

ANNALES DE L'INSTITUT FOURIER

YVES AYANT

JEAN ROSSET

Étude du potentiel cristallin du 6ème ordre dans les terres rares

Annales de l'institut Fourier, tome 10 (1960), p. 459-472

http://www.numdam.org/item?id=AIF_1960__10__459_0

© Annales de l'institut Fourier, 1960, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'institut Fourier » (<http://annalif.ujf-grenoble.fr/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

ÉTUDE DU POTENTIEL CRISTALLIN DU 6^e ORDRE DANS LES TERRES RARES

par Yves. AYANT et Jean. ROSSET (Grenoble).

1. — Exposé de la méthode des polynômes.

Rappelons qu'un tenseur sphérique $T_{\lambda}^{\lambda}(\mu = \lambda, \lambda - 1 \dots - \lambda)$ est un ensemble de $2\lambda + 1$ opérateurs qui se transforment dans les rotations comme les fonctions sphériques Y_{λ}^{μ} . Cela veut dire que si $\mathcal{R}$ désigne l'opérateur traduisant une rotation R sur les états quantiques du système considéré, on a :

$$\mathcal{R}^{-1} T_{\lambda}^{\lambda} \mathcal{R} = \sum_{\mu'} \langle \mu | \mathcal{D}_{\lambda}^{+}(R) | \mu' \rangle T_{\lambda}^{\lambda} = \sum_{\mu'} T_{\lambda}^{\lambda} \langle \mu' | \mathcal{D}_{\lambda}(R) | \mu \rangle \quad (1)$$

$\mathcal{D}_{\lambda}^{+}$ est la représentation conjuguée de $\mathcal{D}_{\lambda}$. De (1) on tire la relation de commutation bien connue :

$$\vec{J} T_{\lambda}^{\lambda} - T_{\lambda}^{\lambda} \vec{J} = \sum_{\mu'} T_{\lambda}^{\lambda} \langle \mu' | \vec{\rho} | \mu \rangle \quad (2)$$

$\vec{\rho}$ est le vecteur-matrice des rotations infinitésimales dans $\mathcal{D}_{\lambda}$.

Soit un système ayant le moment cinétique $\vec{J}$; nous travaillons dans une base $|j, m\rangle$. Il est connu que la sous-matrice $\langle j', m' | T_{\lambda}^{\lambda} | j, m \rangle$ (pour j, j' et λ fixes) se ramène aux coefficients de Clebsch-Gordan :

$$\langle j', m' | T_{\lambda}^{\lambda} | j, m \rangle = \langle j' || T^{\lambda} || j \rangle C_{m' m \lambda}^{j' j \lambda} \quad (3)$$

Malheureusement, les coefficients de C. G. d'indice élevé ne sont pas connus. Or, dans le cas très important où $j' = j$, il est possible d'écrire explicitement (3) grâce à l'artifice suivant.

Étant donné un tenseur usuel à λ indices $T_{i_1, \dots, i_\lambda}$ (3^λ composantes), on sait que les T_μ^λ sont $(2\lambda + 1)$ combinaisons linéaires des $T_{i_1, \dots, i_\lambda}$. Comme tous les T_μ^λ ont même représentative, à un coefficient multiplicatif près, on choisira un T_μ^λ provenant d'un tenseur usuel simple, à savoir : $J_{i_1} J_{i_2} \dots J_{i_\lambda}$ (J_i désignent les composantes de $\vec{J}$).

Donc on peut choisir les T_μ^λ comme polynômes homogènes de degré λ en les J_i , ou, ce qui revient au même J_z , $J_\pm = J_x \pm iJ_y$.

