

Jury proposé:

M. JACQUINOT

Mme COUTURE

MM. LEACH

JUDD

RESUME DE LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

Thèse présentée par Mme Nicole PELLETIER-ALLARD
sous la direction de Madame le Professeur COUTURE

"ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION OPTIQUE DES IONS COBALT
DANS UN SITE CRISTALLIN TETRAEDRIQUE"

Dans le cadre de l'étude spectroscopique d'ions paramagnétiques placés dans un environnement cristallin, les spectres d'absorption des ions cobalt III dans un environnement de symétrie tétraédrique ont été étudiés.

LA PARTIE EXPERIMENTALE est relative aux deux chlorures doubles anhydres de cobalt et de césium CoCs_2Cl_4 et CoCs_3Cl_5 dans lesquels les ions Co^{2+} se trouvent aux centres de tétraèdres d'ions Cl^- .

I. Les spectres d'absorption ont été observés en lumière polarisée et à basse température, dans un domaine spectral couvrant les régions de l'infrarouge, du visible, et de l'ultraviolet. Les spectres des deux cristaux sont très semblables entre eux: ils sont caractérisés par un grand nombre de bandes, extrêmement intenses vers les basses fréquences, moins intenses et très structurées vers les plus hautes fréquences. Quelques unes de ces bandes sont relativement étroites. Une seule cependant (17.308 cm^{-1}), dans tout l'ensemble des spectres des deux sels, a permis une étude par effet Zeeman.

II. La décomposition par un champ magnétique de la raie 17.308 cm^{-1} de CoCs_3Cl_5 a été étudiée pour les directions de ce champ parallèle et perpendiculaire à l'axe quaternaire du cristal. Elle a mis en évidence l'existence d'un changement de phase se produisant à basse température, et se manifestant par une forte anisotropie du spectre Zeeman perpendiculairement à l'axe.

L'étude de cette raie, lorsque le cristal se trouve dans la phase de symétrie uniaxe, a montré que le spectre Zeeman perpendiculaire à l'axe possédait alors une faible anisotropie correspondant à la symétrie du cristal.

LA PARTIE THEORIQUE est relative au cas général d'un ion de configuration fondamentale $3d^7$ placé dans un site de symétrie tétraédrique approchée. Ses

niveaux d'énergie ont été calculés dans le but d'interpréter les spectres d'absorption. Cette étude a été faite dans le cadre de la théorie du champ cristallin par la détermination, à partir des données expérimentales, de la valeur des paramètres définissant l'intensité de chacun des termes de l'hamiltonien du système.

Ces termes sont relatifs:

I. A l'ion cobalt.

La valeur de la constante de couplage spin-orbite a été déterminée grâce à l'étude de la séparation du niveau de base par un champ magnétique.

Les énergies des états de l'ion métallique placé dans un entourage cristallin ont été déterminées à partir des fréquences et des intensités des bandes. Un essai d'interprétation de ces valeurs a été fait au moyen des interactions de configurations:

- Interaction (non linéaire) entre la configuration fondamentale d^7 et la configuration la plus proche d^6s . Ce calcul a permis la détermination de l'énergie du centre de gravité de la configuration d^6s ;
- Interaction (linéaire et non linéaire) avec les configurations éloignées; mais le nombre de paramètres rentrant en jeu s'est avéré être trop élevé en regard du nombre des données expérimentales, et l'accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales n'a pu être réalisé de façon précise.

II. A l'entourage cristallin.

Les paramètres $A_k^q \langle r^k \rangle$, représentant l'entourage cristallin, ont été calculés par deux méthodes totalement différentes.

1) La méthode paramétrique cherche à déterminer les valeurs des coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$ qui rendent le mieux compte des données expérimentales.

La constante $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ de champ cubique a été déterminée au moyen des énergies des deux bandes infrarouges.

La constante $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ de champ quadratique a été obtenue après attribution du niveau auquel aboutit la transition correspondant à la raie 17.308 cm^{-1} à un niveau issu de l'état 2G : la comparaison entre les valeurs expérimentales des énergies des niveaux voisins d'une part, de la séparation du niveau par un champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'axe du cristal d'autre part, ont permis la détermination de sa valeur.

La constante $A_4^4 \langle r^4 \rangle$ de champ quadratique a été déterminée grâce à la connaissance de la séparation des deux doublets de Kramers constituant le niveau de base.

2) La méthode absolue consiste à calculer séparément:

- les coefficients A_k^q à partir des données structurales,

- les valeurs moyennes des fonctions radiales de l'ion; ce calcul a été fait par la méthode de Slater.

La comparaison entre les résultats obtenus par la méthode paramétrique d'une part, par la méthode absolue d'autre part, a mis en évidence le caractère fortement ionique des liaisons Co - Cl. Elle a de plus permis de déterminer lesquelles des structures, établies au moyen des rayons X par différents auteurs, étaient en accord avec les résultats obtenus par voie spectroscopique.

La plus grande partie des résultats expérimentaux concernant les spectres d'absorption et les spectres Zeeman d'un ion Co^{2+} placé dans un entourage cristallin tétraédrique ont été interprétés de façon satisfaisante par application de la théorie du champ cristallin: les différents paramètres du champ cristallin et la constante de couplage spin-orbite ont été calculées de façon précise; les niveaux entre lesquels se font les transitions correspondant aux différentes bandes du spectre ont été déterminés. En ce qui concerne les énergies électrostatiques des états de l'ion, les insuffisances de la théorie utilisée ont été mises en évidence dans le cas considéré, relatif à un champ cristallin moyen.

N° d'ordre :

A Monsieur le Professeur
Jacquinot
en respectueux hommages
Pelletier

THÈSES

présentées à la
Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Nicole PELLETIER - ALLARD

1^{ère} THESE : Etude des spectres d'absorption optique des ions cobalt
dans un site cristallin tétraédrique.

2^{ème} THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1966 devant la Commission d'examen

M. P. JACQUINOT... .. Président

Mme. L. COUTURE..... }
MM. S. LEACH..... } Examineurs
B. R. JUDD..... }

PARIS 1966

TABLE DES MATIERES

	page
Introduction	1
ETUDE EXPERIMENTALE	
Structure	3
Préparation des échantillons cristallins	5
Dispositifs expérimentaux	7
SPECTRES D'ABSORPTION DE MONOCRISTAUX DES DEUX CHLORURES DOUBLES DE COBALT ET DE CESIUM CoCs_2Cl_4 et CoCs_3Cl_5	
Infrarouge	13
Visible	13
Ultraviolet	14
Etude du niveau de base	15
ETUDE DE L'ACTION D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR LA RAIE 17.308 cm^{-1} de CoCs_3Cl_5	
Champ magnétique parallèle à l'axe	19
Champ magnétique perpendiculaire à l'axe	
A - Etude préliminaire	21
B - Phase uniaxe	24
C - Phase biaxe	29
ETUDE THEORIQUE	
METHODES DE CALCUL	
<u>Rappels de théorie des groupes :</u>	34
- Tables de caractères et représentations irréductibles	34
- Théorème de Wigner-Eckart	40
Théorie des opérateurs tensoriels	41
Coefficients de Parenté fractionnelle	42
Calcul des éléments de matrice réduits	43
Equivalence formelle entre les configurations d^7 et d^3	43
<u>Ion Co^{2+} gazeux</u>	45
<u>Théorie du champ cristallin</u>	48
Coefficients des éléments de matrice de H_{crist}	50
<u>Méthodes de calcul</u>	
Introduction aux méthodes de Sugano	53
Hypothèses et méthodes de calcul utilisées	54
Détermination des fonctions de base	55
Calcul des différents termes de l'hamiltonien	56
<u>Estimation de l'intensité du champ cristallin</u>	57
<u>Probabilités de transition et Règles de Sélection</u>	58

APPROXIMATION DU CHAMP FAIBLE

Calcul des éléments de matrice

61

Etude de l'état 4F

62

Niveaux Γ_8

64

Perturbation quadratique

65

Etude du niveau de base dans un champ magnétique

A - Symétrie Uniaxe

Etude énergétique

68

- Champ parallèle à l'axe

69

- Champ perpendiculaire à l'axe

72

Hamiltonien de spin

76

Etude de la polarisation

81

B - Symétrie biaxe

82

Etude de l'état 2G

85

Etude des niveaux dans un champ magnétique

86

- parallèle à l'axe

87

- perpendiculaire à l'axe

88

Etude de l'état 2F

90

ETUDE EN CHAMP MOYEN

92

Calcul de l'énergie électrostatique

93

Calcul de la composante cubique du champ cristallin

94

Calcul de la composante quadratique du champ cristallin

95

Calcul de la perturbation spin-orbite

95

Détermination des énergies des termes pour un champ cristallin nul

98

Détermination de la constante de champ quadratique et étude de l'action d'un champ magnétique

100

ETUDE THEORIQUE DE L'INTERACTION COULOMBIENNE

Interaction linéaire avec les configurations éloignées

102

Interaction non linéaire entre la configuration d^7 et la configuration la plus proche d^6s

103

Interaction non linéaire avec les configurations éloignées

107

Conclusion

109

ETUDE QUANTITATIVE DU CHAMP CRISTALLIN

Détermination des valeurs des coefficients A_k^q à partir des données structurales

110

Calcul des fonctions radiales

112

Valeurs calculées des coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$, des opérateurs $U_q^{(k)}$

114

CONCLUSION

115

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

Dans le cadre de l'étude spectroscopique d'ions paramagnétiques placés dans un entourage cristallin, nous présentons ici les résultats d'un travail sur les spectres d'absorption du cobalt III dans un entourage de symétrie tétraédrique.

Les matrices cristallines que nous avons choisies sont les deux chlorures doubles anhydres de cobalt et de césium CoCs_2Cl_4 et CoCs_3Cl_5 , dans lesquels les ions Co^{2+} se trouvent aux centres de tétraèdres d'ions Cl^- . Les spectres d'absorption ont été obtenus dans les domaines spectraux de l'infrarouge, du visible et de l'ultraviolet.

La partie théorique est relative au cas général d'un ion de configuration fondamentale $3d^7$ placé dans un site de symétrie D_{2d} . Elle a été faite par application des méthodes de Racah à la détermination des niveaux d'énergie de l'ion considéré. Cette détermination a pu être faite après que les paramètres cristallins, ainsi que les modifications apportées par celui-ci aux paramètres propres à l'ion métallique, aient été calculés.

Les résultats obtenus dans l'étude théorique ont été appliqués aux cas particuliers des chlorures doubles de cobalt et de césium. La comparaison avec les résultats expérimentaux a permis d'interpréter les caractéristiques de l'ensemble du spectre et de déterminer numériquement les paramètres relatifs aux cristaux et aux ions cobalt qu'ils contiennent.

E T U D E E X P E R I M E N T A L E

Les premières études spectroscopiques de l'ion Co^{2+} placé dans un champ cristallin de symétrie tétraédrique ont été faites par Dreisch et Trommer (1937), qui ont mesuré l'absorption de solutions de chlorure de cobalt dans l'acide chlorhydrique concentré, entre 0,6 et 2,1 μ .

Schultz et Lilek (1942) ont fait les spectres d'absorption dans le visible de cristaux des deux chlorures doubles de cobalt et de césium à la température ordinaire.

Cotton et Goodgame (1961) reprennent l'étude de ces mêmes sels en suspension dans le nujol et l'étendent dans le domaine de l'infrarouge.

Deux études spectroscopiques récentes ont été faites de l'ion Co^{2+} placé dans un site de symétrie tétraédrique: Weakliem (1962) a étudié les spectres de l'ion Co^{2+} placé en substitution dans des composés de type Würtzite (oxyde de zinc, sulfure de zinc et sulfure de cadmium). Ses spectres ont été obtenus à 300°K, 77°K et 4,2°K en lumière polarisée dans l'infrarouge et le visible. Ferguson (1963) a étudié l'absorption des cristaux de type R_2CoCl_4 (dans lesquels R représente les ions Cs, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ ou quinolinium) dilués dans les sels de zinc correspondants. Les spectres ont été obtenus à 300°K, 77°K, 20°K et 4,2°K dans l'infrarouge, le visible et l'ultraviolet. Les spectres publiés par ces deux auteurs sont très semblables à ceux que nous avons obtenus. Les différences observées (structure des bandes, déplacement de celles-ci dans l'échelle des énergies) sont attribuables au fait que les ions Co^{2+} sont placés dans des matrices cristallines différentes.

Il apparaît qu'aucune étude d'effet Zeeman par voie optique n'a été faite. Dans quelques cas cependant, la séparation du niveau de base par un champ

magnétique a été réalisée par résonance paramagnétique. Bowers et Owen (1955) ont ainsi déterminé les valeurs des coefficients de séparation spectroscopique dans CoCs_3Cl_5 et par une formule approchée en ont tiré une valeur de la séparation des deux doublets de Kramers du niveau de base.

Une étude sur le même cristal a été faite par Beljers ... (1964), mais leurs résultats sont assez différents de ceux déterminés par Owen.

S T R U C T U R E

A - CoCs_2Cl_4

Le chlorure double de cobalt et de césium CoCs_2Cl_4 cristallise dans le système orthorhombique. L'étude de sa structure aux rayons X a été faite par Porai-Koschits (1956). Son groupe de symétrie est D_{2h}^{16} (Pnma), c'est à dire qu'il possède trois axes binaires.

Les dimensions de la maille élémentaire sont:

$$a = 9,737 \pm 0,0005 \text{ \AA}$$

$$b = 12,972 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c = 7,392 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Elle contient 4 ions Co^{2+} dont la symétrie propre est $C_2(m)$.

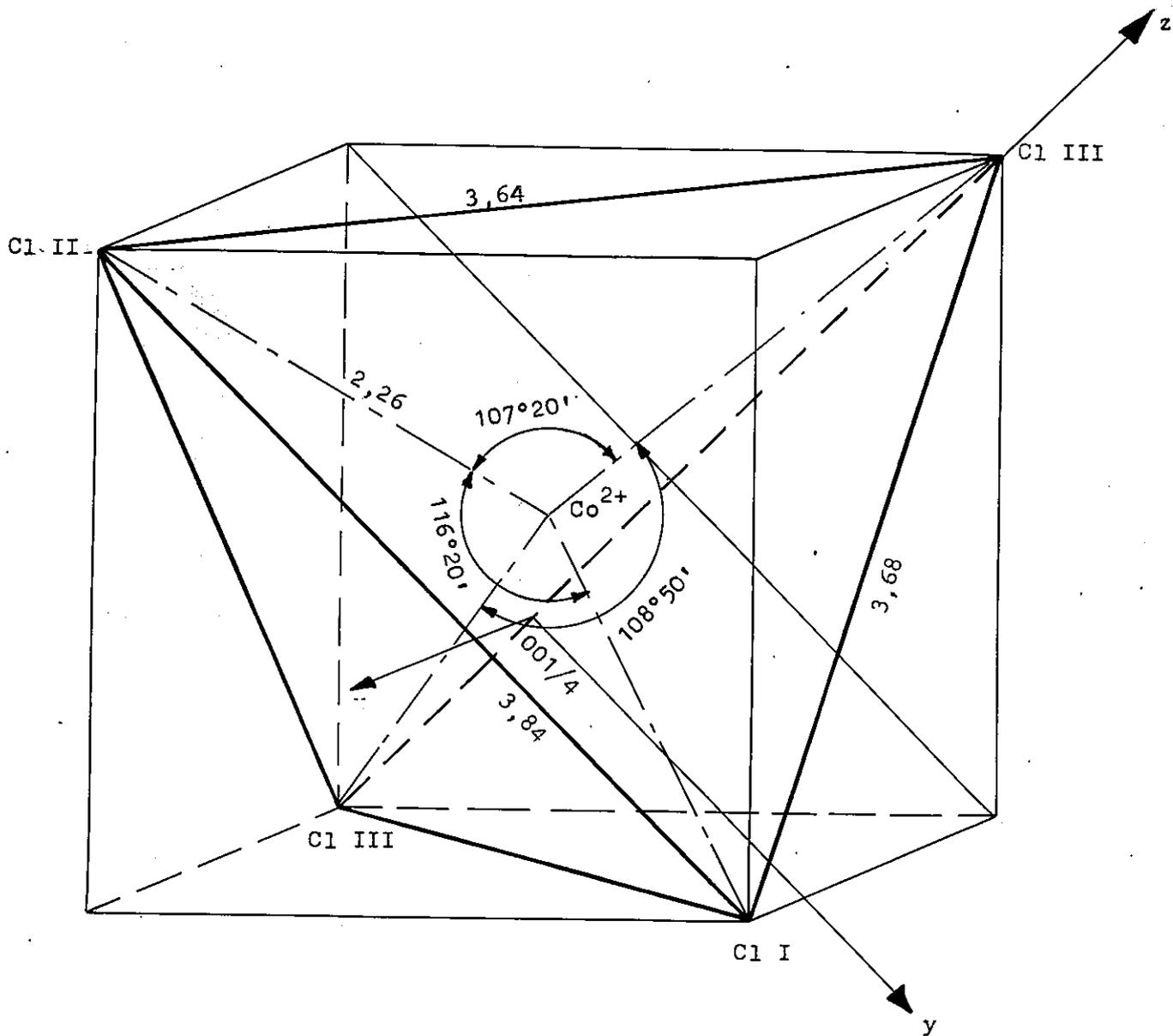
Ces ions Co^{2+} se trouvent aux centres de tétraèdres d'ions Cl^- . La figure 1 représente l'un de ces tétraèdres et indique les valeurs des distances et des angles entre ions.

B - CoCs_3Cl_5

Le chlorure double de cobalt et de césium CoCs_3Cl_5 cristallise dans le système quadratique. Il appartient au groupe D_{4h}^{18} (I 4/mcm), c'est à dire qu'il possède un axe quaternaire et deux couples d'axes binaires à 45° .

L'étude de sa structure aux rayons X a été faite par Powell et Wells

(...)



Représentation d'un tétraèdre CoCl_4^{2-} de CoCs_2Cl_4

Figure - 1

(1935) et plus récemment par Figgis, Gerloch et Mason (1964). Les dimensions de la maille élémentaire, déterminées dans les deux études sont:

$$a = 9,18 \text{ \AA} \quad b = 14,47 \text{ \AA} \quad (\text{Powell et Wells})$$

$$b = 9,219 \pm 0,003 \text{ \AA} \quad b = 14,554 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad (\text{Figgis, Gerloch, Mason})$$

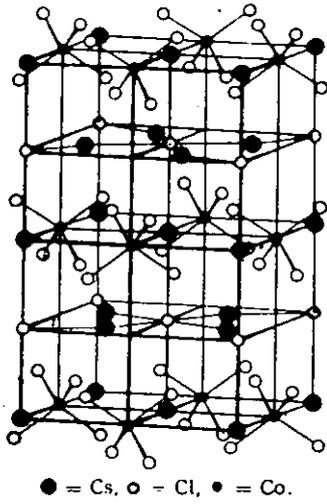
La maille contient quatre ions Co^{2+} dont la symétrie propre est $D_{2d}(\bar{4}2m)$; ces ions Co^{2+} se trouvent aux centres de tétraèdres d'ions Cl^- . La figure 2 représente l'édifice cristallin d'après Powell et Wells (1935). Les figures 3 et 4 représentent un tétraèdre CoCl_4^- avec les dimensions déterminées respectivement par Powell et Wells (1935) et Figgis, Gerloch et Mason (1964). Les notations des axes x, y, z, coïncident avec celles des Tables Internationales (1952).

C - Etude des tétraèdres CoCl_4^-

Pour chacun des sels, l'ion Co^{2+} est entouré de quatre ions Cl^- . Les propriétés spectroscopiques étant en ^{étroite} relation avec le site cristallin dans lequel est placé l'ion paramagnétique, c'est à la symétrie de ces tétraèdres que nous nous attacherons plus particulièrement.

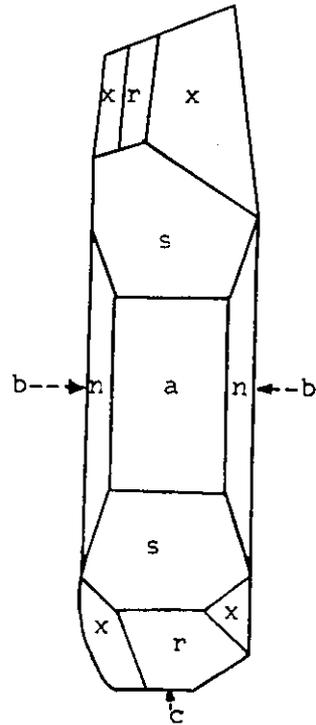
Pour CoCs_3Cl_5 , les distances entre les ions déterminées par les mesures de Powell et Wells (1935) indiquent que l'écart avec une symétrie purement tétraédrique serait dû à une déformation des tétraèdres correspondant à un aplatissement dans la direction de l'axe quaternaire. D'après les résultats plus précis de Figgis, Gerloch et Mason (1964) cette déformation serait au contraire un allongement des tétraèdres suivant l'axe quaternaire. Les distances Co - Cl déterminées par ces auteurs sont à peu près égales aux distances Co - Cl déterminées par Porai-Koshits (1956) pour CoCs_2Cl_4 .

Par la suite, nous étudierons des ions Co^{2+} placé dans un site tétraédrique, et considérerons qu'ils possèdent une symétrie cubique approchée.



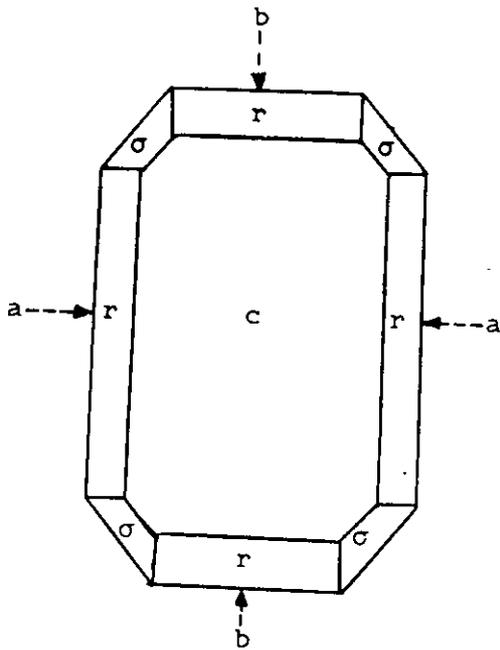
Maille de CoCs_3Cl_5

Figure - 2



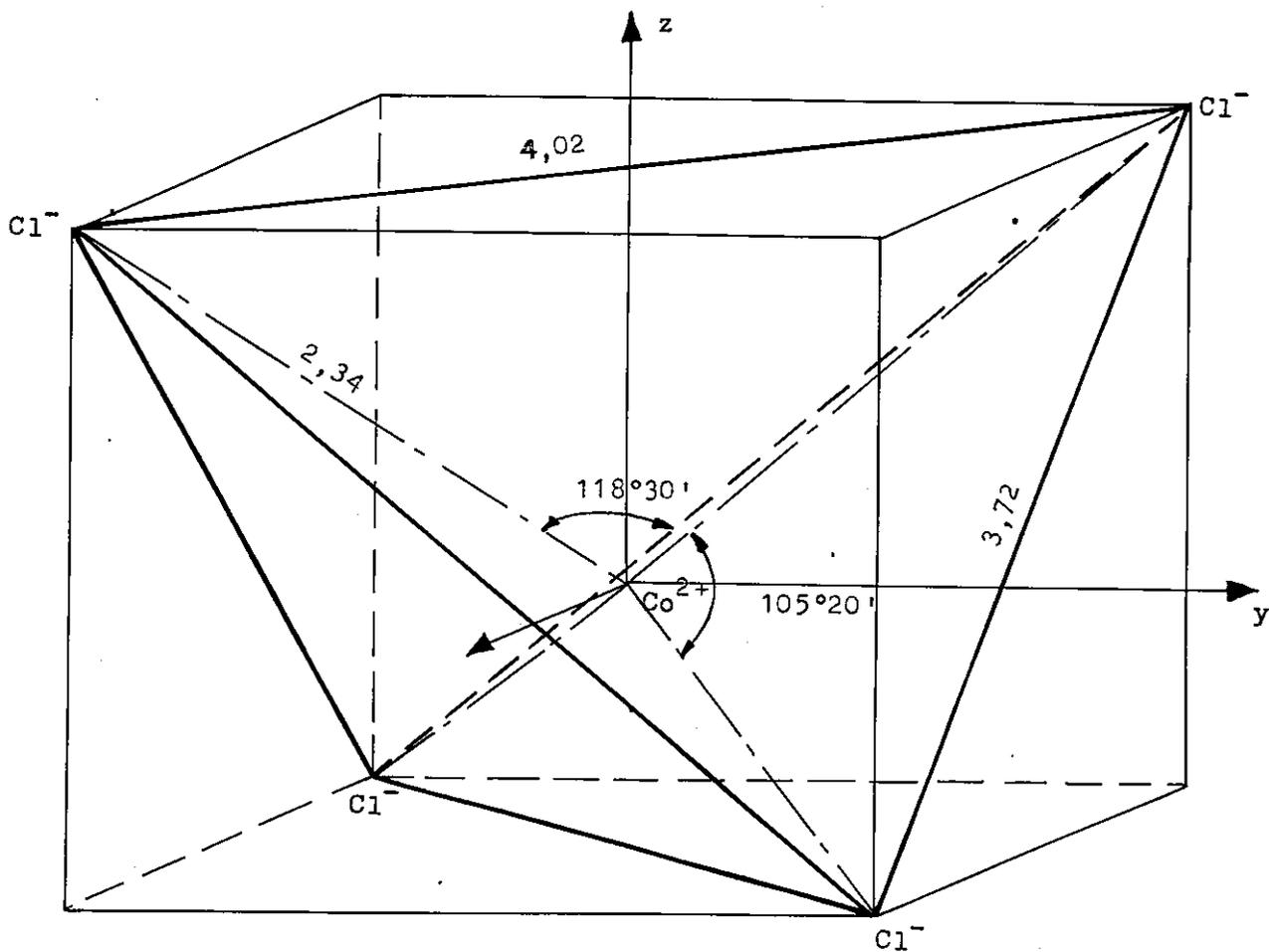
Monocristal de CoCs_2Cl_4

Figure - 5



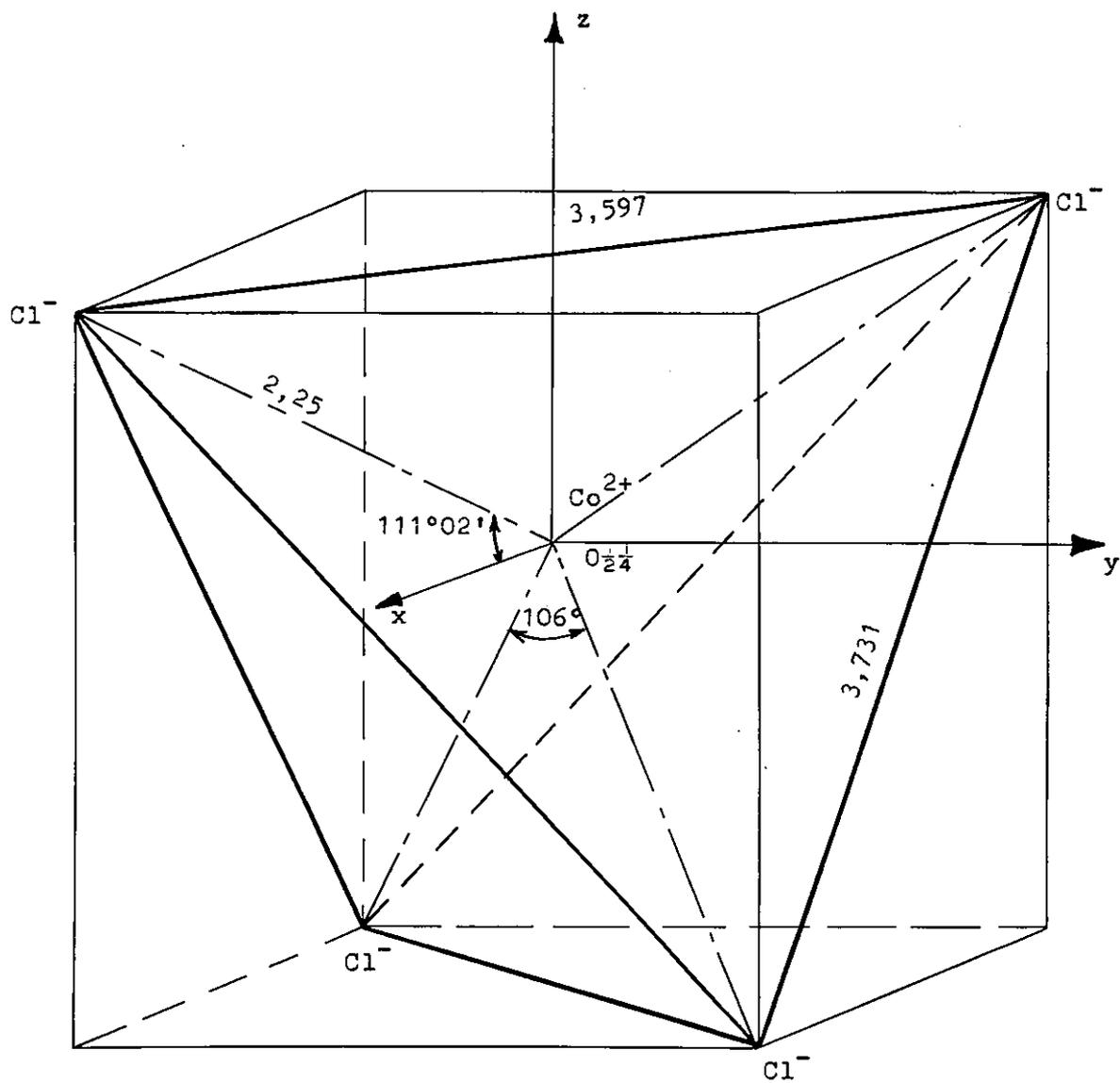
Monocristal de CoCs_3Cl_5

Figure - 6



Représentation d'un tétraèdre CoCl_4^{2-} de CoCs_3Cl_5
 (Powell et Wells 1935)

Figure - 3



Représentation d'un tétraèdre CoCl_4^{2-} de CoCs_3Cl_5
 (Figgis ... 1964)

Figure - 4

PREPARATION DES ECHANTILLONS CRISTALLINS

Les monocristaux sont préparés par évaporation de solutions saturées, puis taillés en lames orientées.

A - Préparation des solutions:

Ce sont des solutions aqueuses de chlorure de cobalt et de chlorure de césium, dans les proportions stoechiométriques correspondant respectivement à chacun des chlorures doubles $CoCs_2Cl_4$ et $CoCs_3Cl_5$.

B - Croissance des cristaux:

Les solutions saturées sont placées sous cloche, à température constante, avec de l'acide sulfurique comme déshydratant. Les solutions s'évaporent lentement, la cristallisation se faisant autour de germes monocristallins préalablement placés dans ces solutions (ces germes sont obtenus par évaporation rapide de la solution).

Pour les deux sels, de beaux cristaux bleus foncés anhydres sont obtenus à partir de solutions rouges.

C - Etude des formes cristallines:

Les deux sels cristallisent respectivement dans le système quadratique et dans le système orthorhombique. Les faces et les directions des axes sont identifiées d'abord géométriquement, ensuite optiquement.

1) L'aspect extérieur des cristaux varie suivant les cristallisations. La mesure des angles permet d'identifier les faces. Cette mesure ne nécessite pas une grande précision. Elle est faite au demi degré près au moyen d'un goniomètre d'application.

Les notations utilisées sont celles données dans le "Barker Index of Crystals" (1956) avec les correspondances suivantes:

a	(100)	o	(111)	s	(201)
b	(010)	q	(011)	n	(120)
c	(001)	r	(101)	n	(121)

Les valeurs trouvées sont:

pour CoCs_2Cl_4 (fig.5)

a - n	34°
b - n	56°
a - s	30°30'
s - r	30°30'
r - c	31°
s - x	43°30'
r - x	32°30'
n - s	44°
c - x	37°30'
b - x	55°
b - s	90°
c - q	33°30'

Les axes binaires (que nous appellerons A_2 , A_2' et A_2'') sont respectivement perpendiculaires aux faces a, b, c.

pour CoCs_3Cl_5 (fig.6)

c - r	48°15'
a - r	41°45'
b - r	41°45'
c - o	58°45'
o - o'	55°25'

L'axe quaternaire (que nous appellerons A_4) est perpendiculaire à la face c.

2) Les directions des axes optiques sont reconnues en examinant le cristal au moyen d'un microscope polarisant de Descloizeaux. L'observation des différentes orientations en lumière convergente polarisée permet de voir les courbes isochromatiques et les lignes neutres. Les courbes noires sur fond bleu sombre peuvent être observées en utilisant une lampe à mercure comme source.

Dans les directions perpendiculaires aux axes binaires, on observe les hyperboles. Dans le cas de CoCs_3Cl_5 , la croix noire et les cercles sont observés dans la direction perpendiculaire à l'axe quaternaire.

D - Taille des échantillons:

Les chlorures doubles de cobalt et de césium étant très absorbants, il est nécessaire, pour les étudier optiquement, de les tailler en lames d'épaisseur variant entre 2 mm et 0,4 mm suivant les expériences. Ce travail est effectué sur un tour d'opticien, les cristaux étant doucis avec de l'alumine.

Les échantillons sont taillés en lames à faces parallèles, avec des arêtes orientées selon les axes x, y, z définis plus haut.

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

A - Montages optiques

L'étude de l'absorption a été faite dans un domaine spectral allant de 5μ à $0,2 \mu$.

Le dispositif expérimental comprend une source, l'échantillon cristallin, un système dispersif et un système récepteur.

Nous traiterons d'une part les montages semblables pour les régions du visible et de l'ultra-violet, d'autre part les montages pour infra-rouge.

1°) Visible et ultra-violet.

- Les sources donnent un spectre continu. Ce sont, pour le visible, une lampe à ruban de tungstène ou un arc au zirconium dans une atmosphère d'argon; pour l'ultra-violet, une lampe à hydrogène.
 - Entre 4.000 Å et 8.000 Å, un spectre à basse résolution est préalablement obtenu à l'aide d'un spectrographe à prismes ouvert à $f/8$. Les régions spectrales intéressantes ont ensuite été successivement étudiées à grande résolution au moyen d'un spectrographe placé dans un puits sous le grand électro-aimant de Bellevue. Le système dispersif est un réseau en montage Littrow, à 180 traits par millimètres, et dont la position correspond au petit angle de blaze (24°). Le spectrographe est ouvert à $f/50$ et à une dispersion de 0,73 Å/mm à 5.800 Å. Un prisme de Pellin-Broca est utilisé comme prémonochromateur.
 - Entre 2.000 Å et 4.000 Å, les spectres sont obtenus sur un spectrographe à prismes de quartz, ouvert à $f/12$.
 - Dans ces montages, source, cristal et fentes du spectrographe sont conjugués.
- Un prisme de Wollaston permet de séparer les deux polarisations orthogonales du faisceau lumineux.
- Dans certains cas, la nécessité est apparue de faire tourner de $\pi/4$ les plans de polarisation. Pour ce faire une lame demi-onde pour la radiation considérée a été placée sur le faisceau lumineux entre l'échantillon et le prisme de Wollaston.
- Des spectres repères donnés suivant les régions par un arc au fer, une lampe spectrale au néon, ou une lampe spectrale au mercure, encadrent le spectre d'absorption.

- Les plaques photographiques sont choisies en fonction des régions spectrales étudiées.

2°) Infra-rouge.

- Entre $0,8\mu$ et $2,5\mu$, les expériences ont été réalisées à la C.G.E Marcousis sur un spectromètre Cary 14.

- Entre $2,5\mu$ et 16μ , les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Beckman IR - 8.

B - Etudes d'effets Zeeman

Les décompositions Zeeman ont été réalisées dans les champs magnétiques produits par le grand électro-aimant de Bellevue. La grandeur de l'entrefer compatible avec les expériences permet d'atteindre des champs de l'ordre de 40.000 gauss.

Les mesures de champ sont faites après chaque série d'expériences au moyen d'une bobine de Helmholtz étalonnée, reliée à un fluxmètre du type "Norma 251 F"

C - Dispositifs d'Etudes aux basses températures.

Les expériences ont été faites à des températures comprises entre 300°K et $1,6^{\circ}\text{K}$ - Plus précisément à la température ambiante et aux températures de l'azote liquide (77°K), de l'hydrogène liquide ($20^{\circ},4^{\circ}\text{K}$), de l'hélium liquide ($4,2^{\circ}\text{K}$) et de ces deux derniers liquides pompés (jusqu'à $14,5^{\circ}\text{K}$ pour l'hydrogène et $1,6^{\circ}\text{K}$ pour l'hélium).

1°) Cryostats.

- Les études d'absorption dans le visible et l'ultra-violet étant faites par spectrographie, la plaque photographique intègre les informations, ce qui permet de placer les échantillons dans le liquide réfrigérant sans que gêne son ébullition.

Deux types de cryostat ont été utilisés. Leur partie inférieure en est toujours étroite, afin qu'ils puissent être placés entre les pôles rapprochés de l'électro-aimant.

a) Cryostats de pyrex.

Ils sont constitués de deux vases Dewar coaxiaux (fig.7) sur le modèle de celui utilisé par Brochard et Hellwege (1953). Pour les absorptions dans l'ultra-violet, la partie étroite est en quartz.

b) Cryostats métalliques.

Le cryostat à fenêtres de pyrex utilisé pour l'absorption dans le visible a été fait selon le modèle indiqué par Duerig et Mador (1952) mais de telle manière à ce que les cristaux trempent dans le liquide réfrigérant.

Le cryostat à fenêtres de quartz utilisé pour l'absorption dans l'ultra-violet a été un peu modifié (fig.8) : la partie mécanique permettant de déplacer le porte échantillon à l'intérieur du cryostat a été supprimée et remplacée par un support de cryostat à hauteur réglable; un second vase d'azote entourant le tube d'évacuation de l'hélium permet de diminuer le gradient de température et d'abaisser la vitesse d'évaporation.

- Les études dans l'infra-rouge ont été faites à 300°K. La région 0,8 μ -2,5 μ a de plus été faite après refroidissement de l'échantillon par conduction, au moyen d'azote liquide. La température obtenue est d'environ 100°K.

2°) Transferts.

Hydrogène et hélium liquides sont transférés des bidons où ils sont stockés, aux cryostats, par l'intermédiaire de siphons à double paroi; une légère surpression suffit à faire passer le liquide. Les cristaux sont d'abord mis sous atmosphère d'hélium, afin d'éviter la condensation atmosphérique, et préalablement refroidis par l'azote introduit dans le vase extérieur du cryostat.

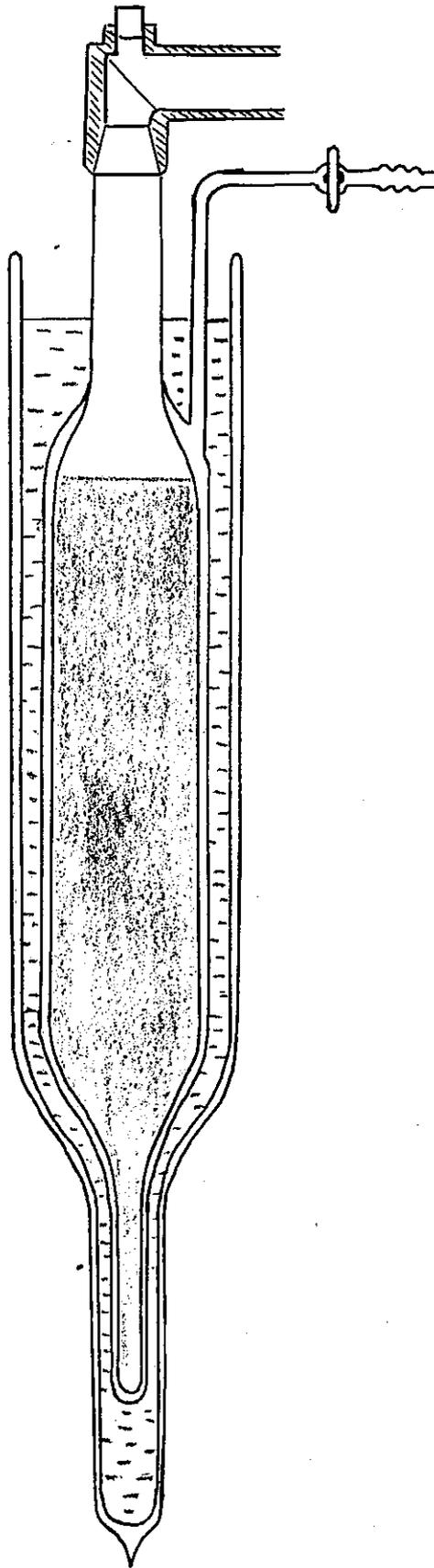


Figure - 7

Cryostat de Pyrex

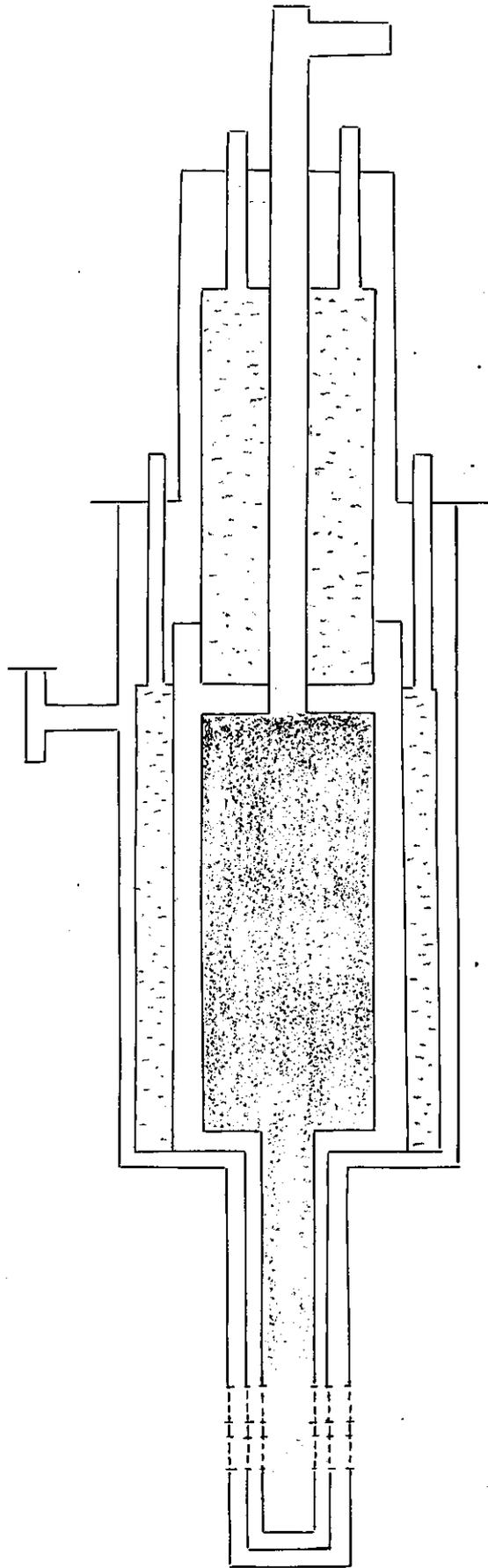


Figure - 8

Cryostat métallique

3°) Banc de pompage.

