations possibles du trièdre de symétrie local.

II/ Le champ cristallin dans les grenats de terre rare

Dans le premier chapitre, nous avons utilisé le fait, très général, que V_c obéit à la loi de Laplace pour le développer en harmoniques sphériques. Nous avons en outre limité ce développement aux termes "utiles" $l = 2, 4, 6$, par des considérations valables pour n'importe quel ion terre rare dans sa configuration fondamentale.

En considérant maintenant l'ion dans un réseau cristallin bien déterminé, il apparaît d'autres conditions plus restrictives sur V_c qui doit, bien entendu, se conserver dans toutes les opérations de symétrie qui conservent le cristal lui-même.

V_c a donc ici trois axes de symétrie d'ordre 2 : les axes locaux Ou , Ov , Ow que nous utiliserons comme système de référence pour définir le point courant r, θ, φ . Nous avons écrit

$$V_c = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_l^m r^l Y_l^m(\theta, \varphi)$$

La symétrie par rapport à Ow ($\varphi \rightarrow \varphi + \pi$) implique que m doit être pair.

La symétrie par rapport à Ou ou Ov $\left\{ \begin{array}{l} \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \varphi \rightarrow -\varphi \end{array} \right\}$ implique que $a_l^m = a_l^{-m}$ pour l pair.

Il reste donc :

$$\begin{aligned} V = V_0 &+ a_2^0 r^2 Y_2^0 + a_2^2 r^2 (Y_2^2 + Y_2^{-2}) + a_4^0 r^4 Y_4^0 + a_4^2 r^4 (Y_4^2 + Y_4^{-2}) \\ &+ a_4^4 r^4 (Y_4^4 + Y_4^{-4}) + a_6^0 r^6 Y_6^0 + a_6^2 r^6 (Y_6^2 + Y_6^{-2}) \quad (\text{II-1}) \\ &+ a_6^4 r^6 (Y_6^4 + Y_6^{-4}) + a_6^6 r^6 (Y_6^6 + Y_6^{-6}) \end{aligned}$$

soit, outre la constante V_0 dont nous avons déjà noté le manque d'intérêt physique, 9 coefficients a_l^m .

Si on n'introduit, à ce stade, aucune autre hypothèse, on doit traiter, dans la diagonalisation de H_c , un problème à 9 paramètres. En principe, les expériences de spectroscopie donnent suffisamment d'informations, pour déterminer ces 9 paramètres. Mais ceci entraîne un très gros travail mathématique, si on n'a pas au moins une idée préliminaire de l'ordre de grandeur relatif des différents termes.

1) Modèle des charges ponctuelles

D'une façon générale, si l'on admet que le champ cristallin est créé par un système de charges ponctuelles q_i , situées

aux noeuds du réseau cristallin, de coordonnées r_i, θ_i, φ_i , on peut écrire

$$V_c = \sum_i \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} = \sum_i \sum_l q_i r^l \frac{P_l(\cos \omega_i)}{r_i^{l+1}} \quad (\text{II-2})$$

ω_i est l'angle de $\vec{r}$ et $\vec{r}_i$, P_l le polynôme de Legendre d'ordre l . En appliquant le théorème d'addition des harmoniques sphériques

$$P_l(\cos \omega_i) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta_i, \varphi_i) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

On retrouve pour V_c un développement du type $\sum_{l,m} a_l^m r^l Y_l^m(\theta, \varphi)$ mais où les a_l^m sont donnés par :

$$a_l^m = \sum_i q_i \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^{m*}(\theta_i, \varphi_i) \frac{1}{r_i^{l+1}} \quad (\text{II-3})$$

On peut donc les calculer si on connaît la position r_i, θ_i, φ_i , de tous les ions du réseau. Mais :

1) On peut se demander si ce modèle qui néglige d'une part l'étendue spatiale des répartitions de charges, d'autre part l'effet de "blindage" dû aux électrons périphériques $5s^2, 5p^6$ de la terre rare est réaliste.

2) Même dans cette approximation, l'Hamiltonien n'est pas entièrement déterminé, puisque s'introduisent, en passant de V_c à H_c , les trois valeurs moyennes $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ et $\langle r^6 \rangle$ qui, liées à la fonction d'onde radiale des électrons $4f$, sont mal connues.

3) A ces objections d'ordre général, s'ajoute, dans le cas qui nous intéresse, le fait que la position des ions oxygène, sur des sites à paramètre, n'est actuellement connue avec précision que pour quelques grenats.

2) Approximation cubique

Certains auteurs (White et Andelin 1959, Pappalardo 1963) ont pensé qu'on pouvait dégrossir le problème en admettant que V_c est uniquement dû aux oxygènes plus proches voisins, et que l'on peut assimiler cet environnement à 8 ions répartis aux sommets d'un cube, à une distance d de l'origine. L'avantage est que le potentiel cubique V_{cubique} a une forme très simple, qui se déduit des nombreux éléments de symétrie du problème.*

$$V_{\text{cubique}} = a_4^0 r^4 \left[Y_4^0 - \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + a_6^0 r^6 \left[Y_6^0 + \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right] \quad (\text{II-4})$$

Si aux conditions de symétrie déjà exprimées on ajoute l'hypothèse de charges ponctuelles, $2e$ (e est, en valeur algébrique, la charge de l'électron) à la distance d de l'ion central.

$$a_4^0 = -\sqrt{\frac{4\pi}{9}} \frac{28}{9} \frac{2e}{d^5} \quad (\text{II-5})$$

$$a_6^0 = \sqrt{\frac{4\pi}{13}} \frac{16}{9} \frac{2e}{d^7}$$

Cette hypothèse supplémentaire n'est guère utile, de toute façon, puisque H_c dépendra, en définitive, de 2 inconnues $\langle r^4 \rangle$ et $\langle r^6 \rangle$. Tout au plus peut-on en tirer une information sur les signes probables de a_4^0 et a_6^0 .

* V_c est écrit ici dans le système Ou, Ov, Ow précédemment défini ; si on utilise les 3 axes quaternaires du cube, on obtient la forme plus classique :

$$V_{\text{cubique}} = a_4^0 r^4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + a_6^0 r^6 \left[Y_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right]$$

Cependant, cette approximation cubique est très loin de la réalité, comme l'indique l'étude cristallographique. Nous le vérifions également sur les résultats expérimentaux en spectroscopie : à l'intérieur des multiplets, on ne trouve pas les cas de dégénérescence prévus par la théorie des groupes pour une symétrie cubique.

3) Approximation du "cube déformé"

Si le modèle purement cubique est indéniablement trop grossier puisqu'il^{ne} donnera même pas le nombre de sous-niveaux observés, on peut penser partir de lui, pour traduire analytiquement la déformation géométrique qui, comme nous l'avons indiqué dans un paragraphe précédent, permet de passer d'un cube au dodécaèdre réel formé par les ions oxygène. Or la première, et la plus importante étape de cette déformation est la rotation de $+\alpha$ et $-\alpha$ des faces opposées du cube. Comme l'a remarqué Ayant (1959) ceci revient, dans V_{cubique} , à multiplier $(Y_1^m + Y_1^{-m})$ par $\cos. m\alpha$ ($m = 4$). Cette opération n'introduit pas de termes nouveaux dans V_{cubique} ; nous en déduirons donc un Hamiltonien H_c non cubique mais qui ne mettra encore en jeu que 2 paramètres ajustables $a_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $a_6^0 \langle r^6 \rangle$.

Pour ce qui est de α , nous avons déjà remarqué que dans les structures connues sa valeur reste voisine de 11° , donc peu différente de $\frac{\pi}{16}$. Nous avons donc adopté pour $\cos. 4\alpha$ la valeur $\cos. \frac{\pi}{4} = \frac{\sqrt{2}}{2}$. Il serait tout à fait vain, dans cette première approximation, de raffiner davantage ce coefficient multiplicatif. La valeur simple choisie a l'intérêt d'être suffisamment approchée pour pouvoir être utilisée, en première analyse, dans toute la famille de ces composés. Nous avons alors :

$$V = a_4^0 r^4 \left[Y_4^0 - \sqrt{\frac{5}{28}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + a_6^0 r^6 \left[Y_6^0 + \frac{\sqrt{7}}{2} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right] \quad (\text{II-6})$$

Notons que Ow reste un axe quaternaire. Mais le potentiel quadratique (II-6) lève totalement la dégénérescence $\frac{2J+1}{2}$ des ions de Kramers (il n'en serait pas de même pour les ions à J entier).

Si l'on essaie de tenir compte des distorsions secondaires on retombe sur le potentiel à 9 coefficients ; ce sont elles en effet qui font apparaître les termes en $Y_2^0, Y_2^{\pm 2}, Y_4^0, Y_4^{\pm 2}, Y_6^0, Y_6^{\pm 2}, Y_6^{\pm 4}, Y_6^{\pm 6}$; elles modifient en outre les rapports a_4^4/a_4^0 et a_6^4/a_6^0 . Pour avoir un ordre de grandeur des coefficients négligés en remplaçant V (II-1) par V (II-6), nous avons calculé les a_1^m par la formule des charges ponctuelles pour le ferrite d'erbium (c'est un des cas où nous connaissons x, y, z avec précision). Ces résultats, dans le tableau 3a, sont comparés à ceux donnés par Thomas pour le ferrite d'yttrium, et à ceux que l'on calcule dans le cas du cube déformé.

4) Discussion

Dans le modèle que nous venons de décrire, nous faisons deux approximations essentielles :

Nous considérons que ce sont les 8 premiers voisins qui jouent un rôle déterminant.

Nous assimilons le polyèdre qu'ils forment à une figure géométrique plus simple. Nous réduisons ainsi le nombre de paramètres du problème de 9 à 2. Du point de vue des calculs c'est une simplification efficace. Au point de vue physique, par ailleurs, c'est une approximation assez large pour ne pas dépendre du détail exact de la structure cristallographique. Elle doit donc permettre de faire à peu de frais, une première analyse d'un quelconque grenat de terre rare.

Peut-on se rendre compte, à priori, de l'importance des termes que nous négligeons dans ce modèle ? Si nous accordons quelque valeur indicative au modèle des charges ponctuelles, le

Tableau N 3 - a

	Ferrite d'Erbium $x = 0,150 \quad y = -0,013$ $z = 0,059$	Ferrite d'Yttrium $x = 0,148 \quad y = -0,029$ $z = 0,054$	Cube déformé
α_0	+ 55	+ 9	0
α_2	- 20		0
α_4	- 13.000	- 10.900	- 12.250
α_6	+ 470		
α_8	+ 5.000	+ 5.125	+ 5.200
α_{10}	+ 140.000	+ 155.000	+ 191.700
α_{12}	+ 30.000		
α_{14}	+ 269.000	+ 255.000	+ 254.000
α_{16}	+ 820		

Tableau N 3 - b

	n =	1 8 O^{2-}	2 2 Fe^{3+}	3 4 Fe^{3+}	4 4 Fe^{3+} + 4 Fe^{3+}	5 8 O^{2-}
α_0	Contribution des n^{eme} voisins	+55	+ 95	- 25	- 55	+ 50
	Calcul limité aux n^{eme} voisins	+55	+ 150	+ 125	+ 70	+ 120
α_4	Contribution des n^{eme} voisins	- 13.000	- 1150	+ 1.490	- 260	+ 850
	Calcul limité aux n^{eme} voisins	- 13.000	- 14.150	- 12.660	- 12.920	-12.070
α_6	Contribution des n^{eme} voisins	-140.000	+ 15.400	- 3.900	+ 6.400	- 500
	Calcul limité aux n^{eme} voisins	+140.000	+155.400	+151.500	+157.900	+157.400

Coefficients du développement du potentiel cristallin

$$a_2^m = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{2e}{l^3} \alpha_2^m$$

$$a_4^m = \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \frac{2e}{l^5} \alpha_4^m$$

$$a_6^m = \sqrt{\frac{4\pi}{13}} \frac{2e}{l^7} \alpha_6^m$$

l: longueur de la maille
e: charge de l'électron

tableau 3a indique bien qu'à l'intérieur du potentiel du 4ème ordre V_4 et du 6ème ordre V_6 , les coefficients que nous prenons égaux à zéro sont petits devant ceux que nous avons retenus. Ceci se conserve bien entendu dans H_C puisque tous les termes de V_4 et V_6 sont multipliés respectivement par la même quantité $\langle r^4 \rangle$ et $\langle r^6 \rangle$. Par ailleurs, comme les a_1^m varient en $1/r_i^{1+m}$, la contribution des voisins successifs (tableau 3b) en $1/r_i^5$ et $1/r_i^7$ devient rapidement négligeable.

Pour ce qui est du potentiel du second ordre, V_2 , le problème est différent. Tout d'abord les coefficients a_2^0 et a_2^2 semblent extrêmement sensibles aux petites variations de x, y, z comme l'indique par exemple la comparaison ferrite d'erbium, ferrite d'yttrium (tableau 3a). Ensuite, la contribution des mêmes voisins en $1/r_n^3$ est appréciable. On trouve même dans certains cas qu'elle peut faire basculer les signes de a_2^0 et a_2^2 (Hutchings et Wolf 1964).

Enfin, si les coefficients de V_2 donnés dans le tableau 3a, qui sont liés aux déformations secondaires du cube, sont effectivement petits devant ceux qui interviennent dans V_4 et V_6 , il ne faut pas oublier qu'ils seront multipliés, dans H_C , par la quantité $\frac{1}{a_0} \frac{\langle r^2 \rangle}{(a_0)^2}$ qui, physiquement, doit être plus grande que $\frac{1}{a_0} \frac{\langle r^4 \rangle}{(a_0)^4}$ et $\frac{1}{a_0} \frac{\langle r^6 \rangle}{(a_0)^6}$.

On peut donc penser que c'est dans V_2 , potentiel du 2ème ordre que se reflèteront de façon critique les différences de structure entre les composés de la série. Il est difficile d'en dire quoi que ce soit à priori. La façon la plus raisonnable d'envisager le problème est, dans chaque cas particulier, après avoir déterminé en gros $a_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $a_6^0 \langle r^6 \rangle$, de réintroduire V_2 avec ses 2 paramètres ajustables $a_2^0 \langle r^2 \rangle$ et $a_2^2 \langle r^2 \rangle$.

III/ Conclusion

Pour résumer, nous nous proposons d'étudier l'effet du potentiel cristallin à l'aide du développement approché (II-6).

On en déduit l'Hamiltonien correspondant, en utilisant le formalisme des opérateurs équivalents, O_1^m , introduit dans le chapitre précédent. Nous précisons dans l'appendice I les relations d'équivalences entre harmoniques sphériques et opérateurs O_1^m . Les constantes numériques qui apparaissent dans ces tables sont dues à notre choix initial de la norme des Y_1^m .

$$H_C = e \left[\frac{1}{8} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \beta_J a_4^0 \langle r^4 \rangle O_4 + \frac{1}{16} \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \gamma_J a_6^0 \langle r^6 \rangle O_6 \right] \quad (II-7)$$

$$\text{où } O_4 = O_4^0 - 5/\sqrt{2} O_4^4, \quad O_6 = O_6^0 + 21/\sqrt{2} O_6^4$$

Pour alléger l'écriture, et pour faciliter les comparaisons avec la littérature, nous écrivons désormais :

$$H_C = A_4^0 \langle r^4 \rangle O_4 + A_6^0 \langle r^6 \rangle O_6 \quad (II-8)$$

Les relations entre A_1^m et a_1^m sont explicitées dans l'appendice I.

$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ seront considérés comme 2 paramètres ajustables pour rendre compte des résultats expérimentaux. Pour améliorer le cas échéant ce modèle, on introduira 2 termes supplémentaires, également ajustables, $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et $A_2^2 \langle r^2 \rangle$.

Pour comparer aisément ce modèle à l'expérience, nous avons mis l'Hamiltonien H_C sous la forme :

$$H_C = B \left[x \frac{O_4}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F_6} \right] \quad (II-9)$$

et nous avons fait tabuler, pour tous les J demi entiers, les valeurs propres des matrices

$$x \frac{O_4}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F_6} \quad (II-10)$$

où x varie de -1 à $+1$. F_4 et F_6 sont ici des facteurs communs à tous les éléments de matrice de O_4 , O_6 , choisis pour que les valeurs propres W soient du même ordre quelque soit x . Nous en précisons les valeurs numériques dans l'appendice I. Les 2 paramètres de notre problème, une fois mis sous cette forme, sont :

- x , qui détermine le rapport des termes du 6ème ordre à ceux du 4ème ordre

$$\frac{x}{1 - |x|} = \frac{A_4^0 \langle r^4 \rangle \beta_J F_4}{A_6^0 \langle r^6 \rangle \gamma_J F_6}$$

- le facteur d'échelle B , qui permet d'ajuster les valeurs propres W aux écarts des niveaux d'énergie observés, ΔE .

Les diagrammes correspondant $W(x)$ sont donnés dans l'appendice II.

C H A P I T R E I I I

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous nous proposons d'étudier expérimentalement les transitions électroniques induites, sous l'effet du rayonnement, entre le niveau fondamental d'un ion terre rare et les multiplets supérieurs ou "excités" dans la configuration $4f^n$. Nous donnerons dans ce chapitre quelques précisions sur :

- les échantillons
- l'appareillage et les méthodes de mesure
- les caractéristiques des spectres et leur évolution en fonction de la température

I/ Les échantillons

Nous avons utilisé des monocristaux, de composition stoechiométrique, et de provenances diverses

- Le monocristal de gallate d'erbium nous a été donné par le Docteur Remeika (Bell Laboratory).
- Plusieurs monocristaux de gallate de dysprosium nous ont été fournis par le service de diffraction neutronique du C.E.N.G., où ils ont été préparés par Monsieur Maréchal.
- Deux monocristaux de gallate de samarium nous ont été donnés par le Professeur Horst Meyer.

Malgré la diversité de leurs origines, ces échantillons ont tous été préparés suivant la méthode exposée par Nielsen et al. (1958) : on chauffe aux environs de 1300°C dans un creuset de

platine un mélange de $A_2 O_3$, $B_2 O_3$, et de fondant (PbO ou $Pb F_2$), les détails de l'opération, la température exacte, varient légèrement d'un composé à l'autre et doivent être adaptés dans chaque cas. Le mélange fondu est maintenu quelques heures à haute température, puis refroidi très lentement (de l'ordre de 1° à l'heure), jusqu'à $900^\circ C$ et ensuite trempé. Les échantillons que nous avons utilisés avaient une masse de l'ordre de 0,5 g.

La pureté des échantillons est évidemment une question importante ; des ions terres rares étrangers risquent de donner en spectroscopie des raies parasites. Nous n'avons eu de renseignements précis que pour le gallate de dysprosium : l'oxyde de départ était à 99,9 %, les impuretés prédominantes étant : holmium et yttrium.

Pour réaliser des mesures d'absorption optiques, nous avons fait tailler et polir des lames à faces parallèles. Ce travail délicat a été exécuté au Laboratoire de Recherche Physique de la Sorbonne par Madame Devaux-Morin, et ses collaboratrices. L'épaisseur des lames est de l'ordre de 50 à 100 μ . Pour obtenir une surface aussi grande que possible, ces lames sont taillées parallèlement à une des faces naturelles bien développées du cristal. C'est, très généralement, une face (2 1 1). Dans les cas les plus favorables, nous avons pu utiliser simultanément plusieurs lames, taillées dans des conditions identiques. Leur montage en "mosaïque" augmente la surface utile couverte par le faisceau lumineux.

II/ Dispositif optique

Les bandes d'absorption, pour les ions terres rares trivalents, qui correspondent à des transitions électroniques entre le multiplet fondamental, et les multiplets supérieurs dans la configuration $4f^n$, s'étendent sur un large domaine spectral. Elles peuvent commencer dans l'infra rouge (un cas limite est celui du samarium $^6H_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ à 10 μ). Elles sont nombreuses dans le proche infra

rouge, dans le visible, puis débordant largement du côté de l'ultra violet jusqu'à $150\ 000\text{ cm}^{-1}$.

Nous avons donc utilisé 2 spectrophotomètres :

- Un spectrophotomètre de marque OPTICA, type CF₄ NI, qui couvre l'ultra violet classique, le visible et le proche infra rouge ($2\ 000\text{ Å} - 3,5\ \mu$).

- Un spectrophotomètre Perkin Elmer, type 221, qui permet d'étendre cette gamme spectrale dans l'infra rouge.

1) Spectrophotomètre Optica CF₄ NI :

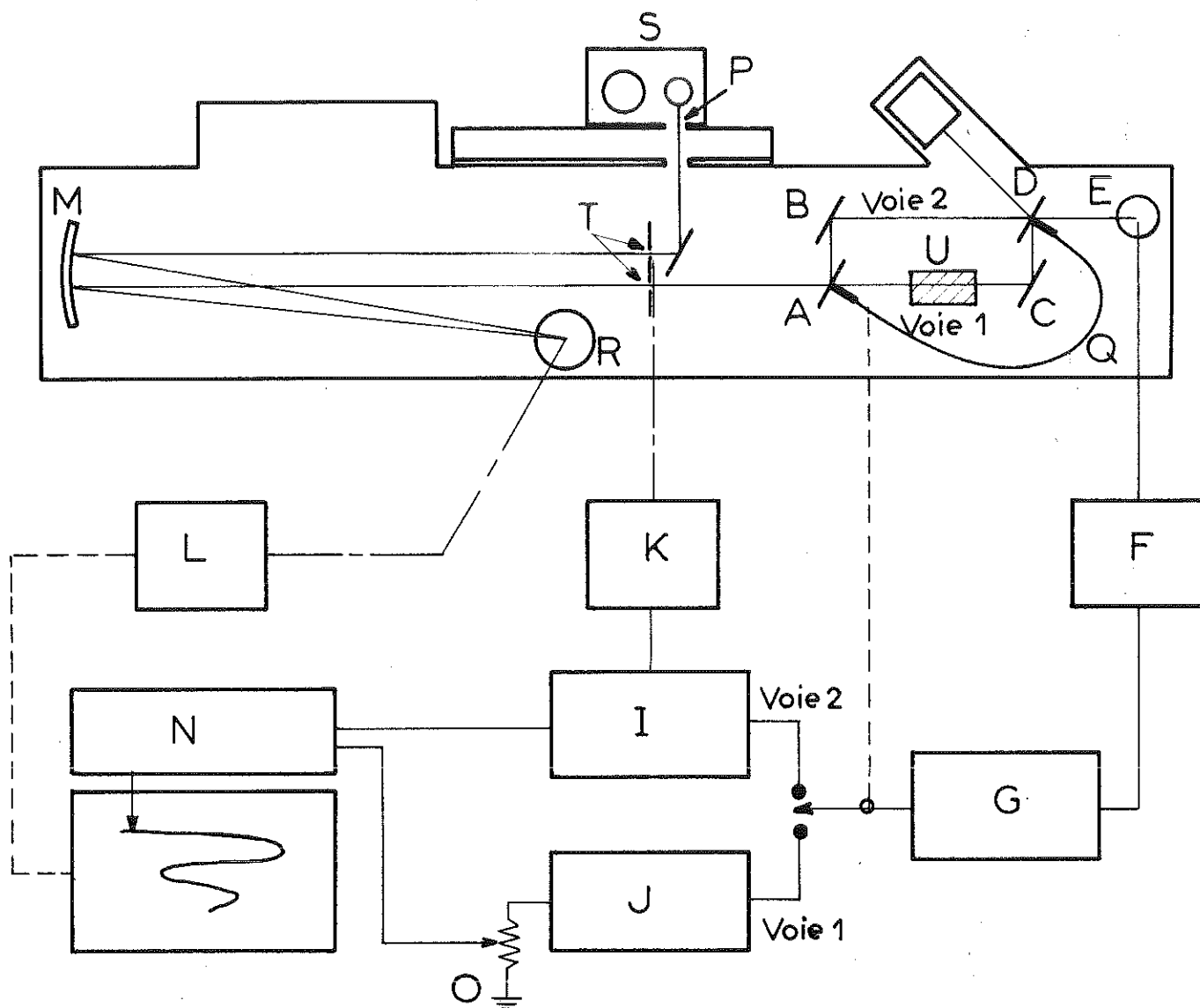
C'est un spectrophotomètre enregistreur à réseau et à double faisceau. Le schéma de principe en est donné figure 5.

Source : Dans l'U-V, c'est une lampe à hydrogène ; dans le visible et le proche infra rouge, nous avons utilisé des lampes à filament de tungstène, de 100 et 500 Watts. L'alimentation en est stabilisée.

Monochromateur : L'élément dispersif est un réseau, utilisé en montage de Littrow. Le miroir collimateur a une distance focale de 800 mm et un diamètre de 80 mm. Les fentes d'entrée et de sortie sont couplées, et ont une hauteur de 20 mm. L'échantillon prend place derrière la fente de sortie. Il est donc éclairé en lumière monochromatique. Nous disposons en fait de 2 réseaux :

- l'un de 600 traits par mm, dans l'U-V et le visible c'est à dire de $2\ 000$ à $10\ 000\text{ Å}$.

- l'autre de 300 traits par mm, utilisé de 1 à $3,5\ \mu$. Une série de filtres permet de couper, quand c'est nécessaire, les spectres d'ordre supérieur à 1.



A D	Miroirs tournants	L	Entrainement des longueurs d'onde
B C	Miroirs fixes	M	Miroir collimateur
E	Détecteurs	N	Enregistrement
F	Préamplificateur	O	Réglage du 100%
G	Amplificateur	P	Filtres
H	Commutateur	Q	Cable de couplage des miroirs A D
I	Démodulateur du faisceau de référence	R	Réseaux
J	Démodulateur du faisceau de l'échantillon	S	Sources
K	Asservissement de la fente	T	Fentes
		U	Echantillon

Fig: 5 Schéma de principe du spectrophotomètre

Récepteur : Dans l'U-V et le visible, c'est un photomultiplicateur, type IP 28, qui permet de travailler jusqu'à 7 500 Å. Dans le rouge et l'infra rouge, c'est une cellule au sulfure de plomb. Ce détecteur a de bonnes performances vers 1,5 μ ; elles sont par contre très médiocres dans la région 7 500 - 10 000 Å.

Dispositif à double faisceaux : ce montage permet d'obtenir en valeur absolue la transmission de l'échantillon, en fonction de la longueur d'onde, en éliminant les variations d'émission spectrale de la lampe et de sensibilité du détecteur, ainsi que les effets d'absorption atmosphérique dans l'infra rouge. Deux miroirs tournants A et C, semi-circulaires, couplés, permettent de diriger alternativement le faisceau sortant du monochromateur suivant la voie (1) : voie de l'échantillon ou la voie (2) : voie de référence.

La fréquence de rotation est de 18 cycles/secondes. Les faisceaux tombent ainsi alternativement sur le récepteur unique E.