Dans un monome donné de ces polynômes, si J_+ et J_- interviennent a et b fois respectivement, il est clair que $a - b = \mu'$, à cause des règles de sélection $m' - m = \pm 1$ pour $J_\pm$, μ pour T_μ^λ ; supposons $\mu \geq 0$ ⁽¹⁾. En utilisant les relations bien connues

$$\begin{aligned} J_z J_+ - J_+ J_z &= J_+ & (4) \\ J_- J_+ \quad \text{ou} \quad J_+ J_- &= J^2 - J_z^2 \pm J_z & (2) \end{aligned}$$

on voit que dans le polynôme T_μ^λ , on peut éliminer les J_- et faire « glisser » les J_+ à gauche, de telle sorte que l'on puisse écrire :

$$T_\mu^\lambda = J_+^\mu. \quad (\text{Polynôme en } J_z \text{ et } \vec{J}^2) \quad (6)$$

Les polynômes ne sont plus homogènes à cause de (4) et (5), mais le degré total en J_z , J_+ reste évidemment toujours λ .

De (6), on tire que :

$$\begin{aligned} \langle j, m + \mu | T_\mu^\lambda | j, m \rangle &= \langle m + \mu | J_+^\mu | m \rangle. \quad (\text{Polynôme en } m \text{ et } j(j+1)). \\ &= \langle m + \mu | J_+^\mu | m \rangle P_{\mu}^{\lambda, j}(m) & (7) \end{aligned}$$

$P_{\mu}^{\lambda, j}(J_z)$ est un polynôme de degré $\lambda - \mu$.

2. — Détermination des polynômes P .

Utilisons la relation (2) sous la forme :

$$J_+ T_\mu^\lambda - T_\mu^\lambda J_+ = \lambda [(\lambda + 1) - \mu(\mu + 1)]^{\frac{1}{2}} T_{\mu+1}^\lambda,$$

substituons-y (7) et prenons l'élément de matrice entre $\langle m + \mu + 1 |$ et $|m\rangle$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle m + \mu + 1 | J_+^{\mu+1} | m \rangle (P_{\mu}^{\lambda, j}(m) - P_{\mu+1}^{\lambda, j}(m + 1)) \\ = [(\lambda - \mu)(\lambda + \mu + 1)]^{\frac{1}{2}} \langle m + \mu + 1 | J_+^{\mu+1} | m \rangle P_{\mu+1}^{\lambda, j}(m) \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Si $\mu < 0$, on utilise le fait que $T_\mu^\lambda = (-)^{\mu} (T_{-\mu}^\lambda)^*$.

soit :

$$[(\lambda - \mu)(\lambda + \mu + 1)]^{\frac{1}{2}} P_{\mu+1}^{\lambda, j}(m) = P_{\mu}^{\lambda, j}(m) - P_{\mu}^{\lambda, j}(m+1) \quad (8)$$

(8) est une relation entre deux polynômes de degré $\lambda - \mu - 1$. Cette relation est valable pour $m = -j, -j+1, \dots, j-\mu-1$, c'est-à-dire pour un nombre de valeurs égal à $2j - \mu$. Or, on sait que (3) n'existe que si j, j et λ vérifient la condition triangulaire, qui s'écrit ici :

$$2j \geq \lambda.$$

(8) est donc valable pour un nombre de valeurs de m supérieur au degré des polynômes, par suite les deux polynômes apparaissant dans (8) sont *identiques*.

Posons :

$$\Delta f(x) = f(x+1) - f(x),$$

(8) s'écrit :

$$\Delta P_{\mu+1}^{\lambda, j}(x) = -[(\lambda - \mu)(\lambda + \mu + 1)]^{\frac{1}{2}} P_{\mu+1}^{\lambda, j}(x) \quad (9)$$