Les cryostats sont reliés à une pompe primaire par l'intermédiaire d'un banc de pompage, et d'un manomètre à mercure permettant de connaître les pressions atteintes par le liquide, d'où l'on déduit sa température.

4°) Cristal tournant.

L'existence d'un changement de phase modifiant la symétrie du cristal et dépendant du mode de refroidissement a rendu nécessaire la mise au point d'un dispositif permettant :

- d'étudier dans plusieurs directions la phase obtenue au cours d'un refroidissement,
- de contrôler la vitesse de ce refroidissement.

Ces deux conditions ainsi que les questions d'encombrement nous ont amenés à adapter le système de rotation du cristal au siphon de transfert (fig.9). A l'extrémité inférieure de celui-ci a été fixée une poulie évidée sur laquelle est placé l'échantillon ; la rotation de cette poulie est commandée de l'extérieur du cryostat par une roue graduée.

Différents essais ont montré qu'un fil de coton tendu était le meilleur intermédiaire, à basse température, entre la roue et la poulie.

Afin de supprimer une bulle gazeuse, qui se formait à l'intérieur de la poulie et absorbait la lumière, un petit cylindre de pyrex y a été introduit, la remplissant totalement.

Deux siphons différents ont ainsi été équipés permettant de laisser échapper le liquide réfrigérant, l'un très près, l'autre assez loin de l'échantillon, selon qu'un refroidissement rapide ou lent était désiré.

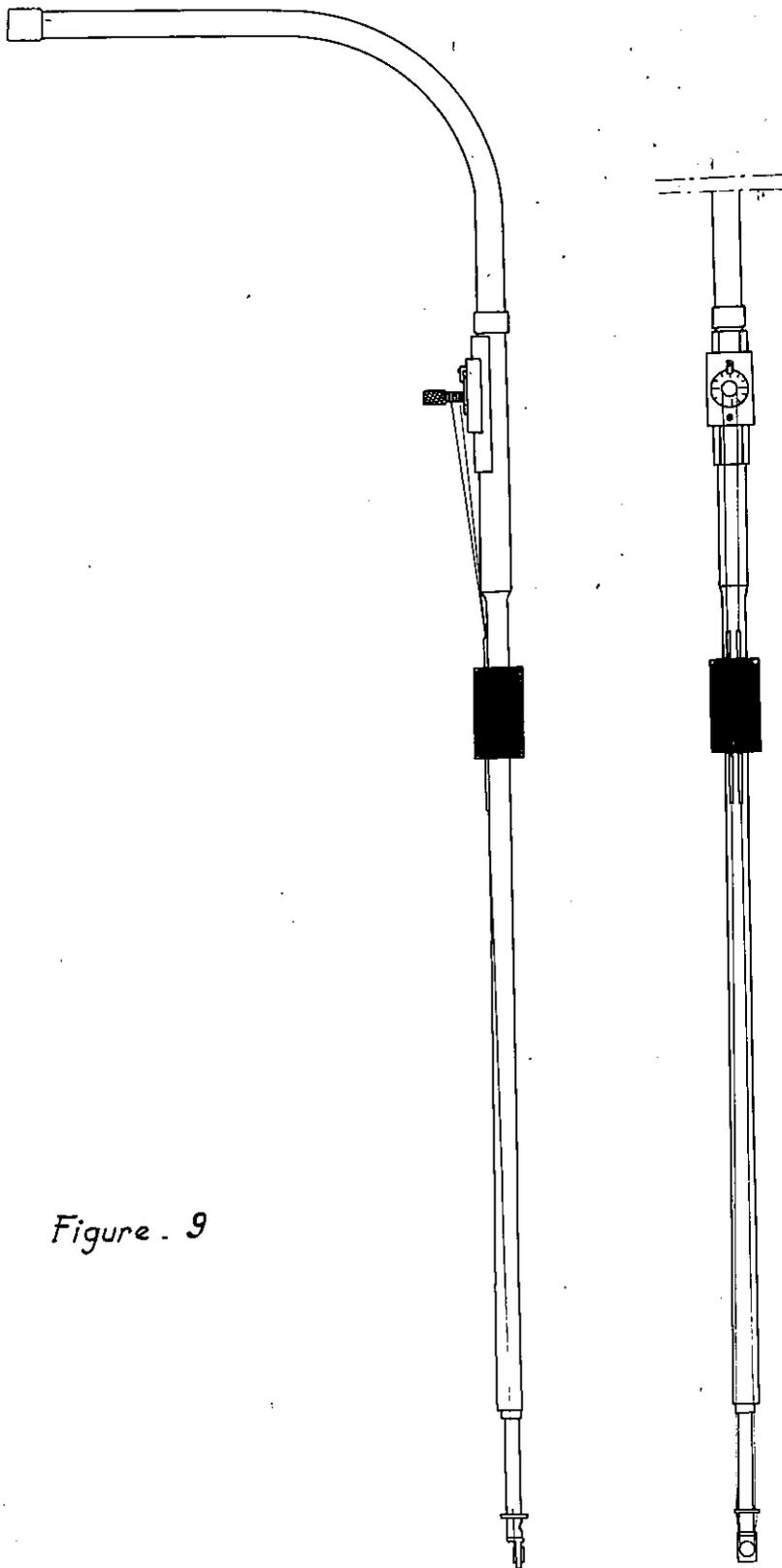


Figure . 9

D - Etudes des spectres.

La longueur d'onde d'une raie d'absorption est obtenue par interpolation entre deux raies voisines du spectre repère. Ces déterminations sont faites, soit en pointant les raies au comparateur, soit sur les enregistrements des spectres au moyen d'un microdensitomètre.

ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DE MONOCRISTAUX
DES DEUX CHLORURES DOUBLES DE COBALT ET DE CESIUM CoCs_2Cl_4 et CoCs_3Cl_5

I Domaine de l'infrarouge

Les cristaux de cobalt et de césium étant fort absorbants dans cette région, ils ont dû être taillés en lames très minces. Mais leur fragilité, leur peu de stabilité et leur nature hygroscopique ont empêché d'atteindre des épaisseurs inférieures à 4/10 mm.

Les expériences ont été faites à 300°K, en lumière naturelle, à l'aide de deux spectromètres. L'un d'eux pour la région 600 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} , l'autre pour la région 4000 cm^{-1} - 12500 cm^{-1} . (Pelletier - Allard Févr.1965)

Les conditions expérimentales étaient donc peu favorables et seules ont pu être déterminées les longueurs d'onde des maximums des bandes ainsi que leur largeur. Les figures (10) et (11) représentent les spectres obtenus pour chacun des deux sels.

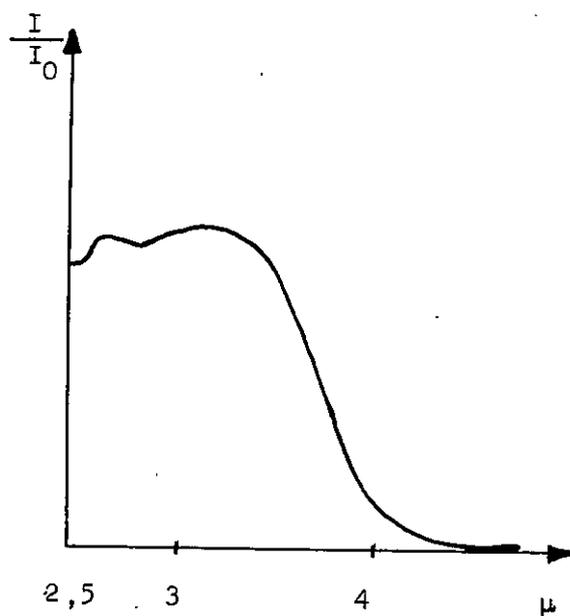
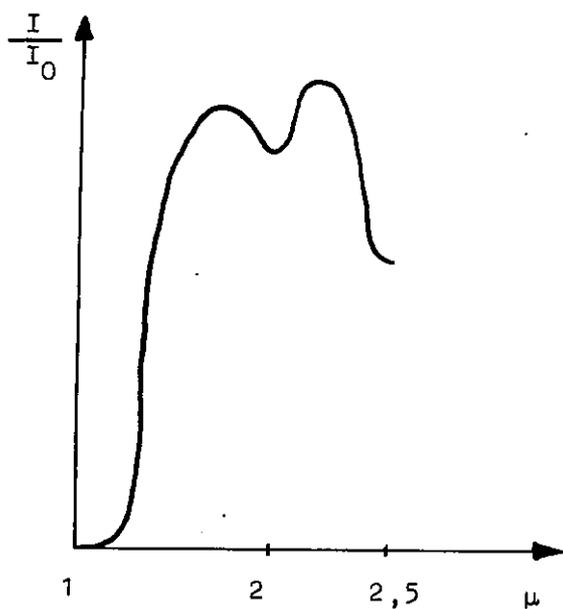
Les deux chlorures présentent des spectres analogues constitués d'une bande très intense vers $1,7\ \mu$ (5400 cm^{-1}) et d'une bande beaucoup plus faible vers $3,3\ \mu$ (3100 cm^{-1}). Ces deux bandes ont une largeur moyenne de 2500 cm^{-1} .

II Domaine du visible

Les expériences ont été réalisées, en lumière polarisée, sur des lames cristallines orientées, pour plusieurs températures des échantillons : (300°K; 77°K; 20°K; 17;3°K; 14,5°K; 4,2°K; 1,6°K).

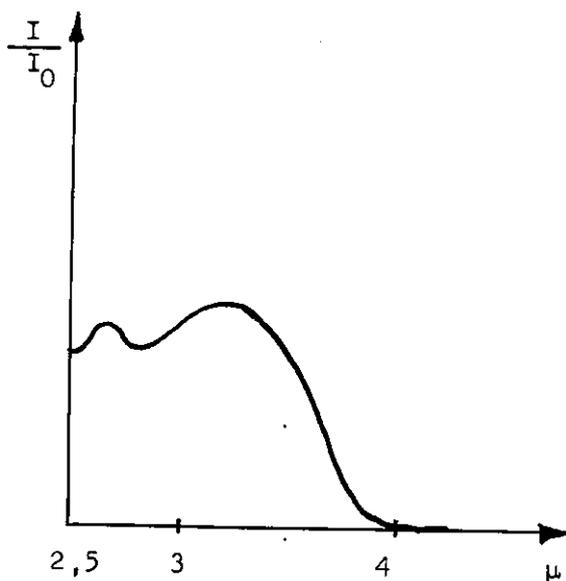
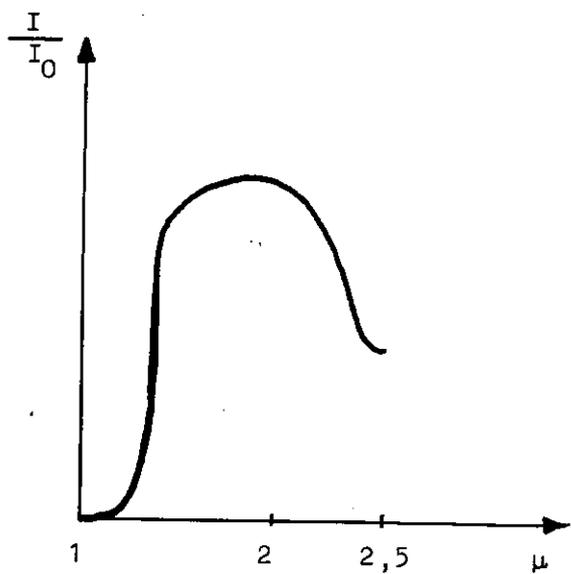
A 300°K et 77°K les diverses composantes des bandes ne sont pas séparées. La structure de celles-ci n'a donc pu être étudiée qu'entre 20°K et 1,6°K.

La comparaison entre les diverses polarisations, pour chacun des sels, a montré que des spectres se retrouvaient identiques pour la même orientation



Spectre infrarouge de CoCs_2Cl_4

Figure - 10



Spectre infrarouge de CoCs_3Cl_5

Figure - 11

du vecteur champ électrique de la lumière relativement à une direction cristallographique. Ceci a montré que les transitions observées étaient de nature dipolaire électrique.

Le tableau I donne les nombres d'onde des maximums des bandes d'absorption de CoCs_2Cl_4 correspondant aux directions du vecteur champ électrique \vec{E} de la lumière parallèle à chacun des trois axes binaires. Le tableau II donne les nombres d'onde des maximums des bandes d'absorption de CoCs_3Cl_5 correspondant aux directions du vecteur champ électrique respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe quaternaire. (Allard 1961)

Les figures (12) et (13) représentent l'enregistrement microdensitométrique des spectres obtenus dans ces directions à 4,2°K. Les deux chlorures présentent des spectres semblables. On observe vers 15300 cm^{-1} une bande très large (environ 2500 cm^{-1}) et très intense. Cette intensité est telle que des poses spectrographiques très longues sur des lames minces (4/10 mm) n'ont fait apparaître aucune structure.

Le spectre visible comprend encore une série de bandes de largeurs et d'intensités plus faibles situées vers 17700 cm^{-1} , 19200 cm^{-1} , 22600 cm^{-1} et 24400 cm^{-1} .

III Domaine de l'ultraviolet

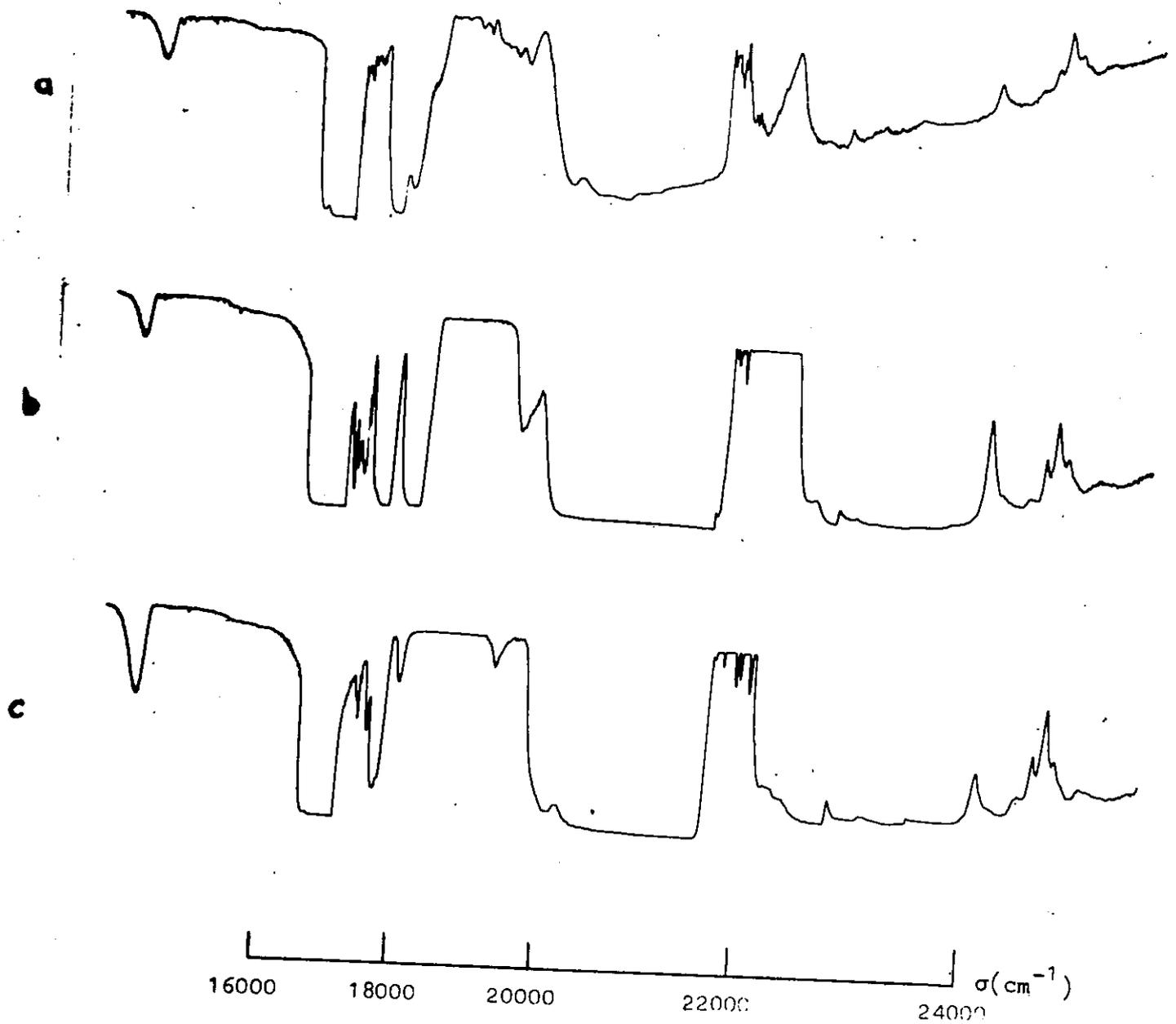
Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que pour la région du visible.

L'étude des polarisations a montré que dans ce domaine les transitions étaient aussi de nature dipolaire électrique.

Les tableaux III et IV indiquent les nombres d'onde des maximums des bandes pour les diverses directions de chacun des cristaux. Les figures (14) et (15) représentent l'enregistrement microdensitométrique des spectres obtenus à 4,2°K. (Pelletier - Allard Août 1965)

TABLEAU I
 ABSORPTION VISIBLE DE CoCs_2Cl_4

$E // A_2$ $\sigma(\text{cm}^{-1})$	$E // A'_2$ $\sigma(\text{cm}^{-1})$	$E // A''_2$ $\sigma(\text{cm}^{-1})$
15 360	15 225	15 315
16 860	16 860	16 860
17 282		
	17 330	
17 364		
17 432		
		17 435
	17 458	
17 508	17 508	
	17 570	17 570
	17 587	
17 625	17 625	17 625
		17 747
18 065	18 040	18 050
		18 730
18 820		
	18 985	
19 530		
		19 560
19 675		
	19 765	
	19 975	
20 273		20 252
21 816	21 816	21 816
21 854		
		21 884
21 920	21 920	
21 950	21 950	
21 974		
	22 000	
22 060	22 060	22 060
22 094		
		22 122
		22 210
	22 302	
22 440		
22 728	22 728	
22 945	22 945	22 945
24 100	24 100	24 100
24 390	24 390	24 390
24 490	24 490	24 490
24 562	24 562	24 562
24 632	24 632	24 632



Spectre d'absorption visible de CoCs_2Cl_4

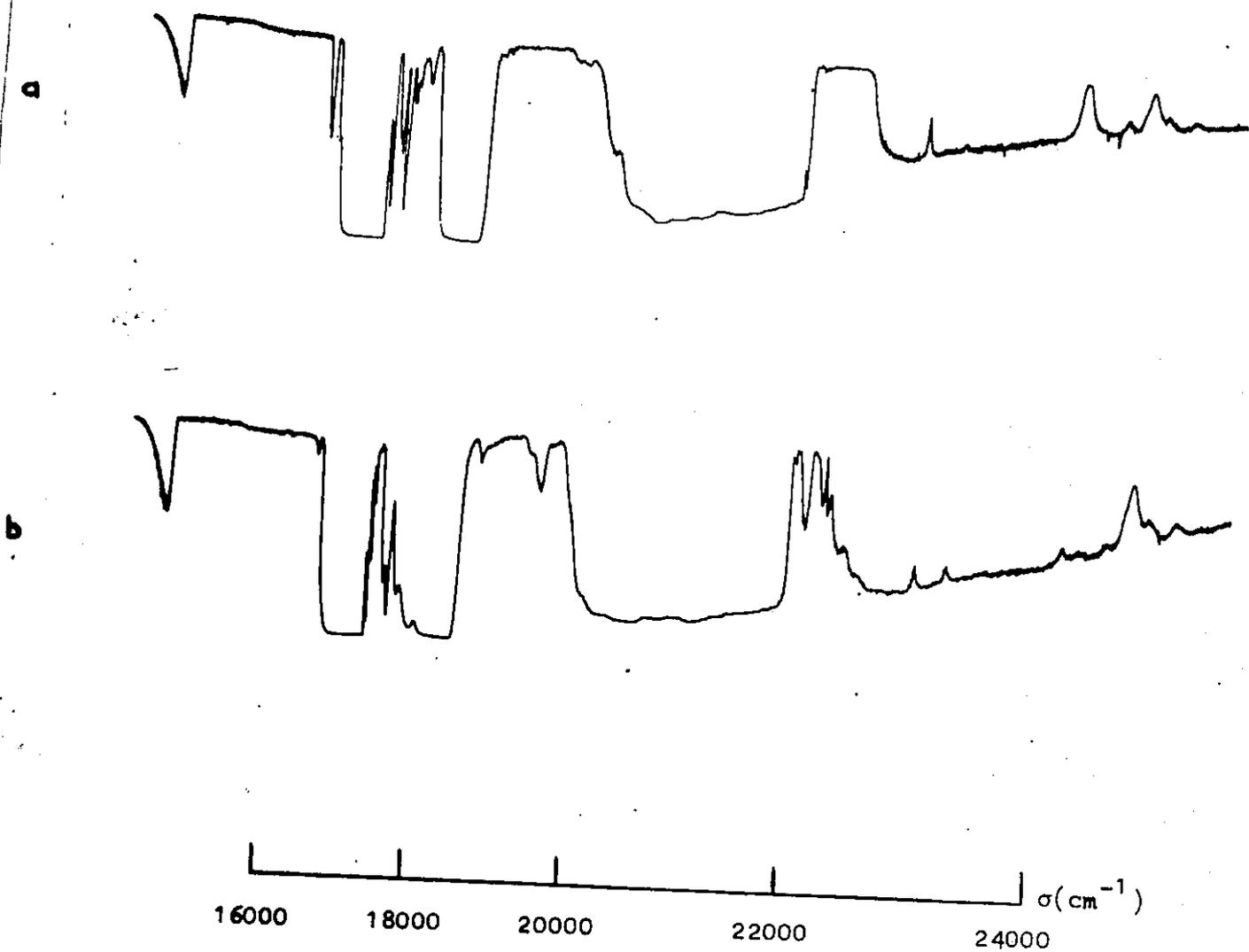
- a - champ électrique de l'onde E parallèle à A_2
- b - champ électrique de l'onde E parallèle à A_2'
- c - champ électrique de l'onde E parallèle à A_2''

Figure - 12

TABLEAU II

ABSORPTION VISIBLE DE CoCs_3Cl_5

$E // A_4$ $\sigma(\text{cm}^{-1})$	$E \perp A_4$ $\sigma(\text{cm}^{-1})$	$E // A_4$ $\sigma(\text{cm}^{-1})$	$E \perp A_4$ $\sigma(\text{cm}^{-1})$
15 350	15 390		18 782
16 813	16 813		18 847
16 922	16 922		19 027
	17 308	19 032	
17 350	17 350		19 079
17 354	17 354	19 136	
	17 358	19 248	19 248
	17 369	19 382	
17 377	17 377	19 529	
	17 379		19 560
17 381			19 690
17 386			21 964
17 390			21 973
17 392	17 392		21 977
17 396	17 396	21 987	21 987
17 400		21 996	21 996
17 404	17 404		22 007
17 412	17 412		22 010
	17 414		22 023
17 419	17 419		22 031
	17 421		22 038
	17 423		22 042
17 426	17 426		22 047
	17 428		22 059
17 434	17 434	22 089	
17 443	17 443	22 104	
	17 450	22 109	
	17 458	22 124	
	17 470		22 150
17 490	17 490		22 175
17 504	17 504	22 193	
	17 525		22 247
	17 594		22 262
	17 600	22 295	22 295
17 620		22 975	
	17 629		22 993
	17 693		23 234
17 700		24 085	24 085
17 770			24 190
	17 780	24 360	24 360
17 837		24 467	24 467
17 845		24 515	24 515
	17 980	24 620	24 620
17 992		24 790	24 790
18 010			
18 040			



Spectre d'absorption visible de CoCs_3Cl_5

a - champ électrique de l'onde E parallèle à A_4

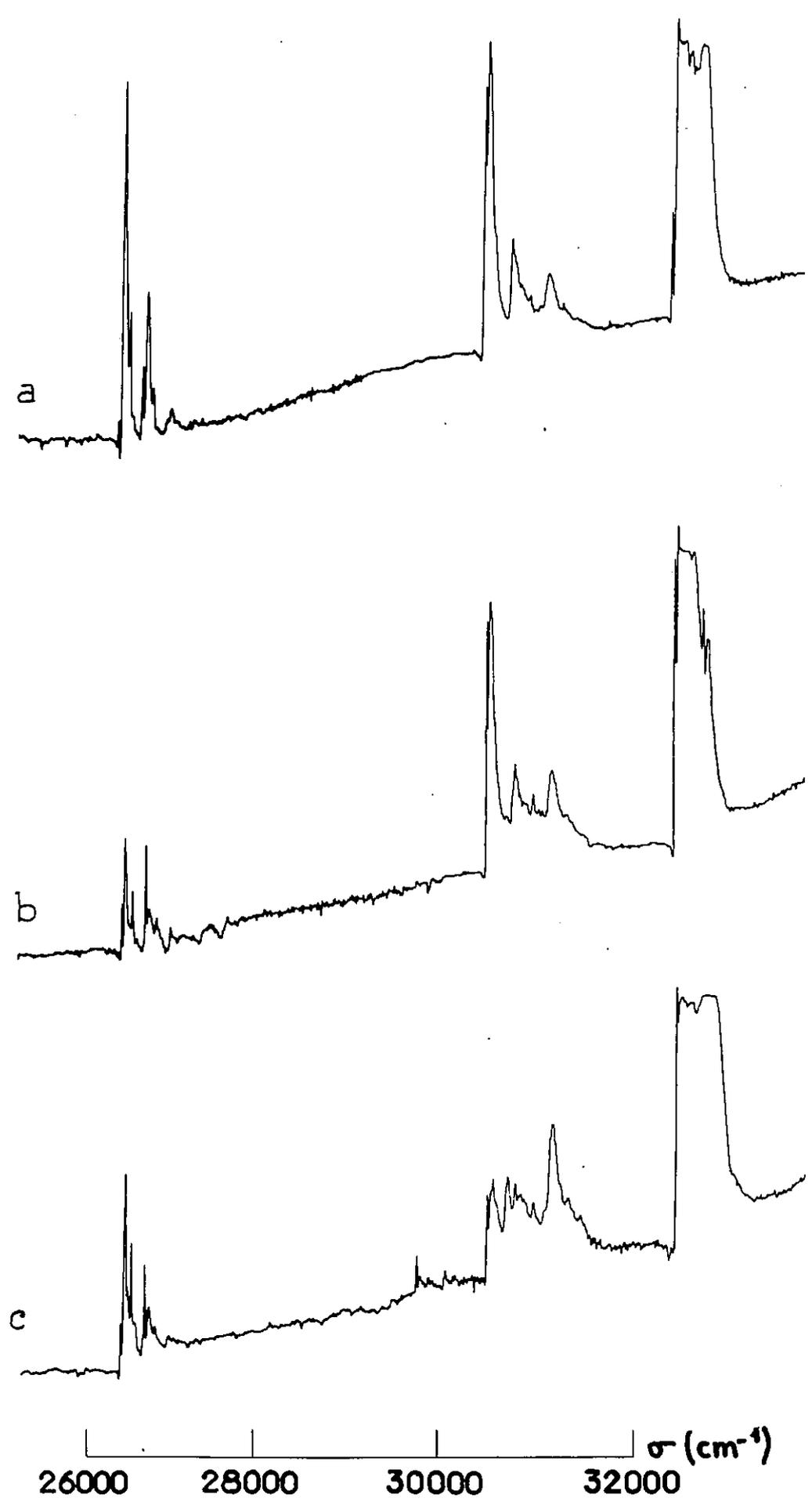
b - champ électrique de l'onde E perpendiculaire à A_4

Figure - 13

TABLEAU III

ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DE CoCs_2Cl_4

$E \parallel A_2$	$E \parallel A_2'$	$E \parallel A_2''$
$\sigma(\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{cm}^{-1})$
26 342	26 342	26 342
26 395	26 395	26 395
26 465	26 465	26 465
26 624	26 624	26 624
26 674	26 674	26 674
26 747	26 747	26 747
26 914	26 914	26 914
26 962	26 962	26 962
30 437	30 437	30 437
30 475	30 475	30 475
30 630	30 630	30 630
30 730	30 730	30 730
30 820	30 820	30 820
30 910	30 910	30 910
31 110	31 110	31 110
32 390	32 390	32 390
32 470	32 470	32 470
32 570	32 570	32 570
32 670	32 690	32 670
32 710		32 710



ENREGISTREMENT MICRODENSITOMETRIQUE DU SPECTRE D'ABSORPTION ULTRAVIOLET DE CoCs_3Cl_5

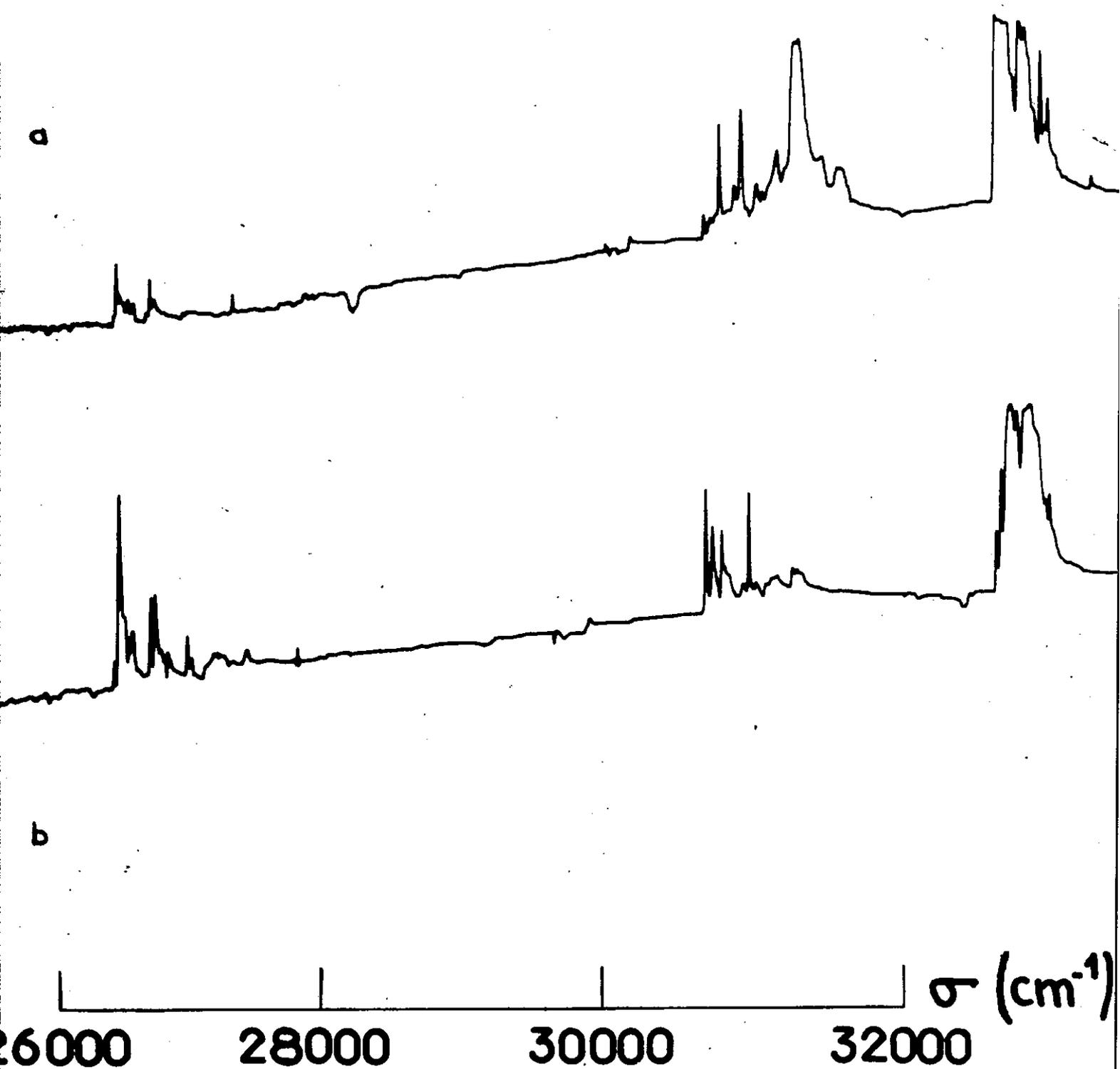
- a - champ électrique de l'onde E parallèle à A_2 .
- b - champ électrique de l'onde E parallèle à A'_2 .
- c - champ électrique de l'onde E parallèle à A''_2 .

Figure-14.

TABLEAU IV

ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DE CoCs_3Cl_5

$E \perp A_4$ $\sigma(\text{cm}^{-1})$	$E // A_4$ $\sigma(\text{cm}^{-1})$	$E \perp A_4$ $\sigma(\text{cm}^{-1})$	$E // A_4$ $\sigma(\text{cm}^{-1})$
26 322	26 322	30 857	30 857
26 343	26 342	30 892	30 892
26 356	26 356	30 960	30 960
26 389	26 389	31 004	31 004
26 426	26 426	31 035	31 035
26 463	26 463	31 090	31 090
26 522	26 522	31 150	31 150
26 552	26 552	31 210	31 210
26 572	26 572	31 240	31 240
26 600	26 600	31 296	31 296
26 620	26 620	31 380	31 380
26 638	26 638	31 510	31 510
26 670	26 670		
26 705	26 705	32 530	
26 748	26 748	32 555	32 565
26 890	26 890	32 580	
26 902	26 902	32 610	
26 915	26 915	32 660	32 660
		32 680	32 680
30 602	30 602	32 710	32 710
30 647	30 647	32 740	32 740
30 677	30 677	32 775	32 775
30 709	30 709	32 820	32 820
30 747	30 747	32 845	32 845
30 807	30 807	32 870	32 870



Enregistrement microdensitométrique du spectre d'absorption
ultraviolet de CoCs_3Cl_5

(a) champ électrique de l'onde E parallèle à A_4

(b) champ électrique de l'onde E perpendiculaire à A_4

On observe, pour les deux chlorures, deux bandes d'intensités relativement faibles vers 26600 cm^{-1} et 31000 cm^{-1} , et une bande plus intense vers 32500 cm^{-1} .

IV Etude du niveau de base

L'étude en fonction de la température des quelques bandes relativement fines a mis en évidence l'existence de deux classes de raies (que nous noterons A et B) : l'intensité des raies de classe A diminue avec la température (à $1,6^\circ\text{K}$ elle est nulle) tandis qu'augmenté l'intensité des raies de classe B.

Ce phénomène peut s'interpréter par le fait que les raies sont relatives à des transitions issues de deux niveaux différents, l'un étant le niveau fondamental, l'autre ayant une énergie légèrement supérieure. L'étude des variations relatives d'intensité des raies de chacune des classes doit donc permettre, par application de la loi de Boltzmann, de déterminer la distance $2D$ des niveaux a et b.

L'intensité d'une raie d'absorption est en effet proportionnelle à la population du niveau dont est issue la transition correspondante. A une température T , le rapport des intensités I_A et I_B de deux raies A et B est donc égal au rapport des populations N_a et N_b des niveaux correspondants, d'énergie E_a et E_b et l'on a :

$$\frac{I_A}{I_B} = C \frac{N_a}{N_b} = C \exp\left(-\frac{E_a - E_b}{kT}\right) = \exp\left[-\frac{h}{kT} (\nu_a - \nu_b)\right]$$

expression dans laquelle k est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, et ν représente la fréquence d'un niveau d'énergie E . C'est une constante dépendant de la nature de la transition. Cette constante s'élimine

si l'on fait le double rapport des intensités de deux raies à deux températures T_1 et T_2 .

$$\frac{I_A(T_1)}{I_B(T_1)} \bigg/ \frac{I_A(T_2)}{I_B(T_2)} = \frac{N_a(T_1)}{N_b(T_2)} \bigg/ \frac{N_a(T_2)}{N_b(T_1)} = \exp \left[- \frac{h\nu}{K} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) 2D \right]$$

Expérimentalement, les intensités ont été évaluées de façon approchée par mesure des surfaces des bandes sur les enregistrements microdensitométriques des spectres.

1) CoCs_2Cl_4

Les mesures ont été faites sur les bandes A (24490 cm^{-1}) et B (24562 cm^{-1}) aux températures de l'hydrogène et de l'hélium liquides.

On obtient les rapports suivants :

$$\frac{I_B(20^\circ\text{K})}{I_A(20^\circ\text{K})} = 1,1 \qquad \frac{I_B(4,2^\circ\text{K})}{I_A(4,2^\circ\text{K})} = 3,3$$

d'où la valeur de la séparation entre les deux doublets

$$|2D| = 4 \pm 1 \text{ cm}^{-1}.$$

2) CoCs_3Cl_5 .

Les mesures ont été faites sur les bandes A (24465 cm^{-1}) et B (24515 cm^{-1})

Les rapports suivant ont été obtenus :

$$\frac{I_B(20^\circ\text{K})}{I_A(20^\circ\text{K})} = \frac{2}{3} \qquad \frac{I_B(4,2^\circ\text{K})}{I_A(4,2^\circ\text{K})} = 21$$

d'où l'on tire

$$|2D| = 12 \pm 1 \text{ cm}^{-1}. \quad (\text{Allard 1961})$$

Le tableau suivant donne les populations N_a du doublet supérieur et N_b du doublet inférieur pour la valeur de $2D$ ainsi déterminée aux températures utilisées dans les différentes expériences d'absorption.

Tableau V

	300°K	77°K	20,4°K	17,3°K	14,5°K	4,2°K	1,6°K
N_a	0,49	0,45	0,31	0,28	0,24	0,02	0
N_b	0,51	0,55	0,69	0,72	0,76	0,98	1

Remarque

Dans le spectre d'absorption fait à grande résolution, nous avons observé deux raies de nombres d'onde $17296,8\text{cm}^{-1}$ et $17308,4\text{cm}^{-1}$, l'intensité de celle de plus basse fréquence diminuant lorsque la température décroît.

- L'étude précédente ainsi que l'observation des variations d'intensité de ces deux raies avec la température nous permettent de penser que les deux transitions correspondantes sont issues de chacun des niveaux a et b et aboutissent au même niveau excité. Leur distance nous donne la valeur exacte de $2D$.

$$| 2D | = 11,6 \text{ cm}^{-1}.$$

ETUDE DE L'ACTION D'UN CHAMP MAGNETIQUE
SUR LA RAIE 17308 cm^{-1} DE CoCs_3Cl_5

De l'ensemble du spectre visible des deux chlorures doubles de cobalt et de césium étudiés, seule la raie 17308 cm^{-1} de CoCs_3Cl_5 est assez fine pour que soit observable la séparation de ses composantes sous l'action d'un champ magnétique externe.

L'étude de l'effet Zeeman transversal de cette raie a été faite en lumière polarisée, les deux directions de la polarisation étant, (sauf dans les cas particuliers que nous indiquerons), respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction du vecteur champ magnétique.

Les spectres ont été obtenus pour différentes orientations du cristal relativement au champ magnétique. Pour l'axe quaternaire perpendiculaire à la direction du champ, l'étude a été compliquée par l'existence d'un changement de phase qui n'a été mis en évidence que dans ce cas particulier.

Dans tous les cas, les spectres ont été obtenus pour plusieurs intensités du champ magnétique.

A une transition entre le niveau de base B et un niveau excité E en l'absence de champ magnétique, correspondent, à priori, pour un champ magnétique non nul, $n \cdot m$ transitions entre les n sous-niveaux de base et les m sous-niveaux excités.

Connaissant le schéma des transitions entre ces sous-niveaux B_n et E_m , on trouve facilement la valeur de leurs écartements par simple mesure de la distance entre les raies Zeeman.

Afin d'établir ce schéma, on effectue le spectre, pour une valeur donnée du champ magnétique, à différentes températures. L'application de la loi de

Boltzmann montre que le peuplement des sous-niveaux les plus bas augmente lorsque la température diminue. L'étude de la variation d'intensité des composantes Zeeman en fonction de la température permet alors d'établir de quel sous-niveau de base est issue chacune des transitions.