Les signaux détectés par E sont amplifiés (F et G) puis, par un commutateur H, couplé au miroir tournant et travaillant à la même fréquence, ils sont envoyés sur les démodulateurs I et J qui correspondent respectivement aux voies (1) et (2). Par l'intermédiaire d'un servo-moteur, le signal de la voie (2) commande l'ouverture des fentes du monochromateur de façon que ce signal soit maintenu à une valeur constante, quand la longueur d'onde λ varie. Grâce à cet équilibrage de l'énergie, le signal (1) donne directement la transmission de l'échantillon, c'est à dire I/I_0 , rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente.

Ce montage est extrêmement utile pour explorer un spectre dans son ensemble. Toutefois, nous avons souvent, sur des gammes réduites de longueur d'onde, travaillé en simple faisceau. La voie (2)

est alors déconnectée, le signal enregistré est proportionnel à la réponse du détecteur et dépend donc, outre de l'absorption de l'échantillon, de facteurs extrinsèques tels que source, récepteur, etc... Mais on peut ainsi travailler avec des ouvertures de fentes inférieures à celles qui sont requises par les conditions d'équilibrage. Cette méthode permet d'augmenter la résolution, en sacrifiant des informations sur la forme et l'intensité des raies. Mais, d'une façon générale, étant donné l'orientation de cette étude, nous nous sommes surtout attachés à pointer la position des raies d'absorption dans les meilleures conditions possibles.

Enregistrement et déroulement des longueurs d'onde :

La rotation du réseau est couplée, par l'intermédiaire d'un moteur synchrone, au mouvement de l'enregistreur. Un disque gradué, solidaire du réseau, donne à chaque instant la valeur de λ . Un marqueur permet de graduer, suivant ses indications, la courbe enregistrée.

Performances : Ce qui nous intéresse en premier lieu, c'est d'obtenir la position des niveaux, donc des raies d'absorption, avec le maximum de résolution et de précision.

Limite de résolution : En utilisant au mieux les possibilités de l'appareil (simple faisceau, source de grande puissance, etc..) nous avons travaillé avec des bandes passantes de :

$$- 2 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 20\,000 \text{ cm}^{-1} \text{ (} 5\,000 \text{ Å)}$$

$$- 5 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 6\,500 \text{ cm}^{-1} \text{ (} 1,5 \text{ } \mu \text{)}$$

ce qui correspond à la sensibilité spectrale optimum de chacun des détecteurs. La situation est moins favorable entre 7 500 et 10 000 Å. A l'exception de cette zone, la résolution est suffisante pour séparer les différentes raies d'absorption. Mais les bandes passantes sont sensiblement du même ordre que les largeurs de raies observées.

Précision sur la position des raies : Nous avons, dans chaque expérience, étalonné l'échelle des longueurs d'onde en utilisant les raies d'émission d'une lampe à vapeur de mercure. Nous corrigeons ainsi, le cas échéant, les indications du disque gradué. La correction est faible quand on utilise le premier réseau, de l'ordre de $1 \text{ \AA}$ vers $5\,000 \text{ \AA}$. Elle est plus importante dans l'I-R : 5μ à $1,5 \mu$. On ne peut pas espérer, avec un dispositif mécanique de déroulement de longueur d'onde, obtenir un étalonnage aussi rigoureux que dans un spectrophotographe, où l'on peut obtenir sur une même plaque le spectre étudié et un spectre témoin. Cependant, dans notre problème, le but premier est de repérer des différences de longueur d'onde, à l'intérieur d'un même groupe de raies. L'incertitude sur la valeur absolue des longueurs d'onde est alors sensiblement constante et s'élimine quand on calcule l'écart entre les raies. La précision sur ces différences est alors essentiellement due à l'erreur sur le pointé, qui est elle de signe aléatoire et dépend surtout de la forme, plus ou moins aiguë, des raies.

2) Spectrophotomètre Perkin Elmer 221 : Nous serons plus rapide à son sujet, car il n'a été utilisé que dans quelques cas limités. C'est un appareil enregistreur, à double faisceau, et à prisme de Na Cl. A partir de 10μ , intervient dans les grenats une très forte absorption par le réseau qui se poursuit jusqu'à 100μ . Avec cet instrument, nous vérifions dans le proche infra rouge les résultats obtenus avec l'Optica. Les performances du Perkin Elmer sont, toutefois, dans cette région, nettement inférieures. Ainsi :

- La tolérance admise sur l'étalonnage des longueurs d'onde est de $\pm 0,015 \mu$ à 2μ .

- La bande passante, dans les régions où la dispersion de Na Cl est médiocre, est grande.

Enfin, dans le spectrophotomètre Perkin Elmer, l'échantillon est placé entre la source et le monochromateur ; il est donc éclairé par la totalité des radiations émises, ce qui provoque un échauffement non négligeable de l'échantillon. C'est un inconvénient de plus pour les mesures à basses températures.

Toutefois, dans le cas du samarium, cet instrument nous a permis d'observer les transitions électroniques les moins énergétiques, donc les multiplets situés immédiatement au dessus du niveau fondamental.

III/ Cryostat

Le vase cryogénique est conçu pour être utilisé sur l'un et l'autre spectrophotomètre. Nous avons donc adopté le principe d'un vase métallique à fenêtres démontables :

- fenêtres de verre dans le visible
- fenêtres de Na Cl dans l'infra rouge

Le schéma de ce vase et le détail de la partie inférieure sont donnés figure 6 et 7 ; une légende en spécifie les principales caractéristiques. Il faut remarquer que l'échantillon n'est pas immergé dans le liquide cryogénique, la mise en température se faisant par contact mécanique. A cause de la fragilité des lames étudiées, elles sont maintenues en fait entre deux lames monocristallines transparentes (quartz dans le visible, Na Cl dans l'I-R) de 0,5 à 1 mm d'épaisseur. Des joints d'indium, placés entre les différentes pièces, améliorent le contact thermique. On peut craindre cependant qu'il ne s'établisse un gradient de température entre l'échantillon et le bain ; nous avons mesuré la température, dans les conditions d'utilisation, à l'aide d'une résistance de carbone fixée sur la plaque métallique.

A. Pour un bain d'hélium, sous pression normale, $T = 5,5^{\circ}\text{K}$. Par ailleurs, l'étude des spectres en fonction de T montre que, au niveau de l'échantillon, la température ne peut dépasser 10°K .

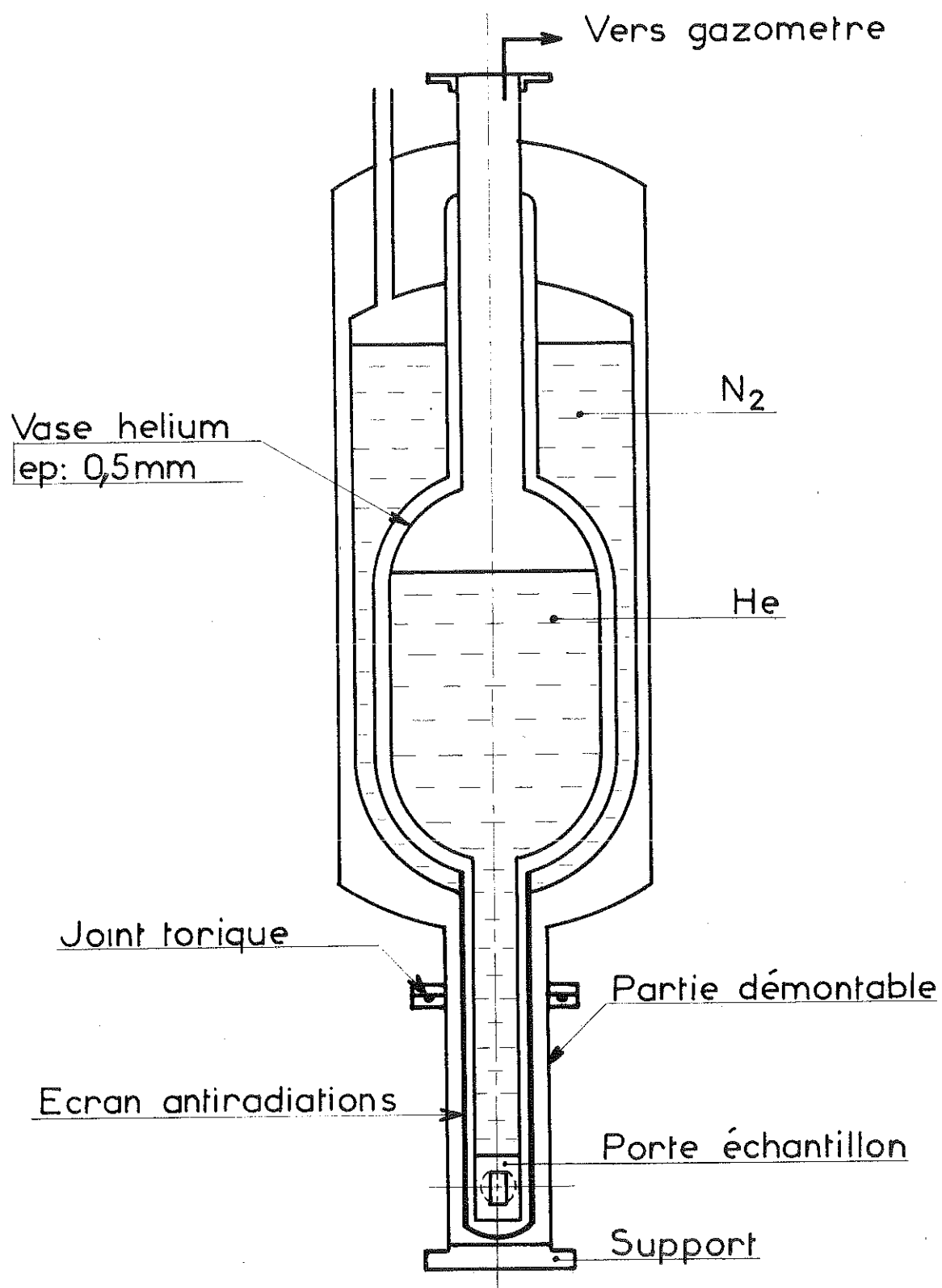


Fig: 6 Cryostat

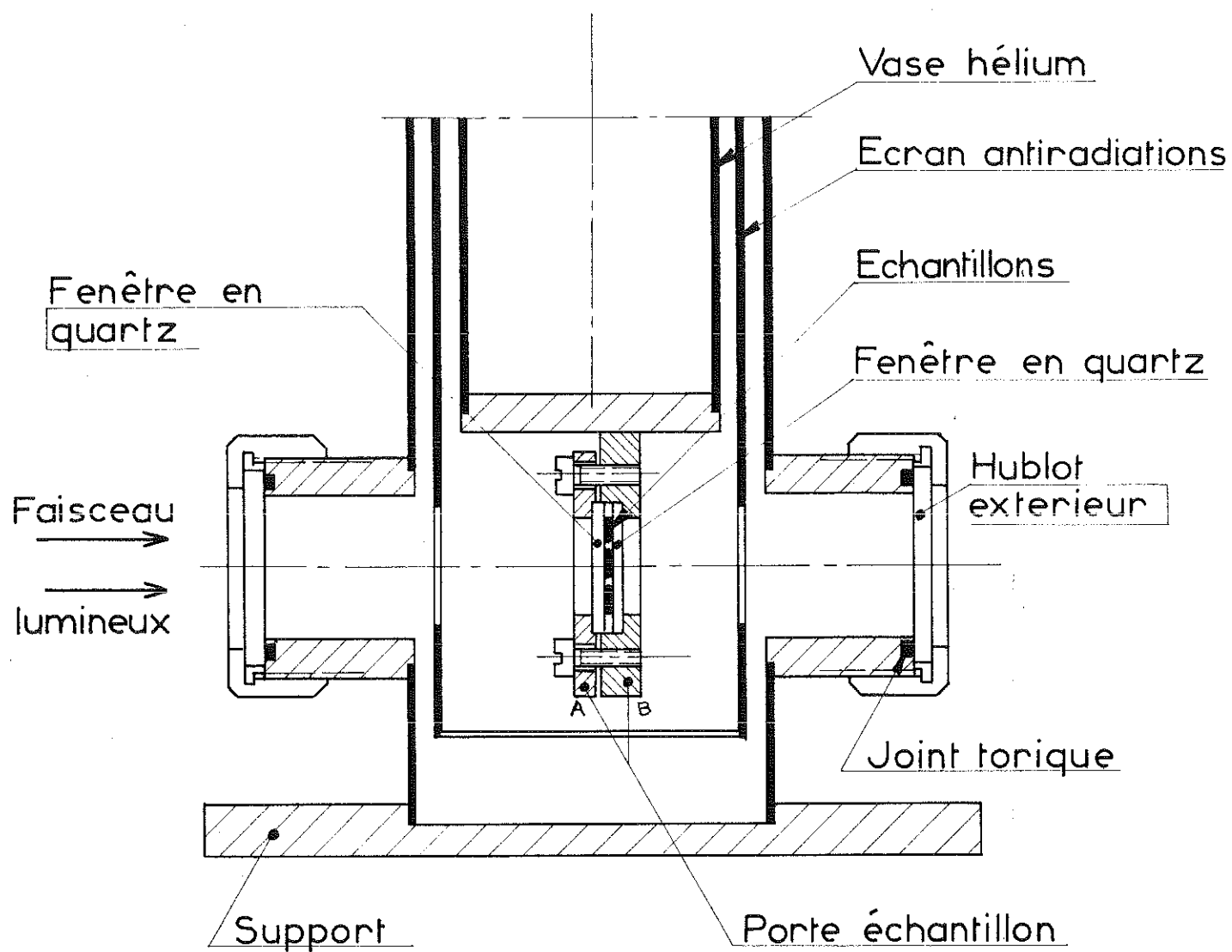


Fig: 7 Coupe détaillée de la partie inférieure du cryostat.

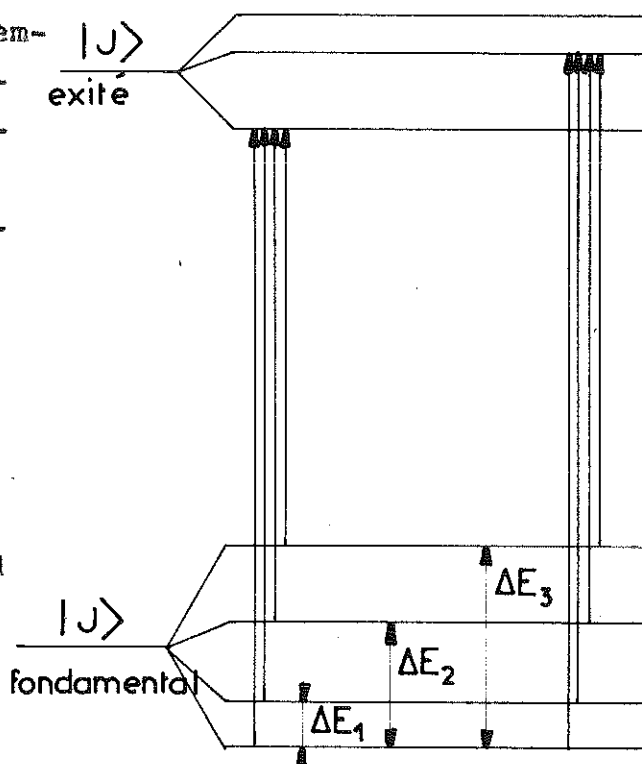
IV/ Description des spectres observés - Effet de la température

- A température ambiante, les spectres sont, de façon générale, très complexes. On détermine cependant nettement des régions de forte absorption, d'étendues spectrales variables (quelques dizaines ou quelques centaines de cm^{-1}) dont la position moyenne correspond aux niveaux d'énergie prévus pour les différents multiplets. La forme apparente de la courbe résulte de l'empiètement d'un grand nombre de raies. A côté de ces "bandes", vers les basses fréquences, apparaissent des zones d'absorption de faible intensité, aux extrémités mal définies.

- Quand la température décroît, la situation se clarifie considérablement, car un très grand nombre de raies disparaissent progressivement. Les raies qui subsistent se dessinent d'autant mieux que leur intensité croît alors que leur largeur diminue.

On interprète ceci par le dépeuplement progressif, à basse température, des sous niveaux cristallins issus du multiplet fondamental. A la température de l'hélium liquide, T_{He} , les transitions électroniques ne partent plus que d'un seul niveau. Ce sont ces spectres que nous exploitons pour déterminer le champ cristallin.

Toutefois, les raies "satellites" qui apparaissent quand la température augmente sont utilisables, car elles fournissent, indirectement, des indications sur l'état fondamental du système.



Pour illustrer ces faits, prenons un exemple : dans le gallate d'erbium, on observe une "bande d'absorption" vers $5\ 200\ \text{\AA}$, soit $19\ 200\ \text{cm}^{-1}$. Par comparaison avec les valeurs des énergies des multiplets de l'ion libre prévues théoriquement par Wybourne (cf. chapitre IV - tableau 4) on conclut qu'il s'agit vraisemblablement de la transition

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$$

$^4I_{15/2}$ étant le multiplet fondamental de l'ion Er^{3+} .

Les spectres observés aux températures de l'azote, de l'hydrogène et de l'hélium liquide (T_{N_2} , T_{H_2} et T_{He}) sont reproduits figure 8. Des nombreuses raies qui existent à haute température, il ne subsiste plus, à l'hélium, que cinq raies, dont une (la raie de plus haute fréquence) de forme nettement dissymétrique, risque de correspondre à un doublet non résolu. Dans cette hypothèse, on retrouve bien les $(2J + 1)/2 = 6$ niveaux du multiplet envisagé, pour lequel $J = 11/2$. Nous pouvons alors tracer le schéma expérimental d'énergie des sous niveaux cristallins, pour $^2H_{11/2}$; il nous faudra, ensuite, ajuster les paramètres de l'Hamiltonien cristallin (II-8, en première approximation) de manière à ce que les valeurs propres de H_c , calculées dans le sous espace $|J\ M_j\rangle$, coïncident avec les positions expérimentales des niveaux.

- A T_{H_2} et T_{N_2} , il apparaît de nouveaux pics d'absorption, décalés vers les basses énergies par rapport aux précédents. On vérifie (figure 8a) qu'ils se déduisent des précédents par trois translations ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3 . On remarque que le doublet non résolu à T_{He} donne à T_{N_2} , dans la translation (ΔE_3), deux raies distinctes, ce qui confirme notre hypothèse. Nous en déduisons, par ailleurs, la position relative des quatre premiers états du multiplet fondamental, $(0, \Delta E_1, \Delta E_2, \Delta E_3)$.

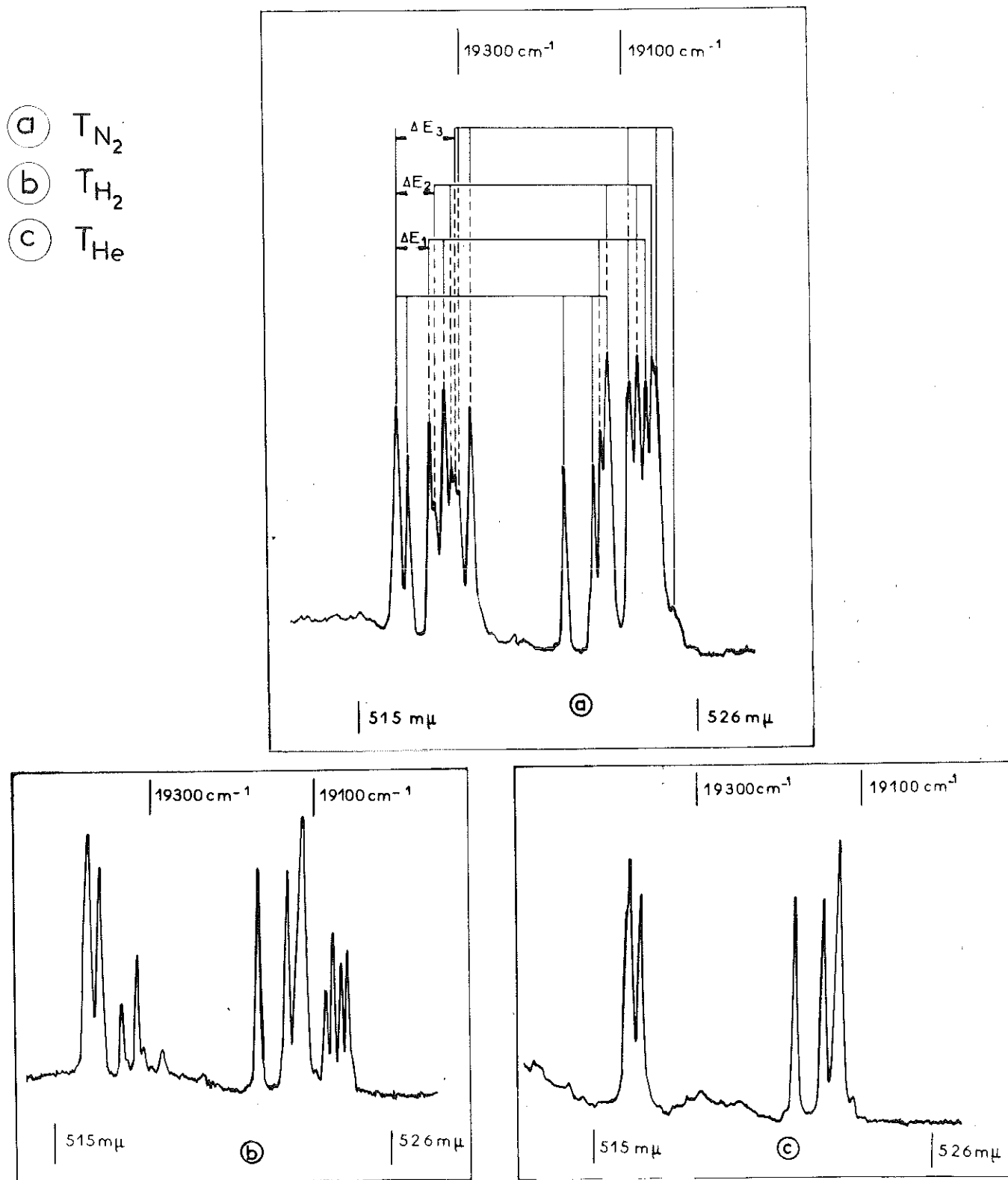


Fig: 8

Spectres d'absorption de Er Ga G dans la région 5 200 Å ($^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$)
 (à différentes températures)

Signalons, à ce sujet, qu'il est possible d'observer directement les sous niveaux du fondamental en travaillant dans l'infrarouge lointain, au-delà de la région d'absorption du réseau, c'est à dire entre 100 μ et 1 mm (Sievers et al. 1963 - Veyssié, Hadni, Shimer 1966). Ces résultats peuvent compléter les données expérimentales dont nous disposons pour l'étude de V_c .

L'affinement des raies à basse température, qui s'accompagne souvent d'un léger déplacement en fréquence, est lié aux interactions ion-phonon. C'est un problème intéressant, et encore peu étudié (Schalow et al. 1965) nous ne l'avons pas abordé car ni nos échantillons, ni notre appareillage optique ne s'y prêtaient.

- Pour mettre en évidence les couplages ion-phonon, il est préférable de travailler sur des cristaux dilués, afin déliminer les interactions magnétiques ion-ion, qui sont une autre source d'élargissement.

- Au point de vue expérimental, les bandes passantes que nous avons dû utiliser sont, au mieux 2 à 3 fois plus faibles que les largeurs de raies observées. Le plus souvent elles sont d'un ordre de grandeur comparable, ce qui exclue une étude sérieuse de la forme des raies.

Enfin, précisons, pour terminer ce chapitre, que tous les calculs numériques nécessaires à cette étude ont été effectués au Laboratoire de Calcul de la Faculté des Sciences de Grenoble, sur I.B.M. 7044, par Mademoiselle Nedelka, sous la direction de Monsieur Gastinel.

C H A P I T R E I V

ETUDE DE TROIS GALLATES DE TERRE RARE

Nous en arrivons maintenant à la récapitulation des résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour trois gallates : gallate d'erbium, de dysprosium, de samarium. Nous analyserons ces données sur les bases théoriques exposées dans les chapitres II et III.

A/ GALLATE D'ERBIUM (En abrégé Er Ga G)

L'ion erbium trivalent a 11 électrons 4f (ou 3 "trous") dans la configuration fondamentale.

La figure 9 donne la position des multiplets successifs entre 0 et $25\,000\text{ cm}^{-1}$ en indiquant, pour chacun, l'étendue totale de la décomposition par le champ cristallin. On vérifie que l'énergie d'interaction cristalline, qui varie entre 30 et 500 cm^{-1} , reste petite en général devant les écarts des niveaux de structure fine. Toutefois, le traitement de H_c en perturbation du 1er ordre sera surtout valable pour les multiplets inférieurs.