(9) suggère d'introduire des polynômes auxiliaires :

$$Q_{\mu+1}^{\lambda, j}(x) = (-)^{\mu} [(\lambda + \mu)!/(\lambda - \mu)!]^{\frac{1}{2}} P_{\mu+1}^{\lambda, j}(x) \quad (10)$$

d'où :

$$Q_{\mu+1}^{\lambda, j}(x) = \Delta Q_{\mu}^{\lambda, j}(x) \quad (11)$$

Pour déterminer ces polynômes, il serait souhaitable de connaître les $P_0^{\lambda, j}(x)$. Or, cela est possible, car ces polynômes obéissent à des relations d'orthogonalité remarquables. On peut les établir en partant de relations connues pour les coefficients de C. G. On démontre en effet que :

$$\sum_{mm'} C_{m'm}^{\mu\lambda} C_{m'm_1}^{\mu\lambda_1} = 0 \quad \text{si } \lambda \neq \lambda_1 \quad \text{ou } \mu \neq \mu_1 \quad (12)$$

Tenant compte de (3) et (7), on établit sans peine, en se bornant au cas $\mu = \mu_1$:

$$\sum_m |\langle m + \mu | J_{\pm}^{\mu} | m \rangle|^2 P_{\mu}^{\lambda, j}(m) P_{\mu}^{\lambda_1, j}(m) = 0 \quad (\lambda \neq \lambda_1) \quad (13)$$

et, en particulier :

$$\sum_m P_0^{\lambda, j}(m) P_0^{\lambda_1, j}(m) = 0 \quad (\lambda \neq \lambda_1) \quad (14)$$

(14) établit que les $P_{\lambda}^{\lambda,j}(x)$ sont des polynômes orthogonaux avec le poids :

$$g(x) = \sum_{m=-j}^{+j} \delta(x - m).$$

Ces polynômes sont assez analogues aux polynômes de Legendre (quand $j \rightarrow \infty$ $P_{\lambda}^{\lambda,j}(x) \rightarrow \text{Cte } P_{\lambda}(x/j)$; ils sont de degré λ et alternativement pairs et impairs (noter que pour $\mu \neq 0$ et λ , les $P_{\lambda}^{\lambda,j}(x)$ n'ont pas de parité). Ces polynômes ont été étudiés et tabulés pour des besoins tout autres (jusqu'à $\lambda = 10$). Nous conviendrons de les définir pour que leur monome de plus haut degré soit simplement x^{λ} .

3. — Normalisation.

a) On peut vouloir normaliser ces polynômes en vue d'exprimer directement des coefficients de C. G., soit :

$$C_{m+\mu}^{\mu\lambda} = A \langle m + \mu | J_+^{\mu} | m \rangle P_{\lambda}^{\lambda,j}(m) \quad (15)$$

On détermine A en donnant à μ la valeur λ . Dans ce cas particulier, le coefficient de C. G. a une forme compacte :

$$C_{m+\lambda}^{\lambda\lambda} = (-)^{\lambda} \left[\frac{2j+1}{2\lambda+1} \frac{(2\lambda+1)! (2j-\lambda)! (j+m+\lambda)! (j-m)!}{(\lambda!)^2 (\lambda+2j+1)! (j-m-\lambda)! (j+m)!} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Par ailleurs, de (10) et (11), on tire :

$$\begin{aligned} Q_{\lambda}^{\lambda,j}(x) &= \Delta^{\lambda} P_{\lambda}^{\lambda,j}(x) = \lambda! \\ P_{\lambda}^{\lambda,j}(x) &= (-)^{\lambda} \lambda! / \sqrt{(2\lambda)!} \end{aligned}$$

on vérifie que :

$$\langle m + \mu | J_+^{\mu} | m \rangle = \left[\frac{(j-m)! (j+m+\mu)!}{(j+m)! (j-m-\mu)!} \right]^{\frac{1}{2}}$$

tenant compte de tout cela, on obtient le résultat :

$$A = (2j+1)^{\frac{1}{2}} \frac{(2\lambda)!}{(\lambda!)^2} \left[\frac{(2j-\lambda)!}{(2j+\lambda+1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

b) Une autre normalisation est très utile; considérons les $(2l+1)$ états orbitaux d'un électron dans un atome, soit