Les spectres Zeeman de la raie 17308 cm^{-1} de CoCs_3Cl_5 n'ont été réalisés qu'à 20°K , $4,2^\circ\text{K}$ et $1,6^\circ\text{K}$. Au-dessus de 20°K en effet, l'élargissement de la bande d'absorption voisine est tel que la raie n'est plus observable. De plus le tableau V montre que même à 20°K , seul le plus bas des deux doublets de Kramers constitutifs du niveau de base est suffisamment peuplé pour que sa décomposition puisse être mesurée.

I. Champ magnétique parallèle à l'axe quaternaire (Pelletier - Allard 1963)

1°) Etude en fonction de la Température.

Elle a été faite dans un champ magnétique d'intensité égale à $41.000 \text{ } \varnothing$.

La figure (16) représente l'enregistrement microdensitométrique des trois spectres obtenus à (a) 20°K , (b) $4,2^\circ\text{K}$, (c) $1,6^\circ\text{K}$.

A 20°K sont observables les quatre composantes Zeeman A, B, C et D de la raie. La comparaison entre les trois spectres montre que les deux raies de plus grande fréquence correspondent à des transitions issues du sous-niveau Zeeman le plus bas, les différences d'intensité entre ces raies étant dues aux probabilités de transition entre niveaux de nombres quantiques différents.

Le schéma (d) de la figure 16 représente les transitions entre les sous-niveaux de base et les sous-niveaux excités telles qu'on peut les déduire de l'ensemble des courbes (a)(b)(c).

2°) Etude en fonction du champ magnétique.

Cette étude a été faite à 20°K , température à laquelle les deux niveaux de base sont assez peuplés pour que les longueurs d'onde des quatre raies soient mesurables.

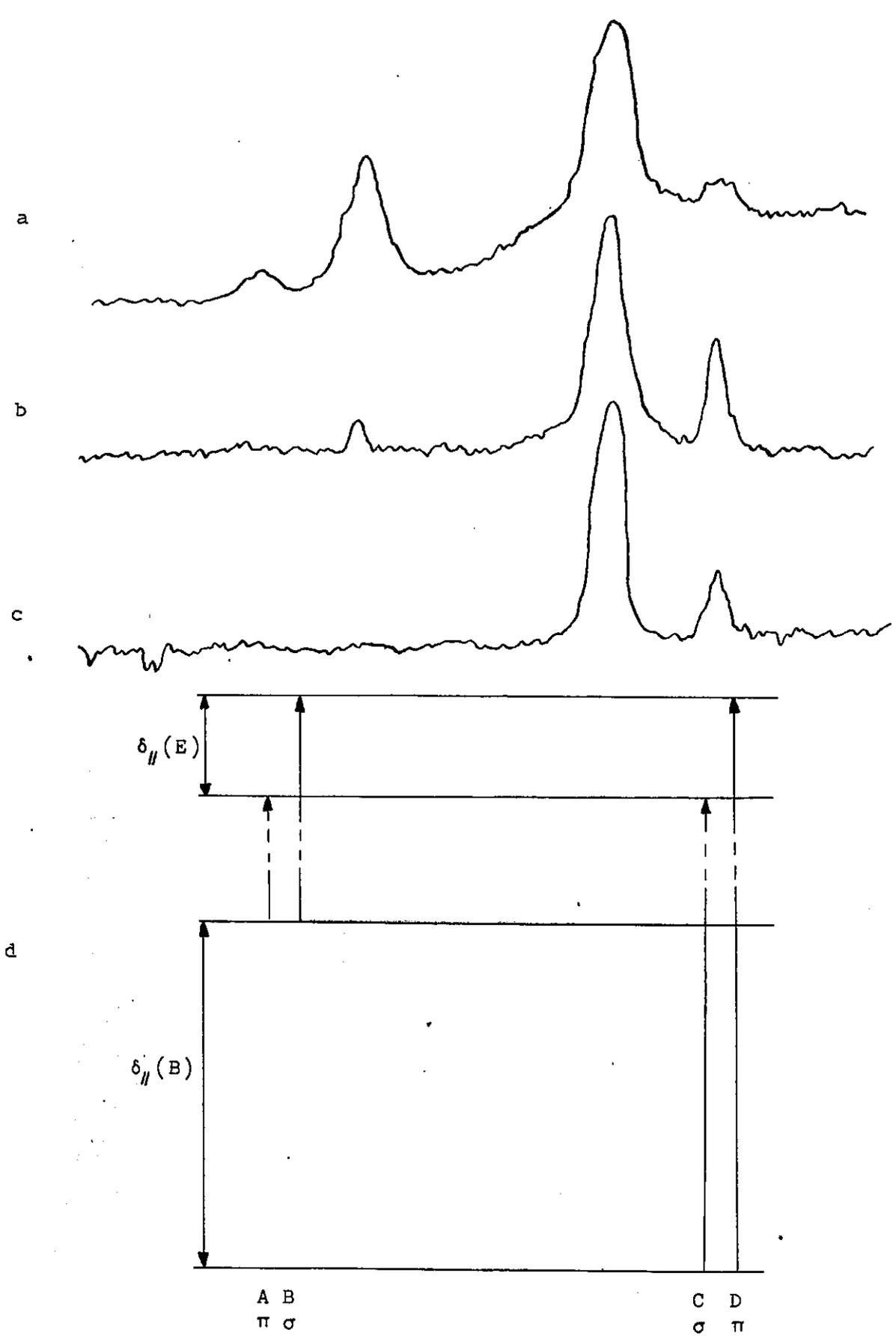


Figure - 16

Spectres Zeeman parallèle à l'axe
 Enregistrement microdensitométrique à 20°K(a) 4,2°K(b) 1,6°K(c)
 Schéma de transition (d).

Les spectres sont réalisés en lumière polarisée: les raies A et D correspondent à des transitions π (vecteur électrique de l'onde parallèle à la direction du champ magnétique), les raies B et C correspondent à des transitions σ (vecteur électrique de l'onde perpendiculaire à la direction du champ magnétique).

Les séparations $\delta_{//}(B)$ et $\delta_{//}(E)$ des sous-niveaux fondamentaux et excités sont égales respectivement aux distances $\sigma_C - \sigma_A = \sigma_D - \sigma_B$ et $\sigma_B - \sigma_A = \sigma_D - \sigma_C$. Pour les obtenir avec exactitude, nous avons mesuré sur l'un des spectres la distance $\sigma_D - \sigma_A$ et sur l'autre la distance $\sigma_C - \sigma_B$, mesures desquelles on tire :

$$\delta_{//}(B) = \frac{(\sigma_D - \sigma_A) + (\sigma_C - \sigma_B)}{2} \quad \delta_{//}(E) = \frac{(\sigma_D - \sigma_A) - (\sigma_C - \sigma_B)}{2}$$

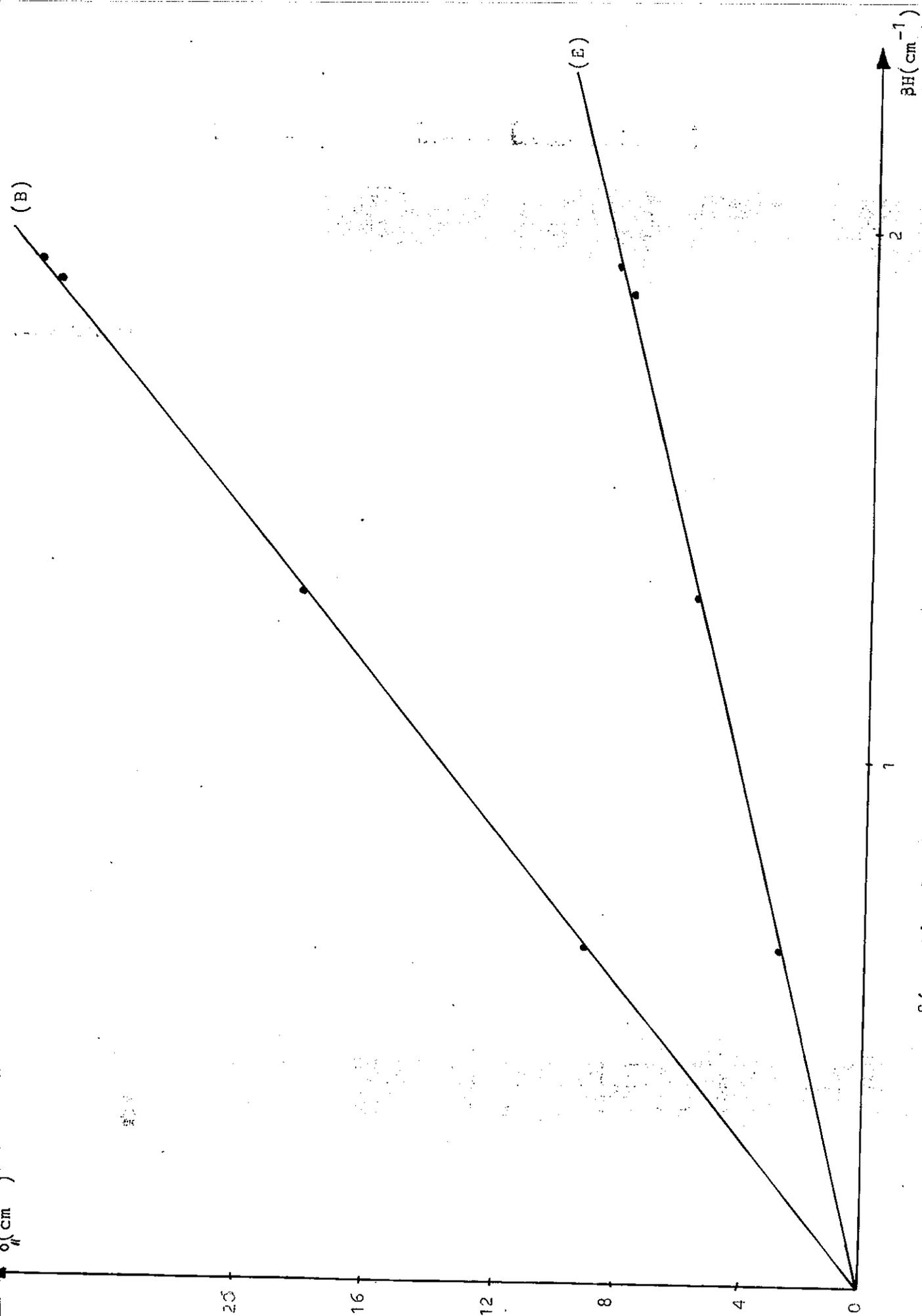
Les résultats concernant chacune de ces séparations pour cinq valeurs du champ magnétique sont représentés sur la figure (17). Les énergies $\delta_{//}$ ont été portées en fonction de βH , produit de l'intensité du champ magnétique par le magnéton de Bohr.

On voit que les écartements varient linéairement avec le champ magnétique. Leurs valeurs numériques sont respectivement :

$$\delta_{//}(B) = 7,03 \pm 0,12 \beta H \quad \delta_{//}(E) = 2,15 \pm 0,04 \beta H$$

Remarque :

On exprime quelquefois les résultats d'effets Zeeman au moyen de coefficients g introduits dans les hamiltoniens de spin.



Séparation du niveau de base et du niveau excité de la raie
 17 308 cm^{-1} en fonction d'un champ magnétique parallèle à l'axe.

Figure - 17

Si S est le spin effectif, l'écartement d'un niveau sous l'action d'un champ magnétique parallèle à l'axe est représenté par la relation

$$\delta_{//} = 2 S g_{//} \beta H$$

En attribuant les valeurs $S = \frac{3}{2}$ au doublet de base de plus basse énergie et $S = \frac{1}{2}$ au niveau excité, on obtient les valeurs suivantes des coefficients de séparation spectroscopique $g_{//}$

$$g_{//} (B) = 2,34 \pm 0,04 \qquad g_{//} (E) = 2,15 \pm 0,04$$

II - Champ magnétique perpendiculaire à l'axe quaternaire

A. Etude préliminaire

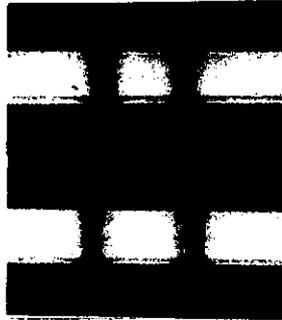
1°) Mise en évidence du changement de phase de CoCs_3Cl_5 (Pelletier - Allard Janv. 1964)

L'interprétation de l'effet Zeeman dans le cas d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe quaternaire s'est avéré beaucoup plus complexe que dans le cas d'un champ parallèle à l'axe.

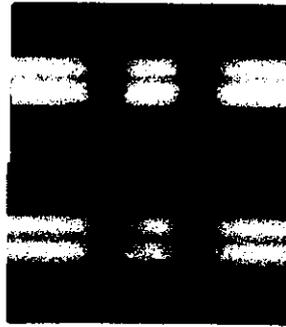
Toutes les directions d'un plan perpendiculaire à l'axe étant équivalentes dans le cas d'un cristal uniaxe, on doit s'attendre à n'observer, pour une valeur donnée du champ magnétique, qu'un seul spectre Zeeman, ceci quelle que soit la direction relative d'un axe x de la lame cristalline et du vecteur champ magnétique.

Or des expériences successives ont montré que, même pour une orientation identique de la lame, trois spectres différents pouvaient être obtenus selon les refroidissements. La figure (18) représente ces trois spectres réalisés à l'aide du même échantillon au cours de trois refroidissement différents. Cet échantillon avait une position inchangée et telle que les faces a du cristal soient parallèles à la direction du champ magnétique. Nous appellerons x une telle direction. Dans les trois cas, aucune différence n'avait été remarquée dans les conditions expérimentales.

α



β



γ



Spectres Zeeman obtenus pour la même orientation d'une lame cristalline

figure - 18

Ce phénomène se produisant à basse température nous a fait penser à l'existence d'un changement de phase se traduisant par un abaissement de la symétrie. Les axes du plan perpendiculaires à l'axe du cristal ne seraient alors plus équivalents, et l'hypothèse que cette différenciation se fait de façon aléatoire selon les refroidissements, pourrait expliquer l'apparition de deux spectres différents pour une même phase et une orientation identique de l'échantillon.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons fait tourner le cristal autour de son axe quaternaire placé dans la direction d'observation à l'intérieur même du cryostat. Ceci nous a permis d'observer l'évolution, en fonction de l'angle θ d'un axe x d'une lame cristalline avec la direction du vecteur champ magnétique, des spectres Zeeman obtenus au cours d'un même refroidissement.

Deux cas ont alors été mis en évidence :

- a - Le spectre (α) possède une symétrie de révolution au cours de la rotation du cristal autour de la direction du champ magnétique.
- b - Le spectre Zeeman présente de très importantes variations au cours de la rotation du cristal. Les spectres (β) et (γ) n'en sont que des cas particuliers se produisant pour des angles θ différant de $\frac{\pi}{2}$.

Ces expériences nous ont permis de conclure à l'existence effective d'un changement de phase cristalline se traduisant par le passage de la symétrie uniaxe du cristal à une symétrie biaxe. Celle-ci se manifeste dans le cas (b) par un spectre Zeeman n'ayant pas une symétrie de révolution autour de l'axe du cristal. Le cas (a) relatif à une symétrie uniaxe correspond alors au cas où le changement de phase ne s'est pas produit ; on obtient alors à basse dans un état métastable, la phase stable à température ordinaire.

Différents essais n'ont pas permis de mettre ce changement de phase en évidence sur des propriétés autres que l'effet Zeeman perpendiculaire à l'axe.

a - effet Zeeman parallèle à l'axe :

Une lame contenant l'axe quaternaire a été placée dans le support du cristal tournant de telle façon que cet axe soit perpendiculaire à la direction du champ magnétique. A la suite de refroidissements différents, les spectres correspondant à l'une et l'autre des symétries ont été obtenus. Dans chacun des cas, la lame a ensuite été tournée d'un angle $\pi/2$ de façon telle que l'axe se trouve parallèle à la direction du champ magnétique. Les spectres Zeeman parallèles qui ont alors été obtenus sont identiques pour les deux phases.

b - Spectres d'absorption optique.

Quelle que soit la phase cristalline, la raie dont la décomposition par un champ magnétique a révélé l'existence d'un changement de phase, a une fréquence égale à 17308 cm^{-1} . Le changement de phase n'a donc aucune influence sur l'énergie de la transition correspondant à cette raie.

Nous avons vérifié qu'il n'était, de plus, pas décelable par déplacement ou élargissement des bandes d'absorption en faisant le spectre complet relatif à chacune des phases.

2°) Conditions d'existence du changement de phase

Les spectres Zeeman permettant de déceler le changement de phase sont réalisés à des températures égales ou inférieures à 20°K . L'échantillon étant d'autre part toujours soumis à un refroidissement préliminaire lent entre 300°K et 80°K par azote liquide dans le vase extérieur du cryostat, on est sûr que la température à laquelle s'effectue ce changement de phase est comprise entre 80°K et 20°K .

La phase obtenue dépend de la vitesse avec laquelle le refroidissement est effectué.

Pratiquement, elles peuvent être obtenues à volonté en plaçant l'orifice du

siphon de transfert respectivement juste au dessus de l'échantillon ou à mi-hauteur du cryostat.

B. Champ magnétique perpendiculaire à l'axe du cristal dans la phase uniaxe
(Pelletier - Allard Nov.1984)

1°) Etude en fonction de la température.

Elle a été faite dans un champ magnétique d'intensité égale à 40.000 ϕ .

Le cristal est orienté de manière que le champ soit perpendiculaire à une face a et que la direction de la lumière soit parallèle à l'axe quaternaire.

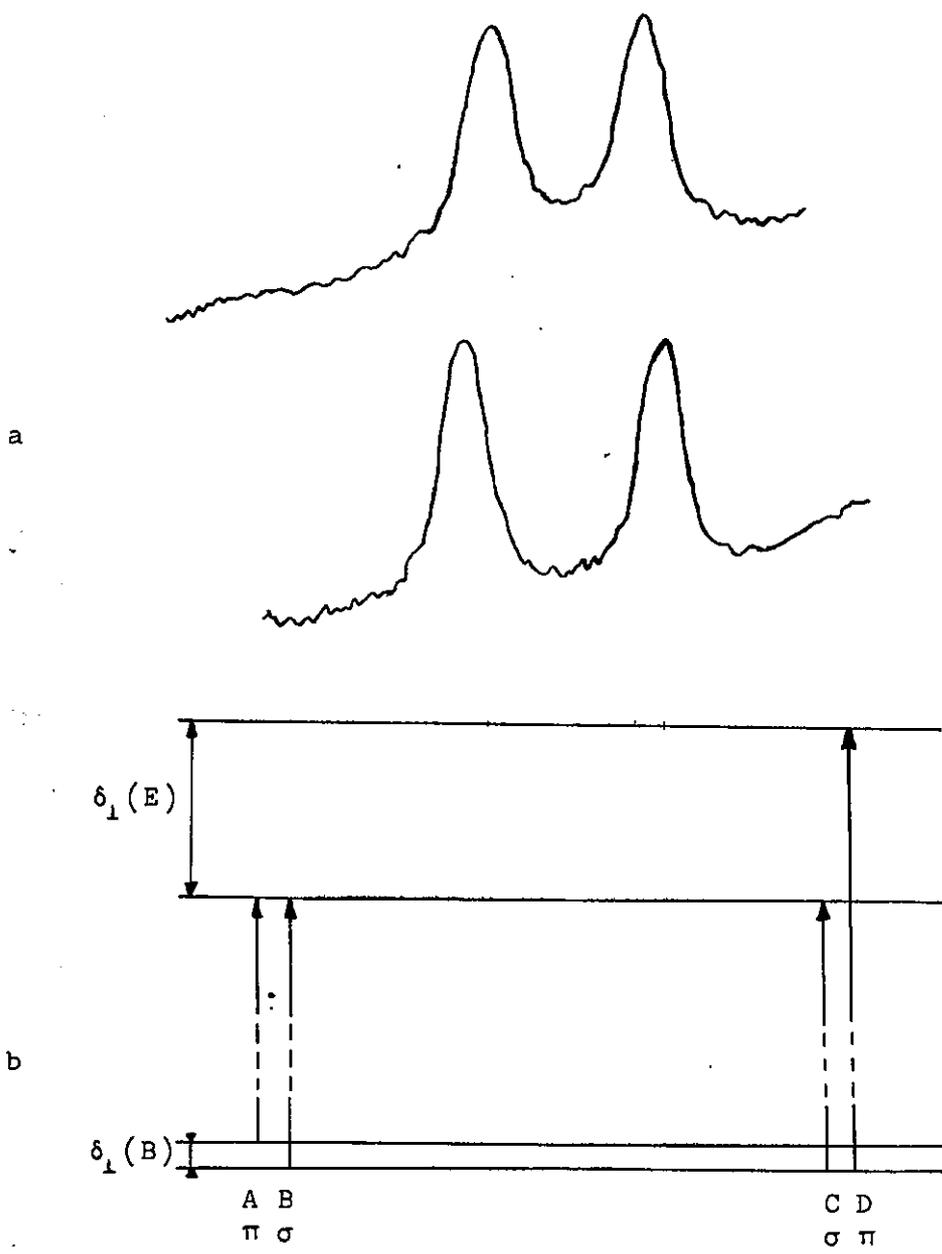
Les spectres obtenus 20°K, 4,2°K et 1,6°K sont à peu près semblables entre eux, ce qui peut s'expliquer par une faible séparation des sous-niveaux Zeeman du niveau de base. La figure (19-a) représente l'enregistrement microdensitométrique du spectre réalisé à l'une des trois températures.

La comparaison des spectres obtenus aux trois températures nous a cependant permis d'établir le schéma (fig.19-b) représentant les transitions entre les sous-niveaux de base et les sous-niveaux excités.

Nous voyons que la distance entre les composantes Zeeman du niveau de base est effectivement très faible ($\delta_{\perp} B \approx 0,6 \text{ cm}^{-1}$). Si $N_{>}$ représente la population du sous-niveau le plus bas, et $N_{<}$ la population du sous-niveau le plus haut, l'application de la loi de Boltzmann pour ces deux composantes indique les populations relatives suivantes aux trois températures utilisées :

T	20°K	4,2°K	1,6°K
$N_{<}$	0,49	0,44	0,35
$N_{>}$	0,51	0,56	0,65

qui explique la similitude entre les trois spectres obtenus.



Spectre Zeeman perpendiculaire à l'axe
 Enregistrement microdensitométrique (a)
 Schéma de transition (b)

Figure - 19

2°) Etude en fonction du champ magnétique.

Les spectres sont réalisés en lumière polarisée, les raies A et D correspondant à des transitions π et les raies B et C à des transitions σ .

Les séparations $\delta_{\perp}(B)$ et $\delta_{\perp}(E)$ des sous-niveaux fondamentaux et excités sont égales respectivement aux distances $\sigma_B - \sigma_A = \sigma_D - \sigma_C$ et $\sigma_C - \sigma_A = \sigma_D - \sigma_B$, et on les obtient par mesure des distances $(\sigma_C - \sigma_B)$ et $(\sigma_D - \sigma_A)$

$$\delta_{\perp}(B) = \frac{(\sigma_D - \sigma_A) - (\sigma_C - \sigma_B)}{2} \quad \delta_{\perp}(E) = \frac{(\sigma_D - \sigma_A) + (\sigma_C - \sigma_B)}{2}$$

Les valeurs de chacune de ces séparations sont portées sur la figure (20) pour plusieurs valeurs du champ magnétique.

Les courbes ont une allure totalement différente selon qu'elles représentent la séparation par un champ magnétique du niveau de base ou du niveau excité.
a - l'écartement des sous-niveaux excités est une fonction linéaire du champ magnétique. Sa valeur est :

$$\delta_{\perp}(E) = 2,65 \pm 0,07 \beta H$$

On peut rendre compte de ce résultat par l'intermédiaire d'un hamiltonien de spin. En attribuant au niveau excité un spin effectif S égal à $1/2$, on obtient comme valeur du coefficient de séparation spectroscopiques :

$$g_{\perp}(E) = 2,65 \pm 0,07$$

b - l'écartement des sous-niveaux de base n'est pas une fonction linéaire du champ magnétique. Sur le tableau suivant sont indiqués ces écartements pour les valeurs de champ magnétique utilisées au cours de l'expérience

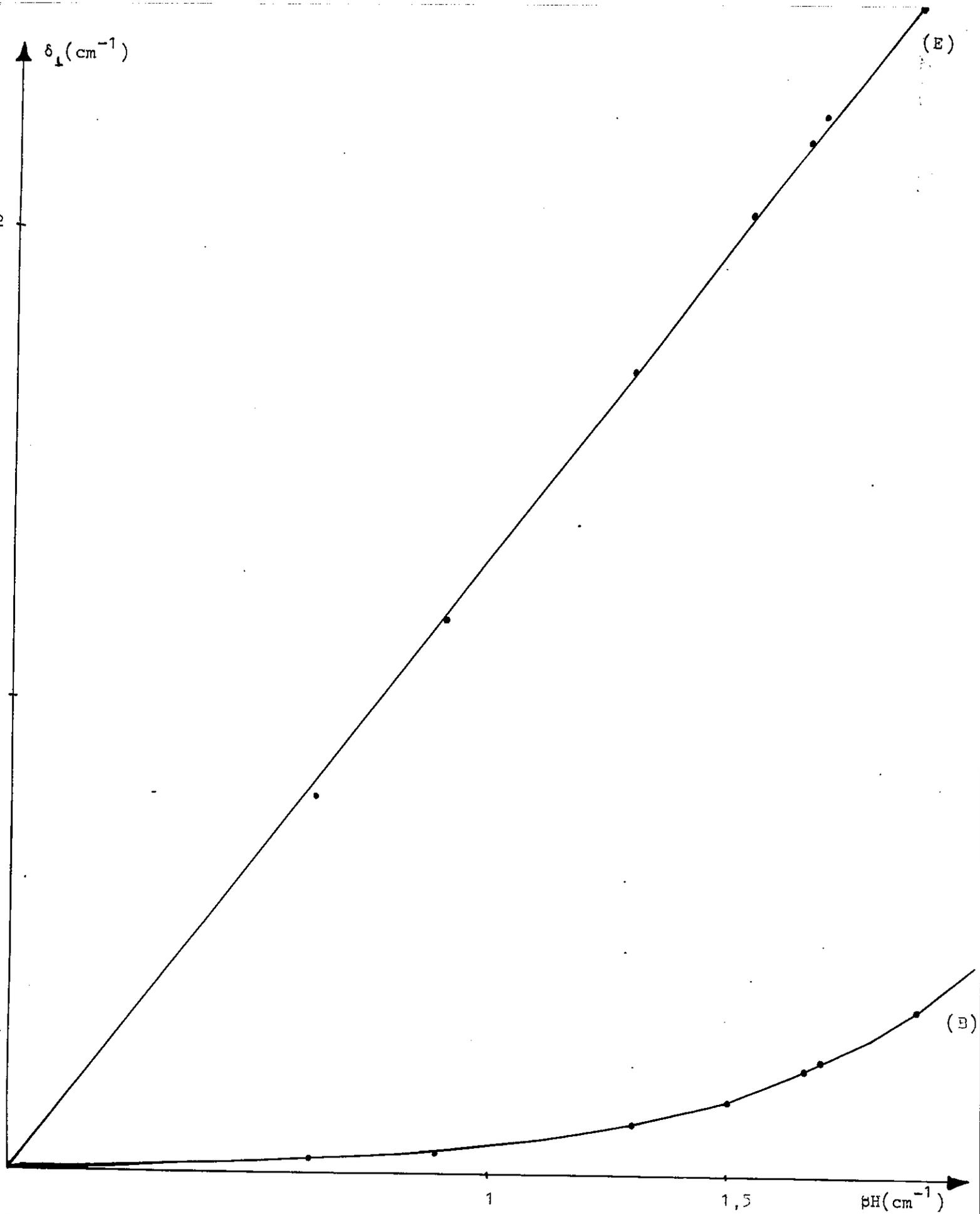


Figure - 20 Séparation du niveau de base et du niveau excité de la raie $17\ 308\ \text{cm}^{-1}$ en fonction d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe

βH (cm^{-1})	$\delta_{\perp}(B)$ (cm^{-1})
0,63	0,05
0,89	0,09
1,29	0,22
1,53	0,35
1,65	0,44
1,92	0,71

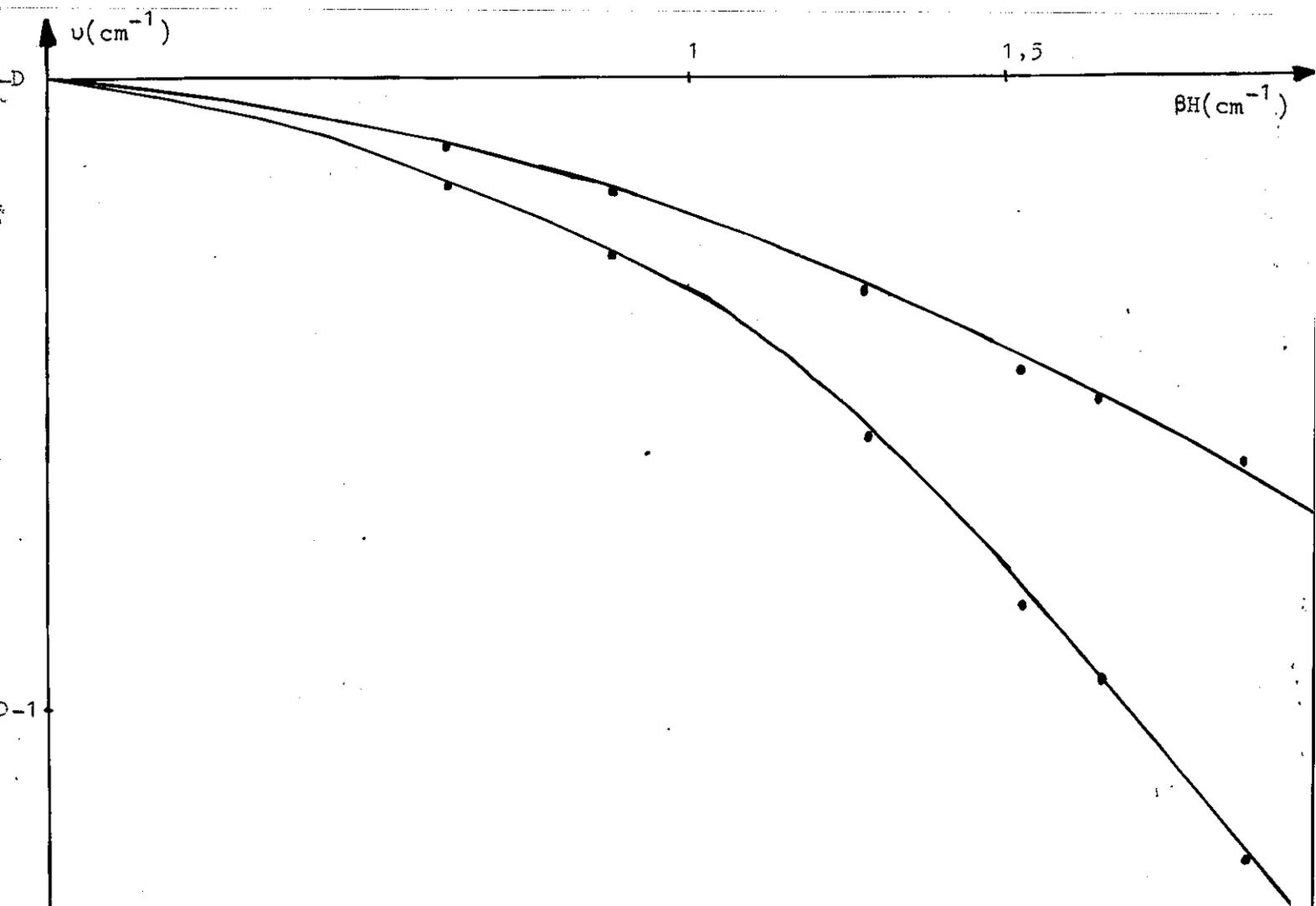
De plus, les composantes Zeeman ne sont pas symétriques par rapport à la raie qui leur donne naissance. Bien que des mesures absolues ne puissent être rigoureuses lorsqu'obtenues à partir de plaques différentes, nous avons représenté sur la figure (21) la position des deux sous-niveaux de base selon la valeur du champ magnétique. Ce cas d'effet Zeeman ne peut évidemment plus être représenté par une formule du genre $\delta = 2 Sg \beta H$.

Nous verrons par la suite qu'il existe une forme d'hamiltonien de spin, caractéristique de l'effet d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe sur un doublet de Kramers proche d'un autre doublet. On peut alors rendre compte de l'ensemble des résultats d'effet Zeeman perpendiculaire du niveau de base au moyen d'un coefficient de séparation spectroscopique dont la valeur est ici :

$$g_{\perp}(B) = 2,30 \pm 0,05$$

3°) Etude en fonction de l'orientation du cristal

Pour une valeur du champ magnétique telle que la quantité βH soit de l'ordre de $1,9 \text{ cm}^{-1}$, nous avons réalisé les spectres Zeeman relatifs à plusieurs valeurs de l'angle θ . Cet angle est défini comme celui que fait la direction du champ magnétique avec une direction x de la lame cristalline perpendiculaire à l'axe quaternaire du cristal. La direction x choisie est parallèle à une face a du cristal, c'est-à-dire, à un des plans de symétrie des tétraèdres CoCl_4 .



Variation des énergies des sous-niveaux Zeeman du niveau de base
 en fonction d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe

Figure - 21

Ces spectres ont montré qu'à la fois la polarisation et l'énergie des composantes Zeeman variaient avec l'angle θ , et l'on retrouve pour les deux phénomènes une périodicité égale à $\pi/2$.

a - Etude de la polarisation

Notons, par énergies croissantes, A, B, C et D les quatre composantes Zeeman observées.

Dans les conditions habituelles de polarisations (directions des vecteurs champ électrique de la lumière incidente parallèle et perpendiculaire à la direction du champ magnétique), nous avons vu que, pour un angle $\theta = 0$, les quatre raies étaient totalement polarisées, les raies A et D ayant une polarisation π et les raies B et C ayant une polarisation σ .

Ces quatre raies sont encore totalement polarisées dans le cas d'un angle $\theta = \frac{\pi}{4}$, mais alors les raies A et D présentent des polarisations σ alors que les raies B et C présentent des polarisations π .

Pour des angles $\theta = \frac{\pi}{8}$ et $\theta = \frac{3\pi}{8}$ les raies ne sont plus polarisées et on a une intensité égale dans chacun des spectres correspondant aux polarisations π et σ .

Tous les cas intermédiaires sont obtenus au cours de la rotation de la lame cristalline autour de l'axe quaternaire.

Dans le cas où les vecteurs champ électrique de la lumière incidente forment avec la direction du champ magnétique des angles de $\frac{\pi}{4}$ et $\frac{3\pi}{4}$, les mêmes spectres ont été observés lorsque l'on a fait tourner la lame cristalline autour de son axe, à la seule différence près que les intensités maximums et minimums sont obtenues pour des angles θ' de la direction du champ magnétique avec l'axe x du cristal égaux à $\frac{\pi}{8}$ et $\frac{3\pi}{8}$.

L'ensemble des résultats est schématisé sur la figure (22).

b - Etude de l'énergie

La largeur de la raie en l'absence de champ magnétique est sensiblement égale à $\lambda \text{ cm}^{-1}$ et dans les conditions les plus favorables l'écartement entre les deux composantes Zeeman du niveau de base est de l'ordre de $0,6 \text{ cm}^{-1}$. Les raies correspondant aux transitions issues de ces composantes ne sont donc pas séparées et se présentent comme une raie unique élargie. La position du maximum de cette raie unique dépend des intensités relatives des deux composantes c'est-à-dire de leur degré de polarisation.

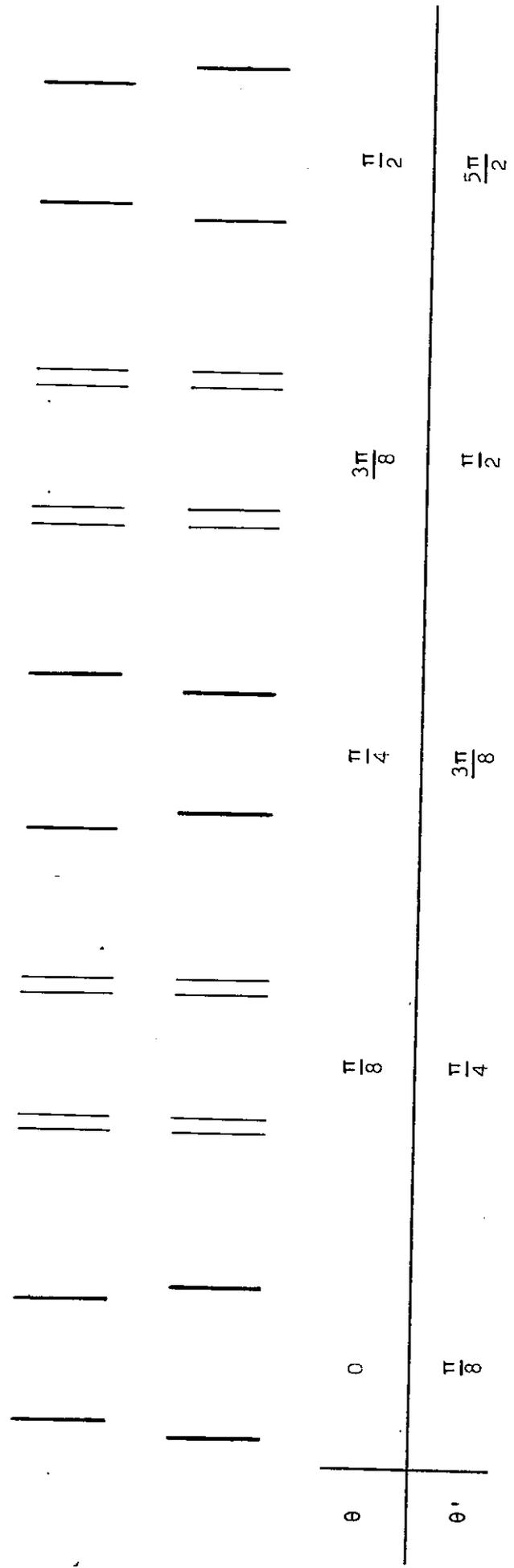
Pour éviter des erreurs dues à ce déplacement apparent des pics, les mesures précises de distance entre les raies ont été faites sur les deux spectres correspondant aux transitions π et σ , et pour un angle θ tel que les raies soient totalement polarisées.

Pour une intensité du champ magnétique de 40000 G , les distances suivantes ont été observées :

θ	$\delta(B)$
$n \cdot \frac{\pi}{2}$	$0,67 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$
$(2n+1) \frac{\pi}{4}$	$0,58 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$

(n entier)

Des mesures ont aussi été faites de la largeur des raies en lumière non polarisée. Cette largeur Δ est égale à $\lambda + \delta$ (λ étant la largeur d'une composante Zeeman totalement polarisée) et varie suivant la distance δ des deux composantes. Elle a une valeur moyenne de $1,65 \text{ cm}^{-1}$. Cette méthode ne mène à aucune valeur précise de la quantité δ , mais a permis de montrer que les maximums et les minimums de la différence des énergies des deux composantes se produisaient respectivement pour les angles $\theta = 0, \pi/2 \dots$ et $\theta = \pi/4, 3\pi/4 \dots$



Anisotropie de polarisation de l'effet Zeeman
du niveau de base

Figure - 22

On retrouve donc pour les énergies des sous-niveaux Zeeman une anisotropie de même périodicité que celle présentée par les intensités des transitions qui en sont issues.

C - Champ magnétique perpendiculaire à l'axe du cristal dans la phase biaxe.
(Pelletier - Allard Janv.1964)

L'abaissement de symétrie consécutif au changement de phase se traduit par le fait que les axes x et y ne sont plus équivalents. (Nous continuerons à appeler z l'axe qui était quaternaire avant le changement de phase, x et y les axes perpendiculaires à z et parallèle aux faces a).

Les refroidissements sont faits assez lentement pour que le changement de phase se produise, mais la différenciation entre les axes x et y se fait de façon aléatoire, et on ne peut prévoir lequel des deux spectres (β) ou (γ) de la figure (18) sera obtenu (par convention, nous désignerons par x la direction donnant le spectre β et par y la direction donnant le spectre γ).

Dans tous les cas d'orientation relatives des axes x et y et du champ magnétique, les schémas de transition pour les quatre composantes Zeeman se sont révélés être semblables au schéma établi pour la phase uniaxe (fig.19), c'est-à-dire que les transitions B et D sont issues du sous-niveau de base de plus basse énergie et les transitions A et C du sous-niveau de plus haute énergie.

Il faut remarquer que pour cette phase, les composantes ne sont que partiellement polarisées.

L'étude des variations des séparations des sous-niveaux de base avec l'intensité du champ magnétique a été faite pour plusieurs orientations de la lame cristalline. Pour une même valeur de l'intensité du champ magnétique, la séparation $\delta_{\perp}(B)$ a toujours une valeur supérieure à celle qui avait été observée en phase uniaxe, et, au voisinage de l'origine, les courbes $\delta_{\perp}(B) = f(pH)$ ne sont jamais tangentes à l'axe des abscisses.

La figure (23) représente les variations de $\delta_{\perp}(B)$ en fonction de βH dans le cas où les axes x et y sont parallèles à la direction du champ magnétique.

Les écarts $\delta_{\perp}(B)$ entre les deux composantes du niveau de base ont été mesurés pour différents angles θ de l'axe x avec la direction du champ magnétique, pour une intensité de ce champ égale à 40.000 G . La représentation en coordonnées polaires θ et $\delta_{\perp}(B)$ est approximativement une ellipse (fig.24) dont les axes principaux X et Y sont un angle de 20° environ avec les axes x et y du cristal. Elle met en évidence le fait que x et y ne sont pas axes de symétrie pour la phase biaxe.