Le tableau 4 indique de façon plus détaillée la position des raies d'absorption qui ont été observées et groupées par multiplets J. Leur nombre est parfois inférieur, mais le plus souvent égal à $(2J + 1)/2$. Comme prévu, le champ cristallin de basse symétrie lève totalement la dégénérescence de l'ion libre à l'exclusion, bien entendu, de la dégénérescence d'ordre 2 de Kramers. Chaque multiplet, dans le tableau 4, est caractérisé par les trois nombres quantiques (L S J) de l'état de l'ion libre dont il est issu. En fait, nous savons déjà que, compte tenu des effets de couplage intermédiaire, seul J est un

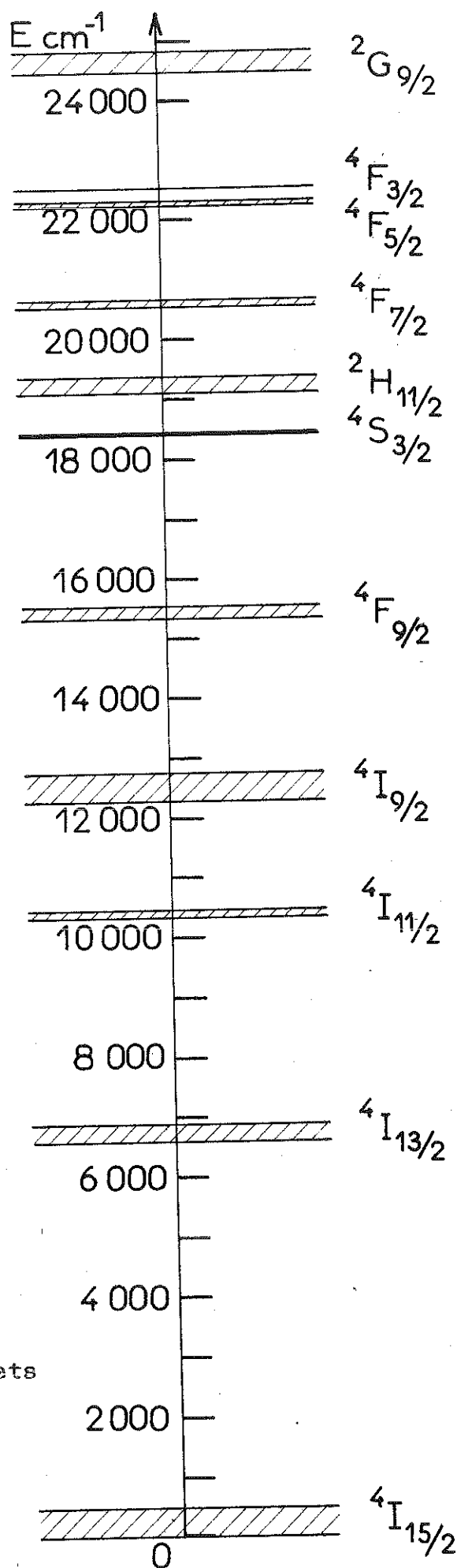


Fig: 9

Gallate d'erbium :
décomposition des multiplets
de structure fine par le
champ cristallin

Er^{3+}

TABLEAU 4

Gallate d'Erbium : raies d'absorption à TH_e

Multiplet	Energie calculée (cm ⁻¹) (Wybourne 1961)	Energie observée (cm ⁻¹)
$^4I_{15/2}$	0	0
		6. 586
		6. 610
$^4I_{13/2}$	6. 775	6. 808
		6. 824
		6. 865
		6. 870
$^4I_{11/2}$	10. 415	-
$^4I_{9/2}$	12. 496	-
		15. 330
$^4F_{9/2}$	15. 449	15. 355
		15. 370
		15. 501
		15. 525
$^4S_{3/2}$	18. 525	18. 429
		18. 453
		19. 117
$^2H_{11/2}$	19. 407	19. 135
		19. 170
		19. 361
		19. 375*
		20. 539
$^4F_{7/2}$	20. 717	20. 585
		20. 668
		20. 692
		22. 259
$^4F_{5/2}$	22. 321	22. 292
		22. 316
$^4F_{3/2}$	22. 701	22. 517 +
		24. 471
$^2G_{9/2}$	24. 893	24. 625
		24. 639
		24. 814
		24. 830

* raie double non résolue

+ bande non résolue

"bon nombre quantique". Les valeurs $L S$ qui désignent les états sont celles de la plus grande composante $L S J$ du vecteur propre.

Dans le tableau 5 nous donnons, d'après Wibourne (1961), l'expression détaillée de ces vecteurs propres ; et dans la 2ème colonne du tableau 4 les valeurs théoriques des niveaux prévus par ce même calcul. A l'aide de ces données, nous avons calculé les valeurs des constantes multiplicatives $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$; elles sont récapitulées dans le tableau 6. Les facteurs numériques donnés dans les colonnes a, b, c seraient égaux à 1 dans l'approximation Russel-Saunders^{*}. On remarque l'importance de ces facteurs correctifs qui varient de 5.10^{-3} à 65.

I/ Détermination de $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ dans le modèle du "cube déformé"

(Hamiltonien II-7 et II-8)

Le multiplet ${}^4I_{13/2}$

Le cas le plus favorable pour ajuster ces paramètres est, à plusieurs égards, le multiplet ${}^4I_{13/2}$. (tableau 7).

- Il est suffisamment distant des multiplets adjacents pour que l'on puisse légitimement négliger les effets de H_c au second ordre (mélange de J).

- C'est (tableau 5) un état Russel-Saunders presque pur, ce qui minimise l'effet des incertitudes possibles sur les composantes du vecteur propre de l'ion libre.

^{*} A l'exception de l'état ${}^4S_{3/2}$: α_J serait nul dans cette approximation.

TABLEAU 5

Fonctions propres des multiplets de l'ion libre Er^{3+} (Wybourne 1961)

Ce sont des combinaisons linéaires d'états du type $\left| \begin{smallmatrix} 2S+1 \\ v \end{smallmatrix} L_u \right\rangle$ où

L : nombre quantique orbital

S : nombre quantique de spin

v : nombre quantique de séniorité

u : nombre quantiques supplémentaires (Racah)

${}^4\text{I}_{15/2}$	: 0,9838	$\left {}^4\text{I}_{20} \right\rangle$	- 0,1783	$\left {}^2\text{K}_{21} \right\rangle$	- 0,0191	$\left {}^2\text{L}_{21} \right\rangle$	
${}^4\text{I}_{13/2}$	: 0,9951	$\left {}^4\text{I}_{20} \right\rangle$	+ 0,0332	$\left {}^2\text{I}_{20} \right\rangle$	- 0,0935	$\left {}^2\text{K}_{21} \right\rangle$	
${}^4\text{I}_{11/2}$	: 0,8959	$\left {}^4\text{I}_{20} \right\rangle$	+ 0,4055	$\left {}^2\text{H}_{21} \right\rangle$	+ 0,1253	$\left {}^4\text{G}_{20} \right\rangle$	- 0,1119 $\left {}^2\text{H}_{11} \right\rangle$ + 0,0685 $\left {}^2\text{I}_{20} \right\rangle$
${}^4\text{I}_{9/2}$	: -0,6720	$\left {}^4\text{I}_{20} \right\rangle$	- 0,4192	$\left {}^2\text{H}_{21} \right\rangle$	+ 0,4162	$\left {}^4\text{F}_{10} \right\rangle$	+ 0,3124 $\left {}^2\text{G}_{20} \right\rangle$ - 0,2466 $\left {}^2\text{G}_{21} \right\rangle$ + 0,2018 $\left {}^2\text{H}_{11} \right\rangle$ + 0,0189 $\left {}^4\text{G}_{20} \right\rangle$
${}^4\text{F}_{9/2}$	: -0,7367	$\left {}^4\text{F}_{10} \right\rangle$	+ 0,5671	$\left {}^4\text{I}_{20} \right\rangle$	+ 0,2667	$\left {}^2\text{G}_{20} \right\rangle$	- 0,1965 $\left {}^2\text{G}_{21} \right\rangle$ + 0,1308 $\left {}^2\text{H}_{21} \right\rangle$ + 0,0918 $\left {}^4\text{G}_{20} \right\rangle$
${}^4\text{S}_{3/2}$	: 0,8134	$\left {}^4\text{S}_{00} \right\rangle$	- 0,4411	$\left {}^2\text{P}_{11} \right\rangle$	- 0,2914	$\left {}^2\text{D}_{20} \right\rangle$	+ 0,2376 $\left {}^4\text{F}_{10} \right\rangle$ + 0,0444 $\left {}^4\text{D}_{20} \right\rangle$ - 0,0214 $\left {}^2\text{D}_{21} \right\rangle$
${}^2\text{H}_{11/2}$	: 0,6754	$\left {}^2\text{H}_{21} \right\rangle$	+ 0,5951	$\left {}^4\text{G}_{20} \right\rangle$	- 0,4102	$\left {}^4\text{I}_{20} \right\rangle$	- 0,1345 $\left {}^2\text{H}_{11} \right\rangle$ + 0,0577 $\left {}^2\text{I}_{20} \right\rangle$
${}^4\text{F}_{7/2}$	: 0,9591	$\left {}^4\text{F}_{10} \right\rangle$	+ 0,2190	$\left {}^2\text{G}_{20} \right\rangle$	- 0,1598	$\left {}^2\text{G}_{21} \right\rangle$	+ 0,0568 $\left {}^2\text{F}_{21} \right\rangle$ + 0,0477 $\left {}^2\text{F}_{10} \right\rangle$ + 0,0307 $\left {}^4\text{G}_{20} \right\rangle$ + 0,0123 $\left {}^4\text{D}_{20} \right\rangle$

TABLEAU 5 (Suite)

${}^4F_{5/2}$	: 0,9103	$ {}^4F_{310}\rangle$	- 0,3711	$ {}^2D_{320}\rangle$	+ 0,1469	$ {}^2D_{321}\rangle$	+ 0,0764	$ {}^2F_{321}\rangle$	- 0,0519	$ {}^4D_{320}\rangle$	+ 0,0429	$ {}^2F_{110}\rangle$
											- 0,0401	$ {}^4G_{320}\rangle$
${}^4F_{3/2}$	: 0,7788	$ {}^4F_{310}\rangle$	- 0,4571	$ {}^2D_{320}\rangle$	- 0,4250	$ {}^4S_{300}\rangle$	- 0,0629	$ {}^2P_{311}\rangle$	+ 0,0063	$ {}^2D_{321}\rangle$	- 0,0032	$ {}^4D_{320}\rangle$
${}^2G_{9/2}$	: 0,4366	$ {}^2G_{320}\rangle$	- 0,4971	$ {}^4F_{310}\rangle$	- 0,3889	$ {}^2G_{321}\rangle$	- 0,3783	$ {}^2H_{321}\rangle$	+ 0,3604	$ {}^4I_{320}\rangle$	+ 0,2638	$ {}^2H_{111}\rangle$
											+ 0,2618	$ {}^4G_{320}\rangle$

TABLEAU 6

Valeurs des coefficients α_J , β_J , γ_J pour les multiplets de Er^{3+} .

Les colonnes a, b, c donnent le facteur "correctif" par rapport au couplage Russel-Saunders.

Multiplet	α_J		β_J		γ_J	
	a	$\alpha_J 10^3$	b	$\beta_J 10^5$	c	$\gamma_J 10^6$
$^4I_{15/2}$	1,060	2,692	1,013	4,500	0,9627	1,993
$^4I_{13/2}$	1,020	3,141	1,000	5,654	0,9828	1,780
$^4I_{11/2}$	0,730	3,008	0,488	4,769	0,5837	1,739
$^4I_{9/2}$	-0,005	-0,034	0,616	17,903	0,9911	37,650
$^4F_{9/2}$	0,599	-5,544	0,803	19,307	1,404	-8,661
$^4S_{3/2}$		-41,486				
$^2H_{11/2}$	10,649	6,621	0,537	-7,163	-64,894	3,723
$^4F_{7/2}$	1,155	-12,228	2,067	-19,890	0,881	87,008
$^4F_{5/2}$	0,489	-7,690	0,352	-55,920		
$^4F_{3/2}$	0,982	-52,389				
$^2G_{9/2}$	-1,043	-2,007	0,353	16,780	3,491	31,310

TABLEAU 7

Position, largeur et force d'oscillateur des raies d'absorption dans la région 1,5 μ ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)

Raies	ν cm ⁻¹	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	$f \cdot 10^7$
S ₁	6.586	12	0,68
S ₃	6.611	10	0,43
S ₄	6.808	8	0,22
S ₅	6.824	16	1,19
S ₆	6.865	27	2,15
S ₇	6.870		

Nous essayons d'abord de limiter le champ de variations plausible des paramètres. En se laissant guider par le modèle des charges ponctuelles (tableau 3) on peut penser que A_4^0 est négatif, A_6^0 positif. D'après leur ordre de grandeur et les estimations théoriques récentes (Freeman et Watson 1962) on prévoit que le rapport :

$$- \frac{A_6^0 \langle r^6 \rangle F_6}{A_4^0 \langle r^4 \rangle F_4} = t \quad \text{est de l'ordre de } 0,2.$$

Admettant un facteur 10 d'incertitude, à cause des puissances élevées des "moments" de r qui interviennent, nous avons fait tabuler les valeurs propres de la matrice réduite

$$- \frac{O_4}{F_4} + t \frac{O_6}{F_6} \quad (\text{IV-I})$$

pour $0 < t < 2$ (figure 10).

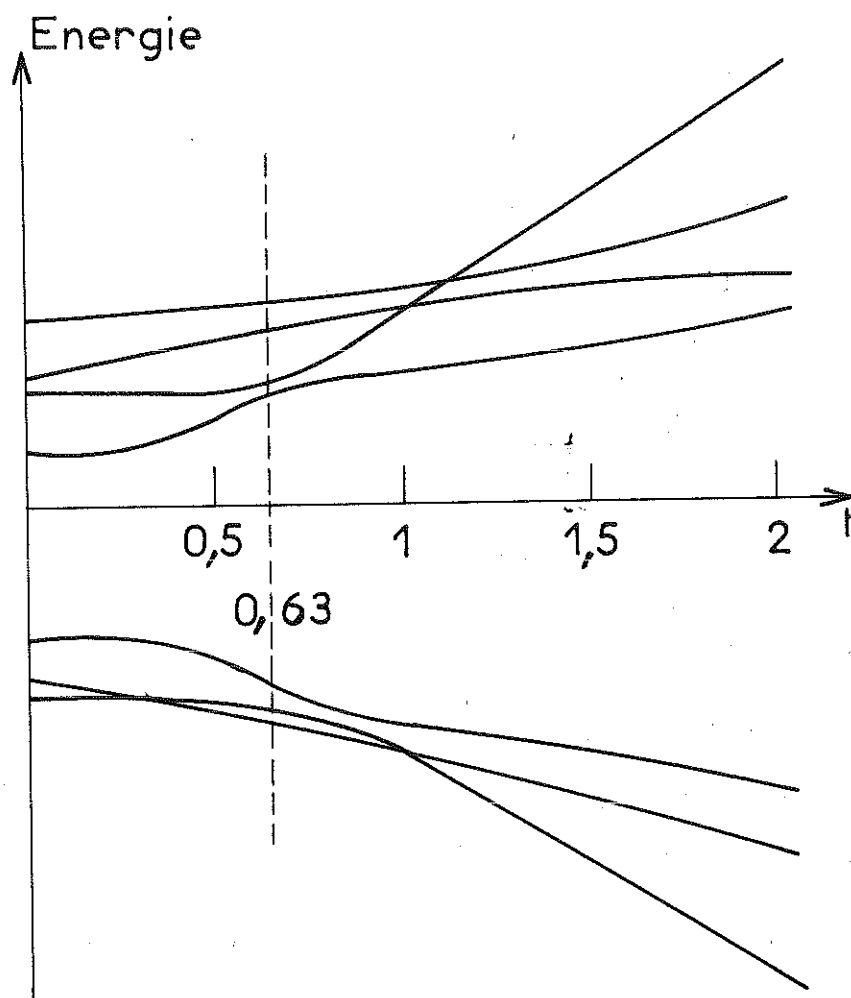


Fig: 10

Gallate d'erbium : diagramme calculé des sous-niveaux
de l'état $^4I_{13/2}$

Le spectre expérimental (tableau 7) doit être homothétique du diagramme calculé pour une certaine valeur de t qui détermine $A_6^0 \langle r^6 \rangle / A_4^0 \langle r^4 \rangle$. Le rapport d'homothétie nous donne alors $A_4^0 \langle r^4 \rangle$. La meilleure valeur de t , reproduisant l'allure générale du spectre, est $t = 0,63$ (figures 10 et 11. b)

De légères différences existent entre les niveaux observés et le schéma théorique, ce qui ne peut nous étonner ; néanmoins, l'accord peut être considéré comme satisfaisant dans le cadre d'un modèle aussi simple : les écarts observés sont de l'ordre de 15 cm^{-1} au maximum, alors que le spectre s'étend au total sur près de 300 cm^{-1} . Nous verrons, en outre, qu'à partir de là, nous pourrions interpréter raisonnablement l'ensemble des autres raies d'absorption. Bien entendu, un raffinement du modèle qui consisterait, par l'introduction de paramètres supplémentaires, d'une part à modifier le rapport des termes en Y_4^4 et Y_6^6 aux éléments diagonaux Y_4^0 et Y_6^0 , d'autre part à tenir compte de tous les Y_1^2 que nous avons jusqu'ici négligés, permettrait un meilleur accord. Nous essaierons, dans la suite de la discussion étendue à l'ensemble des multiplets, d'apprécier l'importance relative de ces différents facteurs. Pour le moment, nous déduisons de la valeur de t et de l'écart total :

$$A_4^0 \langle r^4 \rangle = - 260 \text{ cm}^{-1} \quad A_6^0 \langle r^6 \rangle = + 40 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{IV-2})$$

Remarquons qu'on observe en réalité que six raies d'absorption, au lieu des $(2J + 1)/2 = 7$ prévues ; nous avons admis que les raies extrêmes correspondaient à l'écart maximal des sous niveaux. Signalons que, pour ce même multiplet mais dans des cristaux de galate d'yttrium dopés à l'erbium, Dieke (1961) a observé, par fluorescence à basse température, sept niveaux ; et Papalardo (1963), par absorption (mais avec semble-t-il une moins bonne résolution), quatre. Certes, le potentiel cristallin n'est pas absolument le même, quand on passe d'une matrice à l'autre, mais le spectre que nous avons obtenu

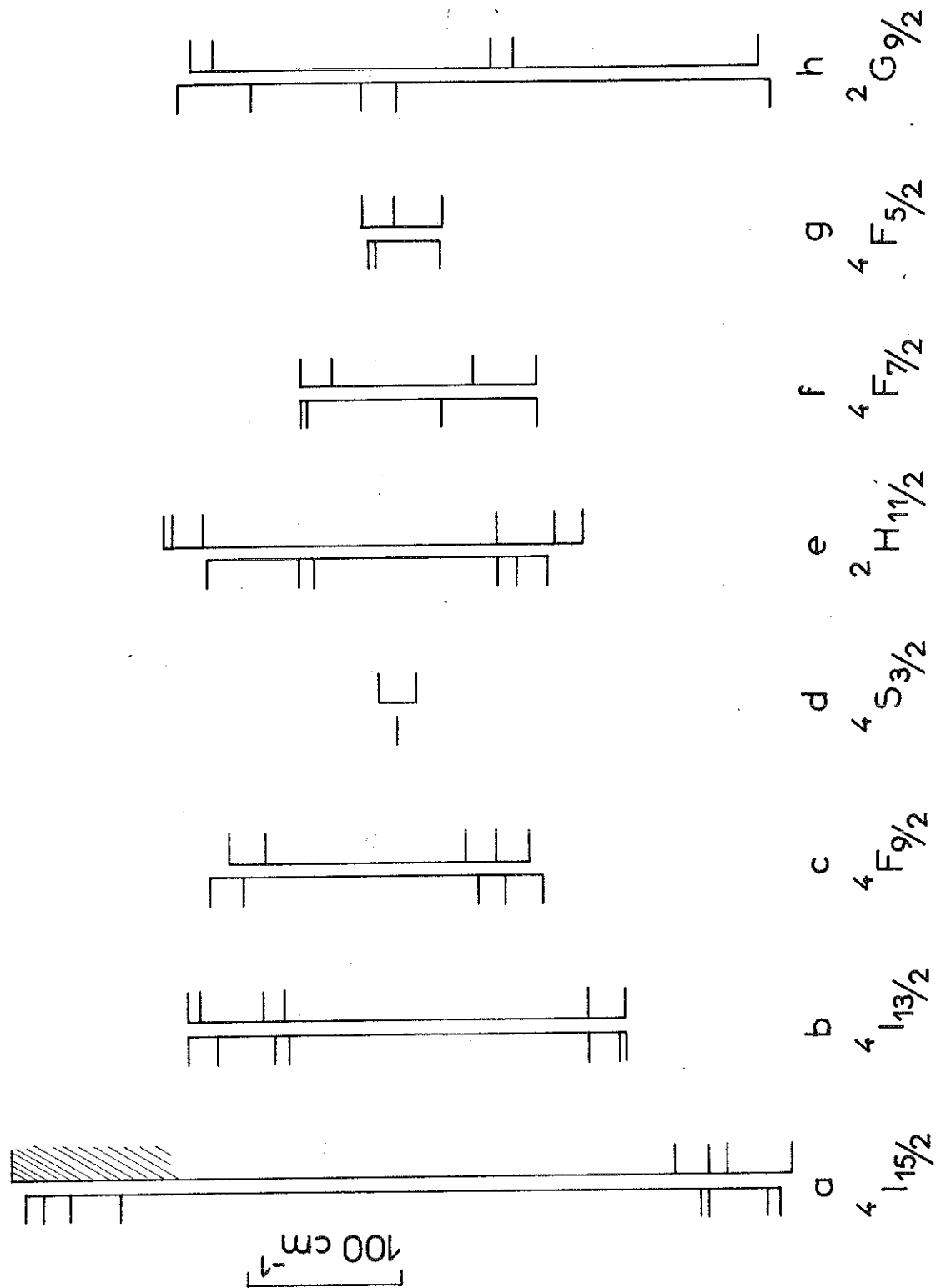


Fig: 11

Gallate d'erbium : comparaison des diagrammes d'énergie calculés (à gauche) et observés (à droite) pour les différents multiplets

reste voisin de celui de Dieke. Comme les intensités de raies varient suivant le mode d'observation, on peut penser que la raie de faible intensité, visible chez Dieke dans la position intermédiaire entre S_1 et S_3 (tableau 7), a une intensité pratiquement nulle dans notre cas. Ou bien, les faibles modifications du potentiel cristallin, d'un système à l'autre, pourraient donner lieu à une dégénérescence accidentelle ; ceci est moins plausible puisque (tableau 7) les largeurs et forces d'oscillateur des deux raies S_1 et S_3 sont du même ordre de grandeur.

II/ Multiplets supérieurs dans le gallate d'erbium

En utilisant les constantes $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ que nous venons de déterminer, et les diagrammes donnés dans l'appendice II, il est possible de calculer le schéma de tous les niveaux observés. La comparaison avec les résultats expérimentaux est donnée figure 11. On constate qu'avec seulement 2 paramètres, ajustés pour l'état $^4I_{13/2}$, on a un accord très satisfaisant en général, surtout en ce qui concerne l'amplitude de la décomposition totale. Il ne faut pas oublier que, comme précédemment, les termes négligés devraient permettre d'améliorer cet accord. Mais ici la position calculée des niveaux dépend étroitement des vecteurs propres de l'ion libre, et serait très sensible à de petites variations de leurs composantes. On peut aussi craindre un effet de perturbation au 2ème ordre. C'est pourquoi nous n'avons pas cherché systématiquement à corriger les écarts, concluant dès à présent que :

- Le potentiel cristallin ne peut s'écarter beaucoup de celui que nous avons déterminé.

- Les vecteurs propres donnés par Wybourne constituent une bonne approximation.

Cependant un examen détaillé de la figure 11 appelle quelques remarques :

1) Etat $^4S_{3/2}$

Un état $J = 3/2$ ne serait pas affecté par le potentiel que nous avons utilisé jusqu'ici. Seuls les termes du second ordre peuvent lever sa dégénérescence. L'écart entre les deux niveaux observés, de 24 cm^{-1} , donne une estimation de leur ordre de grandeur, sans toutefois qu'il soit possible de préciser les valeurs respectives des coefficients A_2^0 et A_2^2 , ni leurs signes. Si on pose $A_2^2 = hA_2^0$, l'Hamiltonien du second ordre s'écrit :

$$H_2 = a_J A_2^0 \langle r^2 \rangle [0_2^0 + h 0_2^2] \quad (\text{IV-3})$$

Pour obtenir deux raies séparées de 24 cm^{-1} il faut que :

$$| A_2^0 \langle r^2 \rangle | = \frac{100 \text{ cm}^{-1}}{\sqrt{1 + h^2/3}} \quad (\text{IV-4})$$

En prenant $h = 0$ on a un ordre de grandeur de la valeur maximale de $| A_2^0 \langle r^2 \rangle |$.

Notons qu'on rencontre, dans le spectre, un autre état $J = 3/2$ qui devrait nous permettre de vérifier cette estimation. Mais ce niveau, $^4F_{3/2}$, se présente expérimentalement comme une bande d'absorption mal résolue, qu'il est difficile d'interpréter en la considérant simplement comme un doublet. Très vraisemblablement, il y a mélange avec l'état $J = 5/2$, distant de moins de 400 cm^{-1} .

2) Etat $^4F_{5/2}$

Le niveau $^4F_{5/2}$ est sensible aux termes du 2e et du 4e ordre mais non à ceux du 6e ordre. On peut donc espérer obtenir quelques renseignements complémentaires de son étude détaillée, en essayant, dans ce cas particulièrement simple (l'équation séculaire est du 3e degré), d'améliorer l'accord avec l'expérience.

a) Dans le potentiel du 4e ordre, on peut essayer de modifier le rapport des éléments non diagonaux en $(Y_4^4 + Y_4^{-4})$ par rapport aux termes en Y_4^0 , posons :

$$A_4^4 / A_4^0 = -5 k_4$$

Rappelons que (-5) est la valeur de ce rapport dans le cas purement cubique. Nous avons pris jusqu'ici $k_4 = \sqrt{2}/2 = 0,71$. Or on constate, d'après le tableau 3a, que $k_4 = 0,78$ dans le ferrite d'yttrium et $k_4 = 0,64$ dans le ferrite d'erbium. Lorsque k_4 varie de 0,5 à 1, le schéma des niveaux calculés pour ${}^4F_{5/2}$ n'est pas amélioré de façon appréciable.

b) Conservant donc la valeur $k_4 = 0,71$, nous avons, compte tenu des résultats du paragraphe précédent, introduit les termes du 2e ordre sous la forme :

$$H_2 = \frac{100 \alpha_J}{\sqrt{1 + h^2/3}} (O_2^0 + h O_2^2)$$

On trouve que les niveaux calculés alors sont pratiquement indépendants de la valeur de h , et que leur position (figure 12) est en meilleur accord avec le schéma expérimental. On peut donc penser qu'on a un ordre de grandeur raisonnable du couplage du 2e ordre en prenant :

$$|A_2^0 \langle r^2 \rangle| = 100 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{IV-5})$$

Nous avons vérifié que des termes du 2e ordre de cette importance, introduits dans la matrice qui donne les valeurs propres de l'état ${}^4I_{13/2}$, ne modifient sensiblement pas le diagramme des niveaux calculés. Cette correction n'influe donc pas sur la détermination initiale de $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ (IV-2).

Etat $^4F_{5/2}$

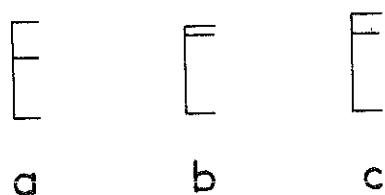


Fig: 12

Gallate d'erbium : influence du second ordre sur l'état $^4F_{5/2}$ (a) diagramme observé ; (b) diagramme calculé (4ème ordre) ; (c) diagramme calculé (4ème et 2ème ordre).

3) Dans les autres états, la situation est plus complexe puisqu'interviennent à la fois les V_2 , V_4 et V_6 ; si on utilise, en perturbation du premier ordre, la valeur de $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ trouvée ci-dessus, les corrections qui en résultent ne suffisent pas, à elles seules, à expliquer toutes les divergences. Par exemple, dans l'état $^4I_{9/2}$, le second ordre peut déplacer un sous niveau de 8 cm^{-1} au maximum. Dans un tel cas, les incertitudes sur le vecteur propre de départ sont certainement l'élément prépondérant. A ce sujet, il est significatif de comparer nos résultats à ceux obtenus par Varsanyi et Dieke (1962) dans le cas du chlorure d'erbium hexagonal : c'est un problème beaucoup plus symétrique, qui ne dépend rigoureusement que de quatre paramètres, et peut donc être traité sans approximation initiale sur V_C . Or l'accord entre les résultats expérimentaux et calculés, excellent dans le cas de $^4I_{13/2}$, est nettement moins bon pour certains niveaux supérieurs.