$|l, m\rangle$. Il est très important de connaître la représentative des fonctions sphériques (fonction des coordonnées sphériques de l'électron) sur cette base; cela nous définit un second coefficient de normalisation B tel que :

$$\langle l, m + \mu | Y_{\mu}^{\lambda} | l, m \rangle = \int (Y_{m+\mu}^l)^* Y_{\mu}^{\lambda} Y_m^l d\Omega \\ = B \langle m + \mu | L_{+}^{\mu} | m \rangle P_{\mu}^{\lambda, l}(m) \quad (17)$$

Ici, le rôle de j est tenu par l entier; λ est pair. On sait que :

$$\langle l, m + \mu | Y_{\mu}^{\lambda} | l, m \rangle = [(2\lambda + 1)/4\pi]^{\frac{1}{2}} C_{000}^{\mu\lambda} C_{m+\mu, m}^{\mu\lambda}.$$

Donc, d'après (15) et (16) :

$$B = [(2\lambda + 1)/4\pi]^{\frac{1}{2}} A^2 P_0^{\lambda, j}(0).$$

Comme $P_0^{\lambda, j}(0)$ peut s'écrire sous la forme :

$$(-)^{\frac{\lambda}{2}} \frac{\lambda!}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)! (2\lambda)!} \frac{\left(l + \frac{\lambda}{2}\right)!}{\left(l - \frac{\lambda}{2}\right)!}$$

on obtient finalement :

$$B = (-)^{\frac{\lambda}{2}} [(2\lambda + 1)/4\pi]^{\frac{1}{2}} \frac{(2\lambda)!}{\lambda! \left(\frac{\lambda}{2}\right)!} \\ (2l + 1) \frac{(2l - \lambda)!}{(2l + \lambda + 1)!} \frac{\left(l + \frac{\lambda}{2}\right)!}{\left(l - \frac{\lambda}{2}\right)!} \quad (18)$$

4. — Le terme cristallin du 6^e ordre.

Lorsqu'on étudie un atome ou ion plongé dans un champ cristallin, on traite chaque électron comme soumis à un potentiel du type

$$V = \sum_{\lambda, \mu} A_{\lambda\mu} r^{\lambda} Y_{\mu}^{\lambda}(\theta, \phi).$$

Le problème se présente comme un calcul de perturbations « à tiroirs », et on commence par séculariser V par rapport à

l'hamiltonien individuel (intraatomique) de chaque électron, c'est-à-dire que l'on a besoin seulement de la matrice individuelle

$$\langle lm' | V | lm \rangle. \quad (19)$$

Dans le cas des électrons d seuls interviennent dans (19) les termes $\lambda = 2$ et 4 ($\lambda = 0$) donne lieu à un terme additif constant), mais il faut tenir compte des termes $\lambda = 6$ dans le cas important des électrons $4f$. La méthode des polynômes nous permet d'obtenir facilement les matrices des termes du 6^e ordre de V .

a) D'après (17) :

$$\begin{aligned} \langle 3, m + \mu | Y_{\mu}^6 | 3, m \rangle &= B \langle m + \mu | L_+^{\mu} | m \rangle \cdot P_{\mu}^{6,3}(m), \\ B &= -\sqrt{13/4\pi} \cdot 7/13.36. \end{aligned}$$

b) On sécularise ensuite V par rapport aux interactions (l, l) (répulsion coulombienne entre les électrons $4f$). Nous cherchons la représentative de $\sum_i Y_{\mu}^6(\theta_i, \phi_i)$ (i désignant les différents électrons $4f$) sur la base $|L, M_L\rangle$. En pratique, nous ne nous intéressons qu'au terme fondamental, L est alors donné par la règle de Hundt. Commençons par la première séquence (c'est-à-dire de $(4f)^1$ à $(4f)^6$). Vues les propriétés des tenseurs sphériques, nous savons que :

$$\langle L, M_L + \mu | \sum_i Y_{\mu}^6(\theta_i, \phi_i) | L, M \rangle = \text{Cte.} \langle M_L + \mu | L_+^{\mu} | M \rangle P_{\mu}^{6,L}(M_L). \quad (20)$$