L'hamiltonien de spin caractéristique de l'effet d'un champ magnétique sur un doublet de Kramers proche d'un autre doublet dans un cristal biaxe permet de rendre compte de ces résultats au moyen des coefficients de séparation spectroscopique relatifs à chaque orientation du cristal.

Nous avons représenté l'effet Zeeman du niveau de base de CoCs_3Cl_5 dans sa phase de symétrie biaxe par les coefficients de séparation spectroscopique relatifs aux axes X et Y de l'ellipse

$$g_X = 2,2 \pm 0,2 \quad g_Y = 3,9 \pm 0,2$$

L'étude de l'effet Zeeman du niveau excité de la transition a donné des résultats identiques à ceux obtenus dans la phase uniaxe :

- variation linéaire en fonction de l'intensité du champ magnétique de l'écartement des sous-niveaux.
- symétrie de révolution de cet écartement autour de l'axe z , avec

$$\delta_{\perp}(E) = 2,65 \beta H \quad (g_{\perp}(E) = 2,65).$$

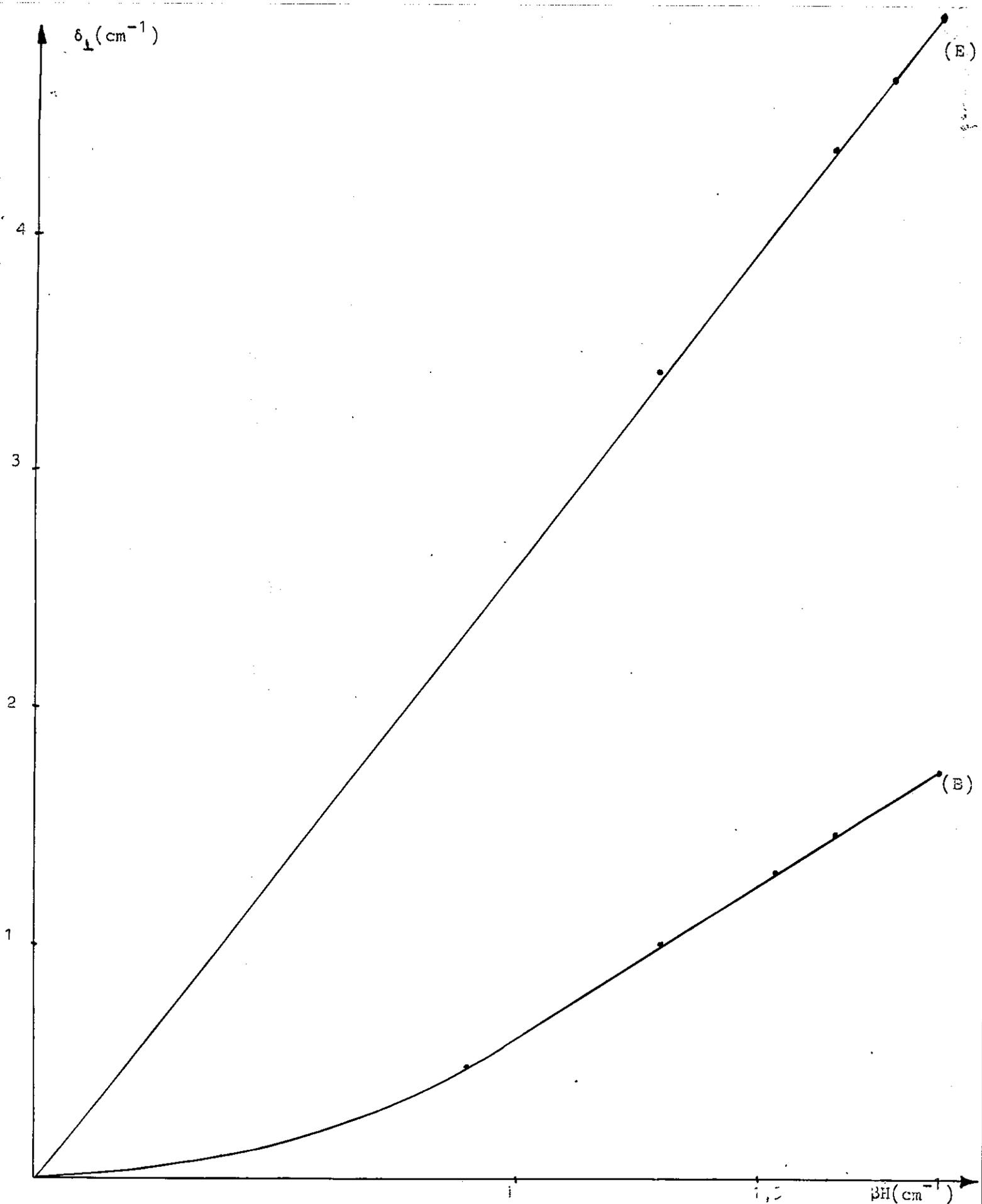
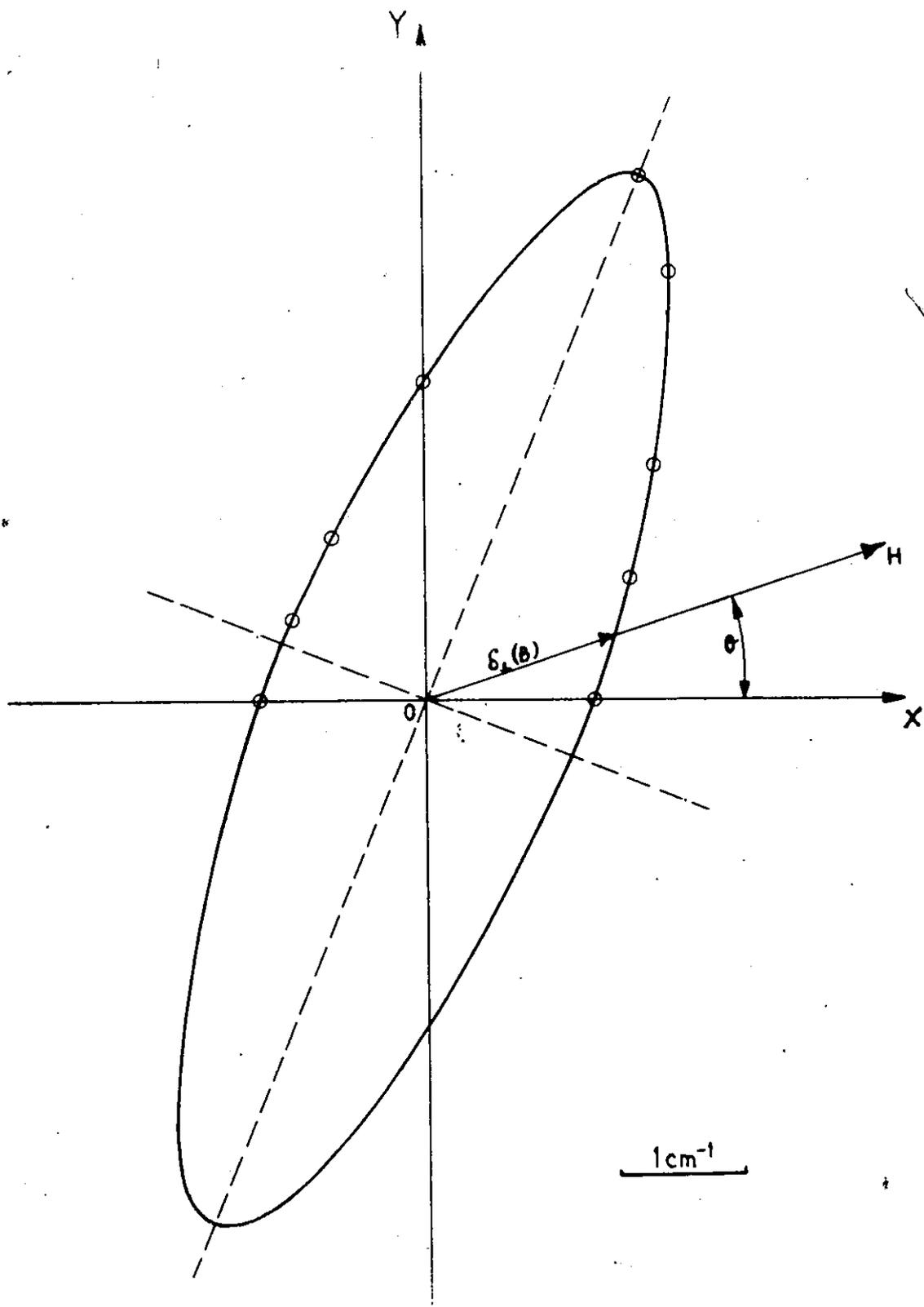


Figure - 23 Séparation du niveau de base et du niveau excité de la raie $17\ 308\ \text{cm}^{-1}$ en fonction d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe. Phase biaxe



Ecartement des sous-niveaux Zeeman du niveau de base en fonction de l'angle, θ des axes et du champ magnétique (pour $\beta H = 1,9 \text{ cm}^{-1}$)

Figure - 24

E T U D E T H E O R I Q U E

Les premiers essais d'interprétations, par des transitions électroniques, des spectres d'absorption de l'ion Co^{2+} placé dans un entourage tétraédrique datent de 1955. Orgel (1955) tente d'interpréter ces spectres au moyen d'une théorie simplifiée du champ cristallin.

En prenant 375 cm^{-1} comme valeur du paramètre du champ cubique, il attribue les deux bandes 6.300 cm^{-1} et 15.000 cm^{-1} indiquées par Dreich et Trommer (1937) aux transitions permises entre le niveau de base et les deux niveaux $(^4\text{F})^4\text{T}_1$ et $(^4\text{P})^4\text{T}_1$ et rend l'interaction avec la configuration d^2p responsable de la faible énergie du niveau $(^4\text{P})^4\text{T}_1$. Ballhausen et Jorgensen (1955) font la même attribution ; ils attribuent de plus les bandes 18.300 cm^{-1} , 18.800 cm^{-1} , et 19.800 cm^{-1} à ^2G . Brubaker et Johnson (1958) au contraire, attribuent les bandes 6.300 cm^{-1} et 15.000 cm^{-1} à des transitions entre le niveau de base et les niveaux $(^4\text{F})^4\text{T}_2$ et $(^4\text{F})^4\text{T}_1$ et les bandes entre 23.000 cm^{-1} et 27.000 cm^{-1} à la transition vers $(^4\text{P})^4\text{T}_1$.

Weakliem (1962) calcule les niveaux d'énergie du cobalt doublement ionisé dans le cas d'une symétrie tétraédrique pure par diagonalisation de la matrice relative à l'hamiltonien du système comprenant l'interaction coulombienne, le couplage spin-orbite et le champ cristallin statique. Il néglige le mélange de la configuration d^7 avec les configurations supérieures. En cherchant les solutions pour plusieurs valeurs des différents paramètres, il tente d'obtenir l'accord avec les spectres d'absorption de cristaux du type Würzite contenant des ions Co^{2+} .

Ferguson (1963) fait aussi des attributions, mais de façon beaucoup plus qualitative.

L'étude que nous présentons ici est relative à la détermination des niveaux d'énergie d'un ion de configuration fondamentale $3d^7$ placé dans un entourage de symétrie D_{2d} . Nous avons appliqué les résultats aux spectres d'absorption des chlorures doubles de cobalt et de césium $CoCs_2Cl_4$ et $CoCs_3Cl_5$.

Cette étude a été faite dans le cadre de la théorie du champ cristallin. L'hamiltonien d'un ion situé dans un cristal comprend un certain nombre de termes dont les plus importants apparaissent dans l'expression suivante :

$$H = H_{\text{conf.}} + H_Q + H_{SO} + H_{\text{crist.}} + H_M$$

H_{conf} représente l'énergie correspondant à la distribution des électrons sur les diverses orbites,,

H_Q représente l'interaction coulombienne entre les électrons d de l'ion,

H_{SO} représente le couplage spin-orbite,

H_M représente l'action d'un champ magnétique externe éventuel.

Ces quatre termes de H existent dans le cas de l'ion libre.

H_{crist} représente la composante statique du champ cristallin, due à l'action de l'entourage sur les ions cobalt.

Ce champ cristallin peut lui-même être considéré comme formé de deux composantes, l'une, H_C , de symétrie cubique; l'autre, H_T , de symétrie quadratique.

Nous négligeons ici, en première approximation, un grand nombre d'autres termes qui seraient nécessaires à l'interprétation rigoureuse des spectres. Les plus importants de ceux-ci sont, sans aucun doute, l'interaction avec les configurations supérieures et la composante dynamique du champ cristallin, mais il existe aussi l'interaction spin-spin, spin-autres orbites,...

Les propriétés de l'ion sont représentées par un certain nombre de paramètres proportionnels aux intensités des interactions, et les résultats calculés sont rendus aussi voisins que possible des données expérimentales par ajustement des valeurs de ces paramètres.

Nous voyons que le nombre des paramètres entrant en jeu est considérable, et que, trop élevé en regard du nombre limité des données expérimentales, il ne pourra permettre d'obtenir des résultats précis.

Le problème revient donc à chercher, parmi ces paramètres, lesquels sont les plus importants, et à en déterminer l'ordre de grandeur. Par approximations successives, on peut ensuite espérer atteindre une valeur relativement exacte d'un nombre suffisant de paramètres pour rendre compte du spectre de façon satisfaisante.

METHODES DE CALCUL

RAPPELS DE THEORIE DES GROUPES

La théorie du champ cristallin que nous utilisons pour rendre compte des propriétés des cristaux étudiés est fondée sur l'hypothèse simple que l'interaction entre l'ion et ses proches voisins est de nature électrostatique. Il est alors clair que la symétrie du site dans lequel est placé l'ion joue un rôle essentiel. En fait, le nombre, la dégénérescence et les propriétés des niveaux d'énergie de cet ion dépendent en grande partie de la symétrie. Nous voyons donc apparaître l'importance du rôle de la théorie des groupes dans l'étude des propriétés des champs cristallins.

Nous ne rappellerons pas ici les principes fondamentaux de la théorie des groupes. Nous nous contenterons d'indiquer les tables de caractères et les décompositions en représentations irréductibles dans la mesure où celles-ci nous ont été nécessaires. Nous citerons aussi le théorème de Wigner-Eckart qui joue un rôle fondamental dans l'application de cette théorie à la mécanique quantique.

TABLES DE CARACTERES ET REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES des groupes cubiques et quadratiques simples et doubles.

Du point de vue formel, les décompositions des représentations irréductibles de R_3 (groupe des rotations transformant une sphère en elle-même), en représentations irréductibles d'un sous-groupe G de R_3 , sont identiques aux décompositions des niveaux d'énergie de l'ion libre quand celui-ci est placé dans un site de symétrie G .

Les ions Co^{2+} se trouvant dans un site de symétrie cubique approchée, les calculs ont tout d'abord été faits en négligeant les termes de plus basse symétrie, et nous avons étudié le passage du groupe R_3 au groupe cubique.

Selon que la méthode de calcul nécessitait l'emploi des nombres quantiques L (moment angulaire orbital) ou J (moment angulaire total, demi-entier dans le cas considéré), nous avons considéré le groupe cubique simple O où le groupe cubique double O^* .

Des calculs plus précis ont ensuite été faits en tenant compte de la composante quadratique du champ cristallin, et nous avons étudié le passage des groupes O et O^* aux groupes D_{2d} et D_{2d}^* , sous-groupes respectifs des groupes O et O^* .

Dans les tables suivantes,

E représente l'identité

C_2 représente les rotations de π autour des axes quaternaires

C_3 représente les rotations de $\pm \frac{\pi}{2}$ autour des axes quaternaires

C_4 représente les rotations de π autour des axes binaires

C_5 représente les rotations de $\pm \frac{2\pi}{3}$ autour des axes ternaires.

Notons que les classes E , C_3 , C_5 des groupes simples correspondent chacune à deux classes des groupes doubles, puisque dans ces dernières les rotations de 0 et 2π correspondent à des classes de transformations non identiques, et que les caractères sont de signe opposé pour les deux classes.

Table de caractère du groupe cubique simple

		E	C_2	C_3	C_4	C_5
A_1	Γ_1	1	1	1	1	1
A_2	Γ_2	1	1	-1	-1	1
E	Γ_3	2	2	0	0	-1
F_1	Γ_4	3	-1	1	-1	0
F_2	Γ_5	3	-1	-1	1	0

Table de caractère du groupe cubique double

	E	R	C_2	C_3'	C_3''	C_4	C_5'	C_5''
Γ_6	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1	-1
Γ_7	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	1	-1
Γ_8	4	-4	0	0	0	0	-1	1

Table de caractère du groupe quadratique simple

	E	C_2	C_3	C_4	C_5
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_3	1	1	-1	1	-1
Γ_4	1	1	-1	-1	1
Γ_5	2	-2	0	0	0

Table de caractère du groupe quadratique double

	E	R	C_2	C_3'	C_3''	C_4	C_5
Γ_6	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
Γ_7	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

A chaque niveau de l'ion libre est associé un nombre quantique qui définit complètement une représentation irréductible du groupe R_3 , et les fonctions d'onde qui lui sont attachées peuvent être considérées comme fonctions de base de cette représentation.

Dans le cas des groupes simples, ces représentations irréductibles sont caractérisées par la valeur de L

L	
0	Γ_1
1	Γ_4
2	$\Gamma_3 + \Gamma_5$
3	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
4	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
5	$\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$

Nous pouvons exprimer ces résultats sous la forme plus habituelle de levée de dégénérescence des niveaux de l'ion libre par un champ cubique (nous nous limiterons aux termes existant dans la configuration d^7 du cobalt)

$$\begin{aligned}
 {}^4P &\rightarrow {}^4F_1 & {}^2P &\rightarrow {}^2F_1 \\
 {}^2D &\rightarrow {}^2E + {}^2F_2 \\
 {}^4F &\rightarrow {}^4A_2 + {}^4F_1 + {}^4F_2 & {}^2F &\rightarrow {}^2A_2 + {}^2F_1 + {}^2F_2 \\
 {}^2G &\rightarrow {}^2A_1 + {}^2E + {}^2F_1 + {}^2F_2 \\
 {}^2H &\rightarrow {}^2E + 2{}^2F_1 + {}^2F_2
 \end{aligned}$$

Dans le cas des groupes doubles, les représentations irréductibles du groupe R_3 sont caractérisées par la valeur de J

J	Groupe cubique double	Groupe quadratique double
1/2	Γ_6	Γ_6^*
3/2	Γ_8	$\Gamma_6^* + \Gamma_7^*$
5/2	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6^* + 2\Gamma_7^*$
7/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$	$2\Gamma_6^* + 2\Gamma_7^*$
9/2	$\Gamma_6 + 2\Gamma_8$	$3\Gamma_6^* + 2\Gamma_7^*$
11/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$	$3\Gamma_6^* + 3\Gamma_7^*$

Ces tables de caractères et de représentations irréductibles permettent de comprendre la levée de dégénérescence progressive des niveaux au cours des différentes approximations effectuées dans les calculs.

a) dans une première hypothèse, les calculs ont été faits dans le schéma $|\alpha LS\rangle$.

Les actions du champ cubique, du champ quadratique et enfin du couplage spin-orbite ont été successivement introduites, ce qui nous a amenés à étudier les réductions $R_3 \rightarrow O \rightarrow D_{2d} \rightarrow D_{2d}^*$. Dans la dernière réduction ($D_{2d} \rightarrow D_{2d}^*$) nous avons tenu compte du fait que les fonctions $M_S = \pm \frac{3}{2}$ et $M_S = \pm \frac{1}{2}$ étaient fonctions de base respectivement des groupes Γ_6^* et Γ_7^* du groupe double D_{2d}^* c'est à dire que nous avons étudié les réductions des produits de

Kronecker du genre :

$$\begin{array}{l} \Gamma_N \times \Gamma_6 \\ \Gamma_N \times \Gamma_7 \end{array}$$

0	\longrightarrow	D_{2d}	\longrightarrow	D_{2d}^*
Γ_1		Γ_1		Γ_6^*
Γ_2		Γ_3		Γ_7^*
Γ_3		$\Gamma_1 + \Gamma_3$		$\Gamma_6^* + \Gamma_7^*$
Γ_4		$\Gamma_2 + \Gamma_5$		$2\Gamma_6^* + \Gamma_7^*$
Γ_5		$\Gamma_4 + \Gamma_5$		$\Gamma_6^* + 2\Gamma_7^*$

b) d'autres calculs ont été faits dans le schéma $|\beta J\rangle$ ce choix des fonctions de base tenant déjà compte de l'action du couplage spin-orbite. La réduction étudiée est donc :

0*	\longrightarrow	D_{2d}^*
Γ_6		Γ_6^*
Γ_7		Γ_7^*
Γ_8		$\Gamma_6^* + \Gamma_7^*$

suivant
Le tableau représente les décompositions que nous avons utilisées dans les différentes approximations.

La dernière colonne donne la décomposition en niveaux caractérisés par les représentations irréductibles Γ_6^* et Γ_7^* du groupe double D_{2d}^* des termes d'un ion Co^{2+} placé dans un site de symétrie quadratique.

R_3 (ion gazeux)	O (Chp. Cub)	D_{2d} (C C + C Q)	O^* (C C + S O)	D_{2d}^* (C C + S O + C Q)
4_F	$\Gamma_2 ({}^4A_2) +$ $\Gamma_4 ({}^4F_1) + \Gamma_5 ({}^4F_2)$	$4\Gamma_2 + 2\Gamma_4 + 4\Gamma_5$	$2\Gamma_6 + 2\Gamma_7 + 5\Gamma_8$	$7\Gamma_6^* + 7\Gamma_7^*$
4_P	$\Gamma_4 ({}^4F_1)$	$2\Gamma_2 + 2\Gamma_5$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$	$3\Gamma_6^* + 3\Gamma_7^*$
2_G	$\Gamma_1 ({}^2A_1) + \Gamma_3 ({}^2E) +$ $\Gamma_4 ({}^2F_1) + \Gamma_5 ({}^2F_2)$	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$	$2\Gamma_6 + \Gamma_7 + 3\Gamma_8$	$5\Gamma_6^* + 4\Gamma_7^*$
2_P	$\Gamma_4 ({}^2F_1)$	$\Gamma_2 + \Gamma_5$	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$2\Gamma_6^* + \Gamma_7^*$
2_H	$\Gamma_3 ({}^2E) + 2\Gamma_4 ({}^2F_1)$ $+ \Gamma_5 ({}^2F_2)$	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$ $+ 3\Gamma_5$	$2\Gamma_6 + \Gamma_7 + 4\Gamma_8$	$6\Gamma_6^* + 5\Gamma_7^*$
2_F	$\Gamma_2 ({}^2A_2) + \Gamma_4 ({}^2F_1)$ $+ \Gamma_5 ({}^2F_2)$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$	$\Gamma_6 + 2\Gamma_7 + \Gamma_8$	$3\Gamma_6^* + 4\Gamma_7^*$

Pour éviter toute ambiguïté quant au groupe utilisé au cours d'un calcul nous emploierons les notations A_1, A_2, E, T_1, T_2 , de Mulliken pour le groupe cubique simple et les notations Γ_N de Bethe pour les autres groupes, en ajoutant un astérisque lorsqu'il s'agira des niveaux Γ_6 et Γ_7 du groupe quadratique double.

THEOREME DE WIGNER-ECKART

Le lien entre la théorie des groupes et la mécanique quantique s'établit en considérant les propriétés de symétrie de l'équation de Schrödinger. On cherche donc à calculer les éléments de matrice tels que

$$\int \psi_i^* h_j \theta_k d\tau$$

soient - p fonctions de base ψ_i , orthonormées, de la représentation Γ_P d'un groupe G.

- q fonctions de base ψ_j de la représentation Γ_Q du groupe G.

- r fonctions de base θ_k de la représentation Γ_R du groupe G.

Dans les opérations du groupe G, les q opérateurs h_j se transforment de la même façon que les fonctions de base ψ_j .

Les qr fonctions $\psi_j \theta_k$ forment les fonctions de base de la représentation $\Gamma_Q \times \Gamma_R$ du groupe G.

Celle-ci peut s'écrire $\Gamma_Q \times \Gamma_R = \sum_S C_S \Gamma_S$. A cette décomposition nous pouvons faire correspondre des ensembles de combinaisons linéaires des produits $\psi_j \theta_k$. Chaque ensemble formant les fonctions de base d'une représentation irréductible se trouvant dans $\sum_S C_S \Gamma_S$.

La forme générale du théorème de Wigner-Eckart est alors

$$\int \psi_i^* h_j \theta_k d\tau = \sum_{\beta} A_{\beta} \Gamma_P \beta_i | \Gamma_Q j_j \Gamma_R k)$$

expression dans laquelle A_{β} est une constante et le terme entre parenthèses un coefficient de Clebsch Gordon.

Dans le cas particulier du groupe R_3 β est au plus égal à 1 (théorème de Clebsch Gordon) et les fonctions ψ_i et θ_k correspondent aux états $\langle \gamma^{KM} |$ et $| \gamma' K' M' | \rangle$, où K et K' sont des vecteurs moment angulaire, γ et γ' l'ensemble des autres nombres quantiques définissant la fonction d'onde. Les opérateurs h_j sont des opérateurs tensoriels de rang k $T^{(k)}_q$ qui se transforment comme des harmoniques sphériques Y_{kq} .

Le théorème de Wigner-Eckart se met alors sous la forme

$$\langle Y_{K M_K} \left| T_q^{(k)} \right| Y_{K' M_{K'}} \rangle = (-1)^{K-M_K} \begin{pmatrix} K & k & K' \\ -M_K & q & M_{K'} \end{pmatrix} \langle Y_{K M_K} \parallel T^{(k)} \parallel Y_{K'} \rangle$$

produit d'une expression indépendante de M_K , $M_{K'}$ et q , appelée élément de matrice réduit, par un symbole 3-j défini à partir du coefficient de Clebsch Gordan.

THEORIE DES OPERATEURS TENSORIELS

Pour écrire le théorème de Wigner-Eckart dans le cas du groupe R_3 , nous avons introduit la notion d'opérateur tensoriel. On dit que les opérateurs $T_q^{(k)}$ forment les composantes d'un opérateur tensoriel de rang k si les $(2k+1)$ opérateurs $T_q^{(k)}$ ($q = k, k-1, \dots, -k$) vérifient les relations de commutation suivantes

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

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

dans lesquelles J est un opérateur moment angulaire total.

On peut montrer facilement que les quantités $c_q^{(k)} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq}(\theta, \varphi)$ satisfont à ces relations, et en conséquence forment les composantes d'un opérateur tensoriel de rang k .

Les méthodes de Racah reposent essentiellement sur ces propriétés. En effet dans les termes $\sum_i r_i^k Y_{kq}(\theta_i, \varphi_i)$ nous pouvons isoler la partie radiale $\langle r^k \rangle$

la partie angulaire restante est alors proportionnelle à la composante d'un opérateur tensoriel de rang k et le calcul des éléments de matrice se réduit à l'emploi du théorème de Wigner-Eckart et au calcul des éléments de matrice réduits.

Il est parfois nécessaire de calculer les éléments de matrice réduits de $T_q^{(k)}$ dans un système de base connaissant ces mêmes éléments de matrice

réduits dans un autre système de base. (En particulier, nous avons été amené à exprimer des éléments de matrice dans la représentation $|SLJM_J\rangle$ alors que nous connaissions les éléments de matrice réduits dans la représentation $|SLM_L\rangle$).

Pour ce faire, il suffit d'étudier le couplage de trois vecteurs moments angulaires $j_1 j_2 j_3$; celui-ci se représente facilement au moyen d'un symbole 6-j ce qui donne :

$$\langle \gamma j_1 j_2 J \| T^k \| \gamma' j'_1 j'_2 \rangle = \delta(j_1 j'_1) (-1)^{j'_1 + j'_2 + J + k'} \left[(2J+1)(2J'+1) \right]^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J & k & J' \\ j'_1 & j_1 & j'_2 \end{matrix} \right\} \langle \gamma j_2 \| T^{(k)} \| \gamma' j'_2 \rangle$$

Notons que les symboles 3-j et 6-j ne sont différents de zéro que si les conditions triangulaires sont satisfaites: pour les symboles 3-j: (KkK') et la condition supplémentaire $M_k + M'_k + q = 0$; pour les symboles 6-j: $(j_2 k j'_2) (JkJ') (j'_2 j_1 J')$ $(Jj_1 j_2)$.

Remarque : Pour les calculs numériques des éléments de matrice, nous avons utilisé les tables de symboles 3-j et 6-j de Rotenberg, Bivins, Metropolis et Wooten (1959).

COEFFICIENTS DE PARENTE FRACTIONNELLE

Tout état d'une configuration l^n peut être mis sous forme d'une combinaison linéaire de déterminants de rang n . La fonction propre $(slm_s m_l)$ du n ième électron apparaissant dans chaque terme du développement de chacun de ces déterminants, la fonction propre totale peut être considérée comme la somme des produits des fonctions propres de l^{n-1} et de l ; ce qui s'écrit :

$$|\Psi\rangle = \sum_{\bar{\Psi}} (\bar{\Psi} | \Psi) |\bar{\Psi}, \Phi, \Psi\rangle$$

en posant : $\Psi = l^n \gamma SL$, $\bar{\Psi} = l^{n-1} \bar{\gamma} \bar{S} \bar{L}$, $\Phi = s l$

$$|\bar{\Psi}, \Phi, \Psi M_s M_L\rangle = \sum_{\bar{M}_s m_s \bar{M}_L m_L} (\bar{S} \bar{M}_s s m_s | \bar{S} s S M_s) (\bar{L} \bar{M}_L l m_L | \bar{L} l L M_L) \times |\bar{\Psi} \bar{M}_s \bar{M}_L\rangle |\Phi m_s m_L\rangle$$

Les coefficients $\langle \bar{\psi} || \psi \rangle$, appelés "coefficients de parenté fractionnelle" sont déterminés de façon à ce que les combinaisons linéaires des états $|\bar{\psi}, \phi, \psi\rangle$ soient antisymétriques relativement à l'échange du n ième électron avec chacun des n-1 autres.

CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE REDUITS

Les éléments de matrice réduits que nous avons introduits à propos du théorème de Wigner-Eckart et qui sont constamment utilisés dans la théorie du champ cristallin, se calculent facilement au moyen des coefficients de parenté fractionnelle. Il est en effet bien évident que chaque élément de matrice réduit d'un opérateur tensoriel $v^{(k)}$ entre les états de l^n est n fois

l'élément de matrice correspondant du tenseur $(v^{(k)})_n$. D'où :

$$\begin{aligned} \langle \psi || V^{(k)} || \psi' \rangle &= n \sum_{\bar{\psi}, \bar{\psi}'} (\psi || \bar{\psi}) (\bar{\psi}, \phi, \psi || v^{(k)} || \bar{\psi}', \phi, \psi') (\bar{\psi}' || \psi') \\ &= n [(2L+1)(2k+1)(2L'+1)]^{1/2} \sum_{\bar{\psi}} (\psi || \bar{\psi}) (\bar{\psi} || \psi') \\ &\quad \left\{ \begin{matrix} L & k & L' \\ l & l & l \end{matrix} \right\} (-1)^{\bar{l}+L+L+k} \langle l || v^{(k)} || l \rangle \end{aligned}$$

SENIORITE

Il peut arriver que plusieurs multiplets d'une configuration aient même multiplicité et même moment angulaire orbital. Il y a alors dans le calcul des coefficients de parenté fractionnelle une indétermination que l'on lève par le choix arbitraire de l'un d'eux, ce qui permet d'attribuer à chacun des états un indice appelé "séniorité" et de le déterminer sans ambiguïté.

C'est dans le cadre de la théorie des groupes continus que s'explique véritablement la notion de séniorité.

EQUIVALENCE FORMELLE ENTRE LES CONFIGURATIONS d^7 et d^3

Compte tenu de la nature complémentaire d'un électron et d'un trou, il est facile d'imaginer qu'à un état d^n est associé un état d^{10-n} possédant les mêmes nombres quantiques, et qu'il existe des relations simples entre ces configurations complémentaires.

Soit $F(d^{n+1} \alpha' S' L'; d^n \alpha SL)$ le coefficient de parenté fractionnelle entre l'état $\alpha' S' L'$ de d^{n+1} et l'état αSL de d^n , on a

$$F(d^{10-n} \alpha SL; d^{10-n-1} \alpha' S' L') = \xi (-1)^{S+S'+L+L'-5/2} \left[\frac{(n+1)(2S'+1)(2L'+1)}{(10-n)(2S+1)(2L+1)} \right]^{1/2} F(d^{n+1} \alpha' S' L'; d^n \alpha SL)$$

où $\xi = 1$ sauf pour $n = 4$ auquel cas $\xi = (-1)^{v'-1/2}$, v' étant la séniorité associée à $\alpha' S' L'$.

Les matrices de l'énergie électrostatique pour les configurations complémentaires sont identiques à l'exception d'un terme diagonal additionnel constant.

Les éléments de matrice réduits utilisés au cours des calculs des différentes perturbations sont les mêmes pour les états complémentaires à l'exception du signe

$$\begin{aligned} \langle \alpha SL \parallel U_{(10-n)}^{(k)} \parallel \alpha' S' L' \rangle &= -1(-1)^k \langle \alpha SL \parallel U_{(n)}^{(k)} \parallel \alpha' S' L' \rangle \\ \langle \alpha SL \parallel V_{(10-n)}^{(1k)} \parallel \alpha' S' L' \rangle &= (-1)^k \langle \alpha SL \parallel V_{(n)}^{(1k)} \parallel \alpha' S' L' \rangle \end{aligned}$$

Il est donc possible d'associer la configuration fondamentale $3d^7$ du cobalt à la configuration $3d^3$.

L'énergie électrostatique sera la même à un déplacement près de la configuration, et les éléments de matrice du champ cristallin et du couplage spin-orbite seront opposés à ceux de d^3 .

Sachant d'autre part que les groupes de symétrie tétraédrique et de symétrie octaédrique sont isomorphes, on démontre que l'hamiltonien cristallin, pour un ion dont le site appartient à l'un de ces deux groupes est le même, mais que leurs paramètres respectifs sont opposés. Le paramètre relatif à une symétrie tétraédrique est négatif.

Le problème d'un ion de configuration $3d^7$ placé dans un entourage tétraédrique est par conséquent exactement le même que celui d'un ion de configuration $3d^3$ placé dans un entourage octaédrique. Ce dernier cas est celui de l'ion Cr^{3+} dans une matrice de corindon Al_2O_3 , c'est à dire le rubis. De nombreuses études théoriques ayant été faites sur ce cristal, nous avons pu utiliser directement certains de leurs résultats.

ION Co^{2+} GAZEUX

La configuration fondamentale de l'ion Co^{2+} gazeux est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$. Les états autorisés dans cette configuration par le principe d'exclusion de Pauli sont les états quadruplets 4P et 4F et les états doublets 2P , 2D_a , 2D_b , 2F , 2G , 2H .

L'analyse expérimentale des spectres de $CoIII$ a été faite par Shenstone et publiée par Mrs Charlotte Moore (1952).

Les résultats sont consignés dans le tableau VI. On voit que le terme fondamental 4F obéit à la règle de Hund et que les intervalles observés à l'intérieur des multiplets suivent approximativement la règle de Landé pour la valeur trouvée de la constante de couplage spin-orbite ($\lambda = -178 \text{ cm}^{-1}$).

Deux termes 2D apparaissent dans cette configuration. A l'un deux, commun aux configurations d^3 et d (nous avons vu que nous utiliserions toujours la configuration $3d^3$ conjuguée de $3d^7$), correspond la séniorité 1, alors que tous les autres termes possèdent la séniorité 3. Ces états 2D_1 et 2D_3 n'existent pas dans la nature, les niveaux observés 2D_a et 2D_b correspondant à des combinaisons linéaires de ces derniers. Le niveau 2D_a de plus basse énergie est celui qui a été expérimentalement observé.

Les états d'une configuration sont séparés par l'interaction électrostatique entre les électrons $3d$. Celle-ci est habituellement représentée en termes d'intégrales de Slater $F^{(k)}$:

$$F^{(k)} = e^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 R_{nl}(1) R_{nl}(2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} R_{nl}(1) R_{nl}(2)$$

TABLEAU VI

TERME	VALEUR DE J	ENERGIES OBSERVEES	CENTRE DE GRAVITE
4_F	9/2	0	818
	7/2	841,2	
	5/2	1451,3	
	3/2	1866,8	
4_P	5/2	15201,9	15378
	3/2	15428,2	
	1/2	15811,4	
2_G	9/2	16977,7	17328
	7/2	17766,2	
2_H	11/2	22720,3	23044
	9/2	23434,3	
2_D	5/2	23058,8?	
	3/2		

L'hamiltonien d'interaction pour une configuration l^2 a pour éléments de matrice :

$$\langle l^2 S L M_S M_L | Q | l^2 S L M_S M_L \rangle = (-1)^L \sum_k \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & l & k \end{Bmatrix} F^{(k)} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2$$

Pour une configuration l^n , les éléments de la matrice électrostatique sont calculés par récurrence à partir de l^{n-1} en utilisant les coefficients de parenté fractionnelle. Dans le cas des configurations d^n Racah (1942) a simplifié les expressions exprimant les énergies des états en introduisant les combinaisons linéaires des intégrales de Slater :

$$A = F^{(0)} - F^{(4)} / 9 \quad B = (9F^{(2)} - 5F^{(4)}) / 441 \quad C = 5F^{(4)} / 63$$

Les résultats obtenus sont les suivants

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

$${}^4P = 3A$$

$${}^2D = 3A + 5B + 5C + (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2}$$

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

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

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

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

et représentent les éléments diagonaux de la matrice d'interaction coulombienne, les éléments non diagonaux étant tous nuls .

Les états 2D que nous avons écrits correspondent aux termes spectraux observés.

Les éléments de matrice entre les états de séniorité 1 et 3 sont :

$$\langle {}^2_1D \mid Q \mid {}^2_1D \rangle = 3A + 7B + 7C$$

$$\langle {}^2_3D \mid Q \mid {}^2_3D \rangle = 3A + 3B + 3C$$

$$\langle {}^2_1D \mid Q \mid {}^2_3D \rangle = 3 \sqrt{21} B$$

La quantité 3A se retrouve dans chacun des éléments de matrice. Elle correspond à un déplacement en bloc de la configuration et s'ajoute au terme diagonal constant correspondant au passage de la configuration d^7 à la configuration d^3 .

Ce terme additionnel est égal à $18A - 28B + 14C$.

Notons que les énergies des niveaux 2P et 2H ont la même valeur calculée, ce qui est un cas de dégénérescence accidentelle dû aux propriétés de symétrie.

Deux configurations excitées de l'ion Co^{2+} gazeux ont été expérimentalement étudiées : une configuration de même parité $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s$ se trouve vers $65\,000\text{ cm}^{-1}$ et une configuration de parité opposé $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4p$ beaucoup plus élevée (vers $130\,000\text{ cm}^{-1}$).

Dans le cas de la configuration $3d^6 4s$, l'énergie électrostatique dépend de deux facteurs : a) l'interaction entre les électrons 3d qui dépend des intégrales de Slater $F^{(k)}$, et a été calculée par Racah (1942) en utilisant les paramètres A B C :

$${}^1S = 6A + 10B + 10C \pm 2(193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2}$$

$${}^3P = 6A - 5B + 11/2 C \pm 1/2 (912B^2 - 24BC + 9C^2)^{1/2}$$

$${}^1D = 6A + 9B + 15/2 C \pm 3/2 (144B^2 + 8BC + C^2)^{1/2}$$

$${}^3D = 6A - 5B + 4C$$

$${}^5D = 6A - 21B$$

$${}^1F = 6A + 6C$$

$${}^3F = 6A - 5B + 11/2 C \pm 3/2 (68B^2 + 4BC + C^2)^{1/2}$$

$${}^1G = 6A - 5B + 15/2 C + 1/2(708B^2 - 12BC + 9C^2)^{1/2}$$

$${}^3G = 6A - 12B + 4C$$

$${}^3H = 6A - 17B + 4C$$

$${}^1I = 6A - 15B + 6C$$

b) l'interaction d'échange entre les électrons 3d et 4s qui dépend des intégrales radiales d'échange $G^{(k)}$

$$G^{(k)} = e^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 R_{nl}(1) R_{nl}(2) R'_{nl}(1) R'_{nl}(2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}}$$

THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

La théorie du champ cristallin suppose d'une part que le cristal est constitué d'un ensemble d'ions métalliques sans interaction mutuelle et situés dans un milieu ayant la même symétrie ponctuelle que ces ions, d'autre part que les interactions entre l'ion métallique et le milieu environnant sont d'origine purement électrostatique. On traitera donc d'un atome métallique central soumis à un champ électrique créé par l'ensemble des autres atomes.

Un tel champ détruit évidemment la symétrie sphérique de l'atome libre ; le potentiel électrique produit par les atomes entourant l'ion central est supposé statique, et il possède la symétrie de l'arrangement de ces atomes.

Le traitement quantique d'un tel modèle consiste, avec ces hypothèses, à ajouter un terme potentiel H_{Crist} à l'hamiltonien H_0 de l'ion libre. H_{Crist} représente donc l'interaction coulombienne entre les électrons de l'ion métallique et les charges électriques situées autour de cet ion. Le problème revient au calcul du potentiel produit par l'ensemble des autres ions aux coordonnées de l'ion métallique. Ce potentiel électrostatique obéit à l'équation de Laplace

$$\Delta V = 0.$$

Les solutions de cette équation sont des harmoniques sphériques.