III/ Etat fondamental

Nous avons jusqu'ici obtenu, dans les différents multiplets étudiés, un bon ordre de grandeur de l'écart total des sous niveaux et nous avons vérifié que notre estimation des termes du 6e ordre par rapport aux termes du 4e ordre est raisonnable. Il est intéressant d'extrapoler ces résultats à l'état fondamental $^4I_{15/2}$, dont on n'a pas de connaissance expérimentale directe, mais dont l'importance est toute particulière pour diverses propriétés physiques du composé. Le schéma prévu des niveaux est donné figure (II-a), l'écartement des niveaux extrêmes est : $\Delta E = 480 \text{ cm}^{-1}$. Une détermination indirecte, à l'aide des raies satellites, laisse prévoir $\Delta E = 500 \text{ cm}^{-1} \pm 50$. Par ailleurs, aussi bien les résultats de Sievers (1963) que les nôtres (figure 13) impliquent la présence de 3 sous niveaux très proches du doublet fondamental. Ceci ne peut s'obtenir sur le diagramme de la figure 1, dans l'appendice II, qu'au voisinage de $x = -0,38$, ce qui correspond aux valeurs de $A_0^4 \langle r^4 \rangle$ et $A_0^6 \langle r^6 \rangle$ proposées. On remarque en particulier que cette disposition interdit absolument

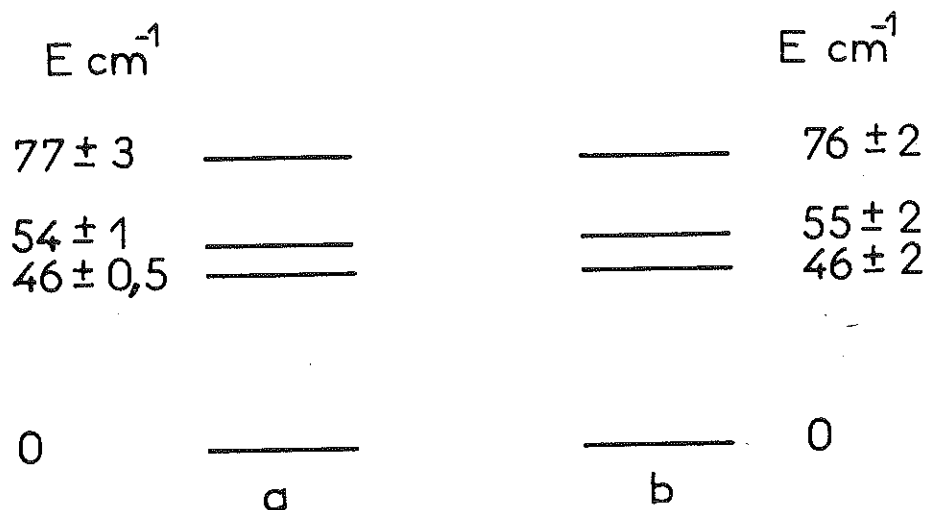


Fig: 13

Gallate d'erbium : les 4 premiers niveaux du fondamental ${}^4I_{15/2}$

- a) observés par spectrographie I-R lointain (Sievers 1963)
- b) déduits des raies "satellites" de nos spectres

de penser que le 6e ordre est négligeable par rapport au 4e (valeur limite $x = -1$).

La connaissance des vecteurs propres et des valeurs propres du multiplet fondamental devrait permettre, en principe, d'interpréter un certain nombre de résultats expérimentaux, notamment la susceptibilité paramagnétique à basse température, et les valeurs du facteur de décomposition spectrale.

1) Susceptibilité paramagnétique $X(T)$

A partir uniquement de ces données optiques (Ayant, Rosset, Veyssié), on a pu calculer la variation, en fonction de la température, du produit $X(T)T$. La courbe théorique est en excellent accord avec la courbe expérimentale, surtout à basse température. Ce qui fournit un test supplémentaire de la validité de l'approximation adoptée et des valeurs numériques des coefficients de champ cristallin déterminés par spectroscopie.

2) Facteur de décomposition spectrale

Les valeurs principales g_x, g_y, g_z du tenseur g s'expriment à l'aide de la fonction propre du plus bas niveau du multiplet fondamental. Expérimentalement, dans tous les gallates et aluminates, on observe une anisotropie marquée, qui traduit non seulement l'écart à la symétrie cubique, mais également une nette différenciation entre les deux axes binaires $0u, 0v$, qui sont équivalents dans le modèle quadratique que nous avons utilisé jusqu'ici. Il y aurait là, en principe, une excellente méthode pour déterminer les termes en $A_2^2 \langle r^2 \rangle (Y_2^{-2} + Y_2^2)$ qui ont certainement un rôle prépondérant, et qui restent un peu, dans le cas de $ErGaG$, l'inconnue du problème, puisque les données spectroscopiques que nous avons utilisées sont très peu sensibles à leur influence. Malheureusement, les expériences de résonance sont faites sur des cristaux d'yttrium ou de lanthane dopées à

l'erbium (Wolf et al. 1962). Les résultats expérimentaux montrent clairement que les termes du 2e ordre, en grande partie responsable de l'anisotropie, dépendent de façon critique du détail de la structure cristallographique ; ceci confirme les prévisions fondées sur un calcul de charges ponctuelles (tableau 3a). Il est donc difficile d'exploiter ces données.

Nous nous contentons pour le moment de constater que le modèle électrostatique simple, à deux paramètres, rend compte de façon cohérente de l'ensemble des niveaux optiques observés, et des propriétés magnétiques. Nous aborderons, au chapitre suivant une discussion des conclusions générales que l'on en peut tirer.

B/ GALLATE DE DYSPROSIUM

(En abrégé Dy Ga G)

La configuration fondamentale est $4f^9$.

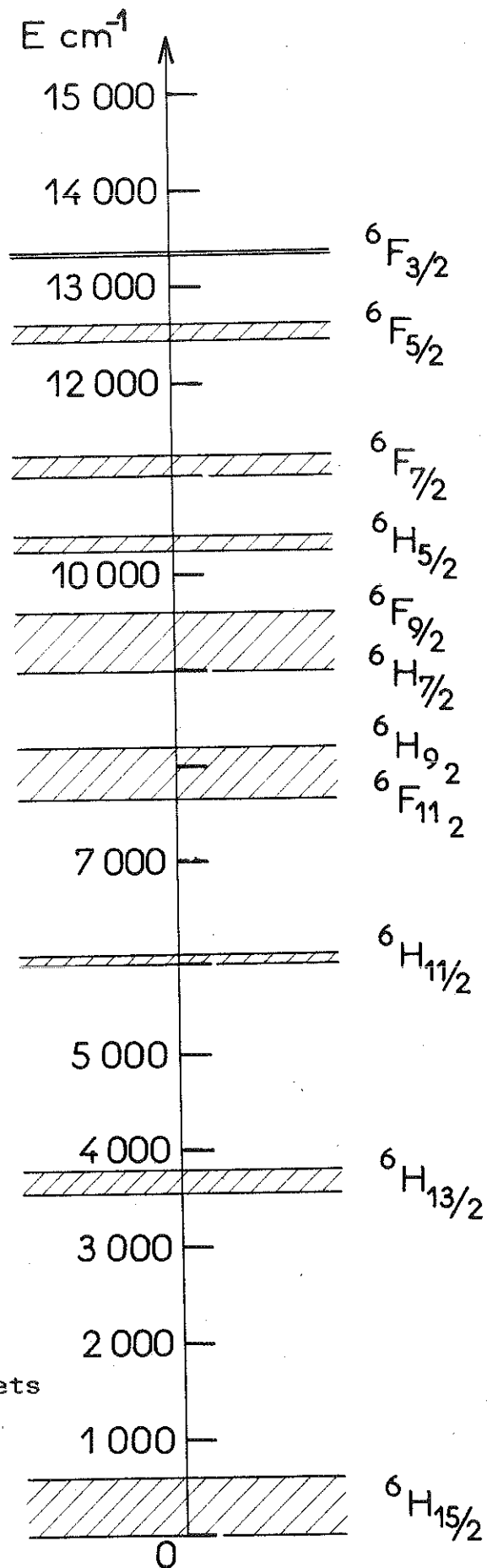
Comme dans le cas de l'erbium, nous donnons figure 14 et tableaux 8, 9, 10 les éléments expérimentaux et théoriques nécessaires à notre discussion. Il suffit d'inspecter ces tables pour voir que la situation se présente sous un aspect plus complexe que précédemment :

- Le couplage spin orbite étant plus faible, les multiplets de l'ion libre sont plus proches les uns des autres ; même pour les états de basse énergie, l'écart n'est que de 2 à 3 000 cm^{-1} alors que le champ cristallin peut donner, nous l'avons vu, pour les multiplicités élevées, des décompositions de l'ordre de 500 cm^{-1} .

- La grande complexité de cette configuration donne naissance à de très nombreux états de structure fine ; il arrive, de façon fortuite mais extrêmement gênante, que de tels états coïncident presque ; c'est le cas de ${}^6\text{H}_{9/2}$, ${}^6\text{F}_{11/2}$ et ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{F}_{9/2}$. Les raies d'absorption observées correspondent, par leur nombre, à la multiplicité totale. Mais, en dehors de ce fait, les informations expérimentales qu'elles apportent sont quasiment inutilisable en première analyse.

- Par contre, on pourrait penser (tableau 9) que les corrections au couplage Russel-Saunders sont faibles : tous les niveaux sont "purs" à 90 % au moins ; en outre, sauf dans un cas, les états mélangés au terme principal sont de valeur de spin différente, et donnent donc une faible contribution si l'on se souvient que l'Hamiltonien cristallin est diagonal par rapport à S. Cependant nous avons déjà signalé (chapitre II) que l'approximation utilisée par Wybourne était moins bonne dans le cas Dy^{3+} que dans le cas Er^{3+} .

Fig: 14
 Gallate de dysprosium:
 décomposition des multiplets
 de structure fine par le
 champ cristallin



Dy^{3+}

TABLEAU 8

Gallate de Dysprosium : raies d'absorption à Th_e

Multiplet	Energie calculée (cm^{-1}) (Wybourne 1962)	Energie observée (cm^{-1})
${}^6\text{H}_{15/2}$	0	0
		3. 556
		3. 571
		3. 628
${}^6\text{H}_{13/2}$	3. 457	3. 639
		3. 735
		3. 775
		3. 817
		6. 040
		6. 031
		6. 015
${}^6\text{H}_{11/2}$	5. 778	5. 993
		5. 953
		5. 941
		7. 640
		7. 659
		7. 709
		7. 734
${}^6\text{H}_{9/2}$	7. 613	7. 758
		7. 874
${}^6\text{F}_{11/2}$	7. 920	7. 896
		7. 918
		7. 938
		8. 167
		8. 200
		9. 009
${}^6\text{H}_{7/2}$	9. 033	9. 050
		9. 287
		9. 327
${}^6\text{F}_{9/2}$	9. 164	9. 355
		9. 597*

* Bande non résolue

TABLEAU 8 (suite)

${}^6\text{H}_{5/2}$	10. 089	10. 238
		10. 359
		10. 406
${}^6\text{F}_{7/2}$	11. 130	11. 025
		11. 211
		11. 227
		11. 258
${}^6\text{F}_{5/2}$	12. 320	12. 460
		12. 480
		12. 630
${}^6\text{F}_{3/2}$	13. 299	13. 317
		13. 328

TABLEAU 9

Fonctions propres des multiplets de l'ion libre Dy^{3+} (Wybourne 1962)

(Mêmes notations que dans le tableau 5)

${}^6H_{5/2}$	:	+ 0,9567	$ {}^6H\rangle$	+ 0,2201	$ {}^4G_{30}\rangle$	+ 0,1673	$ {}^4G_{20}\rangle$	
${}^6H_{7/2}$	:	+ 0,9591	$ {}^6H\rangle$	+ 0,2029	$ {}^4G_{30}\rangle$	+ 0,1541	$ {}^4G_{20}\rangle$	
${}^6H_{9/2}$	:	+ 0,9617	$ {}^6H\rangle$	- 0,0543	$ {}^4G_{20}\rangle$	+ 0,1744	$ {}^4G_{30}\rangle$	+ 0,1354 $ {}^4G_{20}\rangle$ - 0,0681 $ {}^4H_{11}\rangle$ - 0,0847 $ {}^4H_{30}\rangle$
${}^6H_{11/2}$	:	+ 0,9594	$ {}^6H\rangle$	+ 0,1404	$ {}^6F\rangle$	+ 0,1272	$ {}^4G_{30}\rangle$	+ 0,1130 $ {}^4G_{20}\rangle$ - 0,1056 $ {}^4I_{30}\rangle$
${}^6H_{13/2}$	:	+ 0,9797	$ {}^6H\rangle$	- 0,1640	$ {}^4I_{30}\rangle$			
${}^6H_{15/2}$	:	+ 0,9657	$ {}^6H\rangle$	- 0,2271	$ {}^4I_{30}\rangle$	- 0,1153	$ {}^4I_{20}\rangle$	
${}^6F_{1/2}$	:	- 0,9470	$ {}^6F\rangle$	+ 0,2098	$ {}^4D_{20}\rangle$	- 0,1979	$ {}^4D_{21}\rangle$	+ 0,1232 $ {}^4D_{30}\rangle$
${}^6F_{3/2}$	:	- 0,9445	$ {}^6F\rangle$	+ 0,1920	$ {}^4D_{20}\rangle$	- 0,1808	$ {}^4D_{21}\rangle$	+ 0,1157 $ {}^4D_{30}\rangle$
${}^6F_{5/2}$	:	- 0,9557	$ {}^6F\rangle$	+ 0,1400	$ {}^4D_{20}\rangle$	- 0,1386	$ {}^4D_{21}\rangle$	+ 0,0914 $ {}^4D_{30}\rangle$ - 0,1531 $ {}^4F_{21}\rangle$ + 0,0928 $ {}^4F_{10}\rangle$
${}^6F_{7/2}$	:	- 0,9498	$ {}^6F\rangle$	- 0,2154	$ {}^4F_{21}\rangle$	+ 0,1365	$ {}^4F_{10}\rangle$	
${}^6F_{9/2}$	:	- 0,9281	$ {}^6F\rangle$	- 0,2792	$ {}^4F_{21}\rangle$	- 0,0944	$ {}^4F_{30}\rangle$	+ 0,1561 $ {}^4F_{10}\rangle$ - 0,1104 $ {}^4G_{20}\rangle$ + 0,0842 $ {}^4G_{30}\rangle$
${}^6F_{11/2}$	:	- 0,9650	$ {}^6F\rangle$	- 0,1110	$ {}^4G_{20}\rangle$	+ 0,1463	$ {}^4G_{30}\rangle$	+ 0,1588 $ {}^6H\rangle$

TABLEAU 10

Valeurs des coefficients α_J , β_J , γ_J pour les multiplets 6H, 6F de Dy^{3+}

colonnes I couplage Russel-Saunders

colonnes II couplage intermédiaire

Multiplet	$\alpha_J 10^3$		$\beta_J 10^5$		$\gamma_J 10^6$	
	I	II	I	II	I	II
${}^6H_{15/2}$	- 6,349		- 5,920		1,035	
${}^6H_{13/2}$	- 6,383	- 6,138	- 3,767	- 3,662	- 1,208	- 1,164
${}^6H_{11/2}$	- 7,823	- 7,875	0,269	3,704	- 6,267	- 2,822
${}^6H_{9/2}$	-10,101		8,447		-23,459	
${}^6H_{7/2}$	-16,508		20,212		-152,495	
${}^6H_{5/2}$	-41,27	-41,07	-250,12	- 236		
${}^6F_{11/2}$	4,040		- 6,144		0,748	
${}^6F_{9/2}$	3,367		8,260		- 8,970	
${}^6F_{7/2}$	2,116		36,342		43,333	
${}^6F_{5/2}$	- 0,635	- 0,959	105,820	114,6		
${}^6F_{3/2}$	- 8,889	- 7,93				

NOTE : Dans l'approximation R-S, les valeurs de α_J , β_J , γ_J pour les multiplets de Sm^{3+} se déduisent par changement de signe de celles des multiplets correspondants de Dy^{3+} .

- Enfin, nous allons voir, en passant en revue les différents multiplets, qu'aucun d'entre eux ne présente, comme le $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} , un maximum de garanties pour l'ajustement des paramètres du modèle.

I/ Détermination de $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$

Etat fondamental $^6H_{15/2}$

Les raies satellites qui apparaissent dans les spectres à T_{H2} et T_{N2} indiquent qu'il existe des sous niveaux cristallins vers 20 et 70 cm^{-1} . Les bords d'absorption, à température ambiante, sont moins bien définis que dans $Er GaG$, et ne donnent guère de précisions sur l'amplitude totale. On peut en déduire cependant que les sous niveaux sont moins groupés que dans le corps précédent.

Une étude dans l'infra rouge lointain, que nous devons à la collaboration de M.M. A. Hadni, Strimer (1966) confirme ces résultats (figure 15) mais laisse plusieurs points en suspens.

- La raie à 50 cm^{-1} a une intensité qui décroît en même temps que la température. Comme, en outre, rien, dans les spectres proche infra rouge, n'indique de niveau à cette fréquence, nous pensons qu'il s'agit là d'une raie satellite issue du premier état excité.

- La raie à 86 cm^{-1} est d'origine douteuse ; en comparant aux travaux de Sievers sur d'autres gallates, il y a présomption qu'elle soit due à l'absorption par le réseau.

- Enfin, pour expliquer le dédoublement apparent de la raie de basse énergie, à basse température, nous avons avancé l'hypothèse de deux états très voisins. Mais ce fait n'est guère compatible avec la variation de la susceptibilité magnétique (Rosset - thèse).

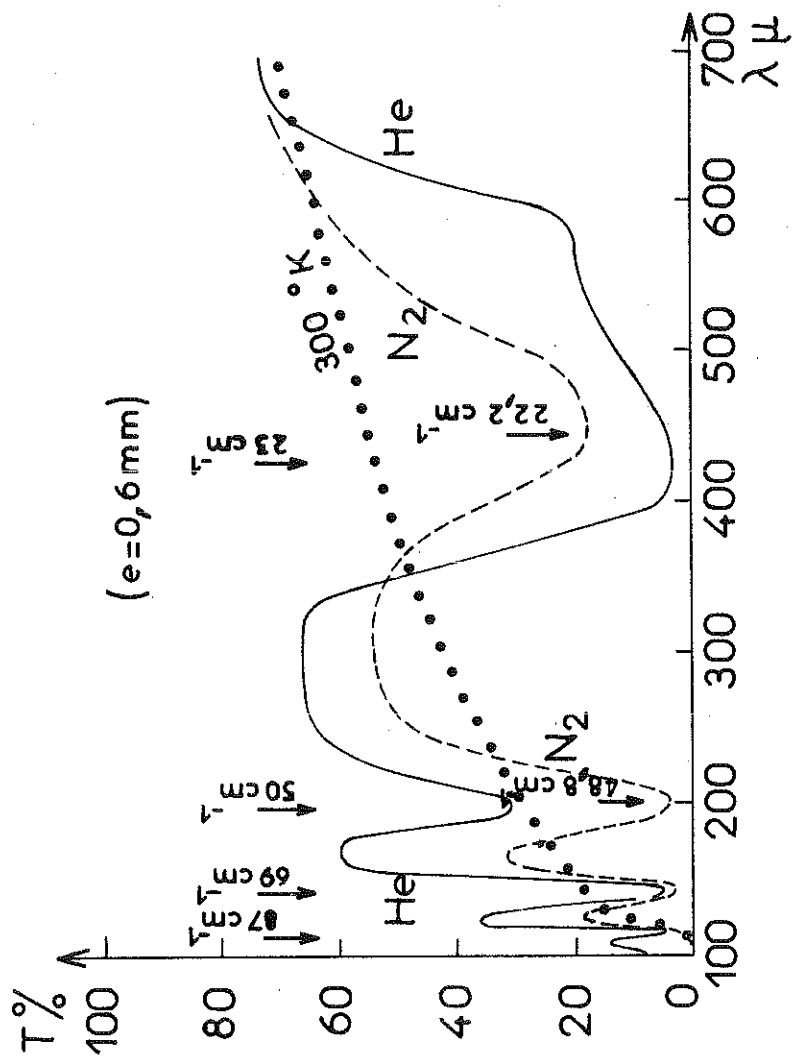


Fig: 15

Gallate de dysprosium : spectre d'absorption dans l'infra rouge lointain

Pour clarifier cette situation, il était souhaitable d'étudier la fluorescence de Dy GaG : les expériences que nous avons tentées, avec la collaboration de Mesdames Kahane et Pfister, à Grenoble, et Madame Martin, à Bellevue, n'ont donné aucun résultat.

Nous ne connaissons donc bien que trois niveaux sur huit.

Etat ${}^6H_{13/2}$

L'écart au couplage R-S n'est pas très important (tableau 9) mais on voit, d'après les valeurs relatives de α_J , β_J et γ_J , que les termes du 2e ordre risquent de jouer un rôle plus critique que pour le multiplet 13/2 de Er^{3+} . En se reportant d'ailleurs à la figure 10, on constate qu'aucune région du diagramme calculé dans l'approximation du cube déformé ne donne, même dans ses grandes lignes, la disposition expérimentale des niveaux (figure 17b).

Etat ${}^6H_{11/2}$

- Sur les six raies observées, l'une est de très faible intensité, même à basse température, et l'on pourrait craindre une absorption parasite, d'origine mal déterminée, comme il en arrive fréquemment dans l'infra rouge (Dieke 1962). Nous avons cependant quelques arguments en faveur de son existence, tirés de l'étude des raies satellites.

- Un fait plus grave est qu'il s'agit du multiplet où les "corrections" de couplage intermédiaire ont un caractère catastrophique, notamment sur β_J qui est multiplié par 14. De petites variations des composantes du vecteur propre se traduiraient donc par un changement brutal de la décomposition prévue.

On rencontre ensuite les multiplets mélangés ${}^6H_{9/2}$, ${}^6F_{11/2}$ et ${}^6H_{7/2}$, ${}^6F_{9/2}$ dont on ne peut rien tirer. Puis des états de multi-

plicité peu élevée, mais qui, d'une part correspondent à une région de faible résolution expérimentale, d'autre part sont assez près les uns des autres pour que l'on redoute l'effet de mélange de J.

Cependant, en exploitant l'ensemble de ces données, nous avons pu déterminer, comme hypothèse de travail, un ordre de grandeur raisonnable des deux paramètres :

$$\begin{aligned} A_4^0 \langle r^4 \rangle &\simeq - 230 \text{ cm}^{-1} \\ 60 \text{ cm}^{-1} &\leq A_6^0 \langle r^6 \rangle \leq 80 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{IV.6})$$

Ces valeurs donnent, pour chaque multiplet, une bonne approximation de l'amplitude totale. Mais pour améliorer l'accord de détail, et pour préciser le $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ il nous faut absolument tenir compte de l'influence de V_2 .

II- Détermination de $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et $A_2^2 \langle r^2 \rangle$

Une première indication nous est fournie par l'état ${}^6F_{3/2}$. L'écart entre les deux raies observées est de 11 cm^{-1} de sorte que (cf. IV.3)

$$A_2^0 \langle r^2 \rangle = \frac{200 \text{ cm}^{-1}}{\sqrt{1 + h^2/3}}$$

Si l'on compare à Er GaG (IV.4), on peut dire, grossièrement, que le potentiel du 2e ordre est ici deux fois plus important.

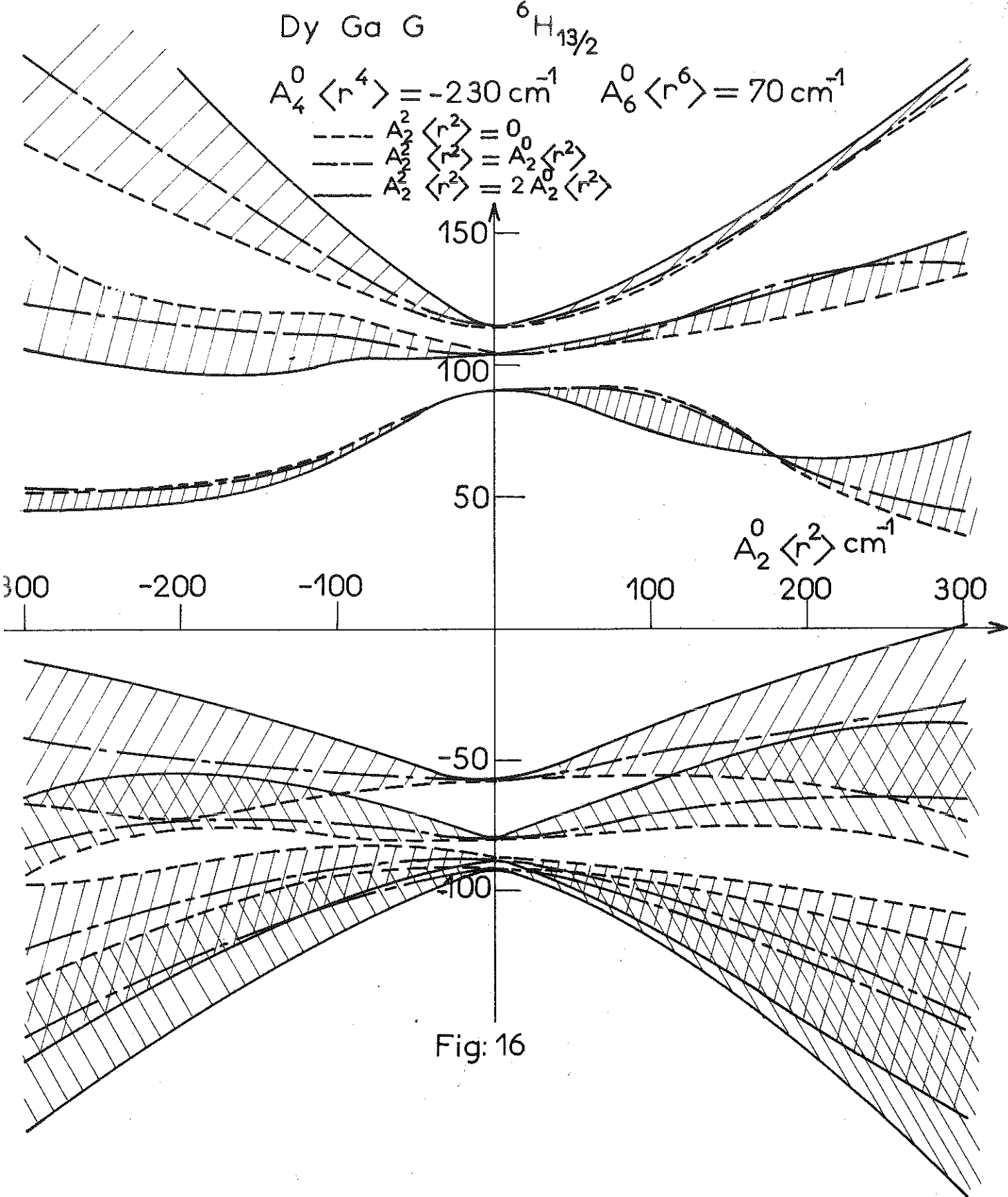


Fig. 16

Gallate de dysprosium : évolution des niveaux du multiplet ${}^6\text{H}_{13/2}$ en fonction de $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et $A_2^2 \langle r^2 \rangle$

Pour préciser, nous avons travaillé sur le niveau ${}^6\text{H}_{13/2}$. Pour plusieurs choix de $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$, au voisinage des valeurs (IV.6), nous avons fait tabuler les valeurs propres de H_c en fonction de $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et $A_2^2 \langle r^2 \rangle$. On obtient une série de schémas tels que celui donné figure 16. Constatons que l'introduction des termes du second ordre, quel qu'en soit le signe d'ailleurs, agit dans le bon sens, puisqu'elle tend à répartir les sous-niveaux plus uniformément, conformément à l'expérience. On remarque par ailleurs qu'il faut un second ordre non diagonal assez fort, pour écarter, en 2 groupes de 2, les 4 sous-niveaux inférieurs.