Pour déterminer la constante, nous prenons le cas simple de $M_L = L$ et $\mu = 0$; on sait que :

$$|L, L\rangle = \mathcal{A} \left| \begin{smallmatrix} 1 \\ 3,3 \end{smallmatrix} \right\rangle \left| \begin{smallmatrix} 2 \\ 3,2 \end{smallmatrix} \right\rangle \left| \begin{smallmatrix} 3 \\ 3,1 \end{smallmatrix} \right\rangle \dots$$

où le symbole $\left| \begin{smallmatrix} i \\ l, m \end{smallmatrix} \right\rangle$ signifie que l'électron n° i est dans l'état individuel $|l, m\rangle$. $\mathcal{A}$ est l'opérateur antisymétrisant normé. En écrivant la constante de (20) sous la forme $B\lambda_L$, on obtient :

$$\lambda_L P_0^{6,L}(L) = \sum P_0^{6,3}(m) \quad \text{où} \quad m = 3, 2, \dots, (3 - n + 1)$$

(n = nombre d'électrons $4f$).

En ce qui concerne la deuxième séquence ($(4f)^8$ à $(4f)^{13}$),

on raisonne sur les trous dont le nombre est $n^* = 14 - n$, ce qui nous ramène au cas précédent, en notant bien que l'interaction cristalline étant du type unaire, il y a renversement de signe; on en déduit pour le coefficient de sécularisation :

$$\lambda_L(n) = -\lambda_L(14 - n) \quad (21)$$

c) Il est enfin nécessaire de séculariser V par rapport au couplage spin-orbite qui lui est généralement supérieur. Le processus est le même; introduisons la base $|J, M_J\rangle$; nous savons que :

$$\langle J, M_J + \mu | Y_\mu^6 | J, M_J \rangle = \text{Cte.} \langle M_J + \mu | J_+^\mu | M_J \rangle \cdot P_\mu^{6,J}(M_J) \quad (22)$$

La constante de (22) se détermine en prenant le cas simple de $M_J = J$, $\mu = 0$. Sortons de la constante $B\lambda_L$, il reste un nouveau coefficient de sécularisation λ_J ; comme :

$$|J, M_J\rangle = \sum_{M_L M_S} C_{M_L M_S}^{JLS} |L, M_L\rangle |S, M_S\rangle$$

nous obtenons :

$$\lambda_J P_0^{6,J}(J) = \sum_{M_L} |C_{M_L, J-M_L}^{JLS}|^2 P_0^{6,L}(M_L) \quad (23)$$

Le cas de la deuxième séquence est le plus simple, car l'on a, pour le fondamental du multiplet de structure fine, qui seul nous intéresse, $J = L + S$, donc seul le coefficient de C. G. $M_L = L$, $M_S = S$ est non nul dans (23); dans ce cas :

$$\lambda_J = P_0^{6,L}(L)/P_0^{6,J}(J)$$

Pour la première séquence où l'on a $J = L - S$ pour le fondamental, il faut évaluer les coefficients de C. G. qui ont dans ce cas une forme compacte.

Tableau des Coefficients de Sécularisation

$n \dots$	2	3	4	8	9	10	11	12	13
$L \dots$	5	6	6	3	5	6	6	5	3
$J \dots$	4	9/2	4	6	15/2	8	15/2	6	7/2
$\lambda_L \dots$	-1/42	5/462	-5/462	1	-1/42	5/462	-5/462	1/42	-1
$\lambda_J \dots$	27/11	969/13.22	3.1292/13.55	1/924	6/143	3/26	12/65	10/44	1/7

Remarque. — Pour les valeurs de n non indiquées, $J < 3$, le terme du 6-ième ordre n'existe pas.