Le potentiel au point (r, θ, φ) sera donc la somme sur tous les électrons.

$$H_{\text{crist}} = \sum_{k,q} B_k^q z_i^k Y_{kq}(\theta_i, \varphi_i)$$

On utilise généralement un modèle simplifié en ne tenant compte que des ions voisins de l'ion métallique. Dans ce cas, pour les charges $-g_j e$ situées aux points (α_j, β_j, R_j) , les coefficients B_k sont égaux à :

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

Ces deux équations forment la base de la théorie quantitative des champs cristallins.

La valeur des paramètres B_k^q est déterminée par la position relative des ions métalliques et des charges $-g_j e$, c'est-à-dire par la symétrie du champ cristallin et les distances interatomiques à l'intérieur du cristal. Elle dépend également de l'axe de quantification Z choisi.

H_{crist} doit rester invariant dans les opérations qui transforment le cristal en lui-même. Dans le cas d'un ion placé dans un site de symétrie D_{2d} , et si l'on choisit l'axe quaternaire comme axe de quantification, cette invariance nécessite que q soit multiple de 4 et que $k + q$ soit pair.

Les propriétés des opérateurs tensoriels à l'intérieur d'une configuration montrent que les seuls valeurs de k intervenant dans le calcul de l'énergie doivent être paires et inférieures ou égales à 21. De plus, l'énergie potentielle étant une quantité réelle, il est nécessaire d'avoir.

$B_k^q = (-1)^q (B_k^{-q})^*$. Le premier coefficient est B_0^0 . Il apparaît dans l'expression

$$\sum_i B_0^0 Y_{00}(\theta_i, \varphi_i)$$

qui est une constante. Ce terme déplace donc tous les

niveaux d'une même énergie, et n'a aucun effet du point de vue spectroscopique; il est alors commode de prendre $B_0^0 = 0$.

De ces considérations il résulte que l'hamiltonien représentant l'interaction coulombienne entre les électrons de l'ion cobalt placé dans un site de symétrie D_{2d} et les charges électriques situées autour de cet ion peut s'écrire :

$$H_{\text{crist.}} = \sum_l B_l^0 \langle r^{2l} \rangle Y_{2l,0}(\theta_i, \varphi_i) + B_4^0 \langle r^4 \rangle Y_{4,0}(\theta_i, \varphi_i) + B_4^4 \langle r^4 \rangle [Y_{4,4}(\theta_i, \varphi_i) + Y_{4,-4}(\theta_i, \varphi_i)]$$

($\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$ représentent la valeur moyenne de r^2 et r^4 pour les électrons d).

COEFFICIENTS DES ELEMENTS DE MATRICE DE H_{crist}

Reprenons l'hamiltonien sous sa forme générale

$$H_{\text{crist.}} = \sum_{l,k,q} B_{kq}^l \langle z^k \rangle Y_{kq}$$

Les opérateurs $C_q^{(k)}$ étant définis par la relation (Racah 1942)

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_l Y_{kq}(\theta_i, \varphi_i) \quad \text{avec} \quad \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

H_{crist} prend la forme

$$H_{\text{crist.}} = B_k^q \langle z^k \rangle \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} C_q^{(k)}$$

Les opérateurs $U_q^{(k)}$ étant ensuite définis (Racah 1942) par

$$U_q^{(k)} = \frac{1}{\langle l \| C^{(k)} \| l \rangle} C_q^{(k)} \quad (\text{c'est à dire} \quad \langle d \| U^{(k)} \| d \rangle = 1)$$

L'hamiltonien H_{crist} peut finalement s'écrire :

$$H_{\text{crist.}} = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} B_k^q \langle z^k \rangle U_q^{(k)}$$

et pour les électrons d

$$H_{\text{crist.}} = 5 \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} B_k^q \langle z^k \rangle U_q^{(k)}$$

en remplaçant B_k^q par sa valeur $\frac{4\pi}{2k+1} \sum_j \frac{q_j e^2}{e^{k+1}} Y_{kq}^*(\alpha_j, \beta_j)$

$$H_{\text{crist.}} = \left[5 \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_j \frac{q_j e^2}{e^{k+1}} Y_{kq}^*(\alpha_j, \beta_j) \right] \langle z^k \rangle U_q^{(k)}$$

et nous poserons $H_{\text{crist}} = A_k^q \langle r^k \rangle U_q^{(k)}$

Les coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$ représentent l'intensité du potentiel cristallin. Ceux relatifs à la symétrie cubique sont généralement très grands devant ceux relatifs à la symétrie axiale.

Il est nécessaire de connaître l'ordre de grandeur du champ cubique vis à vis des intensités de l'énergie électrostatique et du couplage spin-orbite, plusieurs cas se présentant suivant les grandeurs relatives de ces trois quantités :

a - Cas d'un champ cristallin faible vis à vis de la séparation en groupes de multiplets du spectre atomique de l'ion métallique gazeux.

Le couplage spin-orbite étant petit vis-à-vis de l'énergie électrostatique, l'hamiltonien H_{SO} est introduit comme une perturbation au premier ordre.

L'hamiltonien représentant le champ cristallin est ensuite traité comme perturbation du premier ordre sur les états $|SLJ\rangle$.

b - Cas d'un champ cristallin du même ordre de grandeur que l'énergie électrostatique.

Ces deux actions sont donc traitées simultanément. Le couplage spin-orbite étant beaucoup plus faible, l'hamiltonien H_{SO} est introduit comme perturbation sur les états $|\alpha S \Gamma_0\rangle$.

c - Cas d'un champ cristallin fort vis à vis de l'énergie électrostatique.

Les énergies sont considérées comme seules fonctions du champ cristallin, puis les hamiltoniens H_0 et H_{SO} sont introduits comme perturbations sur les états $|f^n e^{3-n} s \Gamma_0\rangle$.

Le problème fondamental est donc la détermination des coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$. Celle-ci peut se faire par deux méthodes :

a - Méthode paramétrique.

Les coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$ sont considérés comme des paramètres, que l'on peut ajuster de façon à ce que leurs valeurs rendent compte le mieux possible des résultats expérimentaux.

b- Méthode quantitative.

Les coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$ sont calculés de façon absolue à partir des données structurales et des valeurs des fonctions radiales.

Nous traiterons ces deux méthodes, comparerons les résultats obtenus et essaierons d'en tirer des conclusions quant à leur intérêt.

EXPRESSION PARAMETRIQUE DES COEFFICIENTS $A_k^q \langle r^k \rangle$ DES OPERATEURS $U_q^{(k)}$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien représentant l'interaction coulombienne entre les électrons de l'ion cobalt et les charges électriques situées autour de cet ion sont proportionnels aux opérateurs $U_q^{(k)}$ et dans le cas d'une symétrie D_{2d} , on peut écrire l'hamiltonien sous la forme :

$$H_{\text{crist}} = W \left[U_0^{(4)} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{10}{7}} (U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)}) \right]$$

somme représentant la partie de symétrie

cubique de l'entourage

$$+ K U_0^{(2)} + c (U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)})$$

somme représentant la partie de symétrie

quadratique de l'entourage

La comparaison entre les schémas des niveaux et les spectres d'absorption optique à pour but la détermination des valeurs expérimentales des constantes

$$K = A_2^0 \langle r^2 \rangle$$

$$W = A_4^0 \langle r^4 \rangle$$

$$\left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{10}{7}} W + c \right) = A_4^4 \langle r^4 \rangle$$

Afin de faciliter les comparaisons, nous avons exprimé la constante W caractéristique de la composante cubique du champ cristallin en fonction de la différence d'énergie que possède un électro d entre les états e et f_2 .

Nous avons donc utilisé le paramètre Dq introduit par Sugano et ses collaborateurs.

Ce paramètre est défini par la relation

$$10Dq = \langle de | H_C | de \rangle - \langle df_2 | H_C | df_2 \rangle$$

En diagonalisant la matrice à deux lignes et deux colonnes correspondant à la représentation Γ_8 pour les calculs faits sur la base $|\beta J\rangle$ et à la représentation F_1 pour les calculs faits sur la base $|\alpha LS\rangle$, nous avons obtenu :

$$\langle de | H_C | de \rangle - \langle df_2 | H_C | df_2 \rangle = \frac{10}{3} W$$

soit $W = 3Dq$

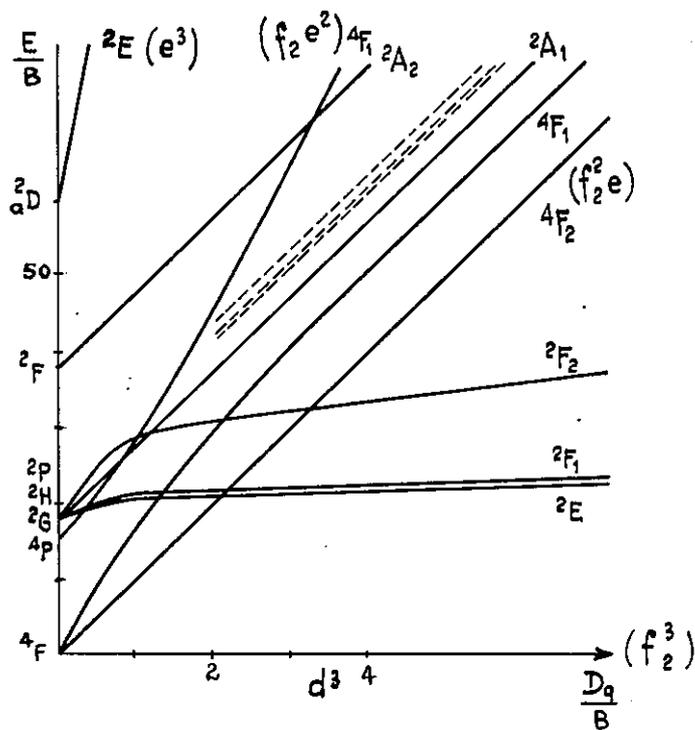
De façon analogue, nous avons défini la constante K caractéristique de la composante quadratique du champ cristallin (nous montrerons que c est négligeable) par la relation :

$$4K = \langle de \gamma_3 | H_T | de \gamma_3 \rangle - \langle de \gamma_1 | H_T | de \gamma_1 \rangle$$

METHODES DE CALCUL

A - Introduction aux méthodes de Sugano.

Pour étudier les spectres d'absorption des ions complexes des éléments de transition, Tanabe et Sugano (1954) ont calculé les éléments de matrice de l'interaction coulombienne H_0 et du champ cristallin cubique H_C entre les fonctions de base $|\alpha \Gamma S \gamma m_s\rangle$ des configurations $3d^N$. Ils ont négligé le couplage spin-orbite et le champ cristallin de symétrie inférieure. Grâce à cette approximation la matrice à 120 lignes et 120 colonnes correspondant à la configuration $3d^3$ se réduit à 8 matrices de faibles dimensions pour les niveaux 4A_2 , 4F_1 , 4F_2 , 2A_1 , 2A_2 , 2E , 2F_1 , 2F_2 . Par diagonalisation de ces matrices, ils ont calculé les énergies des niveaux en fonction de l'intensité du champ cubique. Ils en ont représenté les variations en fonction des coordonnées réduites E/B et Δ/B ($\Delta = 10Dq$) sur un diagramme construit pour une valeur de $C/B = 4,5$ (B et C paramètre de Racah) (fig.25)



Spectre calculé de Cr^{3+} dans un champ cristallin de symétrie cubique

(Sugano 1954)

Figure - 25

Des valeurs convenables de Δ et B doivent permettre de rendre compte de tout spectre d'un ion de configuration $3d^3$ placé dans un champ cristallin de symétrie cubique.

Nous avons montré qu'il était possible d'assimiler le problème d'un ion de configuration $3d^7$ placé dans un champ de symétrie tétraédrique au problème d'un ion de configuration $3d^3$ placé dans un champ de symétrie cubique. Nous avons donc pu utiliser le diagramme de Sugano qui nous a en particulier permis de déterminer l'ordre de grandeur de la partie cubique du champ cristallin des chlorures doubles de cobalt et de césium. Dans nos calculs, nous n'avons cependant pas utilisé la même méthode, et en particulier nous avons choisi des fonctions de base différentes.

B - Hypothèses et méthode de calcul utilisées.

Les ordres de grandeur des différentes interactions n'étant à priori pas connus, nous avons fait les calculs à partir d'hypothèses différentes quant aux valeurs relatives des termes de l'hamiltonien. Nous nous sommes donc placés dans l'approximation du champ faible, puis dans le cas d'un champ moyen, et nous avons cherché de laquelle de ces deux méthodes les résultats présentaient le meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

- Première hypothèse : En supposant les termes de l'ion libre comme infiniment éloignés les uns des autres en regard des différences d'énergie entre les sous-niveaux Stark appartenant à ces termes, nous avons calculé la décomposition des états 4F , 2G et 2F par le champ cubique.

- Deuxième hypothèse : En négligeant l'action du couplage spin-orbite nous avons choisi le système de base $|\alpha LS\rangle$ et avons développé l'hamiltonien du champ cubique sur ces états.

Dans les deux cas, et pour la valeur choisie du champ cubique, nous avons tracé les courbes des énergies des niveaux en fonction de l'intensité du champ quadratique et nous avons calculé les écartements par un champ magnétique des niveaux voisins de $17\ 300\ \text{cm}^{-1}$.

Aucune des hypothèses de départ n'ayant donné de résultats satisfaisants, nous avons été amenés à faire intervenir simultanément toutes les interactions en construisant la matrice de l'ensemble des niveaux de la configuration, et même à tenir compte de l'influence de la configuration d^{6s} immédiatement supérieure.

Dans tous les cas, nous avons cherché à obtenir le maximum de renseignements qualitatifs donnés par la théorie des groupes. Puis nous avons calculé entre les états de base d'une représentation irréductible donnée du groupe de symétrie ponctuelle étudié, et à l'aide de la théorie des opérateurs tensoriels, les éléments de matrice de l'hamiltonien considéré. Enfin, nous avons tenté, par comparaison avec les résultats expérimentaux, d'en déduire les grandeurs physiques correspondantes.

C - Détermination des fonctions de base.

La symétrie ponctuelle des ions Co^{2+} appartient au groupe D_{2d} , les noyaux des ions voisins se trouvant aux sommets d'un tétraèdre légèrement déformé. Les termes principaux du développement du potentiel créé par cet entourage correspondent à la symétrie cubique et nous nous limiterons à ces termes en première approximation. Afin de simplifier l'étude ultérieure de la perturbation quadratique, nous avons pris un des axes quaternaires du cube comme axe de quantification. Ceci nous a permis de distinguer les quatre représentations réductibles du groupe O en prenant comme fonctions de base les fonctions correspondant à chacune des représentations irréductibles de D_{2d} .

Dans ces conditions, l'hamiltonien H_{crist} s'écrit comme la somme des énergies potentielles

$$V_4^0 = \Sigma (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4)$$

$$V_4^4 = \Sigma (x^4 + y^4 - 6x^2y^2)$$

Nous avons choisi de développer H_{crist} dans les systèmes de fonctions propres $|LM_L\rangle$ et $|JM_J\rangle$ de H_0 , et le problème est alors de déterminer les combinaisons linéaires des fonctions:

$$|\psi_{S L \Gamma_0}\rangle = A \langle L M_L \Gamma_0 | \psi_{S M_L} \rangle$$

et
$$|\psi_{S J \Gamma_0}\rangle = B \langle J M_J \Gamma_0 | \psi_{S M_J} \rangle$$

qui sont fonctions de base des représentations irréductibles Γ_0 du groupe cubique.

De telles fonctions de base ont été calculées par Griffith (1961) (Tableaux VII et VIII)

D - Calcul des différents termes de l'hamiltonien

a) Champ cristallin :

Sur ces fonctions de base, nous avons développé l'hamiltonien du champ cristallin

$$H_{\text{crist}} = A_k^q \langle r^k \rangle U_q^{(k)}$$

en utilisant les éléments de matrice réduits de $U^{(k)}$ entre les états de d^3 calculés par Nielson et Koster (1963) (Tableaux IX et X)

puis nous avons diagonalisé les matrices obtenues pour des valeurs particulières des coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$.

b) Couplage spin-orbite :

Les électrons i des couches non saturées de Co^{2+} étant caractérisés par leurs moments angulaires d'orbite et de spin \underline{l}_i et \underline{s}_i , l'action du couplage spin-orbite est représenté par

$$H_{\text{SO}} = \sum_i \lambda \underline{l}_i \cdot \underline{s}_i$$

TABLEAU VII

FONCTIONS DE BASE $|\alpha LS\rangle$

$$L = 1 \quad |F_1 \Gamma_2\rangle = |1 0\rangle$$

$$|F_1 \Gamma_5^\pm\rangle = |1 \pm 1\rangle$$

$$L = 2 \quad |E \Gamma_1\rangle = |2 0\rangle$$

$$|E \Gamma_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |2 2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |2 - 2\rangle$$

$$|F_2 \Gamma_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |2 2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |2 - 2\rangle$$

$$|F_2 \Gamma_5^\pm\rangle = \mp |2 \pm 1\rangle$$

$$L = 3 \quad |A_2 \Gamma_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |3 2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |3 - 2\rangle$$

$$|F_1 \Gamma_2\rangle = |3 0\rangle$$

$$|F_1 \Gamma_5^\pm\rangle = -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}} |3 \mp 3\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} |3 \pm 1\rangle$$

$$|F_2 \Gamma_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |3 2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |3 - 2\rangle$$

$$|F_2 \Gamma_5^\pm\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} |3 \mp 3\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}} |3 \pm 1\rangle$$

$$L = 4 \quad |A_1 \Gamma_1\rangle = \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} |4 0\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}} |4 4\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}} |4 - 4\rangle$$

$$|E \Gamma_1\rangle = -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} |4 0\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}} |4 4\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}} |4 - 4\rangle$$

$$|E \Gamma_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |4 2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |4 - 2\rangle$$

$$|F_1 \Gamma_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |4\ 4\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |4\ -4\rangle$$

$$|F_1 \Gamma_5^{\pm}\rangle = \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} |4\ \mp 3\rangle \mp \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} |4\ \pm 1\rangle$$

$$|F_2 \Gamma_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |4\ 2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |4\ -2\rangle$$

$$|F_2 \Gamma_5^{\pm}\rangle = \mp \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} |4\ \mp 3\rangle \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} |4\ \pm 1\rangle$$

$L = 5$

$$|E \Gamma_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |5\ 4\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |5\ -4\rangle$$

$$|E \Gamma_3\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} |5\ 2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |5\ -2\rangle$$

$$|a F_1 \Gamma_2\rangle = |5\ 0\rangle$$

$$|a F_1 \Gamma_5^{\pm}\rangle = \frac{3\sqrt{7}}{8\sqrt{2}} |5\ \pm 5\rangle + \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{2}} |5\ \mp 3\rangle + \frac{\sqrt{15}}{8} |5\ \pm 1\rangle$$

$$|b F_1 \Gamma_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |5\ 4\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |5\ -4\rangle$$

$$|b F_1 \Gamma_5^{\pm}\rangle = \frac{\sqrt{5}}{8\sqrt{2}} |5\ \pm 5\rangle - \frac{9\sqrt{2}}{16} |5\ \mp 3\rangle + \frac{\sqrt{21}}{8} |5\ \pm 1\rangle$$

$$|F_2 \Gamma_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |5\ 2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |5\ -2\rangle$$

$$|F_2 \Gamma_5^{\pm}\rangle = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2}} |5\ \pm 5\rangle - \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} |5\ \mp 3\rangle - \frac{\sqrt{7}}{4} |5\ \pm 1\rangle$$

TABLEAU VIII
 FONCTIONS DE BASE $|\beta J M_J\rangle$

$$J = \frac{1}{2} \quad |\Gamma_6^+ \Gamma_6^*\rangle = \left| \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$J = \frac{3}{2} \quad |\Gamma_8^+ \Gamma_6^*\rangle = \left| \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$|\Gamma_8^+ \Gamma_7^*\rangle = \left| \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$J = \frac{5}{2} \quad |\Gamma_7^+ \Gamma_7^*\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \frac{5}{2} + \frac{5}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}} \left| \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$|\Gamma_8^+ \Gamma_6^*\rangle = + \left| \frac{5}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|\Gamma_8^+ \Gamma_7^*\rangle = + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}} \left| \frac{5}{2} + \frac{5}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$J = \frac{7}{2} \quad |\Gamma_6^+ \Gamma_6^*\rangle = + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}} \left| \frac{7}{2} + \frac{7}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}} \left| \frac{7}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|\Gamma_7^+ \Gamma_7^*\rangle = + \frac{\sqrt{3}}{2} \left| \frac{7}{2} + \frac{5}{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \left| \frac{7}{2} + \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$|\Gamma_8^+ \Gamma_6^*\rangle = \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}} \left| \frac{7}{2} + \frac{7}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}} \left| \frac{7}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|\Gamma_8^+ \Gamma_7^*\rangle = \frac{1}{2} \left| \frac{7}{2} + \frac{5}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \left| \frac{7}{2} + \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$J = \frac{9}{2} \quad |\Gamma_6^+ \Gamma_6^*\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \left| \frac{9}{2} + \frac{9}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} \left| \frac{9}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{2\sqrt{6}} \left| \frac{9}{2} + \frac{7}{2} \right\rangle$$

$$|a \Gamma_8^+ \Gamma_6^*\rangle = + \frac{\sqrt{3}}{4} \left| \frac{9}{2} + \frac{9}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{14}}{4\sqrt{3}} \left| \frac{9}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{5}{4\sqrt{3}} \left| \frac{9}{2} + \frac{7}{2} \right\rangle$$

$$|a \Gamma_8^+ \Gamma_7^*\rangle = + \left| \frac{9}{2} + \frac{5}{2} \right\rangle$$

$$|b \Gamma_8^+ \Gamma_6^*\rangle = + \frac{\sqrt{7}}{4} \left| \frac{9}{2} + \frac{9}{2} \right\rangle + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left| \frac{9}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{7}}{4} \left| \frac{9}{2} + \frac{7}{2} \right\rangle$$

$$|b \Gamma_8^+ \Gamma_7^*\rangle = + \left| \frac{9}{2} + \frac{3}{2} \right\rangle$$

TABLEAU IX

$$\langle d^3_{USL} || U^{(2)} || d^3_{U'S'L'} \rangle$$

4_P	4_P	1	0 1-2 1	$^2_{3D}$	$^2_{3D}$	1	-2 2 0-2
	4_F	-1	3 1-2		2_F	-1	0 4-1-1
	4_F	-1	1 1-2		2_G	-1	0 1 0-2
2_P	2_P	-1	1 1-2-1	2_F	2_F	1	1 1-2
	2_D	-1	-1 2-1		2_G	1	3 1-1-1
	2_D	1	-1 1-1-1		2_H	-1	1 1-1-1 1
	2_F	-1	4 1-2-1	2_G	2_G	1	1 2-2-2 1
2_D	2_D	1	-2		2_H	-1	1 1-2-1 1
	2_D	1	-2 3 0-1	2_H	2_H	1	0 1-2-1 1 1
	2_F	-1	0 1-1				
	2_G	-1	0 2 0-1				

TABLEAU X

$$\langle d^3_{USL} || U^{(4)} || d^3_{U'S'L'} \rangle$$

4_P	4_F	1	1 0-1	$^2_{3D}$	$^2_{3D}$	-1	-2-2 0-2 0 0 0 2
	4_F	1	0 0-1 0 1		2_F	-1	1-2 1-1
2_P	2_F	1	-2 0-1-1 2		2_G	-1	1 1 0-2 1
	2_G	-1	-2 3-1-1		2_H	-1	-1-2 0-1 1
	2_H	1	1 0-1-1 1	2_F	2_F	1	-2-2-1 0 1
2_D	2_D	1	-2		2_G	-1	-2 1-1-1 1
	2_D	-1	-2-1 2-1		2_H	1	-2-2-1-1 1 1
	2_F	-1	-1-1 1	2_G	2_G	-1	-2 0-1-2 1 1
	2_G	1	-1 0 0-1 1		2_H	-1	-2 1-1-1 1 1
	2_H	1	-1-1 0 0 1	2_H	2_H	-1	0-2-1-1 1 1

TABLEAU XI

$$\langle d^3_{uSL} || v^{(11)} || d^3_{u'S'L'} \rangle$$

4_P	4_P	1	0-1	2_G	-1	0 1
	2_P	1	2-1-1 1			
	2_D	-1	3 0-1	2_P	2_P	1 1-1-1
	2_D	0			2_D	-1 -2 0-1 1
					2_D	1 -2 3-1
4_P	4_P	1	1-1 0 1			
	2_D	-1	0 0-1 1	2_D	2_D	1 -3 1
	2_D	1	0-1 1		2_D	-1 -3 0 0 1
	2_P	1	0-1-1 1		2_P	1 -2 4-2
2_D	2_D	-1	-3-1	2_G	2_G	1 -2 4-2
	2_P	1	0-1-1		2_H	1 1 1-2 0 1
2_P	2_P	-1	-1-1-1 1	2_H	2_H	1 -1 1-2 0 1

Nous avons développé l'hamiltonien correspondant en utilisant le tenseur double

$$V^{(11)} = (30)^{-1/2} \sum_i s_i^{(1)} l_i^{(1)} \text{ tel que } H_{SO} = \sum [V_{00}^{(11)} - (V_{1-1}^{(11)} + V_{-11}^{(11)})]$$

et dont les éléments ont été calculés par Nielson et Koster (1963) (Tableau XI)

ESTIMATION DE L'INTENSITE DU CHAMP CRISTALLIN.

Les méthodes de calcul variant suivant l'ordre de grandeur du champ cristallin par rapport aux autres paramètres, il est nécessaire d'avoir une idée a priori de cet ordre de grandeur afin de déterminer la façon d'aborder le problème.

Dans ce but nous avons comparé le diagramme des niveaux d'énergie de la configuration $3d^3$ construit par Sugano aux spectres des chlorures doubles de cobalt et de césium. Cette comparaison nous a permis de penser que l'intensité du champ cristallin cubique de ces cristaux correspond à la région du schéma relative aux abscisses comprises entre $Dq/B = 0,2$ et $Dq/B = 0,7$.

En conséquence, nous avons effectué les calculs, d'une part dans l'approximation du champ faible, d'autre part dans celle du champ moyen. De chacune de ces méthodes, nous avons tiré le plus de renseignements possibles, et à partir de ceux-ci, nous avons essayé de rendre compte au mieux des résultats expérimentaux.

Remarque :

Un résultat classique que nous justifierons par la suite indique que, pour un champ suffisamment fort, devant le couplage spin-orbite, les distances entre les niveaux ${}^4A_2({}^4F) - {}^4T_2({}^4F)$ et ${}^4A_2({}^4F) - {}^4T_1({}^4F)$ sont égales respectivement à $10Dq$ et $18Dq$.

Le diagramme de Sugano nous montre que, dès l'origine, la distance entre ces niveaux varie linéairement en fonction de Dq/B .

Nous pouvons donc, en attribuant les deux bandes infra-rouges $3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ et $5\ 800\ \text{cm}^{-1}$ aux transitions ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, déterminer dès maintenant la valeur de Dq

$$Dq = 300 \pm 20\ \text{cm}^{-1} \quad (\text{Pelletier - Allard, 1965})$$

valeur qui confirme, pour une valeur habituelle de B , l'évaluation que nous venons de faire, en ce qui concerne la partie cubique du champ cristallin.

PROBABILITES DE TRANSITION ET REGLES DE SELECTION

Dans l'ion libre, on observe deux types de transitions :

a - Les transitions dipolaires électriques qui ont lieu entre niveau de parité différente (règle de Laporte) et sont soumises aux règles de sélection

$$\Delta J = 0, \pm 1.$$

b - Les transitions dipolaires magnétiques beaucoup moins intenses, qui ont lieu entre niveaux de même parité et sont soumises aux règles de sélection

$$\Delta J = 0, \pm 1.$$

Dans les deux cas et en l'absence de couplage spin-orbite, c'est-à-dire lorsque S est un bon nombre quantique les transitions n'ont lieu qu'entre les niveaux de même spin, c'est-à-dire, sont soumises à la règle de sélection

$$\Delta S = 0$$

Dans le cas d'un ion soumis à un champ cristallin et au couplage spin-orbite, les transitions optiques ont lieu à l'intérieur d'une même configuration et les états n'ont plus des nombres quantiques J et S purs. Les règles de sélection ne sont donc plus apparemment aussi simples.

Règle de parité

Le spectre d'absorption optique d'un cristal est dû à des transitions issues du niveau de base. Ces transitions ont lieu à l'intérieur de la configuration fondamentale, c'est à dire entre niveaux de même parité.

D'après la règle de Laporte, seules donc sont permises les transitions dipolaire magnétiques et quadrupolaires électriques.

Or, dans le cas des chlorures doubles de cobalt et de césium, la grande intensité des spectres d'absorption optique d'une part, l'étude de la répartition spatiale du rayonnement d'autre part, ont permis d'établir le caractère dipolaire électrique des transitions observées. Celles-ci proviennent du mélange des fonctions d'ondes des niveaux pairs de la configuration fondamentale et des fonctions d'ondes des niveaux impairs d'états excités appartenant à des configurations supérieures. Ce mélange est dû aux vibrations impaires du réseau cristallin, et à la composante impaire du potentiel cristallin statique qui, pour un ion cobalt placé dans un site de symétrie D_{2d} , est donnée par :

$$H_{\text{imp}} = B_3^2 \langle r^3 \rangle Y_{32} + B_3^{-2} \langle r^3 \rangle Y_{2-2} + B_5^2 \langle r^5 \rangle Y_{52} + B_5^{-2} \langle r^5 \rangle Y_{5-2}$$

Action du couplage spin-orbite

Seules sont autorisées les transitions entre niveaux de même spin.

Or, bien que toutes les transitions soient issues du quadruplet de base 4A_2 , on observe, non seulement les transitions aboutissant aux niveaux issus de 4F et 4P , mais aussi les transitions aboutissant aux niveaux issus de 2G 2F ... Ce phénomène s'explique par le fait que le couplage spin-orbite mélange les états de nombre quantique S différents, la valeur de spin que l'on attribue à chacun des niveaux n'étant en réalité que celle de la composante principale.

Action du champ cristallin

Le champ cristallin mélange les états de nombre quantique J différents et les règles de sélection ne sont plus simplement $\Delta J = 0, \pm 1$ mais font intervenir la symétrie du cristal.

Pour une transition dipolaire électrique, nous définissons une composante π , polarisée parallèlement à l'axe de quantification, et une composante σ polarisée perpendiculairement à cet axe.

Si D représente l'opérateur dipole électrique, le théorème de Wigner - Eckart nous donne les règles

$$\langle \alpha JM_J | D_{\pi} | \alpha' J'M'_J \rangle = 0 \text{ sauf si } M_J = M'_J$$

$$\langle \alpha JM_J | D_{\sigma} | \alpha' J'M'_J \rangle = 0 \text{ sauf si } M_J = M'_J \pm 1$$

Entre les niveaux Γ_6^* ($M_J = \pm 1/2 \text{ modulo } 4$) et les niveaux Γ_7^* ($M_J = \pm 3/2 \text{ modulo } 4$) on observe

- les composantes π pour les transitions

Γ_6^*	-	Γ_6^*
Γ_7^*	-	Γ_7^*
- les composantes σ pour les transitions

Γ_6^*	-	Γ_6^*
Γ_7^*	-	Γ_7^*
Γ_6^*	-	Γ_7^*

On retrouve ces résultats si on applique le théorème de Wigner-Eckart aux représentations irréductibles du groupe D_{2d}^* . Les composantes d'un vecteur se transformant comme les représentations irréductibles Γ_2 suivant Oz et Γ_5 perpendiculairement à Oz, l'application du théorème de Wigner-Eckart pour Γ_6^* et Γ_7^* redonne les règles de sélection obtenues précédemment.

APPROXIMATION DU CHAMP FAIBLE

Dans le cas d'un champ cristallin faible, on considère chacun des états comme pur. Ceci revient à dire que, négligeant leur mélange par le champ cristallin et le couplage spin-orbite, on peut les étudier indépendamment les uns des autres. En ce qui concerne les complexes tétraédriques du cobalt III, le champ cristallin n'est pas assez faible pour que l'on puisse légitimement négliger le mélange des états proches dans l'ion cobalt gazeux. Deux d'entre eux cependant paraissent posséder les conditions requises pour une telle approximation : ce sont les états quadruplet et doublet F, particulièrement isolés des autres termes de la configuration. C'est donc de ceux-ci que nous avons étudiée la décomposition par le champ cristallin. Nous avons étudié aussi la décomposition de l'état 2G qui paraît suffisamment éloigné des états 2P , 2H et 2D pour justifier l'approximation du champ faible, si l'on suppose que le couplage spin-orbite est assez petit pour que soit négligeable le mélange avec l'état quadruplet P voisin.

CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE

L'hamiltonien du champ cristallin se met sous la forme d'une somme de deux termes $H_C + H_T$ représentant respectivement la partie cubique et la partie quadratique, avec

$$H_C = W \left[U_0^{(4)} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{10}{7}} (U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)}) \right]$$

$$H_T = K U_0^{(2)} + c (U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)})$$

et nous avons vu que le coefficient W était égal à $3Dq$, c'est à dire à 900cm^{-1} valeur que nous introduirons d'emblée dans nos calculs.

Dans l'approximation d'un champ cristallin faible, on considère que les états de l'ion libre ne sont pas mélangés par ce champ cristallin.

Les nombres quantiques J sont par conséquent de bons nombres quantiques, et les calculs sont faits dans le schéma $|\beta J\rangle$.

Les éléments de matrice réduits des opérateurs $U_q^{(k)}$ s'écrivent alors :

$$\langle d^3 \nu SLJ \parallel U^{(k)} \parallel d^3 \nu S'L'J' \rangle = (-1)^{S+L+J+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)}$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} L & J & S \\ J' & L' & k \end{array} \right\} \langle \nu SL \parallel u^{(k)} \parallel \nu S'L' \rangle$$

Les éléments de matrice réduits $\langle \nu SL \parallel u^{(k)} \parallel \nu S'L' \rangle$ sont connus (Koster 1963) et le problème revient au calcul des éléments de matrice suivants :

$$\langle \nu SLJM_J \parallel U_q^{(k)} \parallel \nu S'L'J'M'_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix} \langle \nu SLJ \parallel U^{(k)} \parallel \nu S'L'J' \rangle$$

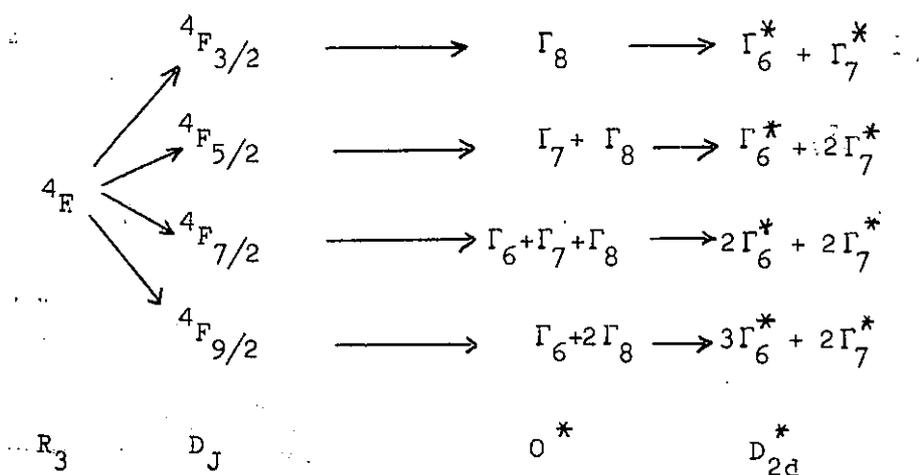
$$\text{entre les états } |\gamma^J \Gamma_i\rangle = \sum_{M_J} A(\gamma^J \Gamma_i M_J) |JM_J\rangle$$

Si l'on considère le champ cristallin comme purement cubique, les niveaux sont caractérisés par les représentations irréductibles du groupe double cubique O^* : Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 , qui sont invariantes dans les opérations du groupe.

Lorsqu'on introduit la perturbation quadratique, les niveaux sont caractérisés par les représentations irréductibles du groupe double quadratique D_{2d}^* : Γ_6^* et Γ_7^* qui sont invariantes dans les opérations du groupe.

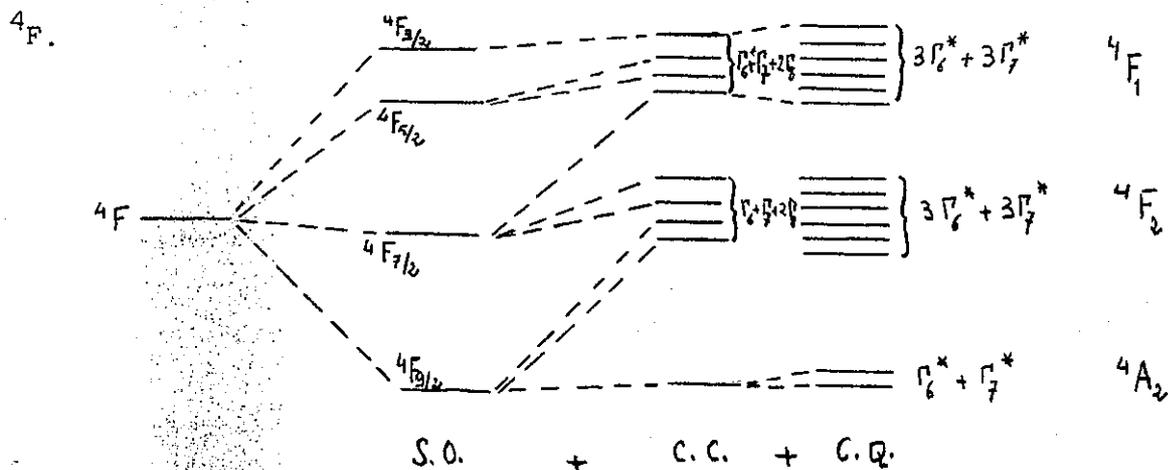
ETUDE DE L'ETAT 4F

Les décompositions successives des représentations $D_{3/2} D_{5/2} D_{7/2} D_{9/2}$ du groupe R_3 en représentations irréductibles des groupes O^* et D_{2d}^* donnent la levée de dégénérescence de l'état 4F de l'ion Co^{2+} gazeux par les différentes perturbations intervenant lorsque cet ion est placé dans un champ cristallin de symétrie D_{2d} .



Le diagramme de Sugano (fig.25), établi en négligeant l'influence du couplage spin-orbite et pour un champ cubique pur, montre d'autre part que l'état $4F$ se sépare en trois niveaux distincts $4A_2$, $4F_2$, $4F_1$ et que le niveau fondamental est un niveau $4A_2$.

Il nous est donc possible de représenter le schéma de décomposition de



L'ensemble des résultats expérimentaux a été obtenu par l'intermédiaire de spectres d'absorption. Ceux-ci sont dûs à des transitions issues des niveaux de basse énergie et aboutissant à des niveaux de plus grande énergie, et, nécessairement seuls les niveaux peuplés aux températures des expériences peuvent donner lieu à ces transitions.

A température ordinaire, un niveau situé à 500 cm^{-1} environ du niveau de base est 200 fois moins peuplé que celui-ci. On est donc sûr que toutes les transitions seront issues du niveau de base 4A_2 .

Dans le cas où l'on ne tient compte que de l'influence de la composante cubique du champ cristallin, le niveau de base est un niveau Γ_8 .

Les renseignements expérimentaux sont nombreux sur ce niveau alors que nous ne connaissons pas la structure des niveaux 4F_2 et 4F_1 . Aussi, en ce qui concerne l'étude théorique de l'état 4F , nous n'avons développé les calculs que sur les niveaux Γ_8 , les niveaux Γ_6 et Γ_7 ne pouvant mener à aucune confrontation avec l'expérience.

Nous avons donc calculé l'action du champ cubique sur les états $|{}^4F\Gamma_8\rangle$, puis avons introduit sur les niveaux obtenus l'action du champ quadratique comme une perturbation.

ETUDES DES NIVEAUX Γ_8

Cette étude a consisté à construire la matrice à 5 lignes et 5 colonnes correspondant aux 5 niveaux Γ_8 issus de l'état 4F de l'ion gazeux.

Ces niveaux étant quadruplement dégénérés, les quatre fonctions $|\Gamma_8 \Gamma_6^{\pm}\rangle$, $|\Gamma_8 \Gamma_7^{\pm}\rangle$ donnent des racines identiques et il a suffi de faire les calculs sur l'une d'elles (Tableau XII).

Les fonctions d'onde de chacun des niveaux Γ_8 que nous indiquons ci-dessous ont été calculées numériquement avec les valeurs suivantes

$$W = 3Dq = 900 \text{ cm}^{-1}$$

$$v = \frac{7}{2} \lambda \quad v' = \frac{5}{2} \lambda \quad v'' = \frac{3}{2} \lambda$$

et $\lambda = -135 \text{ cm}^{-1}$, valeur inférieure à la constante de couplage spin-orbite de l'ion cobalt gazeux, et que nous justifierons dans un prochain paragraphe.