Mais en multipliant le nombre de paramètres du problème, on multiplie également les "cas possibles". Même en tenant compte des autres multiplets observés, nous ne pouvons raisonnablement donner, pour les coefficients du champ cristallin, qu'une "zone" dont les valeurs extrêmes sont indiquées ci-dessous :

$A_2^0 \langle r^2 \rangle$	100cm^{-1}	140cm^{-1}
$A_4^0 \langle r^4 \rangle$	-205cm^{-1}	-235cm^{-1}
$A_6^0 \langle r^6 \rangle$	75cm^{-1}	55cm^{-1}

(IV . 7)

Avec $|A_2^2 \langle r^2 \rangle|$ de l'ordre de $1,5 \cdot A_2^0 \langle r^2 \rangle$

Nous avons choisi le signe positif pour $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ en nous appuyant sur l'étude de la susceptibilité à basse température (Ayant et al 1966) qui ne peut s'interpréter que dans cette hypothèse.

Nous avons calculé le diagramme des sous-niveaux de l'ensemble des multiplets pour les valeurs "moyennes" :

$$\begin{aligned} A_2^0 \langle r^2 \rangle &= 120 \text{ cm}^{-1} & A_2^2 \langle r^2 \rangle &= 180 \text{ cm}^{-1} \\ A_4^0 \langle r^4 \rangle &= -220 \text{ cm}^{-1} & A_6^0 \langle r^6 \rangle &= 65 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{IV. 8})$$

La comparaison avec l'expérience est donnée figure 17. Encore une fois, l'accord serait sensiblement du même ordre pour tout autre choix à l'intérieur de la "bande" (IV.7).

Nous avons éliminé de la figure 17 les multiplets qui présentent des complications d'origines diverses que nous avons déjà signalées :

Etat $6H_{11/2}$

C'est l'état le plus mélangé ; ce qui, nous l'avons vu (tableau 10), donne lieu à une très forte "correction" sur β_J et γ_J . La figure 18 compare le schéma expérimental au diagramme calculé, d'une part dans un couplage Russel-Saunders pur, d'autre part en tenant compte des fonctions propres données par Wybourne. Il semble que ni l'un ni l'autre cas ne soit une approximation correcte.

Etats $6H_{9/2}$, $6F_{11/2}$ ----- - Ces deux multiplets se recouvrent en partie.

Les décompositions calculées sont respectivement de 340 cm^{-1} et 153 cm^{-1} . Le résultat global, 493 cm^{-1} est à rapprocher de l'écart total observé qui est de 560 cm^{-1} .

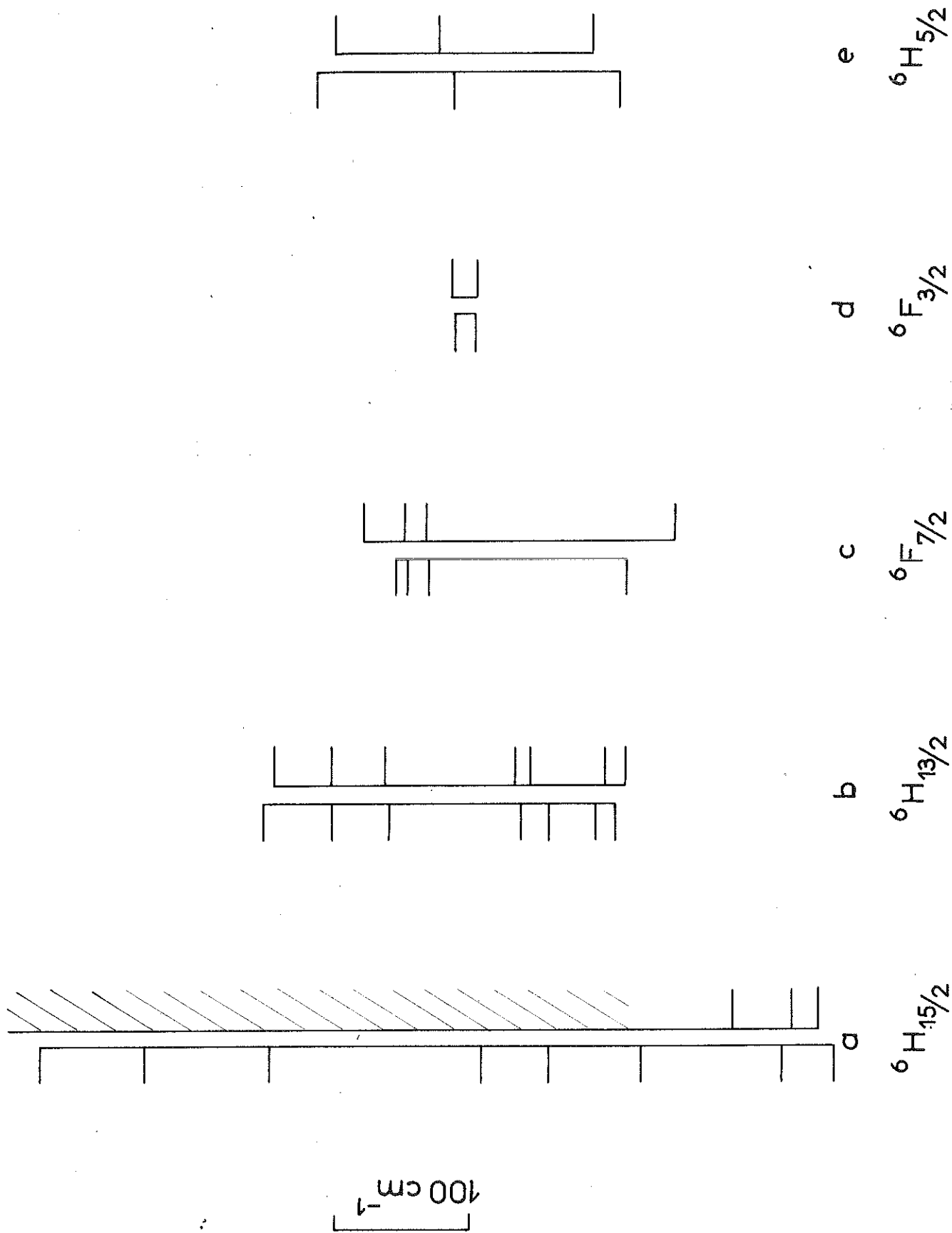


Fig: 17

Gallate de dysprosium : comparaison des diagrammes d'énergie calculés (à gauche) et observés (à droite) pour les différents multiplets

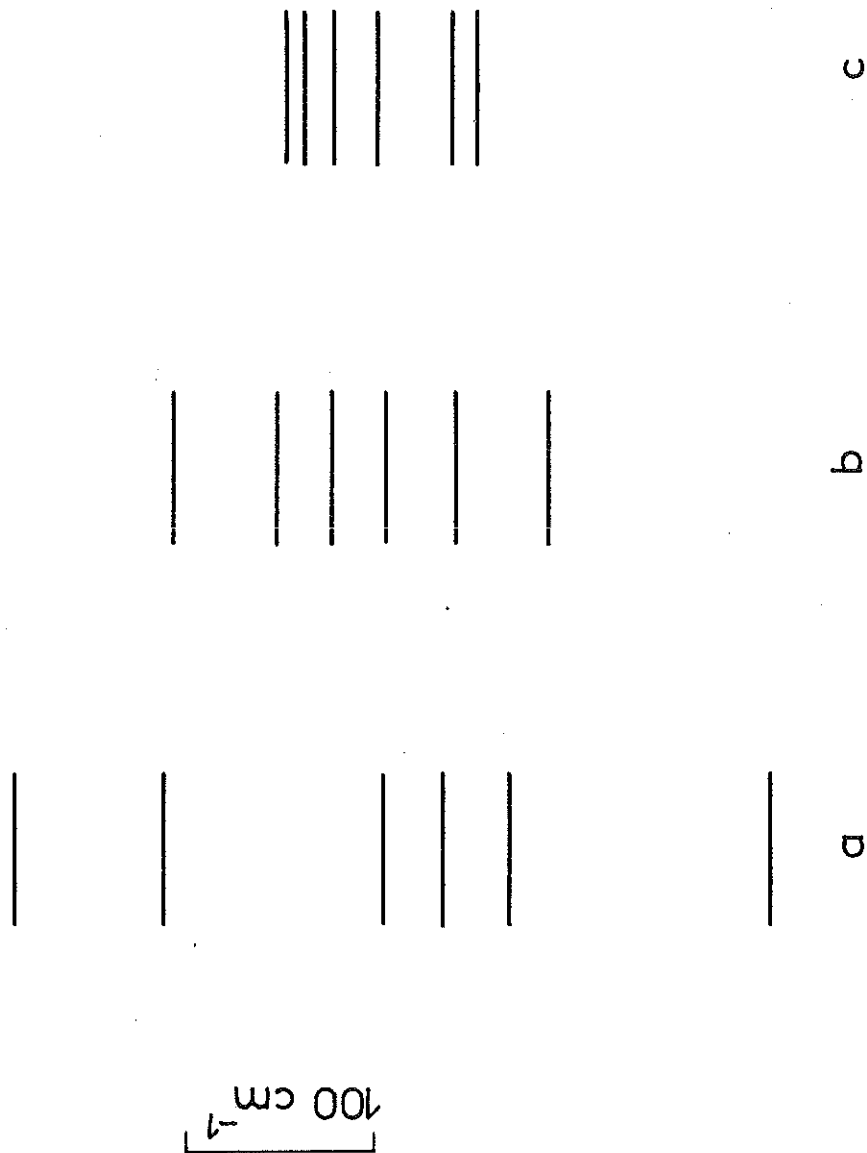


Fig: 18

Gallate de dysprosium : multiplet ${}^6H_{11/2}$
 a) schéma calculé dans l'approximation Russel-Saunders
 b) schéma calculé à partir des fonctions d'ondes du tableau 9
 c) niveaux déterminés expérimentalement

- Etats $6H_{7/2}$, $6F_{9/2}$ - C'est une situation analogue.

On calcule 362 et 339 cm^{-1} . Expérimentalement l'écart extrême des raies d'absorption est de 600 cm^{-1} .

Dans ces deux cas, on obtient donc, par perturbation, un ordre de grandeur raisonnable de l'interaction cristalline. On ne peut pas s'attendre à un accord de détail : Axe et Dieke (1962) ont trouvé dans les chlorures hexagonaux, où les effets cristallins sont cependant moins intenses que dans le cas actuel, que les niveaux pouvaient se déplacer d'une quantité de l'ordre de $\Delta E/5$, si ΔE est l'amplitude totale d'un multiplet, quand on tient compte du mélange par H_C des deux états J.

- Etat $6F_{5/2}$

Le "splitting" expérimental observé ne peut pas s'expliquer, et ceci quel que soit le système de paramètres choisi. En effet, il est de 170 cm^{-1} , pour 166 dans $6H_{5/2}$. Or le coefficient δ_J est deux fois plus grand dans le second cas que dans le premier. Nous ne doutons guère du résultat expérimental, dont l'ordre de grandeur est confirmé par l'étude du ferrite de Dysprosium (Hufner 1966). Remarquons simplement que Dieke, dans le chlorure de dysprosium, observe aussi un écart anormalement élevé par rapport au schéma calculé, même en tenant compte du mélange de J. Là encore, on ne voit pas d'autre explication qu'une assez large erreur sur les fonctions propres de l'ion libre.

En tout état de cause, comme il était prévisible, les états propres calculés par Wybourne, semblent beaucoup moins près de la réalité dans le cas de Dy^{3+} que dans le cas de Er^{3+} .

Nous avons donc trouvé avec Dy GaG un problème difficile où les faits nous ont obligé à sortir de l'approximation simple à deux paramètres. Ici, ni les spectres optiques, ni les propriétés magnétiques (Ayant et al 1966), ne peuvent s'interpréter si l'on néglige le potentiel du deuxième ordre. Mais en multipliant les inconnues du problème, il devient de plus en plus difficile de donner une détermination précise de chacune d'entre elles.

Dans ces conditions, il est précieux de noter que les valeurs numériques que nous proposons sont confirmées par une étude parallèle menée par Rosset : en utilisant la même méthode d'approche (modèle du "cube déformé" pour le 4e et 6e ordre, puis correction due aux termes du 2e ordre) mais en ajustant les coefficients pour rendre compte de la variation thermique de la susceptibilité, il aboutit à :

$$\begin{aligned} A_2^0 \langle r^2 \rangle &= 147 \pm 25 \text{ cm}^{-1} & |A_2^2 \langle r^2 \rangle| &= 250 \pm 100 \text{ cm}^{-1} \\ A_4^0 \langle r^4 \rangle &= -207 \pm 30 \text{ cm}^{-1} & A_6^0 \langle r^6 \rangle &= 58 \pm 9 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

que l'on compare à (IV.7) ci-dessus. L'accord est très bon pour $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$; toutefois les valeurs trouvées pour le potentiel du 2e ordre sont systématiquement plus fortes que les nôtres.

III - Les neuf coefficients du champ cristallin dans les gallates : Tentative d'ajustement .

Nous nous étions proposés, initialement, de nous limiter aux termes les plus importants de V_c et d'en déterminer la valeur.

Une fois ces résultats acquis, on est tenté de s'affranchir des approximations utilisées, et de chercher à ajuster V_c sous sa forme rigoureuse. Le problème semble déjà bien dégrossi : sur les neuf coefficients nécessaires, il y en a quatre que nous venons d'ajuster. Par ailleurs, le succès d'ensemble des analyses qui précèdent indique que le choix "à priori" de deux autres paramètres, A_4^4 et A_6^4 , n'est pas très éloigné de la réalité.

Cependant, le problème mathématique n'est pas simple et ne peut être résolu que par itération. Avec la collaboration de Monsieur Gastinel, du Laboratoire de Mathématiques Appliquées, nous avons essayé d'appliquer une méthode de Newton.

Nous partons d'un système initial de neuf coefficients, que nous appellerons B_{i0} pour alléger l'écriture. Dans une multiplicité déterminée, H_c peut s'écrire comme une somme de sous matrices $\sum B_i \mathcal{M}_i$. On diagonalise cette expression pour $B_i = B_{i0}$. Soit λ_j , les valeurs propres, μ_j les vecteurs propres correspondants. Soit par ailleurs x_j les valeurs expérimentales des niveaux d'énergie. En appliquant les formules de perturbation du 1er ordre, on cherche des variations δB_i telles que :

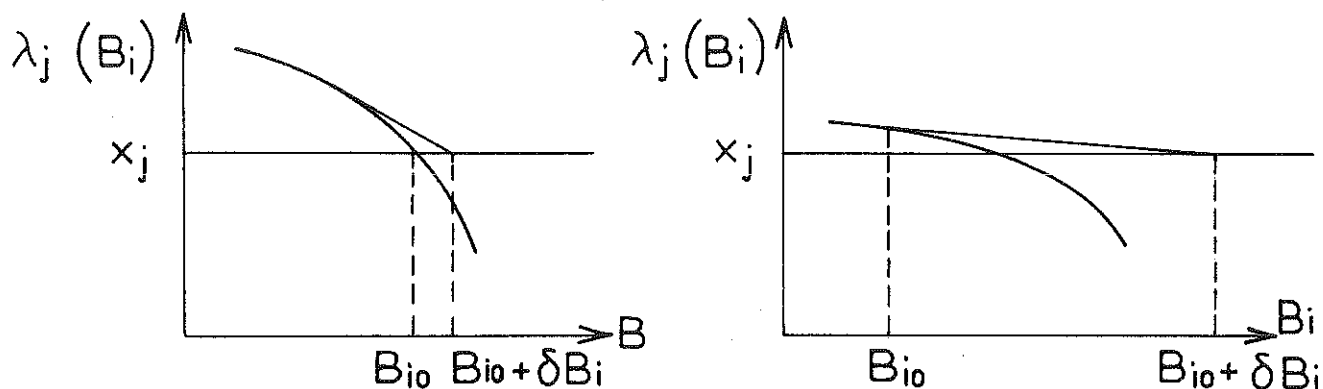
$$\sum_i \delta B_i \cdot \mu_j^* \mathcal{M}_i \mu_j = \lambda_j - x_j$$

En utilisant neuf données expérimentales x_j , on obtient 9 équations linéaires à 9 inconnues δB_i , que l'on résoud. L'itération se poursuit à partir du système de paramètres modifiés $(B_{i0} + \delta B_i)$.

Nous avons appliqué ce traitement à Er GaG et Dy GaG, en sélectionnant dans chaque cas les x_j parmi les niveaux des 2 premiers multiplets $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$ et $^6H_{15/2}$, $^6H_{13/2}$ respectivement. Ce choix minimise, comme nous l'avons déjà vu, les effets des approximations initiales : mélange de J, écart au couplage R-S... Mais du coup, nous n'avons, dans l'un et l'autre cas, que huit données indépendantes : par exemple, dans Dy GaG, les 2 différences entre les 3 plus bas niveaux de $^6H_{15/2}$, et les 6 différences entre les 7 composantes de $^6H_{13/2}$. Nous avons donc, au cours des itérations, attribué une valeur fixe, mais non nulle, à $B_9 = A_6^6 \langle r^6 \rangle$, qui ne doit avoir qu'une importance minime.

Le système initial des B_{i0} utilise les coefficients précédemment évalués : $A_2^0 \langle r^2 \rangle$, $A_2^2 \langle r^2 \rangle$, $A_4^0 \langle r^4 \rangle$, $A_4^4 \langle r^4 \rangle$, $A_6^0 \langle r^6 \rangle$, $A_6^4 \langle r^6 \rangle$. Nous le complétons en prenant pour A_4^2 , A_6^2 , A_6^6 , les valeurs moyennes que donne un calcul de charges ponctuelles dans différents réseaux de grenats (Hutchings et al. 1964).

En fait, cette méthode s'est révélée assez décevante. On peut voir, schématiquement, quel en est le défaut : parmi les racines de l'équation séculaire, il y en a fréquemment plusieurs qui varient très peu en fonction de l'un ou l'autre des coefficients. La tangente à la courbe $\lambda_j(B_i)$ est alors presque horizontale, et en cherchant l'intersection avec la droite x_j , on peut s'éloigner considérablement de la solution physique du problème.



On peut noter aussi que la calculatrice électronique, au cours de ses essais, aboutit parfois à un système B_i totalement différent, au point de vue signe et module, du système de départ, mais qui fournit cependant des valeurs propres assez voisines des données expérimentales. Ceci n'est pas étonnant puisque le problème tel que nous l'avons posé, est à déterminations multiples; on élimine sans peine cette solution parasite, qui serait incompatible avec les ordres de grandeur trouvés pour les autres multiplets. Mais ce fait montre bien qu'on peut avoir un accord occasionnel si on ne dispose pas d'un nombre suffisant de contrôles expérimentaux.

Cette tentative, pour limitée qu'elle soit, a cependant donné des résultats intéressants dans le cas de Dy GaG. Ils sont résumés dans les tableaux 11.

Le calcul n'ayant pas convergé au-delà de cette solution approchée, on ne peut pas la considérer avec une totale confiance, quoiqu'elle donne un excellent accord avec l'expérience surtout en ce qui concerne le multiplet ${}^6H_{13/2}$.

Les multiplets supérieurs ne sauraient fournir, comme nous l'avons vu, de critères concluants. Nous avons comparé le résultat de ce calcul aux propriétés magnétiques connues du niveau fondamental de Dy³⁺ dans divers gallates (tableau 12).

TABLEAU 11

Gallate de dysprosium : tentative d'ajustement des neuf paramètres

Coefficients de champ cristallin	Itération 0 (cm ⁻¹)	Itération 1 (cm ⁻¹)
$A_2^0 \langle r^2 \rangle$ $A_2^2 \langle r^2 \rangle$ $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ $A_4^2 \langle r^4 \rangle$ $A_4^4 \langle r^4 \rangle$ $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ $A_6^2 \langle r^6 \rangle$ $A_6^4 \langle r^6 \rangle$ $A_6^6 \langle r^6 \rangle$	120 [*] 180 [*] - 220 [*] 185 778 [*] 65 [*] - 200 965 [*] - 200	87 162 - 235 215 945 67 - 10 902 - 200
x_j cm ⁻¹ (expérimental)	λ_j cm ⁻¹ (calculé)	λ_j cm ⁻¹ (calculé)
${}^6\text{H}_{15/2} \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 20 \\ 70 \end{array} \right.$ ${}^6\text{H}_{13/2} \left\{ \begin{array}{l} - 118 \\ - 103 \\ - 46 \\ - 35 \\ 60 \\ 100 \\ 142 \end{array} \right.$	0 31 110 - 125 - 103 - 57 - 29 63 108 143	0 12 76 - 119 - 103 - 51 - 34 63 101 143

* Paramètres déterminés dans le modèle approché

TABLEAU 12

Dy GaG : propriétés magnétiques de l'état fondamental. Comparaison des résultats expérimentaux et des résultats calculés.

(Potentiel cristallin à 9 coefficients)

g_x suivant O_w

g_y suivant O_v

g_z suivant O_u

χ (uém. cgs) susceptibilité rapportée à N ions Dy^{3+} .

Dy^{3+}		g_x	g_y	g_z	$\chi(T) \cdot T_{0^\circ K}$
Valeurs expérimentales	La Ga G ^a	13,45	0,57	3,41	6 ^b
	Y Ga G ^a	11,07	1,07	7,85	5,8 ^b
	Dy Ga G ^c				7,5 $\pm$ 0,5
Valeurs calculées		12,8	5,5	4	6,7

a) Wolf et al. (1962)

b) Calculé à partir des valeurs expérimentales g_x, g_y, g_z

$$\chi(T) \cdot T_{0^\circ K} = \frac{1}{18} \frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{g_J^2}$$

c) Ayant, Mollard, Rosset (1966)

L'anisotropie prévue est, qualitativement, conforme aux résultats expérimentaux (compte tenu de la différence des matrices) : $g_x \gg g_y$ et g_z . Quant au produit $\chi(T).T$ extrapolé à 0°K, le résultat calculé ne diffère que de 5% de la limite inférieure de la valeur expérimentale.

Il se dégage de toute façon, une conclusion importante : si on utilise l'expression rigoureuse de H_c , les valeurs des coefficients déterminées dans le développement approché ne sont guère modifiées. Ce qui justifie pleinement la méthode d'analyse que nous avons adoptée.

C/ GALLATE DE SAMARIUM

(En abrégé Sm GaG)

Dans la série des lanthanides la configuration $4f^5$ est symétrique de $4f^9$: il y a autant d'électrons dans un cas que de trous dans l'autre, et l'Hamiltonien de l'ion libre ne diffère, formellement, que par le signe de H_{so} . On rencontre donc les mêmes multiplets 6H et 6F mais dans l'ordre inversé (figure 19 et tableau 13). Pour chaque multiplet, dans l'approximation Russel-Saunders, les constantes α_J , β_J , γ_J ont, dans Dy^{3+} et Sm^{3+} , le même module et des signes opposés (tableau 10).

Il faut s'attendre à rencontrer les mêmes problèmes que dans Dy GaG. La diminution de ζ , et surtout la faible valeur de J ($J = 5/2$) dans l'état fondamental, resserrent davantage encore les premiers multiplets (figure 19), et les transitions électroniques commencent dès 1000 cm^{-1} ($10\text{ }\mu$), dans l'infra-rouge. C'est un inconvénient sérieux au point de vue expérimental et théorique.

Expérimentalement, nous avons entre 5000 et 1000 cm^{-1} (2 à $10\text{ }\mu$) une résolution nettement moins bonne. Par ailleurs, le premier multiplet excité, $^6H_{7/2}$, se situe vers $10\text{ }\mu$ sur le bord de la bande d'absorption par le réseau cristallin. La forme des raies s'en trouve perturbée.