5. — Hamiltonien cubique du 6-ième ordre.

Nous définirons Y_{cub}^6 comme étant la fonction sphérique d'ordre 6 ayant la même symétrie qu'un cube dont les axes quaternaires sont $Oxyz$. A priori, il est clair que :

$$Y_{\text{cub}}^6 = Y_0^6 + \alpha(Y_4^6 + Y_{4-}^6)$$

α se détermine en exprimant que $Y_{\text{cub}}^6(0, \vartheta) = Y_{\text{cub}}^6(\pi/2, 0)$

On a :

$$\begin{aligned} Y_0^6 &= \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \frac{1}{16} (231 \gamma^6 - 315 \gamma^4 + 105 \gamma^2 - 5) \\ Y_4^6 &= \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \frac{3}{16} \sqrt{\frac{7}{2}} (11 \gamma^2 - 1) \sin^4 \theta e^{i\varphi} \end{aligned} \quad \gamma = \cos \theta$$

on obtient :

$$\alpha = -\sqrt{7/2}.$$

Examinons le cas important où V est créée par 8 charges $-e$ au sommet d'un cube. En ce qui concerne le 6-ième ordre, nous obtenons :

$$V = \frac{9}{16} \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \frac{e^2}{R^7} r^6 Y_{\text{cub}}^6$$

(R = distance des sommets au centre).

Nous avons systématiquement étudié les matrices d'ordre $2j + 1$ définies par :

$$H_j^6 = P_0^6(j_z) - \sqrt{7/2} [(j_+)^6 P_4^6(j_z) + \text{C.}]$$

Nous savons que ce sont ces matrices, pour $j = J$, qui donnent la décomposition cristalline (plus exactement, la contribution du 6-ième ordre à cette décomposition), en les multipliant, par exemple dans le cas précédent, par

$$- (16/9) (7/13.36) (e^2 \bar{r}^6 / R^7) \lambda_L \lambda_J.$$

Le tableau ci-dessous donne les matrices H_j^6 , j prenant toutes les valeurs pratiquement intéressantes, c'est-à-dire celles de L et J . Ce n'est que pour les valeurs de J que nous donnons aussi les valeurs propres et les représentations du groupe du cube qui leur sont associées.

Tableau des Matrices H_j^6 (*). $j = 3$

	1	.	.	.	$-7\sqrt{15}$
$\frac{60}{77}$		-6			42
			15		
				-20	

 $j = 4$

	4	.	.	.	$-6\sqrt{70}$
$\frac{420}{77}$		-17			$3\sqrt{7}$
			22		42
				1	
				-20	

Valeurs propres :

$$\frac{420}{77} \left\{ \begin{array}{ll} 64 & \Gamma_3 \\ 4 & \Gamma_4 \\ -20 & \Gamma_5 \\ -80 & \Gamma_1 \end{array} \right.$$

 $j = 5$

	210			$-105\sqrt{210}$	
$\frac{60}{77}$		-672		$-84\sqrt{70}$	
			406		$91\sqrt{42}$
				504	1176
				-168	
				-580	

30.

$j = 6$

462	— 294√ 55		
— 1 155	220,5√ 66		
168	— 84√ 14		
$\frac{120}{77}$	903	367,5√ 10	
	462	1 764	
	— 420		
		<table><tr><td>— 840</td></tr></table>	— 840
— 840			

Valeurs propres :

$\frac{120}{77}$	336	Γ_1
	3 696	Γ_2
	— 1 008	Γ_3
	168	Γ_4
	1 930	Γ_5
	— 2 770	Γ_6