TABLEAU XII

$$(70)^{1/2} \langle {}^4F_J \Gamma_8 \Gamma_7^{+*} | H_C | {}^4F_J \Gamma_8 \Gamma_7^{+*} \rangle$$

	$ {}^4F_{9/2} a \Gamma_8\rangle$	$ {}^4F_{9/2} b \Gamma_8\rangle$	$ {}^4F_{7/2} \Gamma_8\rangle$	$ {}^4F_{5/2} \Gamma_8\rangle$	$ {}^4F_{3/2} \Gamma_8\rangle$
$\langle {}^4F_{9/2} a \Gamma_8 $	$0 - \frac{17}{18} W$	$\frac{25}{6\sqrt{21}} W$	$-\frac{20\sqrt{14}}{63} W$	$-\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{14}} W$	$-\frac{1}{3\sqrt{7}} W$
$\langle {}^4F_{9/2} b \Gamma_8 $		$0 + \frac{1}{6} W$	$\frac{40\sqrt{2}}{21\sqrt{3}} W$	$-\frac{3}{7\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} W$
$\langle {}^4F_{7/2} \Gamma_8 $			$0 - \frac{2}{63} W$	$-\frac{4\sqrt{3}}{7} W$	$\frac{22\sqrt{2}}{21} W$
$\langle {}^4F_{5/2} \Gamma_8 $				$0 - \frac{11}{21} W$	$\frac{11\sqrt{2}}{7\sqrt{3}} W$
$\langle {}^4F_{3/2} \Gamma_8 $					$0'' + 0$

Les fonctions d'onde des niveaux en champ cubique sont caractérisées par un numéro représentant l'ordre de ces niveaux par énergies croissantes. Elles s'expriment comme des combinaisons linéaires des fonctions d'onde pures des niveaux de l'ion libre.

$$\begin{aligned}
 |^4F_a \Gamma_8(1)\rangle &= 0,597 |^4F_{9/2} a \Gamma_8\rangle - 0,390 |^4F_{9/2} b \Gamma_8\rangle + 0,516 |^4F_{7/2} \Gamma_8\rangle \\
 &\quad + 0,383 |^4F_{5/2} \Gamma_8\rangle - 0,281 |^4F_{3/2} \Gamma_8\rangle \\
 |^4F_b \Gamma_8(2)\rangle &= -0,564 |^4F_{9/2} a \Gamma_8\rangle - 0,662 |^4F_{9/2} b \Gamma_8\rangle + 0,322 |^4F_{7/2} \Gamma_8\rangle \\
 &\quad - 0,365 |^4F_{5/2} \Gamma_8\rangle - 0,240 |^4F_{3/2} \Gamma_8\rangle \\
 |^4F \Gamma_8(3)\rangle &= 0,478 |^4F_{9/2} a \Gamma_8\rangle - 0,415 |^4F_{9/2} b \Gamma_8\rangle - 0,181 |^4F_{7/2} \Gamma_8\rangle \\
 &\quad - 0,537 |^4F_{5/2} \Gamma_8\rangle + 0,527 |^4F_{3/2} \Gamma_8\rangle \\
 |^4F \Gamma_8(4)\rangle &= -0,103 |^4F_{9/2} a \Gamma_8\rangle - 0,530 |^4F_{9/2} b \Gamma_8\rangle - 0,677 |^4F_{7/2} \Gamma_8\rangle \\
 &\quad + 0,498 |^4F_{5/2} \Gamma_8\rangle - 0,048 |^4F_{3/2} \Gamma_8\rangle \\
 |^4F \Gamma_8(5)\rangle &= -0,295 |^4F_{9/2} a \Gamma_8\rangle - 0,086 |^4F_{9/2} b \Gamma_8\rangle + 0,373 |^4F_{7/2} \Gamma_8\rangle \\
 &\quad + 0,428 |^4F_{3/2} \Gamma_8\rangle + 0,764 |^4F_{3/2} \Gamma_8\rangle
 \end{aligned}$$

Ce sont ces fonctions d'onde que nous utiliserons dans l'étude de la perturbation quadratique et dans celle de l'effet Zeeman du niveau de base.

ETUDE DE LA PERTURBATION QUADRATIQUE

La partie de symétrie quadratique du champ cristallin a été considérée comme une perturbation sur les niveaux obtenus après calcul en champ cubique. Le calcul de cette perturbation a été fait sur le niveau de base Γ_8 , seul niveau sur lequel nous connaissions expérimentalement les effets de la composante

quadratique. Sous l'action de celle-ci, le quadruplet est séparé en deux doublets de Kramers dont la dégénérescence ne peut être levée qu'en présence d'un champ magnétique.

L'étude de la perturbation quadratique du niveau de base revient au calcul des éléments de matrice:

$$\langle {}^4F_J, \Gamma_8 (\overset{\pm}{\Gamma}_6^*, \overset{\pm}{\Gamma}_7^*) \mid H_T \mid {}^4F_J, \Gamma_8 (\overset{\pm}{\Gamma}_6^*, \overset{\pm}{\Gamma}_7^*) \rangle$$

$$\text{avec } H_T = KU_0^{(2)} + c(U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)})$$

Or l'application du théorème de Wigner-Eckart montre que l'opérateur $U_0^{(2)}$ n'a pas d'influence au premier ordre sur le niveau 4A_2 : en effet, on peut montrer que $U_0^{(2)}$ se transforme comme la représentation $F_2 \equiv \Gamma_5$ du groupe cubique O . La représentation $A_2 \equiv \Gamma_2$ n'apparaissant pas dans la décomposition $\Gamma_2 \times \Gamma_5$, on sait avant tout calcul que les éléments de matrice de $U_0^{(2)}$ entre deux fonctions se transformant comme Γ_2 seront identiquement nuls.

L'étude de la perturbation quadratique du niveau de base se réduit donc au calcul des éléments de matrice:

$$\langle {}^4F_J, \Gamma_8 (\overset{\pm}{\Gamma}_6^*, \overset{\pm}{\Gamma}_7^*) \mid U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)} \mid {}^4F_J, \Gamma_8 (\overset{\pm}{\Gamma}_6^*, \overset{\pm}{\Gamma}_7^*) \rangle$$

L'action de cette perturbation a pour effet de décomposer le niveau de base quadruplement dégénéré en deux doublets de nombres quantiques $M_J = \pm 1/2$ et $M_J = \pm 3/2$. Le calcul doit donc donner deux racines doubles, égales et de signe contraire, dont la différence énergétique est égale à la distance entre les deux doublets de Kramers.

Il a donc suffi de calculer les éléments de matrice

$$\langle {}^4F_J \Gamma_8 (\Gamma_6^*) \mid U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)} \mid {}^4F_J \Gamma_8 (\Gamma_6^*) \rangle \text{ correspondant}$$

au niveau $M_J = \pm 1/2$ (Tableau XIII)

$$\text{et } \langle {}^4F_J \Gamma_8 (\Gamma_7^*) \mid U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)} \mid {}^4F_J \Gamma_8 (\Gamma_7^*) \rangle \text{ correspondant}$$

au niveau $M_J = \pm 3/2$ (Tableau XIV)

Un calcul de perturbation au premier ordre, sur la fonction d'onde du niveau Γ_8 de base dans un champ cubique précédemment obtenue, a donné la valeur de chacune des racines, c'est à dire l'énergie, exprimée en fonction du paramètres c des niveaux Γ_6^* et Γ_7^* de base.

$$E_{\Gamma_6^*} = -2,04 c$$

$$E_{\Gamma_7^*} = -0,79 c$$

Leur différence est égale à la distance $2D$ entre les deux doublets de Kramers constituant le niveau fondamental, distance qui a été déterminée expérimentalement et est égale à $-11,6 \text{ cm}^{-1}$.

Nous obtenons ainsi

$$c \approx 9 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur n'est pas rigoureusement exacte, puisque nous avons négligé les effets au second ordre de l'opérateur $U_0^{(2)}$. L'approximation est cependant suffisante pour montrer le peu d'influence de la composante du champ quadratique de rang 4, le coefficient c étant 60 fois plus petit que le coefficient $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{10}{7}} W$ des mêmes opérateurs agissant sur les niveaux soumis à l'influence du champ cubique. Par la suite, nous limiterons donc le calcul des effets du champ quadratique à celui des éléments de matrice de l'opérateur $U_0^{(2)}$.

TABLEAU XIII

$$(70)^{1/2} \langle {}^4F_J \Gamma_8 \Gamma_6^{+*} | U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)} | {}^4F_J \Gamma_8 \Gamma_6^{+*} \rangle$$

	$ {}^4F_{9/2} a \Gamma_8\rangle$	$ {}^4F_{9/2} b \Gamma_8\rangle$	$ {}^4F_{7/2} \Gamma_8\rangle$	$ {}^4F_{5/2} \Gamma_8\rangle$	$ {}^4F_{3/2} \Gamma_8\rangle$
$\langle {}^4F_{9/2} a \Gamma_8 $	$-\frac{17\sqrt{70}}{108} c$	$-\frac{10\sqrt{70}}{72\sqrt{3}} c$	$-\frac{2\sqrt{5}}{27} c$	$-\sqrt{\frac{3}{5}} c$	$-\frac{1}{9\sqrt{10}} c$
$\langle {}^4F_{9/2} b \Gamma_8 $		$\frac{\sqrt{70}}{36} c$	$\frac{1\sqrt{35}}{3\sqrt{3}} c$	0	$-\frac{1\sqrt{70}}{6\sqrt{3}} c$
$\langle {}^4F_{7/2} \Gamma_8 $			$-\frac{\sqrt{70}}{54} c$	$-\frac{1\sqrt{70}}{5\sqrt{3}} c$	$\frac{11\sqrt{35}}{45} c$
$\langle {}^4F_{5/2} \Gamma_8 $				0	0
$\langle {}^4F_{3/2} \Gamma_8 $					0

TABLEAU XIV

$$(70)^{1/2} \langle {}^4F_J \Gamma_8 \Gamma_7^{+*} | U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)} | {}^4F_J \Gamma_8 \Gamma_7^{+*} \rangle$$

	$ {}^4F_{9/2} a \Gamma_8\rangle$	$ {}^4F_{9/2} b \Gamma_8\rangle$	$ {}^4F_{7/2} \Gamma_8\rangle$	$ {}^4F_{5/2} \Gamma_8\rangle$	$ {}^4F_{3/2} \Gamma_8\rangle$
$\langle {}^4F_{9/2} a \Gamma_8 $	0	$\frac{5\sqrt{10}}{6\sqrt{3}} c$	$-\frac{2\sqrt{5}}{3} c$	$-\frac{\sqrt{15}}{10} c$	$-\frac{\sqrt{10}}{15} c$
$\langle {}^4F_{9/2} b \Gamma_8 $		0	$-4\sqrt{\frac{5}{21}} c$	$-\frac{1\sqrt{15}}{2\sqrt{7}} c$	0
$\langle {}^4F_{7/2} \Gamma_8 $			$-\frac{\sqrt{70}}{42} c$	$-\frac{2\sqrt{10}}{5\sqrt{21}} c$	$\frac{11}{3\sqrt{35}} c$
$\langle {}^4F_{5/2} \Gamma_8 $				$-\frac{11\sqrt{70}}{126} c$	$-\frac{11\sqrt{35}}{21\sqrt{3}} c$
$\langle {}^4F_{3/2} \Gamma_8 $					0

ETUDE DU NIVEAU DE BASE DANS UN CHAMP MAGNETIQUE

L'étude suivante concerne la décomposition par un champ magnétique du niveau de base de la configuration fondamentale d'un ion cobalt placé dans un site de symétrie tétraédrique approchée. Différents cas de symétrie réelle sont envisagés (correspondant en particulier aux deux phases observées à basse température dans l'étude expérimentale de CoCs_3Cl_5). Dans chacun de ces cas, on a tenu compte du mélange par le champ cristallin des cinq niveaux Γ_8 issus de l'état 4F .

Les calculs relatifs à l'effet Zeeman du niveau de base 4A_2 , dont la dégénérescence est entièrement levée par les actions conjuguées du champ cristallin quadratique et du champ magnétique, ont été faits sur les quatre fonctions de base $|\Gamma_8 \Gamma_6^+\rangle$, $|\Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^*\rangle$, $|\Gamma_8 \Gamma_7^+\rangle$ et $|\Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^*\rangle$.

A - CAS D'UNE SYMETRIE UNIAXE

I - Etude énergétique

Elle revient au développement de l'hamiltonien H_M représentant l'action d'un champ magnétique externe.

Cet hamiltonien a la forme

$$H_M = \beta H (L+2S) = \beta H (J+S)$$

Il peut encore s'écrire, si l'on utilise les opérateurs

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad S_{\pm} = S_x \pm iS_y \quad J_z \quad S_z$$

$$H_M = \beta H_{//} (J_z + S_z) + 1/2 \beta H_{\perp} \left[e^{-i\phi} (J_+ + S_+) + e^{i\phi} (J_- + S_-) \right]$$

expression dans laquelle

$-H_{//}$ et H_{\perp} sont les projections du champ magnétique H respectivement sur l'axe de quantification Z et sur un plan perpendiculaire à cet axe

- ϕ est l'angle que forme H avec un axe x du plan perpendiculaire à z.

Nous avons développé cet hamiltonien entre les états $M_J = \pm 1/2$ modulo 4 et $M_J = \pm 3/2$ modulo 4. Les éléments diagonaux de la matrice à quatre lignes et quatre

colonnes obtenue correspondant à l'effet Zeeman parallèle, alors que l'effet Zeeman perpendiculaire est représenté par les éléments non diagonaux. Ces deux effets étant indépendants, il est possible de les étudier séparément.

1.) Champ parallèle à l'axe de quantification

L'hamiltonien représentant l'action d'un champ magnétique parallèle à l'axe de quantification s'écrit comme une somme d'opérateurs moment angulaire

$$H_{M//} = \beta H_{//} (J_Z + S_Z)$$

et son calcul revient à celui des éléments de matrice :

$$\langle SLJM_J | J_Z + S_Z | SLJ'M'_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -M_J & 0 & M'_J \end{pmatrix} \\ \left[\delta(J, J') \left(J(J+1)(2J+1) \right)^{1/2} + (-1)^{S+L+J'+1} \left((2J+1)(2J'+1)S(S+1)(2S+1) \right)^{1/2} \right. \\ \left. \begin{Bmatrix} S & J & L \\ J' & S & 1 \end{Bmatrix} \right]$$

Les propriétés des symboles 3-j imposent la condition $M_J = M'_J$, et l'expression entre crochets montre que ces éléments de matrice ne sont différents de zéro que pour $\Delta J = 0, \pm 1$.

L'expression précédente peut s'écrire comme le produit d'un élément de matrice réduit $\langle \gamma LSJ || \Lambda || \gamma' LSJ' \rangle$ par un coefficient dépendant de la forme des fonctions d'onde :

$$\langle LSJM_J | J_Z + S_Z | LSJ'M_J \rangle = \sum_{JJ'} \beta(J) \beta'(J') \sum \alpha(JM_J) M_J \alpha'(J'M_J) M_J \langle \gamma LSJ || \Lambda || \gamma' LSJ' \rangle$$

(Rappelons que pour une représentation donnée les fonctions de base $|^4F_J \Gamma_o \Gamma_n^* \rangle$ se mettent sous la forme $\sum_{M_J} \alpha(JM_J) |^4FJM_J \rangle$).

Pour $J = J'$, l'élément de matrice réduit est égal au facteur de Landé de l'état considéré.

$$\langle \gamma LSJ || \Lambda || \gamma LSJ \rangle = \frac{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

Pour $J = J' \pm 1$, on a

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJ || \Lambda || \gamma LSJ-1 \rangle &= \langle \gamma LSJ-1 || \Lambda || \gamma LSJ \rangle \\ &= \pm \left[\frac{(J-L+S)(J+L-S)(L+S+1+J)(L+S+1-J)}{4J^2(2J-1)(2J+1)} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

Les éléments de matrice réduits correspondant aux états J du niveau 4F ont été calculés :

J	$\langle \gamma LSJ \Lambda \gamma LSJ \rangle$	$\langle \gamma LSJ \Lambda \gamma LSJ-1 \rangle$
9/2	4/3	1/6
7/2	26/21	15/14
5/2	36/35	2/5
3/2	2/5	

ainsi que les quantités $\sum \alpha(\Gamma_8^J M_J)_{M_J} \alpha'(\Gamma_8^{J'} M_J)_{M_J}$ (tableau XV et XVI).

Nous n'indiquons que les résultats relatifs à $M_J = + 3/2$ modulo 4 et $M_J = + 1/2$ modulo 4, les valeurs obtenues pour $M_J = -3/2$ et $M_J = - 1/2$ étant égales et de signe opposé.

L'action sur le niveau fondamental d'un champ magnétique H parallèle à l'axe de quantification est représentée par la matrice à quatre lignes et quatre colonnes dont les éléments sont égaux aux produits des quantités précédemment calculées par les carrés et doubles produits des coefficients $\beta(J)$ des

TABLEAU XV

$$\sum \alpha ({}^4F\Gamma_8 \Gamma_7^{**})_{M_J} \alpha' ({}^4F\Gamma_8 \Gamma_7^{**})_{J-1M_J} M_J$$

	$ {}^4F_{9/2} a \Gamma_8 \Gamma_7^{**}\rangle$	$ {}^4F_{9/2} b \Gamma_8 \Gamma_7^{**}\rangle$	$ {}^4F_{7/2} \Gamma_8 \Gamma_7^{**}\rangle$	$ {}^4F_{5/2} \Gamma_8 \Gamma_7^{**}\rangle$	$ {}^4F_{3/2} \Gamma_8 \Gamma_7^{**}\rangle$
$\langle {}^4F_{9/2} a \Gamma_8 \Gamma_7^{**} $	$-\frac{5}{2}$	0	$\frac{\sqrt{14}}{2}$	0	0
$\langle {}^4F_{9/2} b \Gamma_8 \Gamma_7^{**} $		$\frac{3}{2}$	$\frac{3\sqrt{6}}{2}$	0	0
$\langle {}^4F_{7/2} \Gamma_8 \Gamma_7^{**} $			$\frac{1}{2}$	$-\sqrt{5}$	0
$\langle {}^4F_{5/2} \Gamma_8 \Gamma_7^{**} $				$-\frac{11}{6}$	$\frac{2}{\sqrt{6}}$
$\langle {}^4F_{3/2} \Gamma_8 \Gamma_7^{**} $					$\frac{3}{2}$

TABLEAU XVI

$$\sum \alpha ({}^4F\Gamma_8 \Gamma_6^{**})_{M_J} \alpha' ({}^4F\Gamma_8 \Gamma_6^{**})_{J-1M_J} M_J$$

	$ {}^4F_{9/2} a \Gamma_8 \Gamma_6^{**}\rangle$	$ {}^4F_{9/2} b \Gamma_8 \Gamma_6^{**}\rangle$	$ {}^4F_{7/2} \Gamma_8 \Gamma_6^{**}\rangle$	$ {}^4F_{5/2} \Gamma_8 \Gamma_6^{**}\rangle$	$ {}^4F_{3/2} \Gamma_8 \Gamma_6^{**}\rangle$
$\langle {}^4F_{9/2} a \Gamma_8 \Gamma_6^{**} $	$-\frac{5}{6}$	$2\sqrt{\frac{7}{3}}$	$-\frac{5\sqrt{14}}{6}$	0	0
$\langle {}^4F_{9/2} b \Gamma_8 \Gamma_6^{**} $		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0
$\langle {}^4F_{7/2} \Gamma_8 \Gamma_6^{**} $			$-\frac{11}{6}$	$-\sqrt{5}$	0
$\langle {}^4F_{5/2} \Gamma_8 \Gamma_6^{**} $				$\frac{1}{2}$	$\sqrt{6}$
$\langle {}^4F_{3/2} \Gamma_8 \Gamma_6^{**} $					$\frac{1}{2}$

fonctions d'onde obtenus par diagonalisation de la matrice $\langle {}^4F_J \Gamma_8 \Gamma_n^* | H_C | {}^4F_J \Gamma_8 \Gamma_n^* \rangle$

Ses valeurs propres donnent les énergies de chacun des sous-niveaux issus des deux doublets de Kramers. On voit qu'elles sont deux à deux égales et opposées et que leur variation en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué est linéaire.

Un calcul fait sur la fonction d'onde obtenue avec une valeur de la constante de couplage spin-orbite égale à $\lambda = -135 \text{ cm}^{-1}$, donne les racines

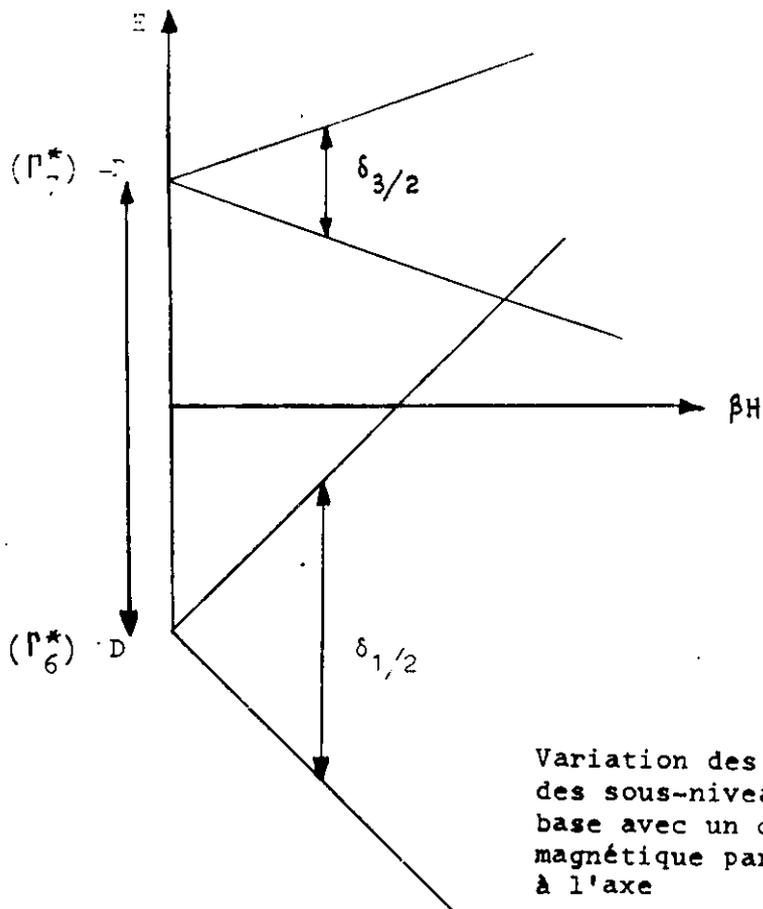
$$E(\Gamma_7^+) = -D - 1,176\beta H, \quad E(\Gamma_6^+) = D - 3,50\beta H, \quad E(\Gamma_6^-) = D + 3,50\beta H, \quad E(\Gamma_7^-) = D + 1,176\beta H$$

$|2D|$ étant la distance entre les deux doublets.

Pour un ion cobalt placé dans un site de symétrie tétraédrique, le niveau le plus bas est le niveau $|\Gamma_8 \Gamma_6^+\rangle$ correspondant à une valeur $M_J = +1/2$, D est donc négatif.

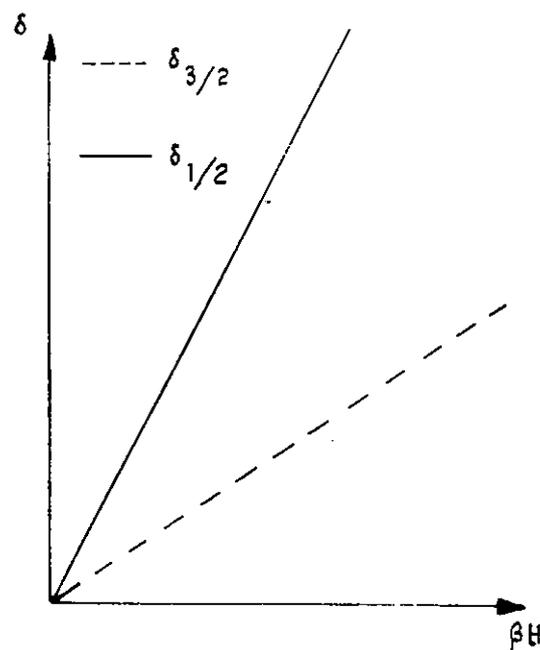
La figure (26) représente l'écartement $\delta_{1/2}$ et $\delta_{3/2}$ des niveaux Γ_6^* et Γ_7^* de base en fonction d'un champ magnétique extérieur parallèle à l'axe de quantification. La figure (27) représente la variation de cet écartement.

- Les calculs concernant le problème d'un niveau 4A_2 perturbé par les niveaux 4F_1 et 4F_2 issus également du niveau 4F de l'ion libre, sont généralement faits en considérant les nombres quantiques M_S et non pas M_J . Un résultat classique, obtenu par un calcul de perturbation au second ordre, indique, pour les niveaux issus de $M_S = +1/2$ (correspondant à $M_J = +3/2$) et $M_S = +3/2$ (correspondant à $M_J = +1/2$, c'est à dire au niveau le plus bas), un écartement des sous-niveaux Zeeman proportionnel à $2M_S$, le facteur de proportionnalité $g_{//}$ étant identique pour les deux écartements et égal à $(2-8\lambda/10Dq)$. Nos calculs ont montré que cette identité n'était pas rigoureusement exacte. La figure (28) représente les variations des valeurs des coefficients de



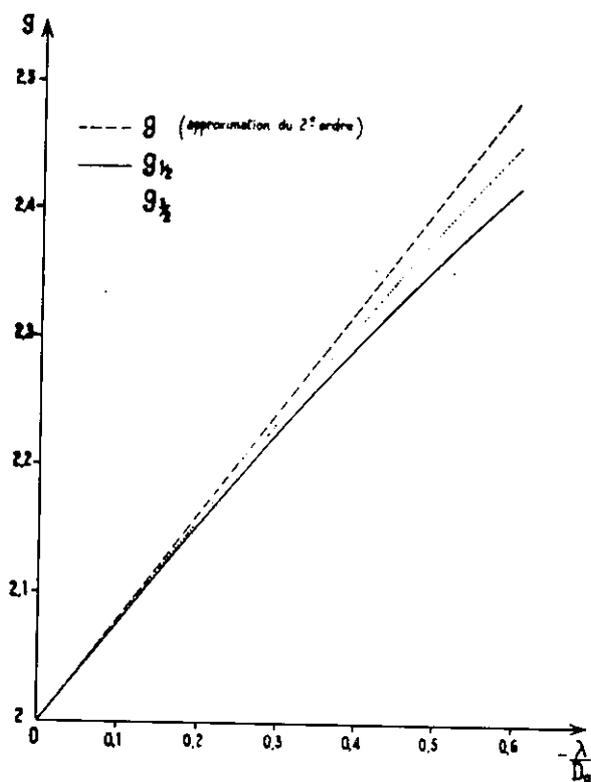
Variation des énergies des sous-niveaux de base avec un champ magnétique parallèle à l'axe

Figure - 26



Variation des séparations Zeeman du niveau de base avec un champ magnétique parallèle à l'axe

Figure - 27



Variations de $g_{||}$, $g_{1/2}$ et $g_{3/2}$ avec le paramètre $-\frac{\lambda}{D_4}$

Figure - 28

proportionnalité de $2M_S$ obtenus par notre méthode, et que nous noterons $g_{1/2}$ (pour Γ_6^*) et $g_{3/2}$ (pour Γ_7^*), ainsi que du coefficient $g_{//}$, en fonction du paramètre $-\lambda/Dq$.

Ces courbes montrent que l'approximation faite par les différents auteurs n'est valable que pour les faibles valeurs de λ/Dq .

- Le grand intérêt de ces résultats est qu'ils permettent, connaissant la valeur de $g_{1/2}$ ou $g_{3/2}$ et celle de l'un des paramètres λ ou Dq , de déterminer la valeur de l'autre paramètre.

Dans le cas particulier de CoCs_3Cl_5 , c'est ainsi que nous avons obtenu la valeur du coefficient de couplage spin-orbite pour les sept électrons de la configuration d^7 : l'étude expérimentale de l'effet Zeeman de la raie $17\,308\text{ cm}^{-1}$ avait donné

$$g_{1/2} = 2,34 \pm 0,02$$

et l'étude des niveaux infra-rouge avait permis de calculer l'intensité de la composante cubique du champ cristallin

$$Dq = 300 \pm 20\text{ cm}^{-1}$$

En portant ces résultats sur la figure (28) nous avons déterminé $-\lambda/Dq = 0,45$

et

$$\lambda = -135 \pm 10\text{ cm}^{-1}$$

(Fénéuille et Pelletier - Allard 1965)

valeur que nous avons introduite dans l'ensemble de nos calculs.

2) Champ perpendiculaire à l'axe de quantification.

L'hamiltonien représentant l'action d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe de quantification s'écrit comme une somme d'opérateurs

$$H_{M_L} = 1/2 \beta H_{\perp} \left[e^{-i\phi} (J_+ + S_+) + e^{i\phi} (J_- + S_-) \right]$$

et son calcul revient à celui des éléments de matrice :

$$\begin{aligned} \langle SLJM_J | J_+ + S_+ | SLJ'M'_J \rangle &= (-)^{J-M_J+1} \sqrt{2} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & 1 & M'_J \end{pmatrix} \left[\delta(J, J') (J(J+1)(2J+1))^{1/2} \right. \\ &\quad \left. + (-)^{S+L+J'+1} ((2J+1)(2J'+1)S(S+1)(2S+1))^{1/2} \begin{Bmatrix} S & J & L \\ J' & S & 1 \end{Bmatrix} \right] \\ \langle SLJM_J | J_- + S_- | SLJ'M'_J \rangle &= (-)^{J-M_J} \sqrt{2} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & -1 & M'_J \end{pmatrix} \left[\delta(J, J') (J(J+1)(2J+1))^{1/2} \right. \\ &\quad \left. + (-)^{S+L+J'+1} ((2J+1)(2J'+1)S(S+1)(2S+1))^{1/2} \begin{Bmatrix} S & J & L \\ J' & S & 1 \end{Bmatrix} \right] \end{aligned}$$

Les propriétés des symboles 3-j imposent la condition $M_J = M_J' \pm 1$ et les éléments de matrice peuvent s'écrire comme le produit d'un élément de matrice réduit $\langle \gamma LSJ || \Lambda || \gamma' LSJ' \rangle$ par la somme de coefficients dépendant de la forme des fonctions d'onde et des éléments de matrice des opérateurs J_x et J_y .

Entre états de même J :

$$\langle J M_J \pm 1 | J_x | J M_J \rangle = 1/2 \sqrt{(J \mp M_J)(J \pm M_J + 1)}$$

et

$$\langle J M_J \pm 1 | J_y | J M_J \rangle = \mp 1/2 \sqrt{(J \mp M_J)(J \pm M_J + 1)}$$

entre les états de J différents :

$$\langle J M_J | J_x | J-1 M_J \pm 1 \rangle = \pm 1/2 \sqrt{(J \mp M_J)(J \mp M_J - 1)}$$

et

$$\langle J M_J | J_y | J-1 M_J \pm 1 \rangle = \mp 1/2 \sqrt{(J \mp M_J)(J \mp M_J - 1)}$$

Les seuls éléments de matrice non nuls sont $\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ | H_T | \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \rangle, \langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ | H_T | \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ \rangle,$

$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ | H_T | \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \rangle$ et $\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ | H_T | \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ \rangle$, chacun étant affecté du coefficient

(1-i). Les résultats du calcul de ces opérateurs sont donnés dans tableau XVII. En affectant les produits de ces éléments de matrice avec les éléments de matrice précédemment calculés des coefficients correspondants de la fonction d'onde du niveau fondamental, on obtient la matrice à quatre lignes et quatre colonnes représentant l'hamiltonien relatif à l'action d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe de quantification sur les deux doublets de Kramers issus de 4A_2 . Celle-ci à la forme :

	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+\rangle$	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+\rangle$	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^-\rangle$	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^-\rangle$
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $	$-D$	$a\beta(H_x - iH_y)$	0	$b\beta(H_x + iH_y)$
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ $	$a\beta(H_x + iH_y)$	D	$c\beta(H_x - iH_y)$	0
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^- $	0	$c\beta(H_x + iH_y)$	D	$a\beta(H_x - iH_y)$
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^- $	$b\beta(H_x - iH_y)$	0	$a\beta(H_x + iH_y)$	$-D$

TABLEAU XVII

$$(1-i) \langle {}^4_{FJ} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \mid J \mid {}^4_{FJ} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^* \rangle$$

	$\mid {}^4_{F_{9/2} a} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^* \rangle$	$\mid {}^4_{F_{9/2} b} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^* \rangle$	$\mid {}^4_{F_{7/2}} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^* \rangle$	$\mid {}^4_{F_{5/2}} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^* \rangle$	$\mid {}^4_{F_{3/2}} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^* \rangle$
$\langle {}^4_{F_{9/2} a} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \mid$	$-\frac{5}{3}$	$-\frac{\sqrt{21}}{6}$	$\frac{7\sqrt{7}}{6 \cdot 2}$	0	0
$\langle {}^4_{F_{9/2} b} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \mid$		1	$\frac{13}{2\sqrt{6}}$	0	0
$\langle {}^4_{F_{7/2}} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \mid$			$\frac{5}{6}$	$-\frac{\sqrt{5}}{2}$	0
$\langle {}^4_{F_{5/2}} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \mid$				$-\frac{3}{2}$	$-\frac{\sqrt{6}}{2}$
$\langle {}^4_{F_{3/2}} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \mid$					1

$$(1-i) \langle {}^4_{FJ} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \mid J \mid {}^4_{FJ} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^* \rangle$$

	$\mid {}^4_{F_{9/2} a} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^* \rangle$	$\mid {}^4_{F_{9/2} b} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^* \rangle$	$\mid {}^4_{F_{7/2}} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^* \rangle$	$\mid {}^4_{F_{5/2}} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^* \rangle$	$\mid {}^4_{F_{3/2}} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^* \rangle$
$\langle {}^4_{F_{9/2} a} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \mid$	$-\frac{5}{2\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{7}}{2}$	$-\frac{1\sqrt{7}}{2\sqrt{6}}$	0	0
$\langle {}^4_{F_{9/2} b} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \mid$		$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{5}{2\sqrt{2}}$	0	0
$\langle {}^4_{F_{7/2}} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \mid$			$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{\sqrt{15}}{2}$	0
$\langle {}^4_{F_{5/2}} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \mid$				$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$\langle {}^4_{F_{3/2}} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \mid$					$\frac{\sqrt{3}}{2}$

$$(1-i) \langle {}^4_{FJ} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ | J | {}^4_{FJ} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \rangle$$

	$ {}^4_{F 9/2} a \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \rangle$	$ {}^4_{F 9/2} b \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \rangle$	$ {}^4_{F 7/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \rangle$	$ {}^4_{F 5/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \rangle$	$ {}^4_{F 3/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ \rangle$
$\langle {}^4_{F 9/2} a \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $	$-\frac{5}{2\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{7}}{2}$	$-\frac{1\sqrt{7}}{2\sqrt{6}}$	0	0
$\langle {}^4_{F 9/2} b \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $		$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{5}{2\sqrt{2}}$	0	0
$\langle {}^4_{F 7/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $			$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{\sqrt{15}}{2}$	0
$\langle {}^4_{F 5/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $				$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$\langle {}^4_{F 3/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $					$\frac{\sqrt{3}}{2}$

$$(1+i) \langle {}^4_{FJ} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ | J | {}^4_{FJ} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ \rangle$$

	$ {}^4_{F 9/2} a \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ \rangle$	$ {}^4_{F 9/2} b \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ \rangle$	$ {}^4_{F 7/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ \rangle$	$ {}^4_{F 5/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ \rangle$	$ {}^4_{F 3/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ \rangle$
$\langle {}^4_{F 9/2} a \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $	0	$\frac{\sqrt{21}}{2}$	$\frac{3\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}$	0	0
$\langle {}^4_{F 9/2} b \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $		0	$\frac{\sqrt{6}}{4}$	0	0
$\langle {}^4_{F 7/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $			$\frac{3}{2}$	$\frac{\sqrt{5}}{2}$	0
$\langle {}^4_{F 5/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $				$-\frac{5}{6}$	$-\frac{5}{\sqrt{6}}$
$\langle {}^4_{F 3/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $					0

Dans le cas des fonctions d'onde calculées avec les valeurs $Dq = 300$ et $\lambda = -135$, les coefficients ont pour valeur numérique

$$a = -2,027 \quad b = 2,335 \quad c = -0,111$$

La déterminant correspondant à cette matrice se met sous la forme d'une équation aux valeurs paramétriques réelles

$$E^4 - \left[2D^2 + (2a^2 + b^2 + c^2)(\beta H)^2 \right] E^2 + 2(b^2 - c^2)D(\beta H)^2 E + D^4 + (2a^2 - b^2 - c^2)D^2(\beta H)^2 + (a^4 + b^2 c^2)(\beta H)^4 - a^2 b c (\beta H)^4 \cos 4\varphi = 0$$

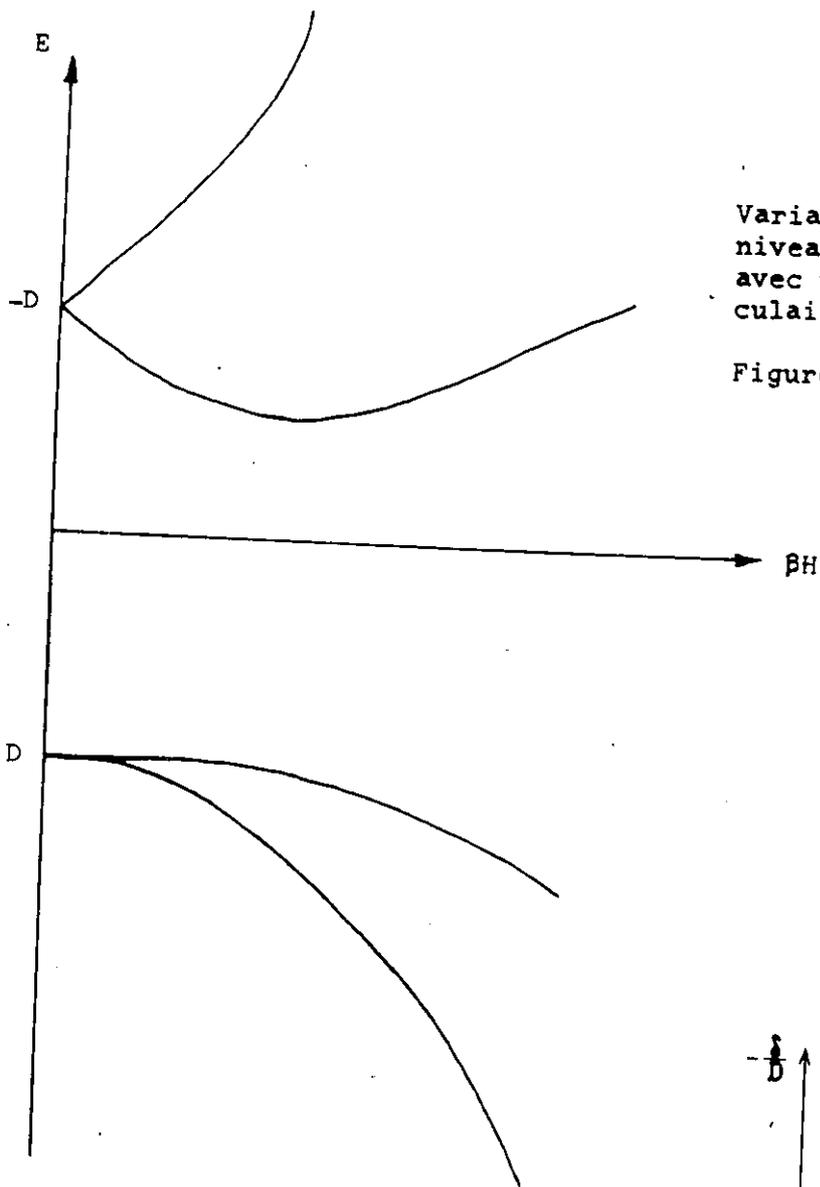
et nous avons étudié l'influence des paramètres D , φ et βH sur les racines de cette équation.

a - Pour une valeur de φ donnée la fonction $E = f(\beta H)$ dépend de la distance $2D$ séparant les deux doublets de Kramers $M_J = \pm 1/2$ et $M_J = \pm 3/2$.

Dans un champ de symétrie purement cubique, la dégénérescence du niveau 4A_2 n'est pas levée, c'est-à-dire que les niveaux $\pm 1/2$ et $\pm 3/2$ sont confondus et que $2D = 0$. Dans ce cas, leurs écartements en sous-niveaux Zeeman est une fonction linéaire du champ magnétique

$$E = \pm 1/2 \left[2a^2 + b^2 + c^2 \pm \sqrt{(b^2 - c^2)^2 + 4a^2(b^2 + c^2 - bc \cos 4\varphi)} \right]^{1/2} \beta H$$

Dans un champ de symétrie plus basse, les niveaux $\pm 3/2$ et $\pm 1/2$ interagissent, et la forme de l'équation séculaire montre que leurs énergies ne varient pas linéairement avec le champ magnétique. La figure (29) représente cette variation. Les résultats expérimentaux n'indiquant de façon précise que les différences d'énergies δ entre les sous-niveaux, nous avons représenté sur la figure (30) les fonctions $\delta(\beta H)$. Plus exactement, nous avons porté $-\delta/D$ en ordonnée, et en abscisse $-\beta H/D$, de façon à rendre compte des variations de δ à la fois avec D et H . Nous avons tracé les courbes $\delta_{1/2}$ et $\delta_{3/2}$ correspondant respectivement aux niveaux issus de $M_J = \pm 1/2$ et $M_J = \pm 3/2$.