Pour ce qui est du calcul, le traitement de H_c en perturbation au 1er ordre est une approximation moins bonne que dans les cas précédents. D'après les travaux de Axe et Dieke (1962) sur $SmCl_3$, on peut penser que cette méthode est à peu près valable pour les premiers multiplets : l'effet de mélange de J se traduit, en gros, par une translation d'ensemble des sous niveaux. Par contre, pour les états supérieurs, tels que $^6F_{5/2}$ par exemple, elle donne des résultats très différents d'un traitement rigoureux. Le champ cristallin est nettement plus intense dans les grenats que dans les trichlorures, notre méthode simple de perturbation ne peut donc donner qu'un résultat approximatif. Un calcul plus rigou-

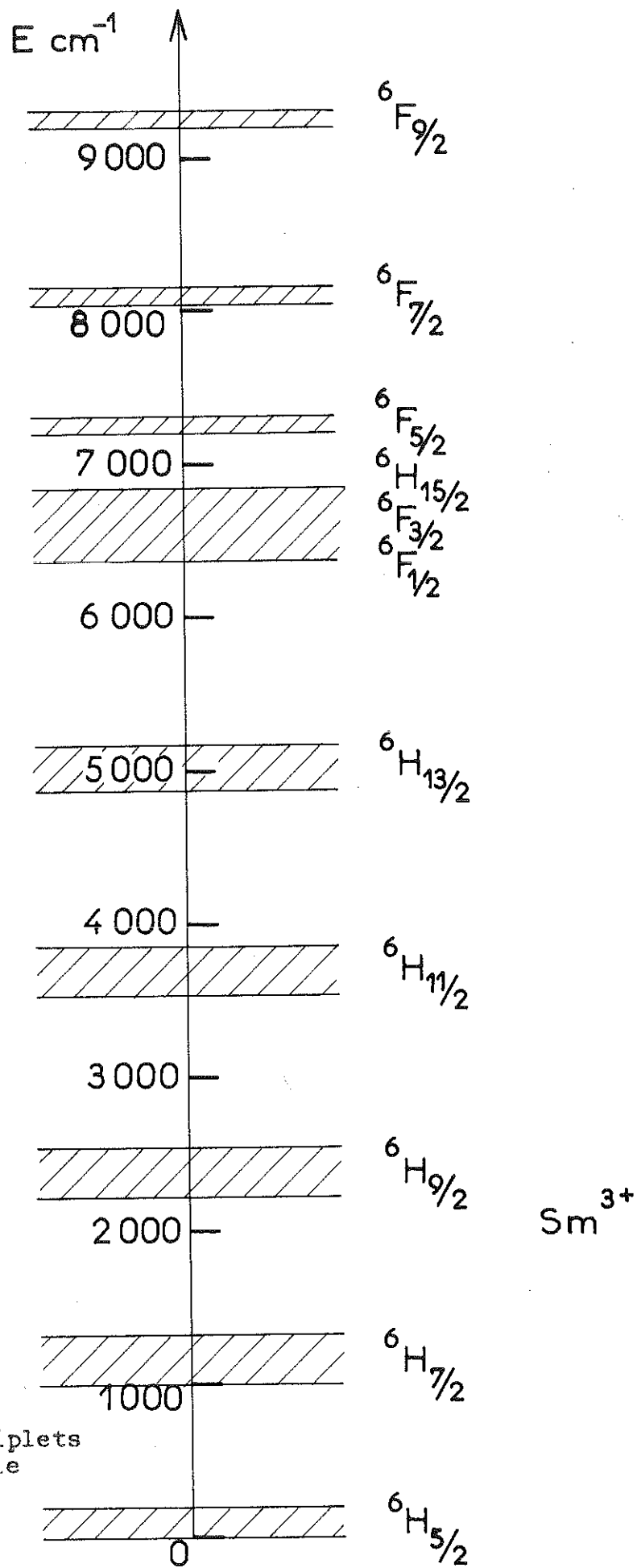


Fig: 19

Gallate de samarium :
décomposition des multiplets
de structure fine par le
champ cristallin

TABLEAU 13

Gallate de Samarium : raies d'absorption à T_{He}

Multiplet	Energie calculée (cm^{-1}) (Wybourne 1962)	Energie observée (cm^{-1})
$^6H_{5/2}$	0	0
$^6H_{7/2}$	1. 087	1. 000 1. 163 1. 309 1. 326
$^6H_{9/2}$	2. 351	2. 227 2. 300* 2. 395 2. 516 2. 534
$^6H_{11/2}$	3. 737	3. 538 3. 580 3. 698 3. 748 3. 771 3. 851
$^6H_{13/2}$	5. 201	4. 879 4. 930 5. 011 5. 133 5. 163 5. 170
$^6F_{1/2}$	6. 385	de 6. 490
$^6F_{3/2}$	6. 622	à
$^6H_{15/2}$	6. 711	6. 870
$^6F_{5/2}$	7. 122	7. 189 7. 274 7. 292
$^6F_{7/2}$	8. 017	8. 036 8. 064 8. 072 8. 159
$^6F_{9/2}$	9. 246	9. 184 9. 209 9. 226 9. 260

* raie large et peu intense

reux, qui consisterait à écrire H_C dans une base $|L, L_z, S, S_z\rangle$ ne pose guère de difficultés de principe; il serait toutefois prématuré, étant donné les approximations que nous devons faire sur H_C lui-même. Il faut d'ailleurs remarquer qu'en tenant compte du mélange des J, Dieke améliore sérieusement l'accord avec les résultats expérimentaux, sans être toutefois amené à modifier considérablement le système de paramètres évalués dans une méthode de perturbation.

Etant donné ces restrictions, nous nous contenterons de décrire l'ion libre dans l'approximation R-S. Les calculs de Wybourne (1963) n'indiquent d'ailleurs que de faibles écarts. Ici, les états mélangés à la composante (L, S) principale sont, comme dans le cas de Dy^{3+} , en faibles pourcentages; et ils sont toujours de valeurs de spin différentes (tableau 14).

- Comme dans $Dy GaG$ encore, nous sommes obligés de tenir compte du potentiel du 2e ordre : les coefficients a_J sont grands pour tous les multiplets inférieurs. On vérifie d'ailleurs expérimentalement l'importance de cet effet, très sensible sur l'état ${}^6H_{13/2}$ ou encore sur l'état fondamental.

I - Détermination de $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et $A_4^0 \langle r^4 \rangle$

Le multiplet fondamental, dans $Sm GaG$, est un état $J = 5/2$, ce qui est une circonstance favorable puisqu'interviennent seulement V_2 et V_4 ; par ailleurs le degré peu élevé de l'équation séculaire allège le travail mathématique. D'un point de vue expérimental, cependant, nous ne pouvons connaître les sous-niveaux qu'à partir des raies satellites des spectres obtenus dans le proche infra-rouge. Une étude dans l'I-R

TABLEAU 14

Fonctions propres des multiplets de l'ion libre Sm^{3+} (Wybourne 1962)

(Mêmes notations que dans le tableau 5)

$6H_{5/2}$	: - 0,9769 $6H$ > - 0,0320 $4G_{20}$ > - 0,0369 $4G_{21}$ > + 0,1574 $4G_{30}$ > + 0,1296 $4G_{20}$ >
$6H_{7/2}$	: - 0,9845 $6H$ > + 0,1282 $4G_{30}$ > + 0,1032 $4G_{20}$ >
$6H_{9/2}$	: - 0,9892 $6H$ > + 0,0932 $4G_{30}$ > + 0,0742 $4G_{20}$ >
$6H_{11/2}$	: - 0,9898 $6H$ > + 0,0514 $4G_{30}$ > + 0,0415 $4G_{20}$ > - 0,0401 $4H_{11}$ > - 0,0526 $4H_{30}$ > - 0,0914 $4I_{30}$ > - 0,0502 $4I_{20}$ >
$6H_{13/2}$	: - 0,9853 $6H$ > - 0,1384 $4I_{30}$ > - 0,0650 $4I_{20}$ >
$6H_{15/2}$	: - 0,9758 $6H$ > - 0,1947 $4I_{30}$ > - 0,0905 $4I_{20}$ >
$6F_{1/2}$	: + 0,9835 $6F$ > + 0,1129 $4D_{20}$ > - 0,1113 $4D_{21}$ > + 0,0817 $4D_{20}$ >
$6F_{3/2}$	: + 0,9750 $6F$ > + 0,1094 $4D_{20}$ > - 0,1008 $4D_{21}$ > + 0,0742 $4D_{20}$ > - 0,1216 $4F_{21}$ > - 0,0416 $4F_{30}$ > + 0,0657 $4F_{10}$ >
$6F_{5/2}$	: + 0,9677 $6F$ > + 0,0960 $4D_{20}$ > - 0,0882 $4D_{21}$ > + 0,0632 $4D_{20}$ > - 0,1633 $4F_{21}$ > - 0,0530 $4F_{30}$ > + 0,0913 $4F_{10}$ >
$6F_{7/2}$	: + 0,9481 $6F$ > - 0,1506 $4F_{21}$ > + 0,0725 $4F_{10}$ > + 0,1262 $4H_{11}$ > + 0,1428 $4H_{30}$ >
$6F_{9/2}$	: + 0,9804 $6F$ > - 0,1320 $4F_{21}$ > + 0,0780 $4F_{10}$ > - 0,0542 $4G_{20}$ > + 0,0768 $4G_{21}$ > - 0,0534 $4G_{20}$ >
$6F_{11/2}$	: + 0,9859 $6F$ > - 0,1050 $4G_{20}$ > + 0,1095 $4G_{21}$ > - 0,0630 $4G_{20}$ >

lointain semble exclue, car le premier état excité tombe déjà sur le bord d'absorption du réseau. Nous avons localisé ces sous niveaux à $90 \text{ cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ et $190 \text{ cm}^{-1} \pm 10 \text{ cm}^{-1}$; les 3 états sont donc approximativement équidistants (figure 21a).

Nous donnons, figure 20, le schéma calculé, à $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ constant, en fonction de $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et pour différentes valeurs de $A_2^0 \langle r^2 \rangle$, qui n'a d'ailleurs qu'un rôle modéré. Compte tenu de l'incertitude expérimentale, on obtient un accord très satisfaisant pour :

$$A_2^0 \langle r^2 \rangle = + 120 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{IV.9})$$

$$A_4^0 \langle r^4 \rangle = - 190 \text{ cm}^{-1}$$

On aurait pu envisager la possibilité d'avoir le signe négatif pour $A_2^0 \langle r^2 \rangle$; mais ce coefficient serait alors plus grand en valeur absolue, alors qu'on devrait diminuer $A_4^0 \langle r^4 \rangle$. L'étude des autres multiplets confirmera notre choix. Par ailleurs les calculs de somme sur le réseau dans le modèle des charges ponctuelles (Cf. chapitre V), semblent indiquer clairement que si $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ est négatif, il ne peut être très important en module, la contribution des voisins lointains venant s'opposer dans ce cas, à celle des premiers oxygènes.

II - Détermination de $A_6^0 \langle r^6 \rangle$

Elle se révèle plus difficile. Pour rendre compte du "splitting" important des premiers multiplets ($6H_{7/2}$, $6H_{9/2}$, $6H_{13/2}$), il est nécessaire d'avoir un 6e ordre assez fort,

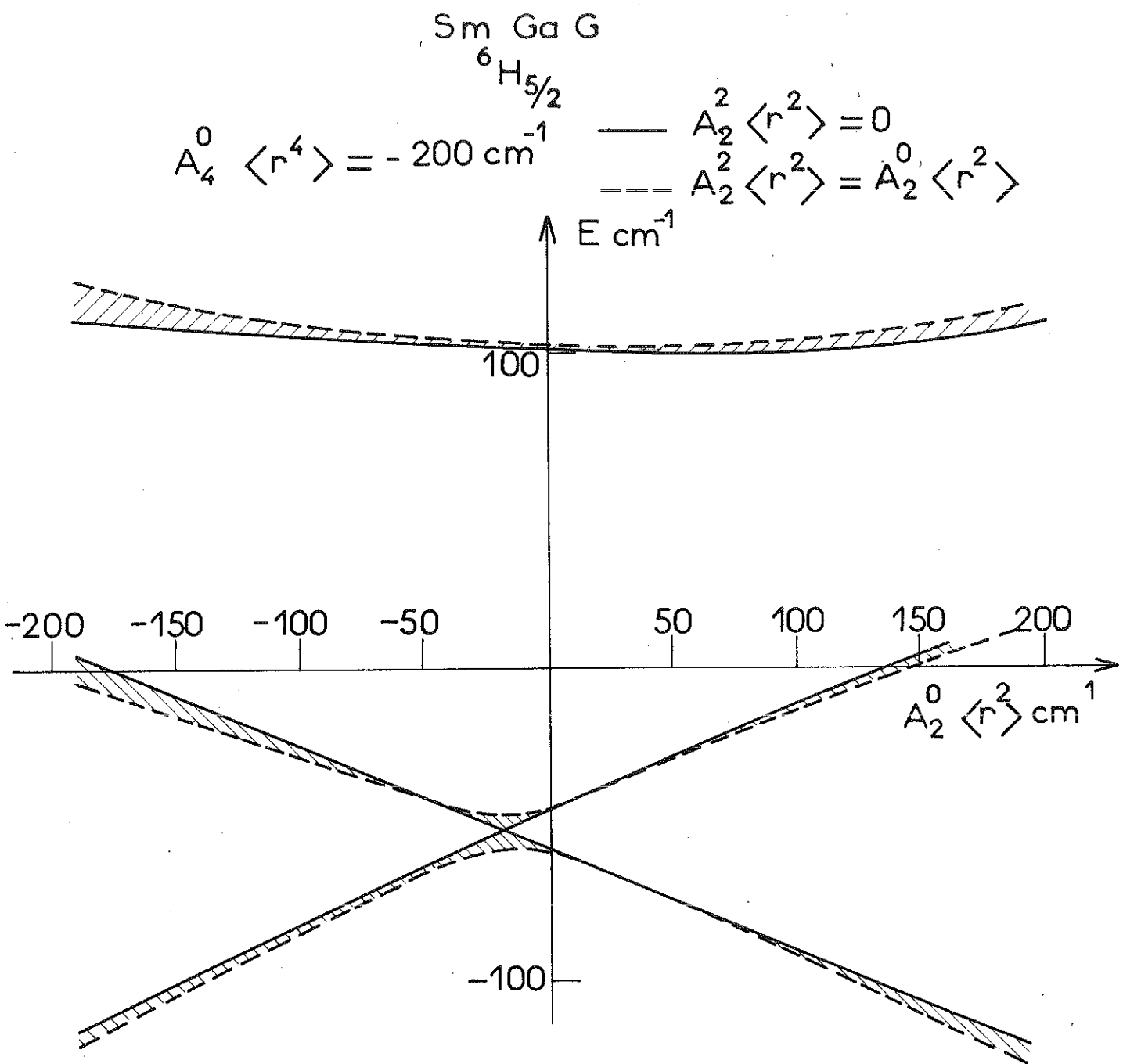


Fig: 20

Gallate de samarium : évolution des niveaux du multiplet fondamental
 en fonction de $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et $A_2^2 \langle r^2 \rangle$

de l'ordre de 60 cm^{-1} et même dès $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ légèrement supérieurs à ce que nous venons d'indiquer. Par contre, les états de plus haute énergie ($6F_{7/2}$, $6F_{9/2}$) donneraient :

$$A_4^0 \langle r^4 \rangle \simeq -190 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_6^0 \langle r^6 \rangle \simeq 35 \text{ cm}^{-1}$$

Mais nous admettons, comme il est vraisemblable, que ces derniers sont plus fortement perturbés au 2e ordre, et nous adoptons comme système de paramètres le plus probable :

$$\begin{aligned} A_2^0 \langle r^2 \rangle &= 140 \text{ cm}^{-1} & |A_2^2 \langle r^2 \rangle| &\simeq A_2^0 \langle r^2 \rangle \\ A_4^0 \langle r^4 \rangle &= -200 \text{ cm}^{-1} & & \\ A_6^0 \langle r^6 \rangle &= 55 \text{ cm}^{-1} & & \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

L'incertitude de ces chiffres augmente quand on passe de $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ ($\simeq 10\%$) à $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ ($\simeq 20\%$) et à $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ dont les valeurs extrêmes possibles sont 35 et 60 cm^{-1} ; quant à $A_2^2 \langle r^2 \rangle$ nous ne pouvons comme précédemment qu'en donner un ordre de grandeur.

La comparaison avec les résultats expérimentaux est donnée figure 21. Elle apparaît, en définitive, plus satisfaisante que ne le laissaient supposer les difficultés que nous venons de discuter. Le plus gros désaccord est la position d'un niveau de ${}^6\text{H}_{7/2}$, très décalé par rapport à ce qu'indique le calcul.

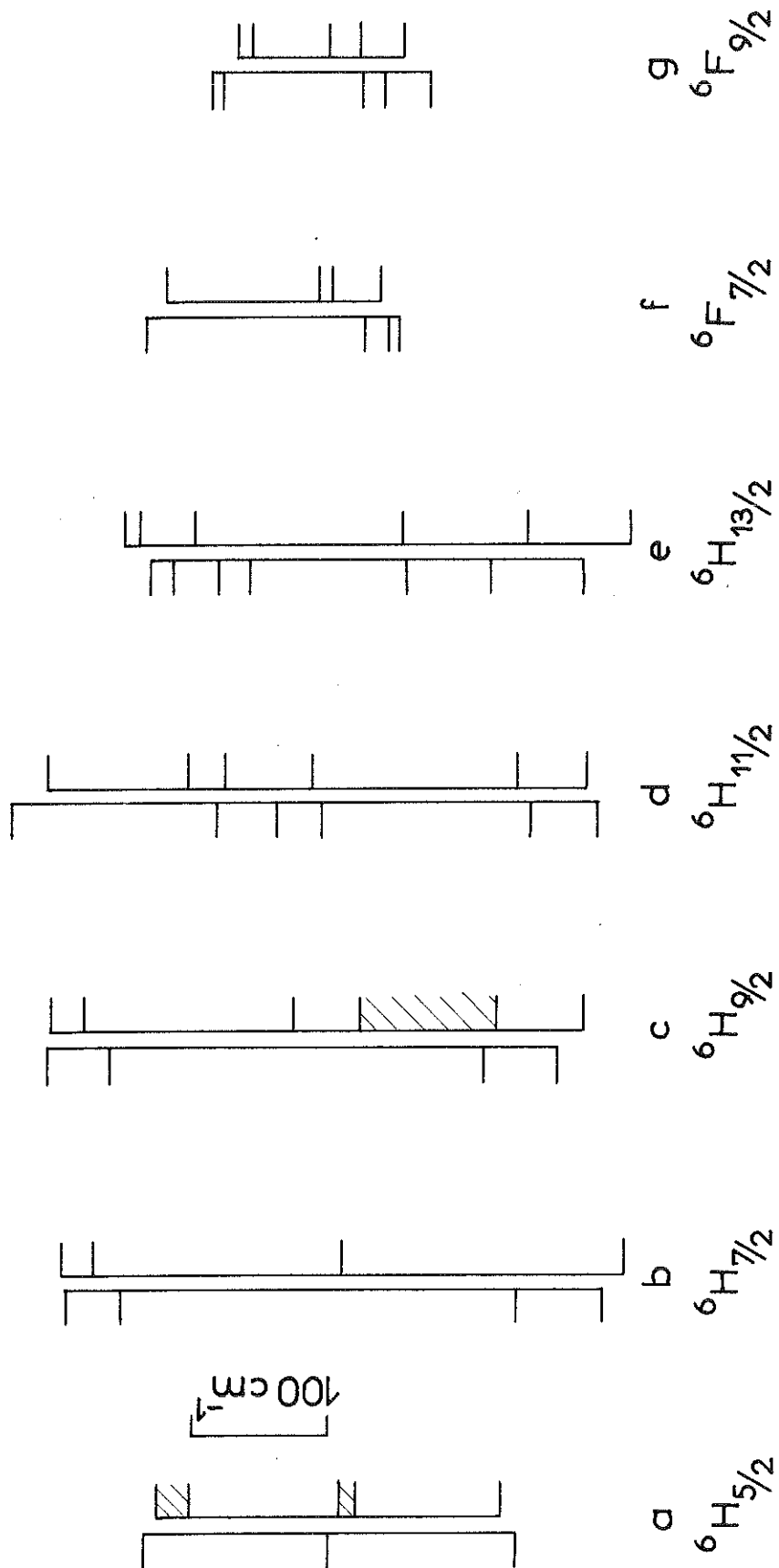


Fig: 21

Gallate de samarium : comparaison des diagrammes d'énergie calculés (à gauche) et observés (à droite) pour les différents multiplets

Il est impossible d'obtenir cette disposition, même en faisant varier considérablement $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$. On peut se demander plutôt s'il ne s'agit pas d'une raie "parasite" : un spectre de Dy GaG, tracé dans cette même région (rappelons qu'il s'agit du début de la bande d'absorption par le réseau) met en évidence des accidents difficiles à interpréter. Il serait souhaitable, une fois de plus, de faire une étude complémentaire par fluorescence. Nous n'avons pu l'envisager, faute d'échantillons appropriés.

Nous ne pouvons pas non plus vérifier les résultats obtenus à l'aide des propriétés magnétiques : le moment paramagnétique de Sm^{3+} est très faible à basse température ($g_{5/2} = 2/7$) de sorte que l'étude expérimentale en serait très délicate.

Dans les trois corps étudiés, nous sommes donc allés dans le sens des Z décroissants, et des difficultés croissantes. Nous pensons cependant avoir, dans chaque cas, déterminé avec une bonne précision, les paramètres que nous avons introduits initialement dans notre modèle ; et nous avons montré qu'en passant de l'expression approchée de H_c à son développement exact, on ne modifierait guère la valeur de ces coefficients.

CHAPITRE V

LE CHAMP CRISTALLIN DANS LES GRENATS ET LE MODELE ELECTROSTATIQUE

- Il s'agit maintenant de considérer dans leur ensemble les résultats que nous avons exposés. Nous pouvons en effet, sur cette base, discuter quantitativement les propriétés générales du champ cristallin dans la série des grenats ; c'est le but que nous nous étions proposés au départ de cette étude. Mais ces données apportent en outre des éléments nouveaux à un problème plus vaste, qui est celui de la compréhension de l'origine physique de l'interaction cristalline dans les composés ioniques de terre rare.

I/ Le champ cristallin dans les grenats de terre rare

On peut dégager un certain nombre de traits saillants et caractéristiques :

1/ L'interaction cristalline est forte. Prenons un exemple pour préciser ce point de façon concrète : dans Dy GaG , l'état fondamental, de $J = 15/2$, subit une décomposition de 560 cm^{-1} ; c'est plus du septième de l'écart entre les deux premiers niveaux de structure fine. D'un autre côté, il est important de comparer l'effet cristallin à l'interaction d'échange, qui joue un rôle primordial dans les grenats ferrimagnétiques. Le champ d'échange H_{ech} , entre les sous réseaux de fer et le sous réseau de terre rare est alors de l'ordre de 3.10^5 oe (Pauthenet, Hufner et al

1965) ; traduit en champ effectif $H_{\text{eff.}}$ agissant sur J

$$H_{\text{eff.}} = \frac{2(g_j - 1)}{g_j}$$

on obtient, pour le dysprosium ($g_j = 4/3$), $1,5 \cdot 10^5$ oe. Ce champ produirait, s'il agissait seul sur l'ion libre, un effet Zeeman d'amplitude totale de l'ordre de 150 cm^{-1} . Ainsi, l'interaction cristalline est plus grande que l'interaction d'échange ; les ordres de grandeur toutefois sont suffisamment voisins pour interdire dans les grenats ferrimagnétiques un traitement simple de perturbation.

2/ L'anisotropie marquée de V_c correspond à la symétrie orthorhombique, qui est celle de l'environnement cristallographique exact, avec ses 3 axes binaires nettement différenciés. On s'en rend compte aisément en considérant les valeurs principales du tenseur g relatif à l'état fondamental (tableau 12). Dans notre étude, ce fait se traduit par la nécessité d'introduire dans V_2 des termes non diagonaux importants pour rendre compte des résultats expérimentaux. Toutefois, si l'approximation cubique est à écarter résolument, un modèle quadratique ("cube déformé" où $0u$ et $0v$ sont équivalents), donne, comme nous l'avons vu, une estimation très correcte des coefficients prépondérants.

3/ Les valeurs numériques des coefficients de champ cristallin sont comprises dans des régions assez précisément délimitées, surtout en ce qui concerne $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$.

Nous avons trouvé , pour les grenats que nous avons étudiés :

$$- 260 \text{ cm}^{-1} \leq A_4^0 \langle r^4 \rangle \leq - 200 \text{ cm}^{-1}$$

$$40 \text{ cm}^{-1} \leq A_6^0 \langle r^6 \rangle \leq 65 \text{ cm}^{-1}$$

Si l'on compare à quelques autres résultats récents (tableau 15) (Hutchings et al 1964, Koenigstein 1964), obtenus par différents auteurs, sur d'autres composés de la même famille, et en utilisant des méthodes d'analyse assez différentes, on constate que les valeurs proposées ne s'écartent guère de cet intervalle. En prenant les limites extrêmes, on trouve, pour 5 gallates, 1 ferrite et 4 aluminates :

$$- 260 \text{ cm}^{-1} \leq A_4^0 \langle r^4 \rangle \leq - 160 \text{ cm}^{-1}$$

$$40 \text{ cm}^{-1} \leq A_6^0 \langle r^6 \rangle \leq 95 \text{ cm}^{-1}$$

Ainsi, pour le 4e et le 6e ordre, la détermination des coefficients est maintenant cohérente. Toutefois, comme il était prévisible, les valeurs des coefficients du second ordre sont plus dispersées.

4/ On ne peut pas, malgré tout, espérer s'affranchir d'une étude spécifique de chaque composé si l'on veut rendre compte, avec précisions, des propriétés optiques ou magnétiques. Ceci est vrai pour le choix des coefficients de V_4 ou de V_6 . C'est plus nécessaire encore pour le potentiel du deuxième

TABLEAU 15

Les coefficients de champ cristallin dans les grenats

Valeurs expérimentales

Grenats étudiés		$A_2^0 \langle r^2 \rangle$ (cm ⁻¹)	$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ (cm ⁻¹)	$A_6^0 \langle r^6 \rangle$ (cm ⁻¹)
Gallates	Sm GaG	140	- 200	55
	Dy GaG	120	- 220	65
	Ho GaG ^a		- 200	40
	Er GaG	100	- 260	40
	Yb ³⁺ dans YGaG ^b	- 86	- 193	72
Ferrite	Er IG ^c		- 240	40
Luminates ^d	Na ³⁺ dans YAlG	270	- 250	92
	Eu ³⁺ " "	268	- 190	94
	Tb ³⁺ " "	260	- 186	93
	Er ³⁺ " "	260	- 160	45

a) Veyssié et Vignon (en cours de publication)

b) Hutchings et Wolf (1964)

c) Dreyfus, Verdone et Veyssié (1963)

d) Koningstein et Geusic (1964)

ordre dont le tableau 15 indique de plus amples variations. Ainsi, à la différence de $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ le signe de $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ ne serait pas constant pour tous les grenats. Même si on accorde une confiance limitée aux ajustements de ces paramètres, qui sont, nous l'avons vu, les moins faciles à préciser, les faits expérimentaux confirment cette dispersion des valeurs. Ainsi, le même multiplet $^4S_{3/2}$, uniquement sensible à V_2 , est décomposé en deux doublets distants de 24 cm^{-1} dans le gallate d'erbium et de 70 cm^{-1} dans l'aluminate d'yttrium dopé à l'erbium (Koenigstein 1964). Par ailleurs, on peut raisonnablement attribuer, en bonne partie, à l'influence des termes du 2e ordre les variations considérables des valeurs des composantes de g dans la série des grenats.

On se rend compte alors qu'une étude "fine" des grenats ferrimagnétiques est difficile : les phénomènes d'échange, d'importance tout à fait comparable, nous l'avons vu, aux interactions cristallines, sont eux-mêmes anisotropes (Wickerstein et al 1962, Levy 1964) ; ils introduisent de nouveaux paramètres, alors que le nombre des renseignements expérimentaux diminue, par suite de la forte absorption du fer dans le visible. Cependant, une étude spectroscopique apporte de précieux renseignements ; c'est ainsi que nous avons pu déterminer les coefficients de champ cristallin du ferrite d'erbium, données dans le tableau 15.