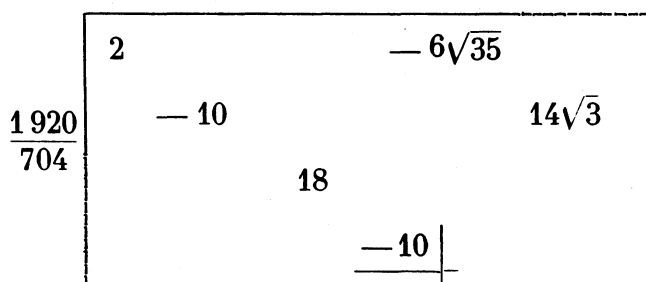
 $j = 8$

104	— 12√455		
— 169	— 19√273		
— 78	— 2√15 015		
65	— 3√1 001		
60	128	6√154	
	93	6√1 155	
	2	252	
	— 85		
		<table><tr><td>— 120</td></tr></table>	— 120
— 120			

Valeurs propres :

$$60 \left\{ \begin{array}{ll} -64 & \Gamma_1 \\ 384 & \Gamma_3 \\ -208 & \Gamma_3 \\ 116 + 256,2 & \Gamma_4 \\ 164 + 259,7 & \Gamma_5 \end{array} \right.$$

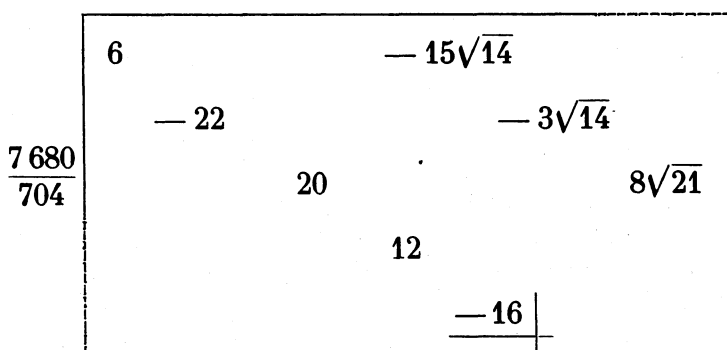
$$j = 7/2$$



Valeurs propres :

$$\frac{1920}{704} \left\{ \begin{array}{ll} -40 & \Gamma_6 \\ -24 & \Gamma_7 \\ +32 & \Gamma_8 \end{array} \right.$$

$$j = 9/2$$



Valeurs propres :

$$\frac{7680}{704} \left\{ \begin{array}{ll} 16 \pm \sqrt{1360} & \Gamma_8 \\ -64 & \Gamma_6 \end{array} \right.$$

$$j = 15/2$$

	65		$-5\sqrt{1\,365}$	
	-117		$-3\sqrt{5\,005}$	
		-39		$-7\sqrt{429}$
60			59	$-3\sqrt{77}$
			87	$6\sqrt{231}$
				45
				$42\sqrt{15}$
				-25
				-75

Valeurs propres :

$$60 \left\{ \begin{array}{ll} -40 & \Gamma_6 \\ -312 & \Gamma_7 \\ -162,1 & \Gamma_8 \\ 64,0 & \Gamma_8 \\ 274,1 & \Gamma_8 \end{array} \right.$$

Remarque. — Les matrices sont écrites dans l'ordre habituel des lignes et colonnes (de j à $-j$); on les complète par symétrie par rapport à la diagonale et à l'antidiagonale.

6. — Effets du terme du 6-ième ordre.