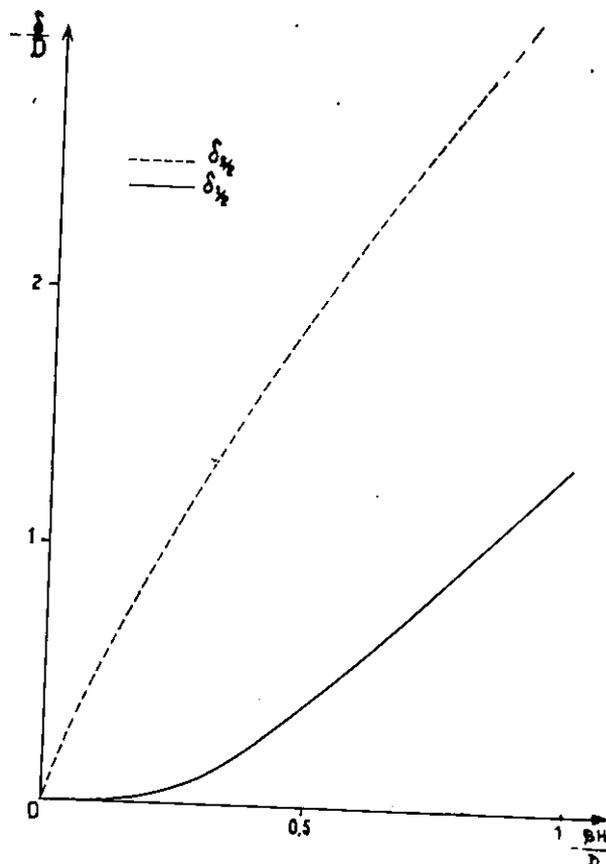


Variation des énergies des sous-niveaux Zeeman du niveau de base avec un champ magnétique perpendiculaire à l'axe

Figure - 29

Variation des séparations Zeeman du niveau de base avec un champ magnétique perpendiculaire à l'axe

Figure - 30



Ces courbes permettent à partir des valeurs expérimentales de δ et βH c'est à dire connaissant $\delta/\beta H$, de déterminer approximativement la valeur absolue de D .

b- Dans la résolution du déterminant sont apparus les termes $a^2 bc \beta^4 (H_x + iH_y)^4$ et $a^2 bc \beta^4 (H_x - iH_y)^4$ dont la somme est égale à $a^2 bc (\beta H)^4 \cos 4\psi$ si ψ est l'angle défini dans l'hamiltonien H_M .

Ce terme met en évidence le fait que le phénomène n'a pas une symétrie de révolution autour de l'axe de quantification. Les différences d'énergie $\delta_{1/2}$ et $\delta_{3/2}$ dépendent de l'angle ψ , et la période de cette variation est égale à $2\pi/4$. Pour en évaluer l'amplitude, nous avons introduit le coefficient η défini par

$$\eta = 2 \frac{\delta(\pi/4) - \delta(0)}{\delta(\pi/4) + \delta(0)}$$

où $\delta(\psi)$ est l'écart des deux sous-niveaux Zeeman issus d'un même doublet de Kramers pour une direction de H faisant l'angle ψ avec l'axe x .

Nous avons étudié les variations de η en fonction de $\beta H/D$ afin de suivre l'évolution avec le champ magnétique de l'anisotropie de chacun des doublets selon la distance qui sépare ces doublets. En fait, nous ne nous sommes intéressés qu'au doublet le plus bas, car il est bien évident que, l'amplitude des variations de δ avec ψ étant à peu près identique pour $\delta_{3/2}$ grand et $\delta_{1/2}$ petit relativement, $\eta_{3/2}$ sera très inférieur à $\eta_{1/2}$; il est même toujours très voisin de zéro.

Le rapport $\eta_{1/2}$ est évidemment nul pour $\beta H/D = 0$, et pour des valeurs de $-\beta H/D$ supérieures à $-0,6$, il tend vers une limite très faible, de l'ordre de 1 %.

Entre ces extrêmes, $\eta_{1/2}$ prend des valeurs beaucoup plus importantes, et passe par un maximum pour $-\beta H/D$ voisin de $0,3$ (si $\lambda/Dq = -0,45$).

Nous avons appliqué ces résultats théoriques au cas de l'effet Zeeman de CoCs_3Cl_5 étudié expérimentalement. Pour une valeur de $\beta H = 1,8 \text{ cm}^{-1}$ nous avons mesuré les écarts suivants $\delta_{1/2}$:

- pour un angle $\theta=0$ de la direction du champ magnétique avec l'une des traces x ou y des plans de symétrie des tétraèdres CoCl_4^- sur un plan perpendiculaire

$$\text{à } A_4 : \delta_{1/2}(0) = 0,67 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{- pour un angle } \theta = \pi/4 : \delta_{1/2}(\pi/4) = 0,58 \text{ cm}^{-1}$$

d'où un rapport expérimental

$$\eta_{1/2} = 7,2 \%$$

pour $\beta H/D = 0,31$ c'est à dire dans les conditions optimum.

Dans ce calcul nous avons pris la valeur déterminée par voie optique

$D = -5,8 \text{ cm}^{-1}$ valeur que nous retrouvons sur les courbes théoriques. Notons

qu'il est très difficile de tracer les courbes représentant les variations de

$\eta_{1/2}$ avec $-\beta H/D$ dans la région du maximum. L'anisotropie théorique dépend en

effet de façon très stricte de la valeur des coefficients a, b, c. Or le calcul

de ceux-ci revient à une somme de vecteurs propres d'une matrice, quantités qui ne sont jamais obtenues avec précision.

Ces courbes permettent cependant de voir le bon accord entre théorie et

expérience, même si chacun des résultats n'est connu qu'avec une très médiocre

précision (Feneuille et Pelletier - Allard 1965).

II - Hamiltonien de spin

Nous avons calculé les éléments de matrice de $\beta H_z (J_z + S_z)$ entre les états

$|JM_J\rangle$, en faisant remarquer qu'il était plus traditionnel d'utiliser les

nombres quantiques $L S M_S$. En fait on emploie généralement un spin effectif \vec{S}

et dans ce cas les éléments de matrice de $\beta H_z (L_z + 2S_z)$ sont calculés entre

les états $|S M_S\rangle$.

Les éléments de matrice de $(\vec{L} + 2\vec{S})$ sont proportionnels aux éléments de matrice de spin effectif \vec{S} et le produit $\vec{H} \cdot \vec{S}$ est appelé hamiltonien de spin. On peut alors dire que l'effet d'un champ magnétique est représenté par l'hamiltonien $\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + D(S_z^2 - S(S+1))$ dans lequel n'intervient pas la fonction d'onde du niveau considéré mais deux constantes g_{\parallel} et g_{\perp} déterminées à partir de l'expérience. Pour que cette représentation ait un sens, il faut que les opérateurs $S_x S_y$ et S_z du spin effectif se transforment effectivement comme $L_x + 2S_x, L_y + 2S_y, L_z + 2S_z$. Dans le cas d'un champ magnétique (que l'on peut représenter comme un vecteur $F_1 \equiv \Gamma_4$) appliqué à un niveau Γ_8 , le théorème de Wigner-Eckart donne

$$\Gamma_4 \times \Gamma_8 \equiv \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

et montre que l'on ne peut en toute rigueur rendre compte de l'effet Zeeman par l'intermédiaire d'un hamiltonien de spin. Or le problème de l'effet Zeeman du niveau de base d'un ion Co^{2+} placé dans un champ de symétrie D_{2d} peut être ramené à celui de l'action d'un champ magnétique sur un niveau Γ_8 si l'on se rappelle que la dégénérescence de ce dernier est à peine levée par la présence du champ cristallin quadratique, et par conséquent ne peut être représenté par un hamiltonien de spin classique. On peut cependant trouver des opérateurs $S_x^3 S_y^3$ et S_z^3 qui se transforment comme $S_x S_y$ et S_z dans toutes les opérations du cube et permettent d'employer un hamiltonien de la forme

$$\mathcal{H} \approx g\beta(H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z) + f\beta(H_x S_x^3 + H_y S_y^3 + H_z S_z^3)$$

Un tel hamiltonien a déjà été utilisé par Bleaney (1959) pour rendre compte d'un niveau de symétrie cubique et donnant un effet Zeeman linéaire et anisotrope.

Dans le cas d'un ion placé dans un site de symétrie D_{2d} , le niveau Γ_8 de base est séparé en deux doublets Γ_6^* et Γ_7^* dont l'interaction empêche la linéarité de l'effet Zeeman et différencie les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe. Leur faible séparation cependant conserve son anisotropie au phénomène. Pour rendre compte de ces propriétés, nous avons utilisé l'hamiltonien de spin suivant :

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta (H_z S_z) + f_{\parallel} \beta (H_z S_z^3) + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + f_{\perp} \beta (H_x S_x^3 + H_y S_y^3) + D (S_z^2 - S(S+1))$$

(Pelletier-Allard 1964)

1) Calcul des éléments de matrice

L'hamiltonien effectif d'un niveau Γ_8 est $S = 3/2$ et on a construit la matrice correspondant aux états $M_S = \pm 3/2$ et $M_S = \pm 1/2$

Les éléments diagonaux sont ceux pour lesquels $\Delta M_S = 0$: ils représentent l'action d'un champ magnétique parallèle à l'axe.

Les éléments non diagonaux sont ceux pour lesquels $\Delta M_S = \pm 1$ et $\Delta M_S = \pm 3$: ils représentent l'action d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe.

Ces éléments de matrice se calculent en introduisant les opérateurs $S_{\pm} = S_x \mp i S_y$

$$\text{avec } |S_+ | M \rangle = [S(S+1) - M(M+1)]^{1/2} |M+1\rangle$$

$$|S_- | M \rangle = [S(S+1) - M(M-1)]^{1/2} |M-1\rangle$$

et par récurrence

$$|S_+^2 | M \rangle = [S(S+1) - M(M+1)]^{1/2} [S(S+1) - (M+1)(M+2)]^{1/2} [S(S+1) - (M+2)(M+3)]^{1/2} |M+3\rangle$$

$$|S_-^3 | M \rangle = [S(S+1) - M(M-1)]^{1/2} [S(S+1) - (M-1)(M-2)]^{1/2} [S(S+1) - (M-2)(M-3)]^{1/2} |M-3\rangle$$

2) Champ magnétique parallèle à l'axe

Les termes diagonaux de l'hamiltonien s'écrivent, pour chacune des quatre valeurs de M_S :

$$\mathcal{H} | \pm 3/2 \rangle = \left[\pm 3/2 g \beta H_z \pm 27/8 f \beta H_z + D \right] | \pm 3/2 \rangle$$

$$\mathcal{H} | \pm 1/2 \rangle = \left[\pm 1/2 g \beta H_z \pm 1/8 f \beta H_z - D \right] | \pm 1/2 \rangle$$

d'où l'énergie de chacun des sous-niveaux zeeman dans le cas d'un champ

magnétique parallèle à l'axe du cristal:

$$W(-3/2) = D - 3/8(4g_{\parallel} + 9f_{\parallel}) \beta H$$

$$W(+3/2) = D + 3/8(4g_{\parallel} + 9f_{\parallel}) \beta H$$

$$W(-1/2) = -D - 1/8(4g_{\parallel} + f_{\parallel}) \beta H$$

$$W(+1/2) = -D + 1/8(4g_{\parallel} + f_{\parallel}) \beta H$$

Cet hamiltonien de spin exprime donc bien le résultat selon lequel l'écartement de chacun des deux doublets de Kramers constitutifs du niveau de base varie linéairement avec le champ magnétique, mais avec des pentes telles que $\Delta W(+3/2)$ n'est pas rigoureusement égal à 3 $\Delta W(+1/2)$.

3) Champ magnétique perpendiculaire à l'axe.

Les termes non diagonaux de l'hamiltonien se mettent sous la forme, dans le cas d'un spin effectif égal à 3/2 :

$$\mathcal{H}|M_S\rangle = g_{\perp} \beta H \left[\frac{1}{2}(S_+ + S_-) - i\frac{1}{2}(S_+ - S_-) \right] + f_{\perp} \beta H \left[\frac{1}{8}(S_+ + S_-)^3 + i\frac{1}{8}(S_+ - S_-)^3 \right] + D \left[S_z^2 - 5/4 \right]$$

et la matrice représentant l'hamiltonien entre les états $|M_S = \pm 1/2\rangle$ et $|M_S = \pm 3/2\rangle$ s'écrit :

	$ 3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ -3/2\rangle$
$\langle 3/2 $	D	$\frac{\sqrt{3}}{2} (g_{\perp} + \frac{7}{4} f_{\perp}) \beta (H_x + iH_y)$	0	$\frac{3}{4} f_{\perp} \beta (H_x - iH_y)$
$\langle 1/2 $	$\frac{\sqrt{3}}{2} (g_{\perp} + \frac{7}{4} f_{\perp}) \beta (H_x - iH_y)$	$-D$	$(g_{\perp} + \frac{5}{2} f_{\perp}) \beta (H_x + iH_y)$	0
$\langle -1/2 $	0	$(g_{\perp} + \frac{5}{2} f_{\perp}) \beta (H_x - iH_y)$	$-D$	$\frac{\sqrt{3}}{2} (g_{\perp} + \frac{7}{4} f_{\perp}) \beta (H_x + iH_y)$
$\langle -3/2 $	$\frac{3}{4} f_{\perp} \beta (H_x + iH_y)$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2} (g_{\perp} + \frac{7}{4} f_{\perp}) \beta (H_x - iH_y)$	D

L'équation séculaire correspondante donne les énergies w des quatre sous-niveaux Zeeman :

$$\begin{aligned}
 w^4 & - \left[2D^2 + \left(\frac{3}{2}(g_{\perp} + 7/4f_{\perp})^2 + (g_{\perp} + 5/2f_{\perp})^2 + 9/16f_{\perp}^2 \right) (\beta H)^2 \right] w^2 \\
 & + 2 \left[(g_{\perp} + 5/2f_{\perp})^2 - 9/16f_{\perp}^2 \right] D (\beta H)^2 w + D^4 \\
 & + \left[\frac{3}{2} (g_{\perp} + 7/4f_{\perp})^2 - (g_{\perp} + 5/2f_{\perp})^2 - 9/16f_{\perp}^2 \right] D^2 (\beta H)^2 \\
 & + 9/16 \left[f_{\perp}^2 (g_{\perp} + 5/2f_{\perp})^2 + (g_{\perp} + 7/4f_{\perp})^4 - f_{\perp} (g_{\perp} + 5/2f_{\perp})(g_{\perp} + 7/4f_{\perp})^2 \cos 4\theta \right] (\beta H)^4 = 0
 \end{aligned}$$

expression dans laquelle θ représente l'angle que fait le champ magnétique avec un axe x du plan perpendiculaire à l'axe de symétrie du cristal, et $-9/16f_{\perp}(g_{\perp} + 5/2f_{\perp})(g_{\perp} + 7/4f_{\perp})^2(\beta H)^4 \cos 4\theta$ rend compte de l'anisotropie du phénomène autour de cet axe.

4) Intérêt de l'hamiltonien de spin.

Nous voyons que l'hamiltonien de spin \mathcal{H} ainsi formulé, est en fait identique à l'hamiltonien H_M que nous avons étudié dans les paragraphes précédents, et que l'on peut identifier les coefficients en g et f obtenus par l'effet Zeeman d'un niveau aux coefficients a, b et c calculés à partir de la fonction d'onde de ce niveau.

Il présente l'avantage de décrire l'ensemble des résultats expérimentaux à l'aide d'un nombre limité de chiffres. C'est ainsi que l'effet Zeman des deux doublets de Kramers du niveau de base d'un cristal uniaxe, anisotrope et non linéaire en fonction du champ magnétique est représenté par quatre chiffres seulement : g_{\parallel} , f_{\parallel} , g_{\perp} , et f_{\perp} .

Notons cependant que dans certains cas cette représentation très commode s'obtient difficilement à partir d'un seul genre d'expérience. Pour une valeur de D relativement élevée, les études spectroscopiques ne concernent que le plus bas des deux doublets de Kramers, le plus haut ayant une énergie trop grande pour être encore assez peuplé aux températures des expériences.

Au contraire les résultats obtenus au moyen de la résonance paramagnétique concernent, pour un champ magnétique parallèle à l'axe quaternaire du cristal, le doublet $M_J = \pm 3/2$ le plus haut, les transitions étant interdites entre les sous-niveaux du doublet $M_J = \pm 1/2$.

Pour un champ perpendiculaire à l'axe et dans les 2 cas, le seul résultat précis donne les différences d'énergies entre les sous-niveaux.

Dans le cas de CoCs_3Cl_5 , l'effet Zeeman du niveau de base est parfaitement décrit à l'aide de l'hamiltonien de spin précédemment établi.

Pour un champ magnétique parallèle à l'axe quaternaire du cristal, les valeurs de $g_{//}$ et $f_{//}$ ont été déterminées en prenant en considération les résultats expérimentaux à la fois de spectroscopie optique et de résonance paramagnétique (Owen), ce qui a donné

$$g_{//} = 2,35' \quad f_{//} = -0,01$$

Pour un champ magnétique perpendiculaire à l'axe, les résultats sont relatifs à la séparation des deux sous-niveaux de plus basse énergie, et cette seule valeur ne peut permettre une détermination sans ambiguïté de g_{\perp} et f_{\perp} .

III - Etude de la polarisation.

Cette étude a été faite par B.R.Judd (1964) à l'occasion de l'anisotropie observée dans l'effet Zeeman perpendiculaire de la raie $17\,308\text{ cm}^{-1}$ du chlorure de cobalt et de césium CoCs_3Cl_5 en phase quadratique. Il a étudié la structure rotationnelle des composantes Zeeman de cette raie en fonction de l'état du niveau excité auquel aboutit la transition correspondante.

On sait que le niveau de base, donnant naissance à un effet Zeeman non linéaire, est formé d'un mélange d'états $|pM_J\rangle$ que l'on notera $[x]$ (p étant la parité et x le moment angulaire total, ces états satisfont l'identité $M_J \equiv x+2p \pmod{4}$ avec $x = \pm 1/2, \pm 3/2$).

Le niveau excité au contraire, donnant naissance à un effet Zeeman linéaire est un niveau pur, et deux cas peuvent se présenter :

a - L'état du niveau excité est $\left[\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 3/2 \right]$: il n'y a aucun changement dans l'état de polarisation avec l'orientation relative de la direction du champ magnétique, de la direction du vecteur champ électrique de la lumière incidente et d'un axe x du plan perpendiculaire à l'axe du cristal.

b- l'état du niveau excité est $\left[\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 1/2 \right]$. Appelons φ l'angle que fait le vecteur champ électrique E de la lumière incidente, celle-ci parallèle à l'axe du cristal, avec un axe x fixé du plan perpendiculaire à l'axe, et d'un angle de phase égal à l'angle de E avec la direction du champ magnétique. Lorsque le cristal est tourné autour de son axe, l'angle φ est conséquemment changé, et on peut montrer que l'intensité d'une composante Zeeman varie comme $\sin^2(2\varphi + \alpha)$.

Dans le cas de CoCs_3Cl_5 , l'étude de l'effet Zeeman avec les plans de polarisation de la lumière à 45° de l'axe x du cristal a montré que le niveau auquel aboutit la transition $17\,308\text{ cm}^{-1}$ est un niveau de nombre quantique $M_J = \pm 3/2$, c'est à dire du type Γ_7^* , ce qui est en accord avec les règles de polarisation sur la raie en l'absence de champ magnétique.

B - CAS D'UNE SYMETRIE BIAXE

La matrice représentant l'effet Zeeman du niveau de base parallèle à l'axe de quantification Z n'est plus diagonale et devient :

	$ \Gamma_8 \Gamma_7^+\rangle$	$ \Gamma_8 \Gamma_6^+\rangle$	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+\rangle$	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+\rangle$
$\langle \Gamma_8 \Gamma_7^+ $	$-D - \alpha M_J \Lambda \beta H$	0	D'	0
$\langle \Gamma_8 \Gamma_6^+ $	0	$D - \beta M_J \Lambda \beta H$	0	D'
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ $	D'	0	$D + \beta M_J \Lambda \beta H$	0
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $	0	D'	0	$-D + \alpha M_J \Lambda \beta H$

α et β étant les coefficients de la fonction d'onde considérée.

L'équation séculaire du déterminant relatif à cette matrice peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} & [(E+D)^2 - (\alpha M_J \Lambda \beta H)^2] [(E-D)^2 - (\beta M_J \Lambda \alpha H)^2] \\ & - 2 [(E^2 - D^2) - (\alpha M_J \Lambda)(\beta M_J \Lambda) \beta^2 H^2] D'^2 + D'^4 = 0 \end{aligned}$$

correspondant à un écartement linéaire en fonction du champ magnétique des sous-niveaux Zeeman, la séparation entre les deux doublets de Kramers étant alors égale à $\sqrt{D^2 + D'^2}$.

La matrice représentant l'hamiltonien H_M s'écrit dans le cas d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe Z:

	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^* \rangle$	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^* \rangle$	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^* \rangle$	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^* \rangle$
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^* $	$-D$	$a/\beta (H_x - i H_y)$	D'	$b/\beta (H_x + i H_y)$
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^* $	$a/\beta (H_x + i H_y)$	D	$c/\beta (H_x - i H_y)$	D'
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^* $	D'	$c/\beta (H_x + i H_y)$	D	$a/\beta (H_x - i H_y)$
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^* $	$b/\beta (H_x - i H_y)$	D'	$a/\beta (H_x + i H_y)$	$-D$

Dans l'équation séculaire du déterminant correspondant, les axes x et y du plan perpendiculaire à z restent différenciés :

$$\begin{aligned} & E^4 - [2(D^2 + D'^2) + (2a^2 + b^2 + c^2)(\beta H)^2] E^2 + 2[(b^2 - c^2)D(\beta H)^2 - a(b+c)D'] ((\beta H_x)^2 - (\beta H_y)^2) E \\ & + (D^2 + D'^2)^2 + [(2a^2 - b^2 - c^2)D^2 - 2(a^2 + b^2 c^2)D'] (\beta H)^2 \\ & + 2a(b-c)DD' [(\beta H_x)^2 - (\beta H_y)^2] + [a^4 + b^2 c^2 - a^2 b c \cos 4\phi] (\beta H)^4 = 0 \end{aligned}$$

A l'anisotropie périodique due au terme en $(\beta H)^4 \cos 4\phi$ s'ajoute une anisotropie due à la symétrie non axiale de la structure cristalline et s'exprimant par l'intermédiaire de termes en $(\beta H_x)^2 - (\beta H_y)^2$.

Une étude rigoureuse de l'effet Zeeman dans un cristal biaxe doit tenir compte de ces deux anisotropies additives : l'une de période π , l'autre de période $\pi/2$.

Dans le cas où cette dernière à une importance relative prépondérante, on peut, en première approximation, la considérer comme unique; si on néglige le couplage spin-orbite, les éléments de matrice de l'hamiltonien βH_L sont identiquement nuls, l'action des niveaux voisins est négligée, et seul intervient dans les calculs l'hamiltonien $2\beta H_S$. La matrice représentant cet hamiltonien s'écrit alors :

	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+\rangle$	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+\rangle$	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^-\rangle$	$ \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^-\rangle$
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^+ $	$-D$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \Lambda \beta (H_x - i H_y)$	D'	0
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^+ $	$\frac{\sqrt{3}}{2} \Lambda \beta (H_x + i H_y)$	D	$\Lambda \beta (H_x - i H_y)$	D'
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^- $	D'	$\Lambda \beta (H_x + i H_y)$	D	$\frac{\sqrt{3}}{2} \Lambda \beta (H_x - i H_y)$
$\langle \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^- $	0	D'	$\frac{\sqrt{3}}{2} \Lambda \beta (H_x + i H_y)$	$-D$

Dans ce cas, la représentation par un hamiltonien de spin classique est parfaitement valable, puisque seuls interviennent les opérateurs $S_x S_y S_z$.

L'aspect macroscopique de l'effet Zeeman est décrit au moyen des trois nombres

$g_x g_y g_z$ introduits dans l'hamiltonien de spin.

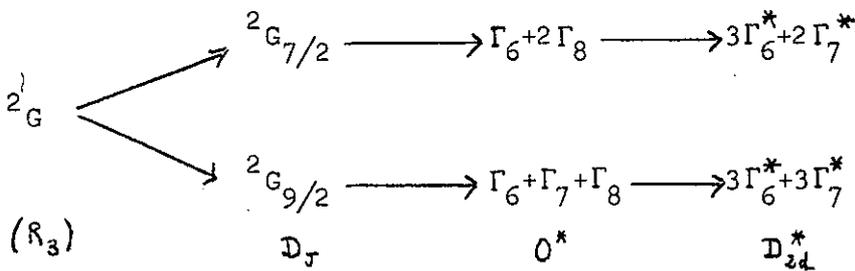
$$\mathcal{H} = g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y + g_z \beta H_z S_z + D(S_z^2 - 5/4) + D'(S_x^2 - S_y^2)$$

qui est alors identique à l'hamiltonien H_M défini précédemment.

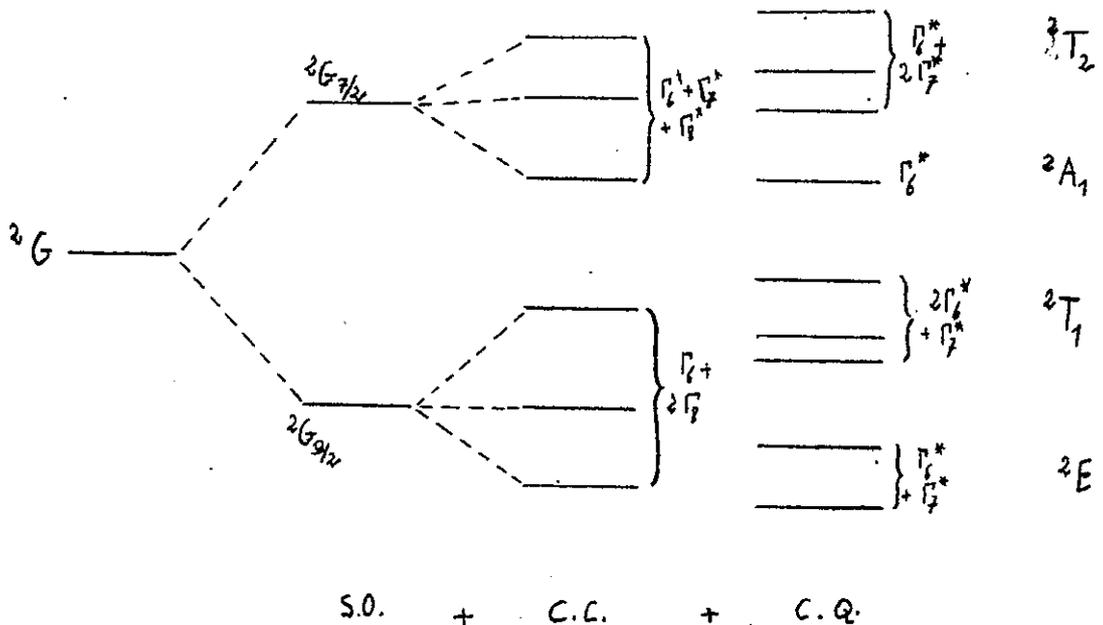
Les trois facteurs de séparation spectroscopique sont déterminés chacun à partir d'expériences successives dans lesquelles on donne au champ magnétique les directions x y et z .

ETUDE DE L'ETAT 2G

Les décompositions successives des représentations $D_{7/2}$ et $D_{9/2}$ du groupe R_3 en représentations irréductibles des groupes O^* et D_{2d}^* donnent la levée de dégénérescence de l'état 2G de l'ion Co^{2+} gazeux par les différentes perturbations intervenant lorsque cet ion est placé dans un champ cristallin de symétrie D_{2d} .



Le diagramme de Sugano indique la séparation en quatre niveaux 2A_1 , 2E , 2F_1 et 2F_2 , dégénérés lorsque le couplage spin-orbite et le champ quadratique sont négligés, et nous permet de représenter le schéma de décomposition de 2G dans un champ cubique dont l'intensité est telle que $Dq/B < 1$.



Nous avons calculé, sur les états $|\Gamma_6 \Gamma_6^*\rangle, |\Gamma_7 \Gamma_7^*\rangle, |\Gamma_8 \Gamma_6^*\rangle$ et $|\Gamma_8 \Gamma_7^*\rangle$, pour les valeurs de J égales à 9/2 et 11/2, les éléments de matrice de l'hamiltonien suivant :

$$H_C = W \left[U_0^{(4)} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{10}{7}} (U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)}) \right]$$

ce qui revient au calcul de quantités telles que :

$$\langle {}^2G_{JM_J} | H_C | {}^2G_{J'M'_J} \rangle$$

correspondant à la perturbation cubique sur les niveaux 2G_J .

Nous avons ensuite calculé, sur les mêmes états, les éléments de matrice

$$\langle {}^2G_{JM_J} | KU_0^{(2)} | {}^2G_{J'M'_J} \rangle$$

correspondant à la perturbation quadratique.

Les résultats nous ont permis de construire les deux matrices (tableaux XVIII et XIX) dont les valeurs propres sont les énergies des niveaux Γ_6^* et Γ_7^* issus de l'état 2G de l'ion gazeux. La séparation $\Delta\nu$ entre les états $J = 9/2$ et $J = 7/2$ a été introduite dans les éléments diagonaux.

La figure (31) représente les variations d'énergie des niveaux (2G) Γ_6^* et (2G) Γ_7^* en fonction de l'intensité K du champ quadratique, pour $-800 \text{ cm}^{-1} < K < 1000 \text{ cm}^{-1}$. Les fonctions d'onde de chacun des niveaux ont été déterminées pour plusieurs valeurs de K.

ETUDE DES NIVEAUX 2G DANS UN CHAMP MAGNETIQUE

L'étude de l'influence d'un champ magnétique sur les niveaux issus de 2G a été faite dans le but d'interpréter l'effet Zeeman observé sur la raie 17308 cm^{-1} du chlorure double de cobalt et de césium CoCs_3Cl_5 .

L'hamiltonien représentant l'action du champ magnétique à la forme

$$H_M = \beta H \cdot (\vec{J} + \vec{S})$$

ou, en utilisant les mêmes notations que dans les calculs faits sur le niveau fondamental,

$$H_M = \beta H_z (J_z + S_z) + \frac{1}{2} \beta H_x \left[e^{-i\phi} (J_+ + S_+) + e^{i\phi} (J_- + S_-) \right]$$

TABLEAU XVIII

$$(70)^{1/2} \left[\langle {}^2G_J \Gamma_n \Gamma_6^* | H_C | {}^2G_J \Gamma_n \Gamma_6^* \rangle + \langle {}^2G_J \Gamma_n \Gamma_6^* | H_T | {}^2G_J \Gamma_n \Gamma_6^* \rangle \right]$$

$$| {}^2G_{9/2} a \Gamma_8 \rangle \quad | {}^2G_{9/2} \Gamma_6 \rangle \quad | {}^2G_{9/2} b \Gamma_8 \rangle \quad | {}^2G_{7/2} \Gamma_8 \rangle \quad | {}^2G_{7/2} \Gamma_6 \rangle$$

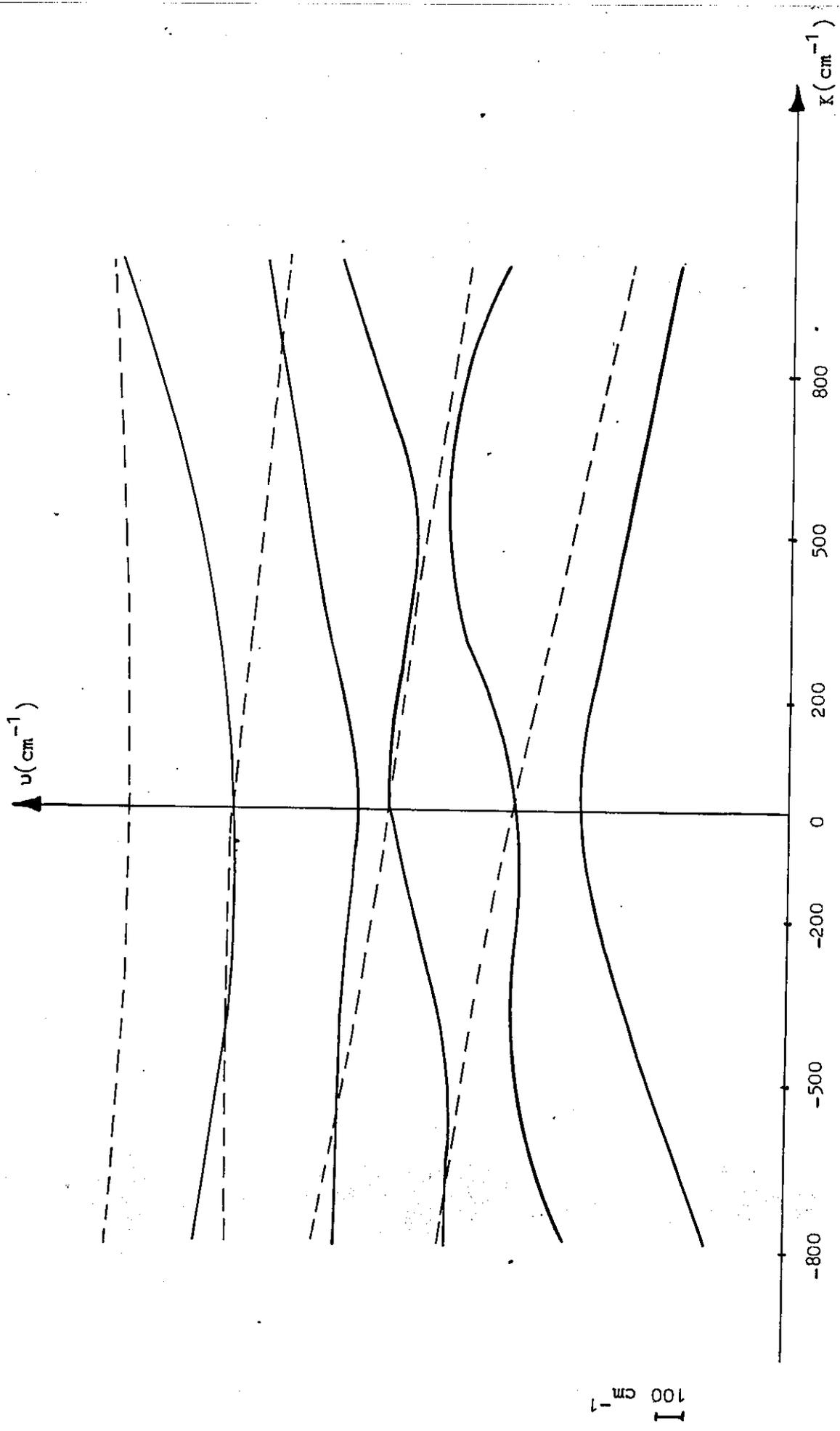
$\langle {}^2G_{9/2} a \Gamma_8 $	$-\frac{\Delta W}{2} + \frac{17}{54} W + \frac{2}{15} K$	$-\frac{7\sqrt{2}}{30} K$	$-\frac{25\sqrt{7}}{126} W$	$\frac{10\sqrt{14} W - 1}{189 \cdot 3\sqrt{14}} K$	$-\frac{K}{3\sqrt{10}}$
$\langle {}^2G_{9/2} \Gamma_6 $		$-\frac{\Delta W}{2} + \frac{17}{27} W$	$-\frac{5\sqrt{14}}{24} K$	$\frac{2}{15\sqrt{7}} K$	$-\frac{2\sqrt{5} W}{81}$
$\langle {}^2G_{9/2} b \Gamma_8 $			$-\frac{\Delta W}{2} + \frac{1}{18} W + \frac{2}{5} K$	$-\frac{20\sqrt{2}}{63} W + \frac{3\sqrt{6}}{70} K$	$\frac{1\sqrt{10}}{12 \cdot 21} K$
$\langle {}^2G_{7/2} \Gamma_8 $				$\frac{\Delta W}{2} - \frac{13}{189} W + \frac{22}{105} K$	$\frac{11}{3\sqrt{35}} K$
$\langle {}^2G_{7/2} \Gamma_6 $					$\frac{\Delta W}{2} + \frac{143}{486} W$

TABLEAU XIX

$$(70)^{1/2} \left[\langle {}^2G_J \Gamma_n \Gamma_7^* | H_C | {}^2G_J \Gamma_n \Gamma_7^* \rangle + \langle {}^2G_J \Gamma_n \Gamma_7^* | H_T | {}^2G_J \Gamma_n \Gamma_7^* \rangle \right]$$

$$| {}^2G_{9/2} a \Gamma_8 \rangle \quad | {}^2G_{9/2} b \Gamma_8 \rangle \quad | {}^2G_{7/2} \Gamma_8 \rangle \quad | {}^2G_{7/2} \Gamma_7 \rangle$$

$\langle {}^2G_{9/2} a \Gamma_8 $	$-\frac{\Delta W}{2} + \frac{17}{54} W - \frac{2}{15} K$	$-\frac{25\sqrt{7}}{126} W$	$\frac{10\sqrt{14} W + 1}{189 \cdot 3\sqrt{14}} K$	$-\frac{11}{\sqrt{42}} K$
$\langle {}^2G_{9/2} b \Gamma_8 $		$-\frac{\Delta W}{2} - \frac{1}{18} W - \frac{2}{5} K$	$-\frac{20\sqrt{2}}{63} W - \frac{3\sqrt{6}}{70} K$	$-\frac{3\sqrt{2}}{70} K$
$\langle {}^2G_{7/2} \Gamma_8 $			$\frac{\Delta W}{2} - \frac{13}{189} W - \frac{22}{105} K$	$-\frac{11}{35\sqrt{3}} K$
$\langle {}^2G_{7/2} \Gamma_7 $				$\frac{\Delta W}{2} + \frac{13}{21} W$



Variation des énergies des niveaux issus de 2G avec l'intensité du champ quadratique

— niveau Γ_6^*
 - - - - - niveau Γ_7^*

Nous avons développé cet hamiltonien entre les états $M_J = \pm \frac{1}{2}$ modulo 4 correspondant aux niveaux Γ_6^* et $M_J = \pm 3/2$ modulo 4 correspondant aux niveaux Γ_7^* pour les deux directions du champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'axe de quantification.

Dans les deux cas interviennent les éléments de matrice réduits $\langle \gamma_{LSJ} \parallel \Lambda \parallel \gamma_{LSJ'} \rangle$.

Ils sont différents de zéro pour

$$- \Delta J = 0 \text{ avec } \langle \gamma_{LSJ} \parallel \Lambda \parallel \gamma_{LSJ} \rangle = \frac{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

$$\text{ce qui donne } \langle \gamma_{LS9/2} \parallel \Lambda \parallel \gamma_{LS9/2} \rangle = 10/9$$

$$\langle \gamma_{LS7/2} \parallel \Lambda \parallel \gamma_{LS7/2} \rangle = 8/9$$

$$- \Delta J = \pm 1 \text{ avec } \langle \gamma_{LSJ} \parallel \Lambda \parallel \gamma_{LSJ-1} \rangle = \left[\frac{(J-L+S)(J+L-S)(L+S+1+J)(L+S+1-J)}{4J^2(2J-1)(2J+1)} \right]^{1/2}$$

$$\text{ce qui donne } \langle \gamma_{LS9/2} \parallel \Lambda \parallel \gamma_{LS7/2} \rangle = 1/9$$

1) Champ magnétique parallèle à l'axe

$$H_{M_{\parallel}} = \beta H_{\parallel} (J_z + S_z)$$

Les éléments de matrice correspondant s'écrivent

$$\langle LSJM_J \mid J_z + S_z \mid LSJ'M_J \rangle = \sum_{JJ'} \beta(J) \beta'(J') \Sigma \alpha (JM_J)_{M_J} \alpha' (J'M_J)_{M_J} \\ \times \langle \gamma_{LSJ} \parallel \Lambda \parallel \gamma_{LSJ'} \rangle$$

Les valeurs de $\Sigma \alpha (JM_J)_{M_J} \alpha' (J'M_J)_{M_J}$ ont été calculées entre les états de nombres quantiques J tels que $\Delta J = 0, \pm 1$, à partir des fonctions de base $|\gamma_{JM_J} \Gamma_N \rangle$.

Les résultats sont consignés dans les tableaux (XX) et (XXI) (nous indiquons ici que les valeurs obtenues pour $M_J = \frac{1}{2}$ modulo 4 et $3/2$ modulo 4, étant bien évident que les valeurs seront égales et de signe opposé pour $M_J = -\frac{1}{2}$ et $-3/2$)

TABLEAU XX

$$\langle {}^2G_J \Gamma_n \Gamma_6^+ | \Sigma \alpha (JM_J) M_J \alpha' (J' M_J) M_J | {}^2G_J \Gamma_n \Gamma_6^+ \rangle$$

$$| {}^2G_{9/2} a \Gamma_8 \Gamma_6^+ \rangle | {}^2G_{9/2} b \Gamma_8 \Gamma_6^+ \rangle | {}^2G_{9/2} \Gamma_6 \Gamma_6^+ \rangle | {}^2G_{7/2} \Gamma_8 \Gamma_6^+ \rangle | {}^2G_{7/2} \Gamma_6 \Gamma_6^+ \rangle$$

$\langle {}^2G_{9/2} a \Gamma_8^0 $	$-\frac{5}{6}$	$2\sqrt{\frac{7}{3}}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$	$-\frac{5\sqrt{14}}{6}$	$-\frac{\sqrt{10}}{2}$
$\langle {}^2G_{9/2} b \Gamma_8^0 $		$\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{14}{3}}$	$\frac{\sqrt{6}}{6}$	$\frac{1\sqrt{105}}{8}$
$\langle {}^2G_{9/2} \Gamma_6^0 $			$\frac{11}{6}$	$-\frac{\sqrt{7}}{3}$	$\frac{2\sqrt{5}}{3}$
$\langle {}^2G_{7/2} \Gamma_8^0 $				$-\frac{11}{6}$	$-\frac{\sqrt{35}}{3}$
$\langle {}^2G_{7/2} \Gamma_6^0 $					$-\frac{7}{6}$

TABLEAU XXI

$$\langle {}^2G_J \Gamma_n \Gamma_7^+ | \Sigma \alpha (JM_J) M_J \alpha' (J' M_J) M_J | {}^2G_J \Gamma_n \Gamma_7^+ \rangle$$

$$| {}^2G_{9/2} a \Gamma_8 \Gamma_7^+ \rangle | {}^2G_{9/2} b \Gamma_8 \Gamma_7^+ \rangle | {}^2G_{7/2} \Gamma_8 \Gamma_7^+ \rangle | {}^2G_{7/2} \Gamma_7 \Gamma_7^+ \rangle$$

$\langle {}^2G_{9/2} a \Gamma_8^0 $	$-\frac{5}{2}$	0	$\frac{\sqrt{14}}{2}$	$\frac{5\sqrt{42}}{8}$
$\langle {}^2G_{9/2} b \Gamma_8^0 $		$\frac{3}{2}$	$\frac{3\sqrt{6}}{2}$	$\frac{9\sqrt{6}}{8}$
$\langle {}^2G_{7/2} \Gamma_8^0 $			$\frac{1}{2}$	$\sqrt{3}$
$\langle {}^2G_{7/2} \Gamma_7^0 $				$-\frac{3}{2}$

A l'aide de ces valeurs et de celles des coefficients des fonctions d'onde des cinq niveaux Γ_6^* et des quatre niveaux Γ_7^* issus de l'état 2G , nous avons pu faire un calcul de perturbation donnant les séparations $\delta_{//}$ de ces niveaux par un champ magnétique parallèle à l'axe.