Les coefficients $A_1^m \langle r^1 \rangle$ étant ainsi raisonnablement déterminés, on peut se poser maintenant le problème de leur interprétation à partir de données plus fondamentales. Si l'interaction cristalline est d'origine essentiellement électrostatique, on doit pouvoir retrouver l'ordre de grandeur et le sens de variation des paramètres de H_c à partir de la distri-

bution des charges ioniques dans le réseau. Si au contraire, comme le pensent Jørgensen et ses collaborateurs, cet effet dépend de façon prépondérante de l'établissement de liaisons covalentes faibles à l'intérieur des "chromophores" constitués par la terre rare et les ions plus proches voisins, il ne faut voir dans le développement de H_c en harmoniques sphériques qu'un formalisme d'opérateurs équivalents (Griffith 1964) dont les coefficients n'ont pas la signification physique que nous leur avons attribuée dans le chapitre I.

II/ Le Modèle électrostatique et les coefficients de champ cristallin

Dans chaque coefficient du champ cristallin, tel que nous l'avons décrit initialement, figurent deux quantités physiques : A_l^m , lié à la géométrie et à la nature des ions du cristal, et $\langle r^l \rangle$, qui dépend de la fonction d'onde des électrons 4f dans l'ion terre rare. La difficulté du problème tient à ce que ces deux grandeurs, qui interviennent par leur produit et ne sont pas déterminées séparément, varient simultanément quand on passe d'un composé à l'autre. Nous allons voir s'il est possible d'évaluer chacune d'elles simplement.

1/ Modèle électrostatique simple :

a) Les sommes sur le réseau A_l^m

Dans le schéma le plus simple, nous considérons des charges ponctuelles ($q_i, r_i, \theta_i, \varphi_i$) localisées sur les différents sites. D'un composé à l'autre, les coordonnées des sites, donc les valeurs des A_l^m , varient d'une part à cause de la variation de la maille a_0 , d'autre part à cause de la variation des paramètres (x, y, z) qui définissent

les sites h. Nous utilisons dans cette discussion les calculs faits par Hutchings et Wolf (tableau 16) pour plusieurs réseaux de grenats. Leur sommation s'étend sur 5000 ions environ, dans une sphère de rayon $2a_0$.

- La longueur a_0 de la maille décroît uniformément quand croît le numéro atomique Z (figure 1). D'une extrémité à l'autre de la série des gallates, la variation est inférieure à 3%. Or les A_1^m varient en $\frac{1}{a_0^{1+1}}$; on prévoirait donc une augmentation systématique des coefficients géométriques avec Z, de l'ordre de 10 % pour le 2e ordre, de 15% pour le 4e ordre et de 30 % pour le 6e ordre.

- En fait, dans les cas connus, il semble que l'influence des sites à paramètres, notamment en position plus proches voisins, contrebalance cette tendance, de façon très nette pour les A_2^m , et encore sensible pour les termes d'ordre supérieur. Il est extrêmement regrettable, dans ces conditions, de ne pas connaître la valeur de (x, y, z) pour ceux des grenats que nous avons étudiés. A partir des résultats connus, retenons que, bien qu'il s'agisse de structures cristallographiques très voisines, A_2^0 et A_2^2 peuvent varier dans un rapport 5 ; il apparaîtrait que le signe de ces deux coefficients, aléatoire si l'on s'en tient aux premiers voisins, soit imposé, en définitive, quand on tient compte de l'ensemble du réseau ; quant à A_6^0 , il diminue systématiquement quand a_0 croît, et dans un rapport grossièrement compatible avec une dépendance en a_0^7 .

De toute façon, nous ne pouvons considérer les valeurs tabulées que comme approximatives. D'une part, il y a un effet de température : les mesures cristallographiques sont faites à l'ambiante et nous avons besoin dans notre étude

TABLEAU 16

Valeurs des A_1^m en $\text{cm}^{-1}/\text{\AA}^3$, calculées dans le modèle des charges ponctuelles.

pour cinq réseaux de grenats
(Hutchings et Wolf 1964). Les contributions des 8 premiers voisins sont indiquées entre parenthèses.

$A_1^m \backslash a_0(\text{\AA})$	LuGaG 12,188	YGaG 12,280	LuAlG 11,906	YAlG 12,000	YFeG 12,376
A_2^0	+ 4 734 (+ 2 300)	+ 3 570 (+ 1 407)	+ 1 712 (- 273)	+ 850 (- 884)	+ 3 572 (+ 1 439)
A_2^2	- 1 686 (+ 4 133)	- 2 763 (+ 2 906)	- 988 (+ 5 184)	- 420 (+ 5 620)	- 3 592 (+ 1 939)
A_4^0	- 1 248 (- 1 320)	- 1 143 (- 1 212)	- 1 232 (- 1 311)	- 1 125 (- 1 200)	- 1 104 (- 1 170)
A_4^2	+ 1 123 (+ 350)	+ 945 (+ 204)	+ 1 196 (+ 323)	+ 1 135 (+ 290)	+ 837 (+ 129)
A_4^4	+ 3 327 (+ 4 407)	+ 3 165 (+ 4 217)	+ 3 664 (+ 4 893)	+ 3 328 (+ 4 523)	+ 3 092 (+ 4 104)
A_6^0	+ 60.9 (+ 54.8)	+ 58.9 (+ 53.2)	+ 78.7 (+ 71.8)	+ 74.3 (+ 67.8)	+ 55.6 (+ 50.2)
A_6^2	- 231 (- 142)	- 187 (- 102)	- 285 (- 180)	- 289 (- 189)	- 152 (- 70.7)
A_6^4	+ 1 185 (+ 1 045)	+ 1 077 (+ 943)	+ 1 239 (+ 1 072)	+ 1 096 (+ 938)	+ 1 034 (+ 907)
A_6^6	- 182 (- 10.0)	- 190 (- 28.8)	- 206 (- 6.3)	- 218 (- 31.3)	- 185 (- 31.2)

de connaître la position des ions à la température de l'hélium liquide. Mais la plus grave incertitude réside, comme nous le verrons, dans l'approximation des charges ponctuelles.

b) Les valeurs moyennes $\langle r^1 \rangle$

Qualitativement, on sait que le rayon ionique décroît quand Z croît. Pour préciser cette décroissance, il faut calculer les fonctions d'ondes radiales des électrons 4f. Plusieurs approximations ont été utilisées. Le calcul le plus élaboré est celui de Freeman et Watson (1962) par une méthode de Hartree - Fock. Leurs résultats sont donnés dans le tableau 17. Ils laisseraient prévoir que la variation avec Z de $\langle r^4 \rangle$ et surtout $\langle r^6 \rangle$ serait le facteur déterminant, puisque $\langle r^6 \rangle$ est multiplié par 7 quand on passe de Yb^{3+} à Ce^{3+} .

Or, expérimentalement, on ne trouve pas de variation aussi forte des coefficients du champ cristallin en fonction du numéro atomique Z . Cet effet pourrait être masqué dans $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et même $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ par les variations de maille et de (x, y, z) . Il devrait cependant se révéler de façon sensible dans l'évolution de $A_6^0 \langle r^6 \rangle$. D'autre part, si nous admettons les $\langle r^1 \rangle$ de Freeman et Watson, nous pouvons, en utilisant les mesures de réseau, évaluer l'ordre de grandeur prévu pour les différents coefficients. Nous avons fait ce calcul pour Er GaG , Dy GaG et Sm GaG , en prenant pour A_2^0 les valeurs extrêmes du tableau 16, pour A_4^0 , une valeur "moyenne" = -1200 cm^{-1} et pour A_6^0 les valeurs interpolées sur la courbe $A_6^0 = f(a_0)$ tracée à partir des données connues. Les résultats sont comparés (tableau 18) aux coefficients empiriques ; ils en diffèrent sensiblement : les termes du second

TABLEAU 17

Valeurs calculées de $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ et $\langle r^6 \rangle$ (Hartree-Fock)
(Freeman et Watson 1962)

L'unité de longueur est l'unité atomique = 0,529 Å

Ion	r^2	r^4	r^6
Ce ³⁺	1,200	3,455	21,226
Pr ³⁺	1,086	2,822	15,726
Nd ³⁺	1,001	2,401	12,396
Sm ³⁺	0,883	1,897	8,775
Gd ³⁺	0,785	1,515	6,281
Dy ³⁺	0,726	1,322	5,102
Er ³⁺	0,666	1,126	3,978
Yb ³⁺	0,613	0,960	3,104

ordre sont systématiquement sur-estimés ; ceux de V_4 et surtout V_6 sont au contraire inférieurs aux résultats expérimentaux (tableau 18). Ces remarques sont générales et se retrouvent dans tous les autres cristaux de terre rare qui ont été étudiés. Nous en donnons quelques exemples significatifs dans le tableau 18.

Indéniablement, le modèle électrostatique sous sa forme la plus simple ne donne pas de résultats satisfaisants. Mais on doit y apporter de nombreux raffinements dont l'influence, nous allons le voir, peut être considérable.

2/ Corrections au modèle électrostatique simple

a) Contribution des moments multipolaires induits

Dans notre problème, nous avons concentré notre attention sur l'action du champ cristallin en un site occupé par un ion terre rare. Mais, dans le modèle électrostatique, tous les ions du réseau sont soumis à des effets de gradient de champ, qui détruisent la symétrie des distributions de charges. Il ne suffit donc pas de les assimiler à des charges ponctuelles, il faut tenir compte de leur polarisation dans le réseau, donc de l'apparition de moments multipolaires qui contribuent, à leur tour, au champ cristallin vu par un site donné.

Pour illustrer l'effet que l'on peut en attendre, nous citerons les résultats du calcul effectué par Hutchings et Ray dans le cas de Pr Cl^3 (tableau 19). Il faut bien souligner que, même pour cet exemple simple du point de vue cristallographique, l'estimation des différentes contributions ne peut être que très approchée, car on ne connaît pas,

TABLEAU 18

comparaison entre les valeurs calculées (1) et expérimentales (2) des $A_1^0 \langle r^1 \rangle$
 pour différents cristaux de terre rare.

Gallates de terre rare	$A_2^0 \langle r^2 \rangle$ (cm ⁻¹)		$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ (cm ⁻¹)		$A_6^0 \langle r^6 \rangle$ (cm ⁻¹)	
	1	2	1	2	1	2
Sm GaG	210 1 160	140	- 179	- 200	10	40
Dy GaG	170 355	120	- 125	- 220	6,4	65
Er GaG	158 875	100	- 106	- 260	5,2	40
La Cl ³ dopé ^a						
Sm ³⁺			- 22	- 22	- 2,5	- 44
Dy ³⁺			- 15	- 39	- 1,44	- 23
Er ³⁺			- 13	- 35	- 1,12	- 25
Ethylsulfate de Er ^b	312	126	- 16	- 81	- 1,40	- 31

a) Valeurs expérimentales : Dieke et al. (1962). Axe et al. (1962)
 Evaluation des sommes de réseau : Burns (1962)

b) Valeurs expérimentales : Erath (1961)
 Evaluation des sommes de réseau : Burns (1962)

à l'ordre n , les polarisabilités de tous les ions du réseau. Ainsi, les auteurs n'ont pu tenir compte que de la polarisation dipolaire et quadrupolaire des ions Cl^- . Dans ce cas particulier, les termes d'origine quadrupolaire se révèlent, en valeur absolue, plus forts que les termes dipolaires ; il n'est pas évident du tout que les contributions négligées par la force des choses ne soient ^{pas} importantes.

Or, même dans les limites de cette estimation, il apparaît nettement que les moments induits apportent une importante contribution aux coefficients de champ cristallin. On remarque surtout qu'en ce qui concerne le deuxième ordre, les "corrections" successives sont du même ordre de grandeur que le coefficient dû aux charges ponctuelles, tout en étant de signes variables. On peut concevoir alors que le A_2^0 résultant puisse être beaucoup plus petit que ne l'indique le calcul sommaire des charges ponctuelles.

b) Effets d'écran

Ils sont liés à la distorsion des orbitales des couches saturées d'un ion terre rare, dans le gradient de potentiel des charges extérieures ; ce qui modifie le potentiel vu par les électrons $4f$ de ce même ion terre rare. Dans l'approximation la plus simple, on peut tenir compte de ce fait en multipliant les $A_l^m \langle r^l \rangle$ par un coefficient η_l commun à tous les termes d'ordre l ($l = 2, 4, 6$) et qui peut être plus grand que 1 ("screening effect") ou inférieur à 1 ("antiscreening effect").

Plusieurs auteurs (Burns 1962, Ray 1962, Lenander et Wong 1963, Freeman et Watson 1964) se sont intéressés à ce problème, et ont utilisé diverses méthodes d'approche.

TABLEAU 19

Pr Cl₃ : contribution des charges ponctuelles, des moments dipolaires et des moments quadrupolaires aux A_l^m (Hutchings et Ray 1962)

Unités atomiques

	Contribution des charges ponctuelles	Contribution dipolaire	Contribution quadrupolaire	Valeur totale
A ₂ ⁰ . 10 ³	3,34	1,97	- 2,96	2,35
A ₄ ⁰ . 10 ⁵	- 4,025	0,527	- 2,21	- 5,71
A ₆ ⁰ . 10 ⁶	- 1,0874	- 0,0978	0,294	0,891

Il s'agit toujours de calculs volumineux et difficiles. Les résultats n'en sont pas toujours convergents. Ils aboutissent systématiquement cependant à mettre en évidence un sévère effet d'écran ($\eta_1 < 1$) pour V_2 , estimé à 50 ou 80%. Pour les termes supérieurs, les calculs sont à l'heure actuelle moins complets et les conclusions moins nettes : Burns prévoit un léger "écranage" de l'ordre de 10 % alors que Freeman et Watson avancent la possibilité d'un phénomène d'anti écranage ($\eta_1 > 1$) qui pourrait donner une légère augmentation des termes du 4e ordre.

Dans l'état actuel des travaux connus, on peut surtout remarquer, après Burns, que les couches saturées périphériques des ions terre rare ne jouent pas systématiquement ce rôle d'écran auquel on attribuait intuitivement la différence d'ordre de grandeur de l'interaction cristalline dans les composés de terre rare et dans les composés des métaux de transition.

c) Effet de recouvrement des orbitales

Il nous faut revenir maintenant sur les estimations de $\langle r^{-1} \rangle$, c'est-à-dire sur les fonctions d'ondes radiales des électrons 4f. Elles ont été calculées par plusieurs auteurs à différents ordres d'approximation (fonctions hydrogénoïdes modifiées de Judd et Lindgren 1961, fonctions de Hartree-Ridley 1960, Hartree-Fock, Freeman et Watson 1964). Nous avons utilisé numériquement ces derniers résultats, mais les autres estimations sont, qualitativement, analogues (fig. 22). Elles mettent en évidence que les électrons 4f sont fortement localisés, la charge totale étant essentiellement concentrée à l'intérieur du rayon ionique, (de l'ordre de 1 angstrom). Ceci est conforme

à la notion que l'on peut avoir, à priori, de ces électrons profonds ; conforme également à leur comportement dans les composés métalliques de terre rare où ils restent liés au noyau.

Cependant, la "queue" de la fonction d'onde a encore une amplitude non négligeable à des distances comparables aux distances interatomiques terre rare oxygène. Il y a donc inévitablement recouvrement des fonctions d'ondes de l'un et l'autre ion, mais cet effet est certainement moins important que dans la série des métaux de transition où l'extension spatiale des électrons d explique les déficiences du modèle purement ionique. Il semblerait ici assez bien justifié puisque les charges de l'un et l'autre ion sont, dans une bonne approximation, extérieures l'une à l'autre. Mais la figure 23 indique clairement que cette partie lointaine de $P_{4f}(r)$ donne une contribution très forte dans l'évaluation des moments $\langle r^1 \rangle$ d'ordre élevé. L'effet est particulièrement spectaculaire pour $\langle r^6 \rangle$ moyen : les 2/3 de sa valeur proviennent de la région extérieure au rayon ionique.

Or cette partie lointaine de la fonction d'onde est sûrement perturbée dans les cristaux par la présence des ions plus proches voisins ; on conçoit que ces distorsions dépendent sensiblement de la symétrie de l'environnement, et de la nature des ions qui entourent la terre rare. Mais il faut bien souligner que ces phénomènes interviennent dans la région d'amplitude presque nulle de P_{4f} ; ils peuvent se traduire de façon critique dans les valeurs de $\langle r^6 \rangle$, mais ils ont une importance réduite pour l'ensemble des propriétés physiques qui, conformément à l'expérience, s'interprètent en considérant que les orbitales 4f forment un système rigide et fortement localisé, quel que soit le réseau cristallin qui accueille l'ion terre rare. Ainsi, par exemple, le couplage hyperfin, qui est lui

Fig: 22

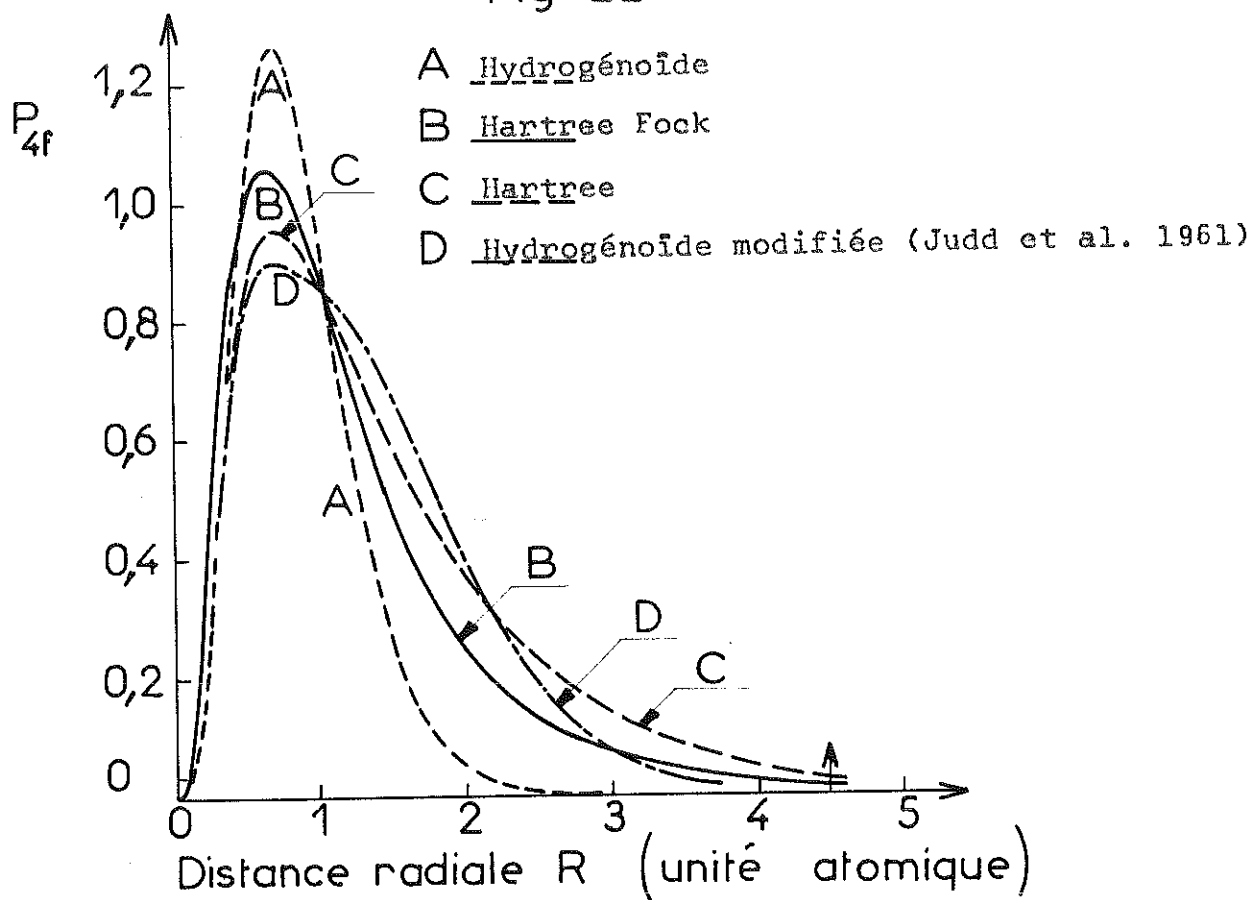


Figure de la fonction d'onde radiale dans plusieurs approximations (Freeman et al. 1962)

La flèche indique la position des ions plus proches voisins dans les grenats

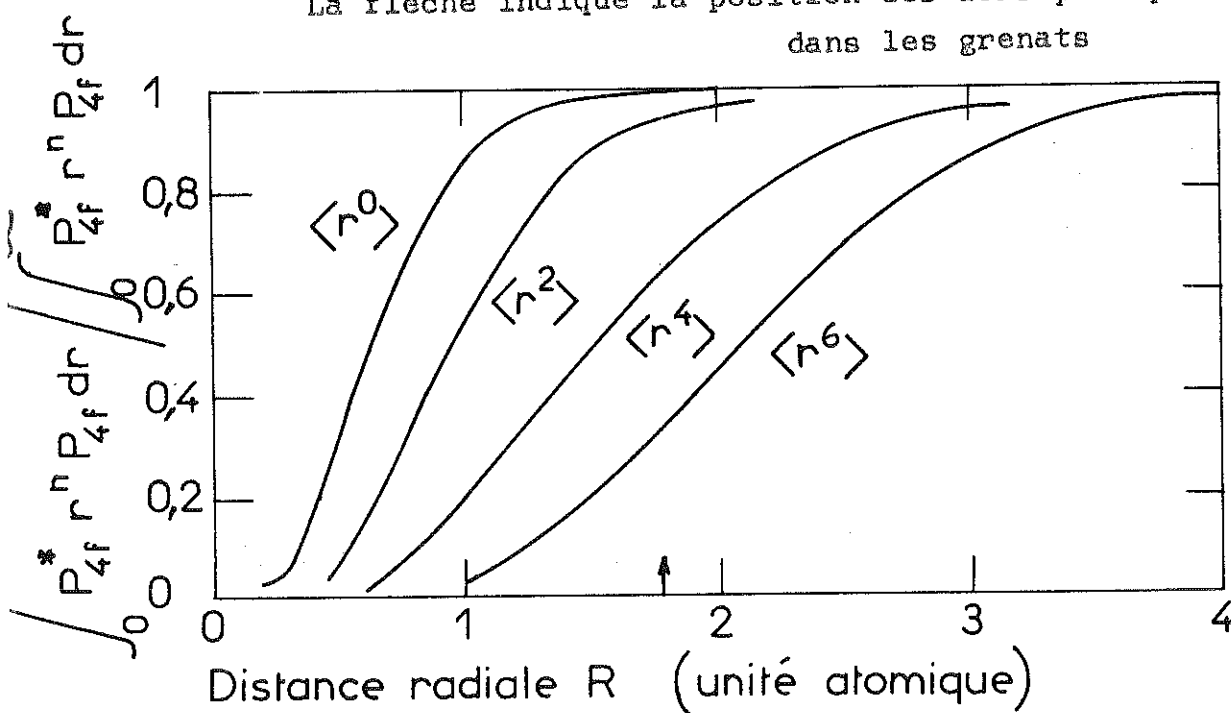


Fig: 23

Evolution des moments en fonction de la distance radiale (Burns 1962)

La flèche indique la valeur du rayon ionique

en $\langle r^{-3} \rangle$, et dépend donc essentiellement de la partie interne de la fonction d'onde, s'interprète de façon cohérente en admettant une valeur unique dans des corps aussi différents que cristaux ioniques et métaux (Dreyfus et al. 1961).

A la suite de cette discussion, il apparaît donc que, même dans le cadre du modèle électrostatique, il faut absolument tenir compte de phénomènes nombreux et complexes qui, à l'heure actuelle, ne peuvent en général être appréciés que de façon qualitative. Les quelques calculs explicites qui ont été faits montrent cependant qu'il s'agit là, non pas de corrections de détail, mais de facteurs importants qui jouent sur l'ordre de grandeur, et même le signe, des coefficients de champ cristallin.

3) Comparaison avec les résultats expérimentaux

a) Pour ce qui est des termes du 2e ordre, on doit admettre qu'il est impossible actuellement de les calculer a priori : ils sont très sensibles aux incertitudes sur les paramètres cristallin ; ils dépendent fortement des contributions multipolaires, et en outre, ils doivent être écrantés par les couches périphériques. Ces deux derniers effets conduisent vraisemblablement à une diminution de la valeur réelle de A_2^0 par rapport à l'approximation des charges ponctuelles, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux dans leur ensemble (tableau 18).

b) Dans les coefficient du 6e ordre, les effets d'écran et les incertitudes sur les sommes de réseau interviennent beaucoup moins. Mais ces coefficients sont surement très mal évalués si l'on admet les $\langle r^6 \rangle$ calculés pour l'ion libre. D'après le tableau 18, les $\langle r^6 \rangle$ "effectifs" que l'on peut déduire des paramètres expérimentaux de champ cristallin

dépendraient de façon très sensible du cristal considéré, pour un ion terre rare déterminé. Ainsi :

dans Er GaG	$\langle r^6 \rangle$ effectif ≈ 8	$\langle r^6 \rangle$ Hartree-Fock
dans (La Cl ³ + Er ³⁺)	$\langle r^6 \rangle$ effectif ≈ 20	$\langle r^6 \rangle$ Hartree-Fock

c) C'est en définitive dans les termes du 4e ordre que l'on peut trouver la base de discussion la plus solide. Pour eux, les sommes de réseau, même sous la forme la plus simple, doivent être une approximation raisonnable ; les $\langle r^4 \rangle$ doivent être moins fortement perturbés par les ions voisins. Or, dans différents composés, le modèle électrostatique prévoit pour $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ un ordre de grandeur très correct (tableau 18). Toutefois, l'approximation Hartree-Fock conduit à des valeurs systématiquement trop faibles. Ceci n'est pas une objection fondamentale, car les incertitudes sur la fonction d'onde calculée sont amplifiées dans l'évaluation des 4e moments. Il est intéressant alors de calculer, pour chaque ion, dans différents réseaux, un $\langle r^4 \rangle$ effectif, obtenu dans chaque cas en divisant le coefficient expérimental par la somme de réseau appropriée. Dans le tableau 20, nous donnons les résultats ainsi déduits, pour Er³⁺, Dy³⁺ et Sm³⁺, d'une part de l'étude des gallates, d'autre part celle des chlorures anhydre hexagonaux. Compte tenu des incertitudes qui demeurent sur les évaluations des A_1^m dans l'un et l'autre cas, la concordance des résultats est bonne. Ce qui ne faut pas oublier, c'est qu'il s'agit de deux "chromophores" de type totalement différent: $M(Cl^-)^9$, de symétrie C_{3h} , dans les chlorures, et $M(O^{2-})^8$, de symétrie D_2 , dans les grenats. Nous voyons dans cette reproductibilité des $\langle r^4 \rangle$ "effectifs" un argument en faveur du modèle électrostatique ; car si l'interaction est à caractère covalent dominant, on s'attend à ce qu'elle dépende

TABEAU 20

Comparaison des $\langle r^4 \rangle$ théoriques (Freeman et Watson 1962) et des $\langle r^4 \rangle$ effectifs obtenus dans différents cristaux.