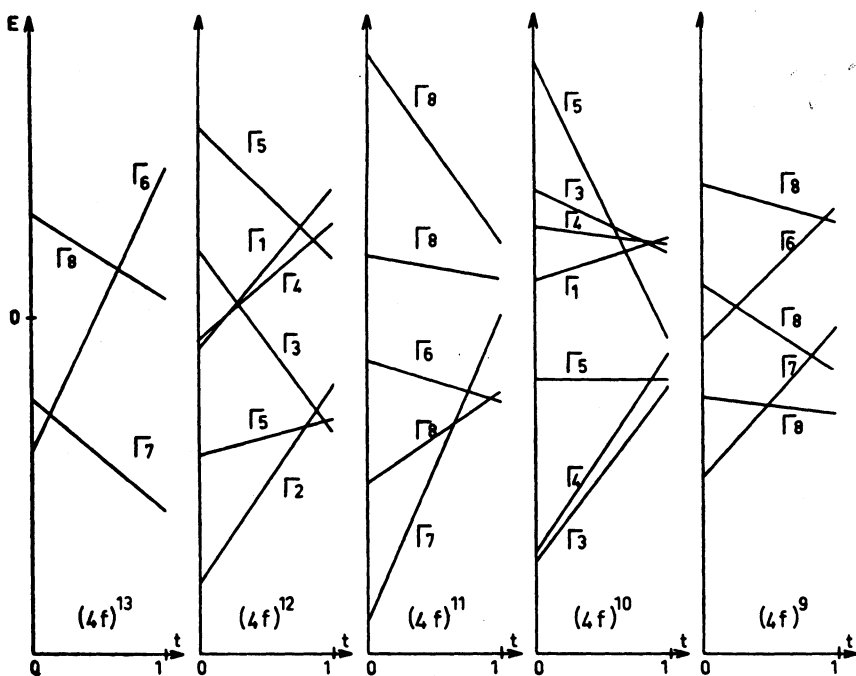
En pratique, le niveau fondamental du multiplet cristallin joue un rôle essentiel: aux basses températures, c'est lui qui fixe la loi de la susceptibilité paramagnétique, ainsi que la courbe d'aimantation, ou encore le facteur de Lande de la résonance paramagnétique; le terme du 6-ième ordre peut alors jouer de deux façons :

a) il peut provoquer une intervention de niveaux, c'est-à-dire que la représentation associée au niveau fondamental

change; donc changement de vecteur propre, d'où une altération radicale dans les propriétés précédentes.

b) si le fondamental n'est pas seul de sa représentation (et s'il n'y a pas interversion de niveaux), son ou ses vecteurs propres ne sont plus déterminés par la seule symétrie cubique, mais par la nature exacte de l'hamiltonien.

Nous donnons à titre indicatif le diagramme ci-contre schématisant l'évolution des niveaux pour un hamiltonien du type $tH^{(4)} + (1-t)H^{(6)}$, $H^{(4)}$ et $H^{(6)}$ étant les hamiltoniens cubiques de 4^e et 6^e ordre (en unités arbitraires mais avec leur signe) pour les systèmes $(4f)^{13}$ à $(4f)^9$; $t/(1-t)$ est donc proportionnel à $\bar{r}^4$. R^3/r^6 . Le diagramme montre que l'influence du 6^e ordre doit être faible pour $(4f)^{13}$ (Yb^{3+}), ce qui



est conforme aux résultats expérimentaux. Sur $(4f)^9$ (Dy^{3+}), le 6^e ordre ne change probablement pas la représentation du niveau fondamental mais altère ses vecteurs propres (2 autres

niveaux partageant avec le fondamental la même représentation).

Dans les 3 autres cas le terme du 6^e ordre, même assez faible, peut changer la représentation du fondamental, ce qui altère totalement le comportement magnétique aux basses températures de la substance.

APPENDICE

Polynômes. $P_0^{\lambda, j}(x)$ $n = 2j + 1$

$$\lambda = 2 \quad \dots x^2 - j(j+1)/3$$

$$\lambda = 4 \quad \dots x^4 - \frac{1}{14}(3n^2 - 13)x^2 + \frac{3}{35}(j+2)!(j-2)!$$

$$\lambda = 6 \quad \dots x^6 - \frac{5}{44}(3n^2 - 31)x^4 + \frac{1}{176}(5n^4 - 110n^2 + 329)x^2 - \frac{5}{231}(j+3)!(j-3)!$$

(¹) Raymond, T. Birge. — Least Square's Fitting of Data by Means of Polynomials, *Rev. of Mod. Phys.*, vol. 19, n° 4, p. 288... (1947).