L'unité de longueur est l'angstrom

	Er^{3+}	Dy^{3+}	Sm^{3+}
$\langle r^4 \rangle$ théoriques	0,089	0,104	0,150
$\langle r^4 \rangle$ dans les gallates	0,22	0,19	0,17
$\langle r^4 \rangle$ dans * La Cl ³ dopé	0,27	0,30	0,17

* Pour calculer $\langle r^4 \rangle$ à partir des coefficients expérimentaux de champ cristallin, nous avons pris, pour A_4^0 , la valeur maximale calculée par Burns (1962) dans La Cl³.

de façon plus critique de la configuration électronique des ions plus proches voisins. On peut remarquer aussi que le modèle ionique prédit toujours correctement le signe des coefficients de champ cristallin. En outre, le fait que l'image du "cube déformé" ait donné, en première analyse, des résultats conformes à l'expérience indique quel'angle et la distance des liaisons oxygène-terre rare ne sont pas des paramètres très critiques du problème ; ceci se conçoit plus facilement dans le modèle électrostatique que dans le modèle covalent. On comprend mal cependant que les $\langle r^4 \rangle$ "effectifs" aient tendance à croître en même temps que Z, alors que les rayons ioniques diminuent.

En résumé, si nous avons souligné quelques arguments positifs en faveur de la validité du modèle électrostatique, il est impossible de leur attribuer un caractère définitif. Il y a trop d'effets importants que, dans l'état actuel des travaux théoriques, on ne sait pas évaluer avec suffisamment de certitude. On peut se demander si le point de vue de la covalence donnerait, dans l'ensemble, des résultats plus ou moins satisfaisants. Mais, dans ce domaine, les développements de la théorie ne mènent qu'à une description semi-quantitative des phénomènes, et ne se prêtent pas à des comparaisons poussées avec l'expérience, surtout dans le cas d'un "chromophore" de basse symétrie, comme il en est dans les grenats.

III/ Conclusion

Au cours de cette étude, il est apparu que les expériences de spectroscopie à basse température constituent une méthode efficace et sûre d'investigation du champ cristallin. Elles permettent, dans chaque cas abordé, de déterminer les

coefficients de l'Hamiltonien d'interaction cristalline H_c de manière à interpréter quantitativement des données expérimentales beaucoup plus nombreuses que les paramètres ajustables introduits à priori. C'est là que se manifeste la supériorité de cette méthode, car les possibilités de contrôles expérimentaux sont suffisamment sévères pour éliminer les solutions fortuites qui risquent de s'introduire si l'on s'en tient à l'interprétation d'une propriété particulière de ces corps.

En plus, de l'aspect purement optique du problème, l'importance de la détermination de ces coefficients tient au fait que l'on peut, à partir de là, rendre compte d'autres propriétés de ces composés, notamment des propriétés magnétiques liées à la structure de l'état fondamental de l'ion terre rare dans le cristal, bien que la spectroscopie "classique" ne donne pas de renseignements directs sur ce multiplet.

La récapitulation et la discussion des résultats obtenus permettent de dégager les caractéristiques générales du champ cristallin dans les gallates de terre rare, et offrent la possibilité d'aborder avec succès l'étude, plus difficile, des des grenats ferrimagnétiques.

Enfin, puisque nous disposons à présent de données systématiques sur le champ cristallin dans plusieurs séries de composés isostructuraux (grenats cubiques ; chlorures et éthylsulfates hexagonaux) on peut tenter des comparaisons quantitatives, et discuter le comportement d'un même ion terre rare dans divers "chromophores", de symétrie différente. C'est à l'aide d'informations de ce type que l'on pourra sans doute faire évoluer le problème fondamental que pose la nature de

l'interaction cristalline dans les cristaux de terre rare
et trancher définitivement entre les deux écoles qui s'opposent
à l'heure actuelle.

-o0o-o0o-o0o-o0o-o0o-

APPENDICE I

Les Opérateurs Equivalents O_1^m

I/ Définitions:

La sommation porte sur les coordonnées des électrons magné-
tiques

$$\sum (3z^2 - r^2) \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle_0^0$$

$$\sum (x^2 - y^2) \equiv \alpha_{\text{I}} \langle r^2 \rangle_0^2$$

$$\sum (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) \equiv \beta_J \langle r^4 \rangle_0^0$$

$$\sum (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2) \equiv \beta_{\text{J}} \langle r^4 \rangle_0^2$$

$$\sum (x^4 - 6x^2y^2 + y^4) \equiv \beta_{\text{I}} \langle r^4 \rangle_0^4$$

$$\sum (231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6) \equiv Y_{II} \langle r^6 \rangle_0^6$$

$$\frac{\sum [16z^4 - 16(x^2 + y^2)z^2 + (x^2 + y^2)^2]}{[(x^2 - y^2)]} \equiv Y_J \langle r^6 \rangle_0^2$$

$$\sum (11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4) \equiv Y_{II} \langle r^6 \rangle_0^4$$

$$\sum (x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6) \equiv Y_J \langle r^6 \rangle O_6^6$$

II/ Expression des fonctions sphériques en coordonnées cartésiennes :

$$r^2 y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{1}{2} (3z^2 - r^2)$$

$$r^2(Y_2^2 + Y_2^{-2}) = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} (x^2 - y^2)$$

$$r^4 Y_4^0 = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \frac{1}{8} (35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4)$$

$$r^4(y_4^2 + y_4^{-2}) = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{2}} \frac{1}{2} (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)$$

$$r^4 (Y_4^4 + Y_4^{-4}) = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{2}} \cdot \frac{1}{4} (x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$$

$$r^6 Y_6^0 = \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \frac{1}{16} (231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)$$

$$r^6 (Y_6^2 + Y_6^{-2}) = \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \sqrt{105} \frac{1}{16} \left[16z^4 - 16(x^2 + y^2)z^2 + (x^2 + y^2)^2 \right]$$

$$r^6 (Y_6^4 + Y_6^{-4}) = \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \sqrt{\frac{7}{2}} \frac{3}{8} (11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$$

$$r^6 (Y_6^6 + Y_6^{-6}) = \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \sqrt{231} \frac{1}{16} (x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6)$$

III/ Relations entre a_1^m et A_1^m :

$$A_1^m = - |e| \sqrt{\frac{2}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} K_1^m a_1^m \quad e: \text{charge de m'électron}$$

$$K_2^0 = \frac{1}{2}$$

$$K_4^0 = \frac{1}{8}$$

$$K_6^0 = \frac{1}{16}$$

$$K_2^2 = \sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$K_4^2 = \sqrt{\frac{5}{2}} \cdot \frac{1}{2}$$

$$K_6^2 = \frac{1}{16} \sqrt{105}$$

$$K_4^4 = \sqrt{\frac{35}{2}} \cdot \frac{1}{4}$$

$$K_6^4 = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{7}{2}}$$

$$K_6^6 = \sqrt{\frac{231}{16}}$$

IV/ Facteurs communs aux éléments de matrice des O_4^m et O_6^m :

J	15/2	13/2	11/2	9/2	7/2	5/2
F_4	60	60	60	60	60	60
F_6	13 860	7 560	3 780	2 520	1 260	

APPENDICE II

Diagramme des sous-niveaux cristallins dans l'approximation du "cube déformé", pour les multiplets de J. demi-entiers.

$W(x)$: valeurs propres de l'opérateur

$$x \frac{O_4}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F_6}$$

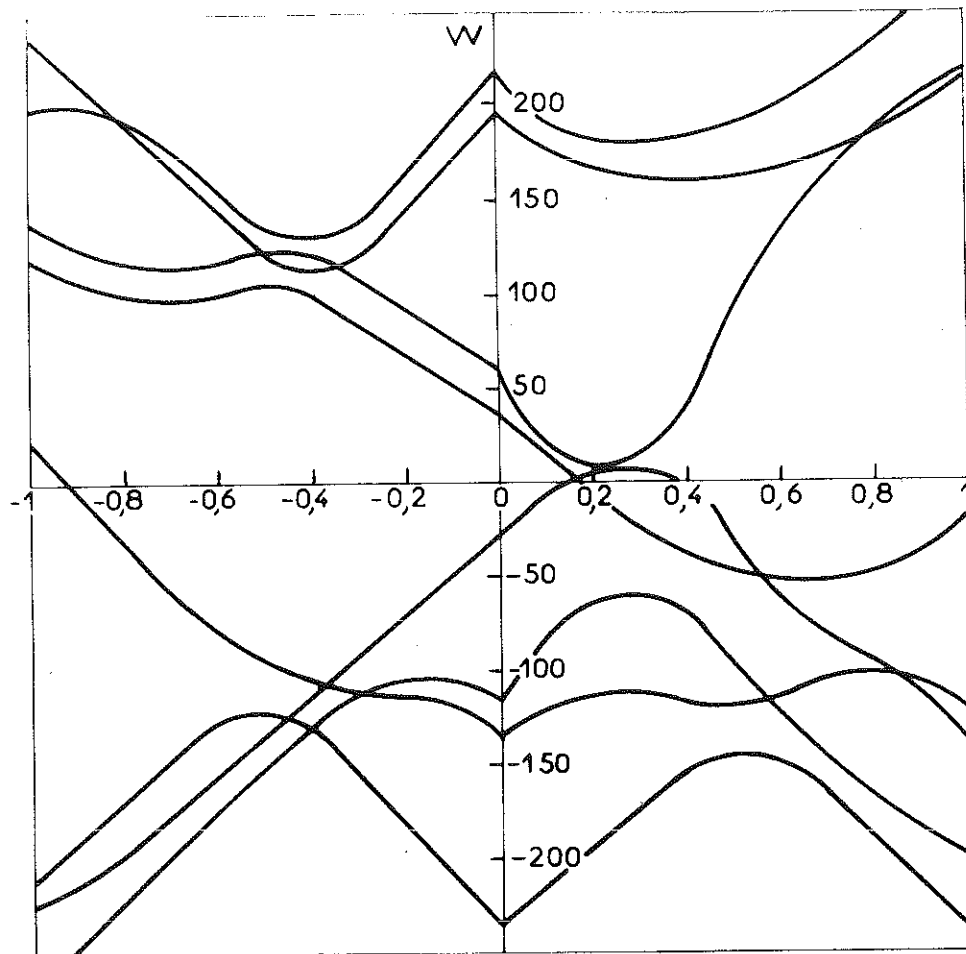
où $O_4 = O_4^0 - 5/\sqrt{2} O_4^4$

$O_6 = O_6^0 + 21/\sqrt{2} O_6^4$

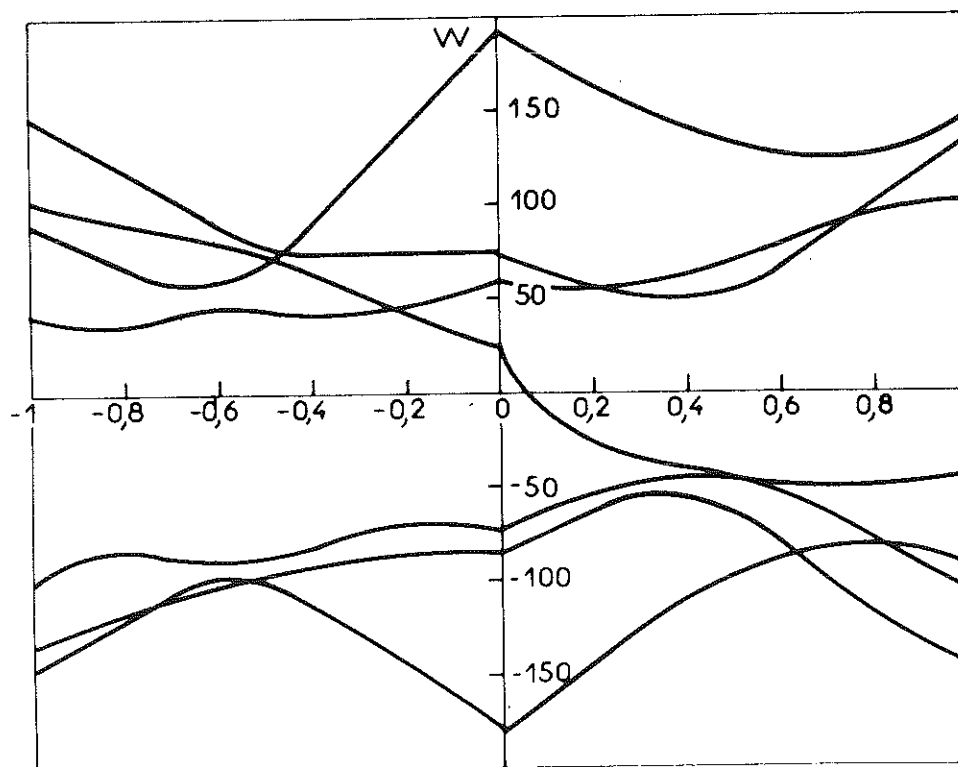
x varie de -1 à $+1$, et il est relié aux coefficients de champ cristallin par

$$\frac{x}{1 - |x|} = \frac{A_4^0 \langle r^4 \rangle \beta_4 F_4}{A_6^0 \langle r^6 \rangle \gamma_4 F_6}$$

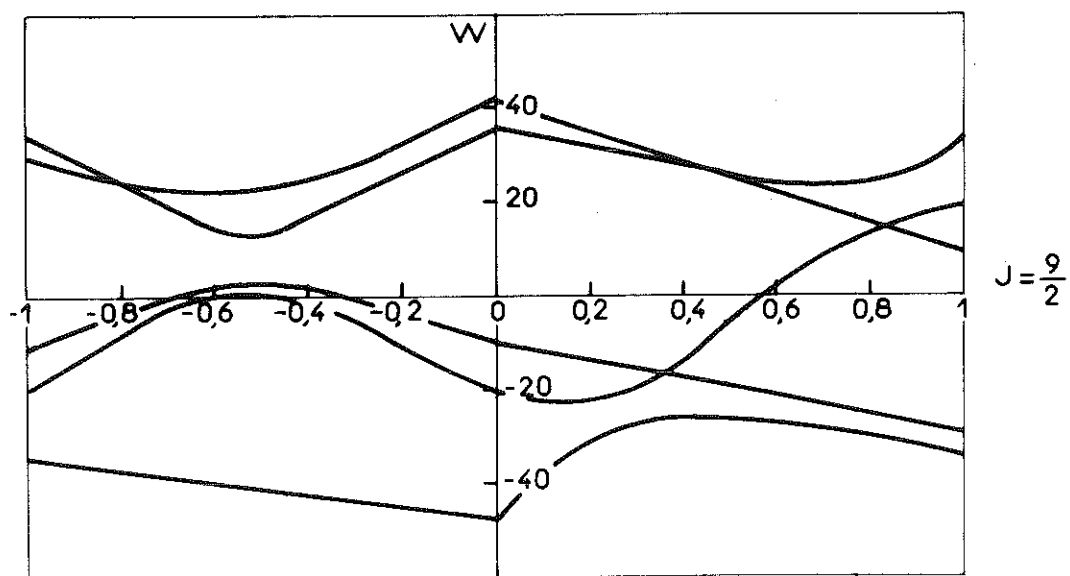
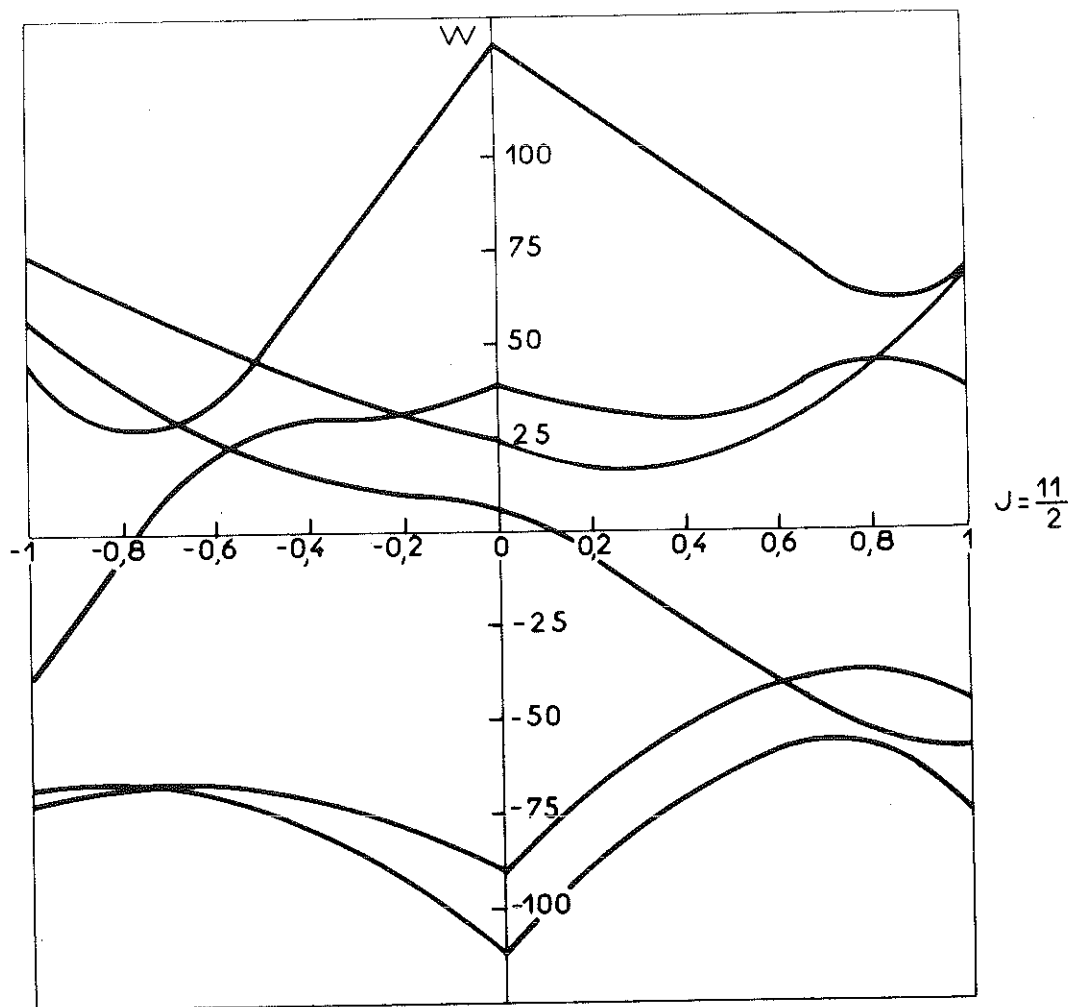
(chapitre II - 7, 8, 9 et 10)

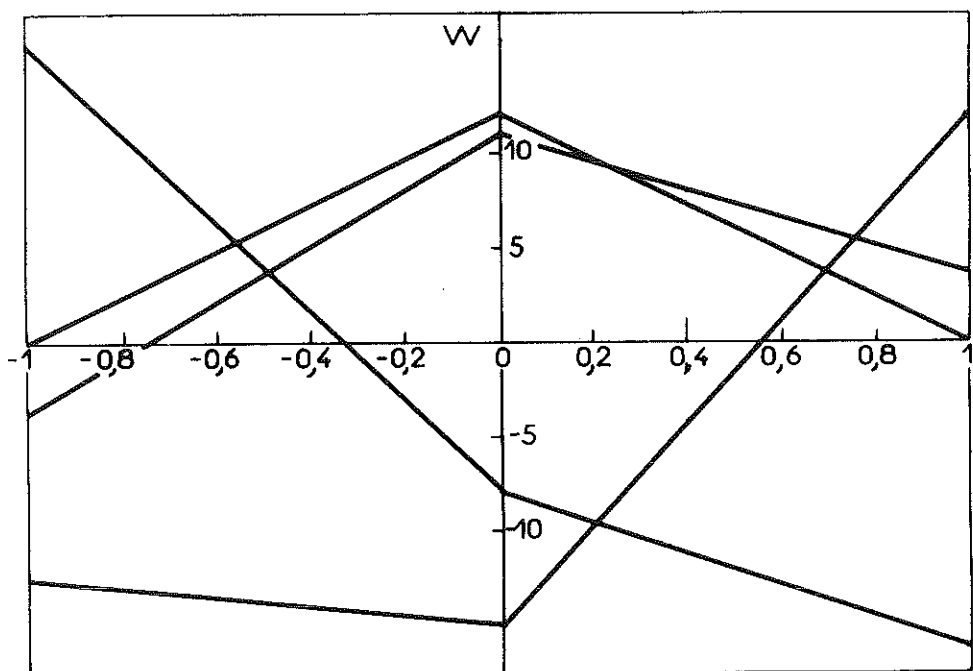


$$J = \frac{15}{2}$$



$$J = \frac{13}{2}$$





$$J = \frac{7}{2}$$

B I B L I O G R A P H I E

- AXE J.D. et DIEKE G.H. - 1962, J. Chem. Phys. 37, p. 2 364.
- AYANT Y. et THOMAS J. - 1959, Comptes Rendus 248, p. 1 955.
- AYANT Y. et ROSSET J. - 1960, Ann. Institut Fourier - Grenoble -
vol. X - p. 459.
- AYANT Y., ROSSET J. et VEYSSIE M. - 1964, Comptes Rendus 259, p. 1 698
- AYANT Y., MOLLARD J. et ROSSET J. - 1966, J. Physique (en cours de
publication).
- BERTAUT F., FORRAT F., HERPIN A. et MERIEL P. - 1956, Comptes Rendus
243, p. 848.
- BERTAUT F. et FORRAT F. - 1957, Comptes Rendus 244, p. 96.
- BURNS G. - 1962, Phys. Rev. 128, p. 2 121.
- DIEKE G.H. - 1961, Advances in Quantum Electronics - Columbia Uni-
versity Press.
- DIEKE G.H. et VARSANYI F. - 1962, J. Chem. Phys. 36, p. 836.
- DIEKE G.H. et CROSSWHITE H.M. - 1963, App. Optics - 2 - p. 675.
- DREYFUS B., GOODMAN B.B., LACAZE A. et TROLLIET G. - 1961, Comptes
Rendus 253,
p. 1 764.
- DREYFUS B., VERDONE J. et VEYSSIE M. - 1963, Comptes Rendus 256,
p. 646.
- ELLIOTT J.P., JUDD B.R. et RUNCIMAN W.A. - 1957, Proc. Roy. Soc.
A 240, p. 509.
- ERATH E.H. - 1961, J. Chem. Phys. 34, p. 1 985.

- EULER F. et BRUCE J.A. - 1965, Act. Cryst. 19, p. 971.
- FREEMAN A.J. et WATSON R.E. - 1962, Phys. Rev. 127, p. 2 058
- FREEMAN A.J. et WATSON R.E. - 1964, Phys. Rev. 133, p. A 1 571.
- FREEMAN A.J. et WATSON R.E. - 1965, Phys. Rev. 139, p. A 1 606.
- GRIFFITH J.S. - 1964, J. Chem. Phys. 41, p 576.
- HARRIS A.B. et MEYER H. - 1962, Phys. Rev. 127, p. 101.
- HUFNER S. et SCHMIDT H. - 1965, Phys. Kondens - Materie - 4, p. 262.
- HUTCHINGS M.T. et RAY D.K. - 1963, Proc. Phys. Soc. 81, p. 663.
- HUTCHINGS M.T. et WOLF W.P. - 1964, J. Chem. Phys. 41, p. 617.
- HUTCHINGS M.T. - 1965, Solid State Physics (éditeurs Seitz et Turnbull) vol. 16.
- JUDD B.R. et LINDGREN I. - 1961, Phys. Rev. 122, p. 1 802.
- JUDD B.R. - 1963, Operators Techniques in atomic spectroscopy - Mac Graw Hill.
- JORGENSEN C.K., PAPPALARDO R. et SCHMIDKE H.H. - 1963, J. Chem. Phys. 39 - p. 1 422.
- JORGENSEN C.K. - 1965, J. Physique - 26 - p. 825.
- KONINGSTEIN J.A. et GEUSIC R. - 1964, Phys. Rev. 136, p. 711, 717 et 726.
- LEMANDER C.J. et WONG E.Y. - 1963, J. Chem. Phys. 38, p. 2 750.
- LEVY P.M. - 1964, Phys. Rev. 135, p. A 155.
- NEEL L., PAUTHENET R. et DREYFUS B. - 1964, Progress in Low Temperatures Physics (Editeur Gorter) vol. IV - 344.

NIELSEN J.W. et DEABORN E.F. - 1958, J. Phys. Chem. Solids - 5 -
p. 202.

NIELSON C.W. et KOSTER G.F. - 1963, Spectroscopic coefficients for
the p^n , d^n and f^n configurations.
M.I.T. Press.

PAPPALARDO R. - 1963, Z. Phys. 173, p. 374.

PAUTHENET R. - 1958, Thèse Grenoble.
1959, J. Phys. Radium 20, p. 388.

RACAH G. - 1942, Phys. Rev. 62 p. 438.
1943, Phys. Rev. 63 p. 367.
1949, Phys. Rev. 76 p. 1 352.

RACAH G. - 1960, Proc. International Schools of Physics "Enrico
Fermi".

RAY D.K. - 1963, Proc. Phys. Soc. 82, p. 47.

RIDLEY E.C. - 1960, Proc. Cambridge Phil. Soc. 56, p.41.

ROTENBERG M., BIVINS R., METROPOLIS N. et WOOTEN J.K. - 1959, The,
3-j and 6-j symbols - Crosby Lockwood and son. London.

SCHAWLOW A.L., YEN W.M. et SCOTT W.C. - 1964, Phys. Rev. 136, p. 271.

SIEVERS A.J. et TINKHAM M. - 1963, Phys. Rev. 129, p. 1 955.

STEVENS K.W.H. - 1952, Proc. Phys. Soc. A 65, p. 209.

VARSHNYI F. et DIEKE G.H. - 1962, J. Chem. Phys. 36, p. 2 951.

VEYSSIE M., HADNI A. et STRIMER P. - 1966, J. Physique 27, p. 43.

WHITE R.L. et ANDELIN J.P. - 1959, Phys. Rev. 115, p. 1 435.

WICKERSHEIM K.A. et WHITE R.L. - 1961, Phys. Rev. Let. 8, p. 483.

WOLF W.P., BALL M. HUTCHINGS M.T., LEASK M.J.M. et WYATT A.F.G.

- 1962, J. Phys. Soc. Jap. 17 - S - B₁ - p. 443.

WYBOURNE G.B. - 1960, J. Chem. Phys. 32, p. 639.

1961, J. Chem. Phys. 34, p. 279.

1962, J. Chem. Phys. 36, p. 230.

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Grenoble