L'ensemble des résultats obtenus est représenté sur les figures (32-a et 32-b). Remarquons que les grandes variations observées sur les séparations $\delta_{//}$ correspondent aux valeurs de la constante K pour lesquelles existent de fortes interactions entre les niveaux issus de l'état 2G .

2) Champ magnétique perpendiculaire à l'axe

$$H_M = 1/2 \beta H \left[e^{-i\phi} (J_+ + S_+) + e^{i\phi} (J_- + S_-) \right]$$

Les seuls éléments de matrice non nuls sont ceux correspondant à des valeurs de J telles que $\Delta J = 0, \pm 1$, et à des valeurs de M_J telles que $\Delta M_J = \pm 1$.

Ils sont égaux au produit des éléments de matrice réduits $\langle \gamma L S J \| \Lambda \| \gamma L S J' \rangle$ par les opérateurs :

$$\langle J M_{J \pm 1} | J_x + J_y | J M_J \rangle = 1/2 (1 \pm i) \sqrt{(J \mp M_J)(J \pm M_J + 1)}$$

$$\text{et } \langle J M_J | J_x + J_y | J - 1 M_{J \pm 1} \rangle = \pm 1/2 (1 \pm i) \sqrt{(J \mp M_J)(J \mp M_J - 1)}$$

Les résultats sont consignés dans les tableaux (XXII) et (XXIII)

Nous n'avons indiqué que les quantités $\langle ^2G_J \Gamma_n^+ \Gamma_m^* | J | ^2G_J' \Gamma_n' \Gamma_m^* \rangle (H_x - iH_y)$, les quantités $\langle ^2G_J \Gamma_n^- \Gamma_m^* | J | ^2G_J' \Gamma_n' \Gamma_m^* \rangle (H_x + iH_y)$ étant complexes conjuguées des précédentes).

Pour des niveaux suffisamment éloignés les uns des autres, l'écartement est linéaire et proportionnel à la valeur du champ magnétique.

Les calculs numériques n'ont été effectués que dans les cas de niveaux tels qu'ils puissent correspondre à la transition 17308 cm^{-1} dont nous connaissons pour CoCs_3Cl_5 les valeurs des séparations par un champ magnétique parallèle ou perpendiculaire à l'axe de quantification.

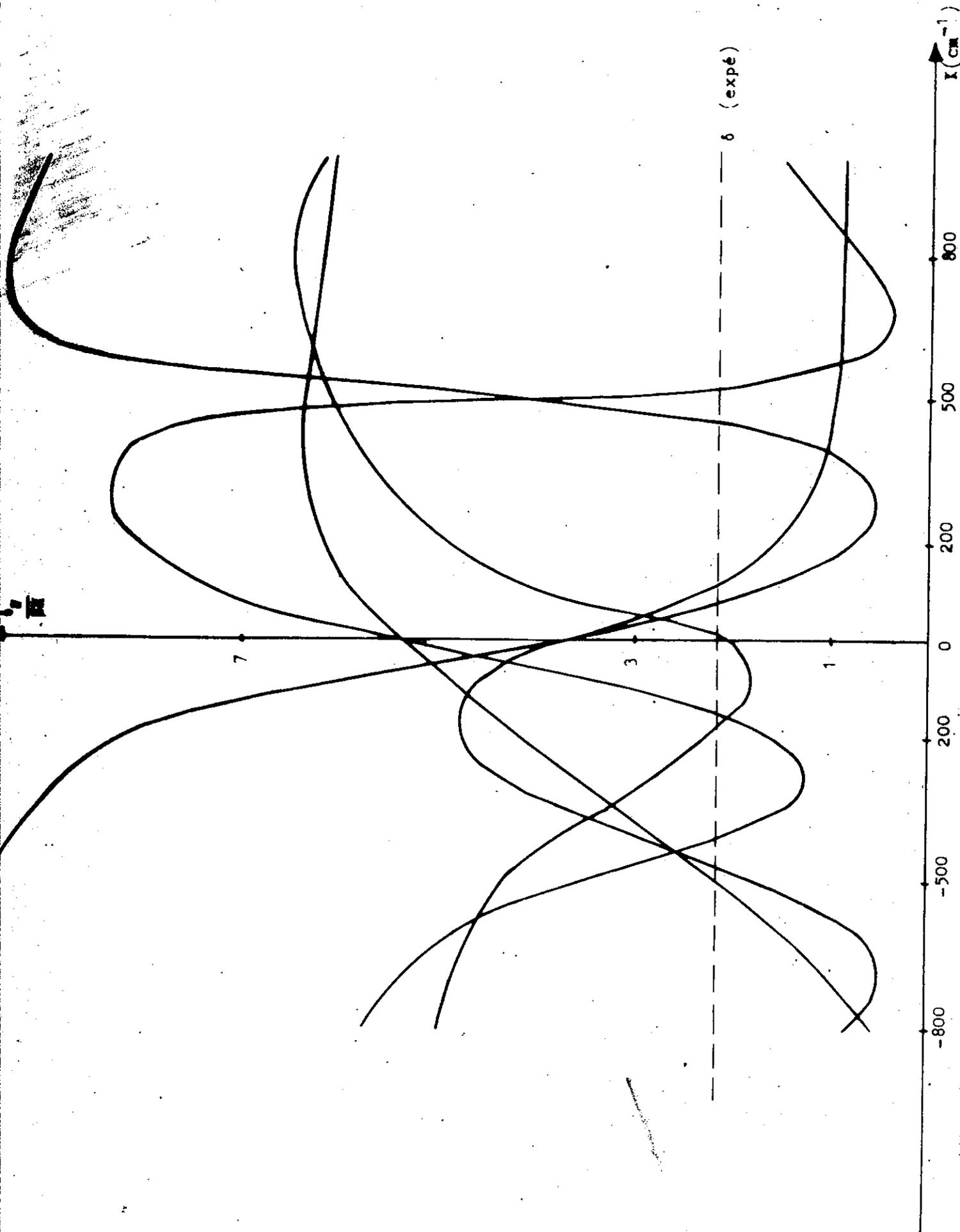


figure - 32a Variation des séparations Zeeman relatives à un champ magnétique parallèle à l'axe des niveaux $(2G) \mu_B$ avec l'intensité du champ quadratique

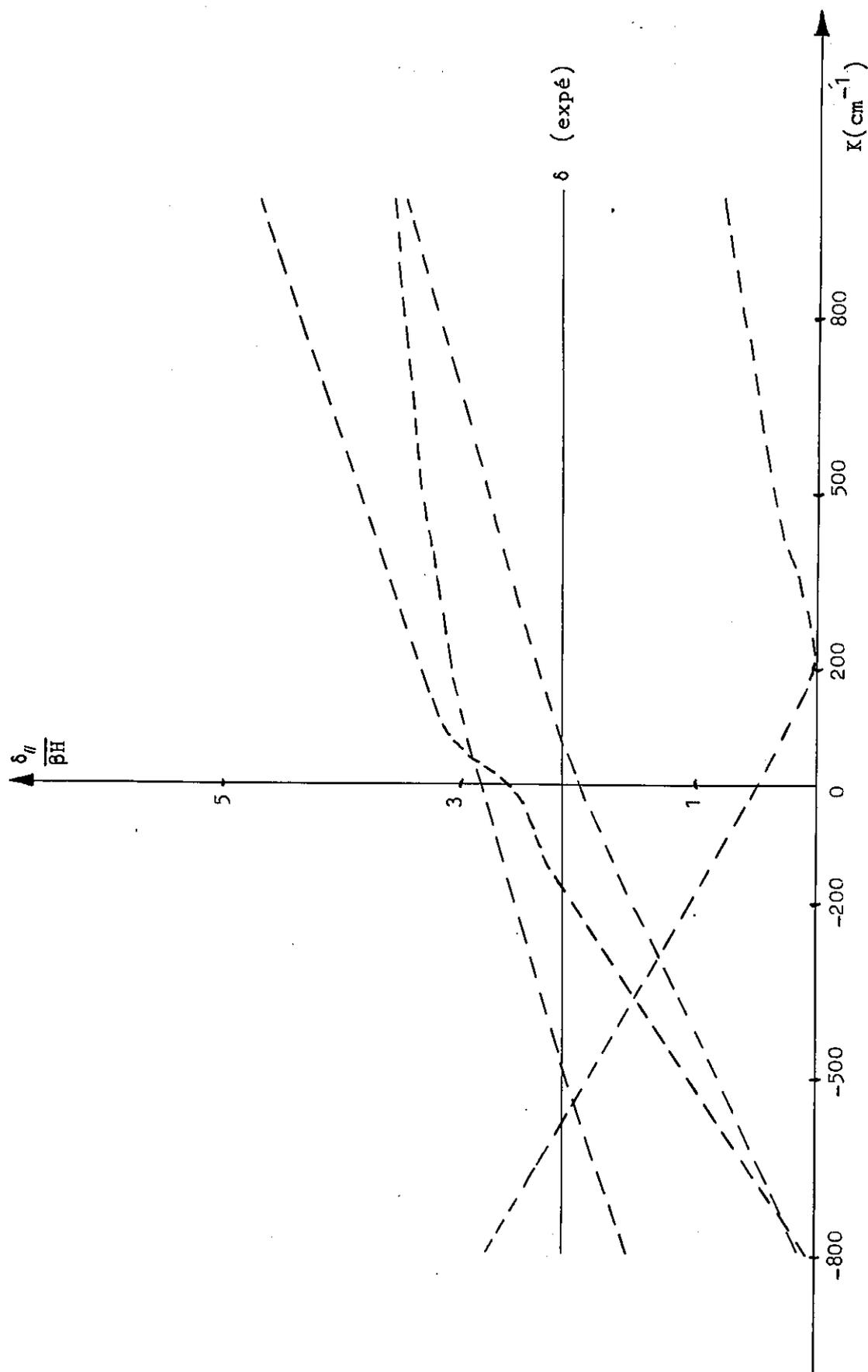


Figure - 32b Variation des séparations Zeeman relatives à un champ magnétique parallèle à l'axe des niveaux $(^2G) \Gamma_7^*$ avec l'intensité du champ quadratique

TABLEAU XXII

$$\langle \gamma L S J || \Lambda || \gamma' L S J' \rangle \langle {}^2 G_J \Gamma_n \bar{\Gamma}_6^{**} | J | {}^2 G_J \Gamma_n \bar{\Gamma}_6^{**} \rangle (H_x - i H_y)$$

$$| {}^2 G_{9/2} a \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^{**} \rangle \quad | {}^2 G_{9/2} b \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^{**} \rangle \quad | {}^2 G_{9/2} \Gamma_6 \bar{\Gamma}_6^{**} \rangle \quad | {}^2 G_{7/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^{**} \rangle \quad | {}^2 G_{7/2} \Gamma_6 \bar{\Gamma}_6^{**} \rangle$$

$\langle {}^2 G_{9/2} a \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^{**} $	$-\frac{50}{27}$	$-\frac{10\sqrt{7}}{9\sqrt{3}}$	$\frac{10}{27\sqrt{2}}$	$\frac{7\sqrt{7}}{54\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{5}}{54\sqrt{2}}$
$\langle {}^2 G_{9/2} b \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^{**} $	$-\frac{10\sqrt{7}}{9\sqrt{3}}$	$\frac{10}{9}$	$\frac{10\sqrt{7}}{9\sqrt{6}}$	$\frac{13}{18\sqrt{6}}$	$-\frac{\sqrt{35}}{18\sqrt{6}}$
$\langle {}^2 G_{9/2} \Gamma_6 \bar{\Gamma}_6^{**} $	$-\frac{10}{27\sqrt{2}}$	$-\frac{10\sqrt{7}}{9\sqrt{6}}$	$\frac{55}{27}$	$-\frac{\sqrt{7}}{27}$	$\frac{4\sqrt{5}}{27}$
$\langle {}^2 G_{7/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_6^{**} $	$\frac{7\sqrt{7}}{54\sqrt{2}}$	$\frac{13}{18\sqrt{6}}$	$\frac{\sqrt{7}}{27}$	$\frac{20}{27}$	$\frac{4\sqrt{35}}{27}$
$\langle {}^2 G_{7/2} \Gamma_6 \bar{\Gamma}_6^{**} $	$\frac{\sqrt{5}}{54\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{35}}{18\sqrt{6}}$	$\frac{4\sqrt{5}}{27}$	$-\frac{4\sqrt{35}}{27}$	$-\frac{28}{27}$

TABLEAU XXIII

$$\langle \gamma L S J || \Lambda || \gamma' L S J' \rangle \langle {}^2 G_J \Gamma_n \bar{\Gamma}_7^{**} | J | {}^2 G_J \Gamma_n \bar{\Gamma}_7^{**} \rangle (H_x - i H_y)$$

$$| {}^2 G_{9/2} a \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^{**} \rangle \quad | {}^2 G_{9/2} b \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^{**} \rangle \quad | {}^2 G_{7/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^{**} \rangle \quad | {}^2 G_{7/2} \Gamma_7 \bar{\Gamma}_7^{**} \rangle$$

$\langle {}^2 G_{9/2} a \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^{**} $	0	$-\frac{5\sqrt{7}}{3\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{7}}{6\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{7}}{6\sqrt{6}}$
$\langle {}^2 G_{9/2} b \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^{**} $	$-\frac{5\sqrt{7}}{3\sqrt{3}}$	0	$\frac{1}{6\sqrt{6}}$	$\frac{1}{6\sqrt{2}}$
$\langle {}^2 G_{7/2} \Gamma_8 \bar{\Gamma}_7^{**} $	$\frac{\sqrt{7}}{6\sqrt{2}}$	$\frac{1}{6\sqrt{6}}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{3\sqrt{3}}$
$\langle {}^2 G_{7/2} \Gamma_7 \bar{\Gamma}_7^{**} $	$\frac{7}{6\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{6\sqrt{2}}$	$-\frac{4}{3\sqrt{3}}$	$\frac{4}{3}$

Ce sont des niveaux Γ_7^* (ainsi l'a démontrée l'étude de la polarisation des composantes Zeeman dans le cas d'un champ magnétique perpendiculaire) dont la séparation par un champ magnétique parallèle est

$$\delta_{//} = 2,15\beta H$$

Le calcul des séparations de ces niveaux par un champ magnétique perpendiculaire à l'axe montre que :

- pour $\Gamma_7^*(1)$, δ_{\perp} est supérieur à $3\beta H$ pour toute valeur de la constante K de champ quadratique.
- pour $\Gamma_7(2)$, δ_{\perp} varie beaucoup avec la constante K; sa valeur est $\delta = 2,65\beta H$ pour $K = -250 \text{ cm}^{-1}$.
- pour $\Gamma_7(3)$, δ_{\perp} est toujours voisin de $3,9\beta H$.
- pour $\Gamma_7(4)$, δ_{\perp} est constant et égal à $2,66\beta H$ pour toute valeur de la constante K.

Connaissant la valeur expérimentale de la séparation de la raie 17308 cm^{-1} ($\delta_{\perp} = 2,65\beta H$), et en comparant ces résultats obtenus dans le cas d'un champ magnétique parallèle à l'axe, on peut en déduire que le niveau auquel aboutit la transition 17308 cm^{-1} est soit $\Gamma_7^*(2)$, soit $\Gamma_7^*(4)$.

Selon que la raie est effectivement due à une transition vers l'un ou l'autre de ces deux niveaux, la valeur de l'intensité du champ quadratique est $K = -350 \text{ cm}^{-1}$ ou $K = -200 \text{ cm}^{-1}$.

Aucun autre fait expérimental ne nous permet de choisir entre ces deux possibilités. Il faut cependant noter que la place de la raie dans le spectre rend a priori douteux le fait qu'elle corresponde à une transition vers le niveau de plus haute énergie issu de l'état 2G .

On ne peut de toute façon accorder une entière confiance à ces déterminations de la constante K, dont nous continuerons à rechercher la valeur au cours des calculs suivants.

ETUDE DE L'ETAT 2F

Les décompositions successives des représentations $D_{5/2}$ et $D_{7/2}$ du groupe R_3 en représentations irréductibles des groupes O et D_{2d} donnent la levée de dégénérescence de l'état 2F de l'ion Co^{2+} gazeux par les différentes perturbations intervenant lorsque cet ion est placé dans un champ cristallin de symétrie D_{2d} .

$$\begin{array}{l}
 ^2F \begin{cases} \longrightarrow ^2F_{5/2} \longrightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8 \longrightarrow \Gamma_6^* + 2\Gamma_7^* \\ \longrightarrow ^2F_{7/2} \longrightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8 \longrightarrow 2\Gamma_6^* + 2\Gamma_7^* \end{cases}
 \end{array}$$

$$(R_3) \quad D_J \quad O^* \quad D_{2d}^*$$

Nous avons calculé, sur les états $|\Gamma_6 \Gamma_6^*\rangle$, $|\Gamma_7 \Gamma_7^*\rangle$ et $|\Gamma_8 \Gamma_7^*\rangle$, pour les valeurs de J égales à $5/2$ et $7/2$ les éléments de matrice représentant l'hamiltonien du champ cristallin cubique $H_C = W \left[U_0^{(4)} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{10}{7}} (U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)}) \right]$ sur les niveaux 2F de l'ion Co^{2+} gazeux, ce qui revient au calcul de quantités telles que :

$$\begin{aligned}
 \langle ^2FJM_J | H_C | ^2FJ'M_J' \rangle = W & \left[(-)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 4 & J' \\ -M_J & 0 & M_J' \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{10}{7}} \left((-)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 4 & J' \\ -M_J & 4 & M_J' \end{pmatrix} \right. \right. \\
 & \left. \left. + (-)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 4 & J' \\ -M_J-4 & M_J' \end{pmatrix} \right) \right] \langle U^{(4)} \rangle
 \end{aligned}$$

et les éléments de matrice représentant l'hamiltonien H_T du champ cristallin tétraédrique (nous avons négligé le coefficient c des opérateurs $U_4^{(4)}$ et $U_{-4}^{(4)}$, très petit vis à vis du coefficient de ce même opérateur introduit dans le calcul précédent de H_C)

$$\langle ^2FJM_J | H_T | ^2FJ'M_J' \rangle = K (-)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -M_J & 0 & M_J' \end{pmatrix} \langle U^{(2)} \rangle$$

Les résultats nous ont permis de construire les deux matrices dont les valeurs propres sont les énergies des niveaux Γ_6^* et Γ_7^* issus de l'état 2F , (tableaux XXIV et XXV)

La séparation ΔU entre les états $J = 7/2$ et $J = 5/2$ due à l'action du couplage spin-orbite est introduite directement dans les éléments diagonaux. Le champ cubique est représenté par les termes en W , et le champ quadratique par les termes en K .

La figure (33) représente les variations d'énergie des niveaux $(^2F) \Gamma_6^*$ et $(^2F) \Gamma_7^*$ en fonction de l'intensité K du champ quadratique, pour $-1100 \text{ cm}^{-1} < K < 1100 \text{ cm}^{-1}$. Dans cette représentation, on a pris $\Delta U = 430 \text{ cm}^{-1}$ et $W = 3Dq = 900 \text{ cm}^{-1}$.

On remarque que l'accord entre le schéma ainsi obtenu et les deux groupes de raies correspondant à des transitions de l'ordre de 31000 cm^{-1} et 32500 cm^{-1} que l'on attribue a priori aux niveaux issus de l'état 2F est contestable quelle que soit la valeur donnée au coefficient K .

TABLEAU XXIV

$$(70)^{1/2} \langle {}^2_{F_J} \Gamma_n \Gamma_6^* | H_C + H_T | {}^2_{F_J} \Gamma_n \Gamma_6^* \rangle$$

	$ {}^2_{F_{7/2}} \Gamma_8 \rangle$	$ {}^2_{F_{5/2}} \Gamma_8 \rangle$	$ {}^2_{F_{7/2}} \Gamma_6 \rangle$
$\langle {}^2_{F_{7/2}} \Gamma_8 $	$-\frac{\Delta U}{2} - \frac{1}{21} W + \frac{2}{7} K$	$-\frac{2\sqrt{5}}{21} W + \frac{\sqrt{5}}{35} K$	$\frac{\sqrt{2}}{7} K$
$\langle {}^2_{F_{5/2}} \Gamma_8 $		$\frac{\Delta U}{2} + \frac{11}{63} W - \frac{24}{35} K$	$-\frac{\sqrt{7}}{35} K$
$\langle {}^2_{F_{7/2}} \Gamma_6 $			$-\frac{\Delta U}{2} + \frac{1}{3} W$

TABLEAU XXV

$$(70)^{1/2} \langle {}^2_{F_J} \Gamma_n \Gamma_7^* | H_C + H_T | {}^2_{F_J} \Gamma_n \Gamma_7^* \rangle$$

	$ {}^2_{F_{7/2}} \Gamma_8 \rangle$	$ {}^2_{F_{7/2}} \Gamma_7 \rangle$	$ {}^2_{F_{5/2}} \Gamma_8 \rangle$	$ {}^2_{F_{5/2}} \Gamma_7 \rangle$
$\langle {}^2_{F_{7/2}} \Gamma_8 $	$-\frac{\Delta U}{2} + \frac{1}{21} W - \frac{2}{7} K$	$-\frac{3}{7} K$	$-\frac{2\sqrt{5}}{21} W - \frac{5}{35}$	$\frac{2}{7} K$
$\langle {}^2_{F_{7/2}} \Gamma_7 $		$-\frac{\Delta U}{2} - \frac{3}{7} W$	$\frac{3\sqrt{3}}{7\sqrt{5}} K$	$-\frac{10}{21\sqrt{3}} W$
$\langle {}^2_{F_{5/2}} \Gamma_8 $			$\frac{\Delta U}{2} + \frac{11}{63} W + \frac{24}{35} K$	$-\frac{6\sqrt{5}}{35} K$
$\langle {}^2_{F_{5/2}} \Gamma_7 $				$\frac{\Delta U}{2} - \frac{22}{63} W$

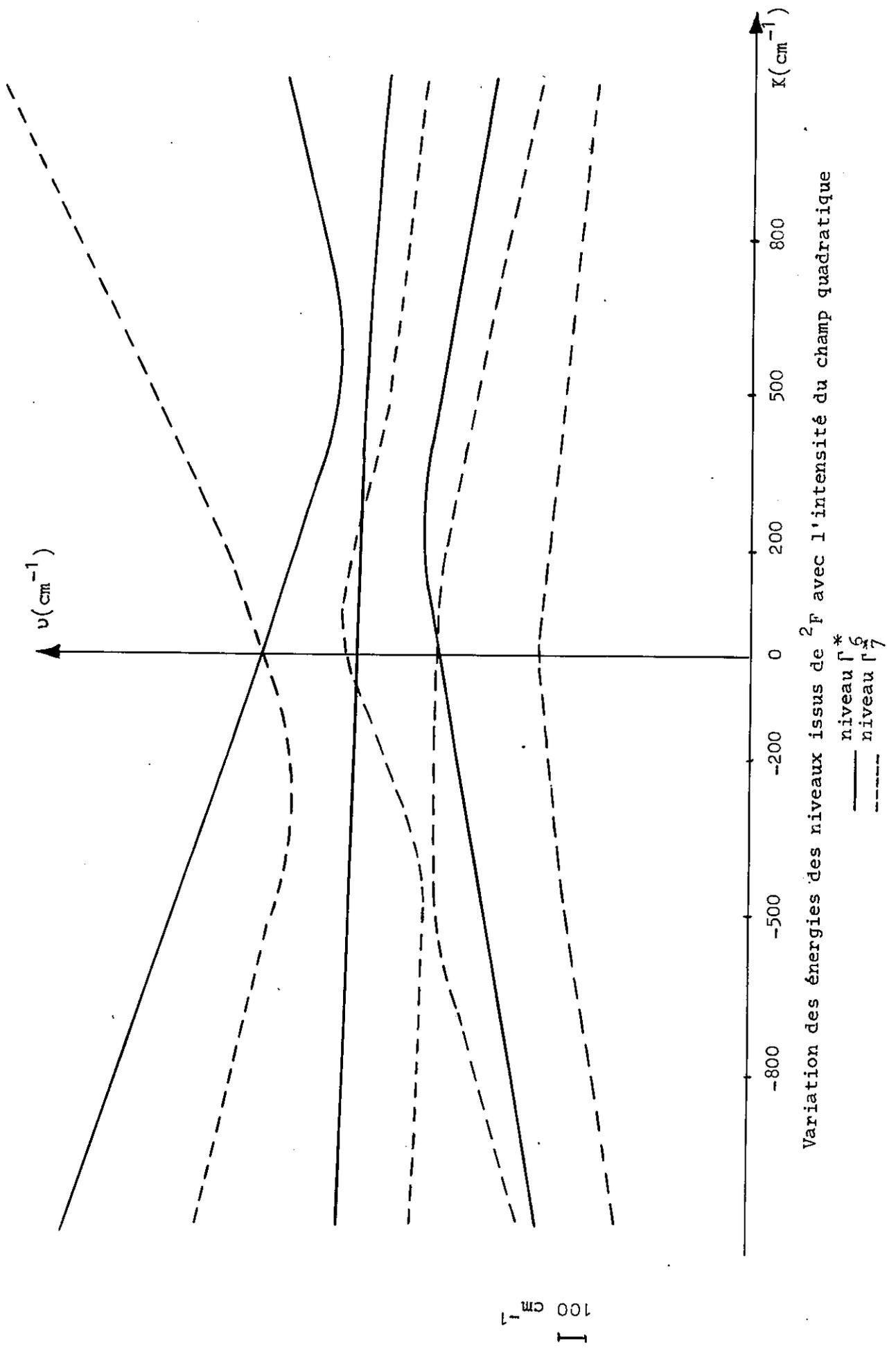


Figure - 33

ETUDE EN CHAMP MOYEN

Un champ cristallin moyen est tel que son intensité est du même ordre de grandeur que l'énergie électrostatique entre les états de la configuration.

Dans le cas des composés tétraédriques du cobalt, nous avons vu que le champ cristallin était presque cubique; pour évaluer le rapport d'intensités H_{crist}/H_Q , nous pouvons en première approximation ne tenir compte que de la partie cubique de H_{crist} , et comparer H_C et H_Q .

En ce qui concerne les doublets de la configuration d^7 seules les énergies de 2G et 2H de l'ion Co^{2+} gazeux sont expérimentalement connues de façon sûre, ce qui ne suffit pas à donner une idée du rapprochement entre les termes.

Cependant les valeurs énergétiques de l'ensemble des niveaux de Co III ont été calculées par Shadmi (1962).

Pour les doublets de $3d^7$, les valeurs suivantes ont été déterminées :

${}^2G_{9/2}$	16794 cm^{-1}
${}^2G_{7/2}$	17561 cm^{-1}
${}^2P_{3/2}$	20461 cm^{-1}
${}^2P_{1/2}$	21242 cm^{-1}
${}^2H_{11/2}$	22903 cm^{-1}
${}^2H_{9/2}$	23583 cm^{-1}
${}^2D_{a^5/2}$	22684 cm^{-1}
${}^2D_{a^3/2}$	23869 cm^{-1}

Elles montrent que, si 2G est effectivement assez éloigné des autres doublets pour pouvoir en première approximation être considéré comme isolé, 2P , 2H et 2D au contraire sont extrêmement proches les uns des autres. Leur séparation est du même ordre de grandeur que la séparation des sous-niveaux par l'effet d'un champ cristallin cubique d'intensité $Dq = 300 \text{ cm}^{-1}$.

Pour l'étude de ces états, l'approximation du champ faible n'est plus valable, et il s'avère nécessaire de traiter simultanément les deux perturbations H_Q et H_C .

Dans ce cas le calcul se fait en prenant comme système de base les fonctions $|\alpha LS\rangle$.

L'étude de l'action d'un champ magnétique sur l'état 2G dans l'approximation du champ faible n'a pas donné une valeur sûre de l'intensité de la composante quadratique du champ cristallin. Aussi avons nous traité le problème $H_Q + H_C + H_T$ en faisant varier le coefficient K de l'hamiltonien H_T .

Dans un premier stade du calcul, nous avons négligé l'influence du couplage spin-orbite, ce qui revient à traiter séparément les états quadruplets et les états doublets. Nous avons ensuite été amené à traiter l'ensemble des perturbations agissant sur l'ion libre : $H_Q + H_C + H_T + H_{SO}$.

I CALCUL DE L'ENERGIE ELECTROSTATIQUE

L'énergie électrostatique d'un ion dans un cristal étant généralement très différent de l'énergie électrostatique du même ion gazeux, nous avons choisi de la calculer à l'aide des formules établies par Racah (1942). Afin de déterminer une valeur approchée des paramètres B et C, nous avons comparé les spectres expérimentaux des chlorures doubles de cobalt et de césium au schéma des niveaux d'énergie de Sugano dans la région comprise entre $Dq/B = 0,3$ et $Dq/B = 0,4$.

Cette comparaison nous a permis de faire les attributions suivantes :

la bande 15300 cm^{-1} aux transitions $({}^4F) {}^4A_2 \rightarrow ({}^4P) {}^4F_1$, $({}^4F) {}^4A_2 \rightarrow ({}^2G) {}^2E$ et $({}^4F) {}^4A_2 \rightarrow ({}^2G) {}^2F_1$, et la bande à 17700 cm^{-1} aux transitions $({}^4F) {}^4A_2 \rightarrow ({}^2G) {}^2A_1$, et $({}^4F) {}^4A_2 \rightarrow ({}^2G) {}^2T_2$. Ces hypothèses paraissent justifiées par le fait que la bande 15300 cm^{-1} a une largeur et une intensité comparables à celles de la

bande 5800 cm^{-1} que nous avons attribués à la transition $(^4\text{F})^4\text{A}_2 \rightarrow (^4\text{F})^4\text{F}_1$, tandis que la bande 17700 cm^{-1} étant beaucoup moins intense correspond a priori à une transition entre niveaux de spins différents.

Nous verrons dans le prochain paragraphe qu'au premier ordre l'énergie du niveau de base $^4\text{A}_2$ est $3A - 12Dq$.

De ces hypothèses nous tirons les valeurs de paramètres B et C.

$$B = 780 \text{ cm}^{-1} \quad C = 3680 \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs ne sont qu'approximatives puisque pour les obtenir à partir des données expérimentales nous avons négligé les effets du champ cristallin et du couplage spin-orbite. Elles nous permettent cependant de calculer grossièrement les énergies électrostatiques.

En attribuant une énergie nulle au niveau fondamental, on obtient :

$$^4\text{P} = 11700 \text{ cm}^{-1}$$

$$^2\text{G} = 14160 \text{ cm}^{-1}$$

$$\left. \begin{array}{l} ^2\text{H} \\ ^2\text{P} \end{array} \right\} = 18060 \text{ cm}^{-1}$$

$$^2\text{D}_a = 20150 \text{ cm}^{-1}$$

$$^2\text{F} = 29760 \text{ cm}^{-1}$$

valeurs que nous introduirons dans le calcul de l'hamiltonien total.

II CALCUL DE LA COMPOSANTE CUBIQUE DU CHAMP CRISTALLIN

Les éléments de matrice de l'hamiltonien représentant les effets d'un champ cristallin cubique sur les ions de configuration $3d^3$ ont été calculés par S. Feneuille à l'occasion d'une étude théorique sur les spectres d'absorption optique du rubis (1963). Ont ainsi été obtenus par développement de l'hamiltonien H_C sur les états $|LM_L\Gamma_0\rangle$, les éléments des huit matrices (tableau XXVI) à l'intérieur de chaque état lorsqu'on ne tient compte ni du couplage spin-orbite ni de la composante quadratique du champ cristallin.

TABLEAU XXVI

$$\frac{(70)^{1/2}}{Dq} \langle d^3 \text{ } ^3\text{S}^1\text{L}^1\Gamma_0 | H_C | d^3 \text{ } ^3\text{S}^1\text{L}^1\Gamma_0 \rangle$$

	$ ^2_1\text{GA}_1\rangle$	$ ^2_3\text{FA}_2\rangle$	$ ^4_3\text{FA}_2\rangle$		
$\langle^2_1\text{GA}_1 $	-2	$\langle^2_3\text{FA}_2 $	-2	$\langle^4_3\text{FA}_2 $	-12
	$ ^4_3\text{FF}_2\rangle$	$ ^4_3\text{PF}_1\rangle$	$ ^4_3\text{FF}_1\rangle$		
$\langle^4_3\text{FF}_2 $	-2	$\langle^4_3\text{PF}_1 $	0	-4	
		$\langle^4_3\text{FF}_1 $	-4	6	
	$ ^2_1\text{DE}\rangle$	$ ^2_3\text{DE}\rangle$	$ ^2_3\text{GE}\rangle$	$ ^2_3\text{HE}\rangle$	
$\langle^2_1\text{DE} $	3	$-15(21)^{-1/2}$	$60(105)^{-1/2}$	$-(30)^{1/2}$	
$\langle^2_3\text{DE} $		$-\frac{19}{7}$	$-\frac{24}{7}(5)^{1/2}$	$10(70)^{-1/2}$	
$\langle^2_3\text{GE} $			$-\frac{2}{7}$	$-36(14)^{-1/2}$	
$\langle^2_3\text{HE} $				2	

	$ ^2_{3PF_1}\rangle$	$ ^2_{3FF_1}\rangle$	$ ^2_{3GF_1}\rangle$	$ ^2_{3HaF_1}\rangle$	$ ^2_{3HbF_1}\rangle$
$\langle^2_{3PF_1} $	0	$-22(14)^{-1/2}$	$-18(42)^{-1/2}$	$2(5)^{1/2}$	$6(7)^{-1/2}$
$\langle^2_{3FF_1} $		1	$-(3)^{1/2}$	$-10(70)^{-1/2}$	$(2)^{1/2}$
$\langle^2_{3GF_1} $			-1	$30(210)^{-1/2}$	$3(6)^{1/2}$
$\langle^2_{3HaF_1} $				-2	$-10(35)^{-1/2}$
$\langle^2_{3HbF_1} $					2

	$ ^2_{1DF_2}\rangle$	$ ^2_{3DF_2}\rangle$	$ ^2_{3FF_2}\rangle$	$ ^2_{3GF_2}\rangle$	$ ^2_{3HF_2}\rangle$
$\langle^2_{1DF_2} $	-2	$10(21)^{-1/2}$	$10(3)^{-1/2}$	$30(105)^{-1/2}$	$-40(30)^{-1/2}$
$\langle^2_{3DF_2} $		$\frac{38}{21}$	$\frac{20}{3}(7)^{-1/2}$	$-\frac{12}{7}(5)^{1/2}$	$\frac{4}{21}(70)^{1/2}$
$\langle^2_{3FF_2} $			$-\frac{1}{3}$	$-15(35)^{-1/2}$	$\frac{1}{3}(10)^{1/2}$
$\langle^2_{3GF_2} $				$\frac{13}{7}$	$-6(14)^{-1/2}$
$\langle^2_{3HF_2} $					$-\frac{4}{3}$

III CALCUL DE LA COMPOSANTE QUADRATIQUE DU CHAMP CRISTALLIN

Lorsqu'on introduit la perturbation quadratique en négligeant l'influence du couplage spin-orbite, les niveaux sont caractérisés par les représentations irréductibles du groupe simple tétraédrique D_{2d} : $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ et Γ_5 qui sont invariants dans les opérations du groupe.

Le calcul de l'hamiltonien représentant cette perturbation revient à celui d'éléments de matrice $\langle \psi S M_L \Gamma_0 \Gamma_n | H_T | \psi S' M_L' \Gamma_0' \bar{\Gamma}_n \rangle$

$$\text{avec } H_T = K U_0^{(2)} + c(U_4^{(4)} + U_{-4}^{(4)})$$

Nous avons montré que c était négligeable. Nous avons donc calculé les éléments

$$\text{de matrice } \langle \psi S M_L | K U_0^{(2)} | \psi S' M_L' \rangle = (-)^{L-M} L \begin{pmatrix} L & 2 & L' \\ -M_L & 0 & M_L' \end{pmatrix} \langle \psi S L | U^{(2)} | \psi S' L' \rangle$$

sur les états $| L M_L \Gamma_0 \rangle$ pour les valeurs de L égales à 1, 2, 3, 4 et 5.

(Tableau XXVII).

IV ENERGIE DES NIVEAUX DOUBLET COMPTE NON TENU DE LA PERTURBATION SPIN-ORBITE

La matrice correspondant à l'hamiltonien

$$H_Q + H_C + H_T$$

a été diagonalisée pour les valeurs numériques suivantes :

$$B = 780 \text{ cm}^{-1} \quad C = 3680 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 300 \text{ cm}^{-1}$$

$$-800 \text{ cm}^{-1} < K < 800 \text{ cm}^{-1}$$

Les valeurs propres de la matrice donnent les énergies de chacun des niveaux de l'ion Co^{2+} dans un champ cristallin de symétrie quadratique lorsqu'on néglige le couplage spin-orbite. Ces valeurs propres fonctions de K ont été portées sur le schéma (34).

V - CALCUL DE LA PERTURBATION SPIN-ORBITE

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques a montré que la constante de couplage spin-orbite avait une valeur non négligeable vis à vis de celles des autres interactions. Cette valeur n'est cependant pas telle que son introduction dans le calcul de l'hamiltonien du système doive modifier les énergies des niveaux de façon appréciable.

TABLEAU XXVII

$$(70)^{1/2} \langle \psi^4_{IM_L \Gamma_0 \Gamma_2} | KU_0^{(2)} | \psi^4_{L'M_L \Gamma'_0 \Gamma_2} \rangle$$

$$(70)^{1/2} \langle \psi^4_{IM_L \Gamma_0 \Gamma_3} | KU_0^{(2)} | \psi^4_{L'M_L \Gamma'_0 \Gamma_3} \rangle$$

	$ ^4_{FF_1}\rangle$	$ ^4_{PF_1}\rangle$
$\langle ^4_{FF_1} $	$\frac{4}{5} K$	$-\frac{12}{5} K$
$\langle ^4_{PF_1} $		$-\frac{14}{5} K$

	$ ^4_{FA_2}\rangle$
$\langle ^4_{FA_2} $	0

$$(70)^{1/2} \langle \psi^4_{IM_L \Gamma_0 \Gamma_4} | KU_0^{(2)} | \psi^4_{L'M_L \Gamma'_0 \Gamma_4} \rangle$$

$$(70)^{1/2} \langle \psi^4_{IM_L \Gamma_0 \Gamma_5} | KU_0^{(2)} | \psi^4_{L'M_L \Gamma'_0 \Gamma_5} \rangle$$

	$ ^4_{FF_2}\rangle$
$\langle ^4_{FF_2} $	0

	$ ^4_{FF_2}\rangle$	$ ^4_{FF_1}\rangle$	$ ^4_{PF_1}\rangle$
$\langle ^4_{FF_2} $	0	$-\frac{\sqrt{15}}{5} K$	$-\frac{2\sqrt{15}}{5} K$
$\langle ^4_{FF_1} $		$-\frac{2}{5} K$	$\frac{6}{5} K$
$\langle ^4_{PF_1} $			$\frac{7}{5} K$

$$(70)^{1/2} \langle \psi^2_{IM_L \Gamma_0 \Gamma_1} | KU_0^{(2)} | \psi^2_{L'M_L \Gamma'_0 \Gamma_1} \rangle$$

$$(70)^{1/2} \langle \psi^2_{IM_L \Gamma_0 \Gamma_2} | KU_0^{(2)} | \psi^2_{L'M_L \Gamma'_0 \Gamma_2} \rangle$$

	$ ^2_{1DE}\rangle$	$ ^2_{3DE}\rangle$	$ ^2_{GE}\rangle$	$ ^2_{HE}\rangle$	$ ^2_{GA_1}\rangle$
--	--------------------	--------------------	-------------------	-------------------	---------------------

	$ ^2_{PF_1}\rangle$	$ ^2_{FF_1}\rangle$	$ ^2_{GF_1}\rangle$	$ ^2_{H_a F_1}\rangle$	$ ^2_{H_b F_1}\rangle$
--	---------------------	---------------------	---------------------	------------------------	------------------------

$\langle ^2_{1DE} $	-K	$-3\sqrt{\frac{3}{7}} K$	$\sqrt{\frac{15}{7}} K$	0	$-\sqrt{3} K$
$\langle ^2_{3DE} $		$-\frac{3}{7} K$	$\frac{\sqrt{5}}{7} K$	0	$-\frac{1}{\sqrt{7}} K$
$\langle ^2_{GE} $			$\frac{8}{35} K$	$\frac{\sqrt{14}}{5} K$	$\frac{4}{\sqrt{35}} K$
$\langle ^2_{HE} $				$\frac{2}{5} K$	$\frac{2}{\sqrt{5}} K$
$\langle ^2_{GA_1} $					0

$\langle ^2_{PF_1} $	$\frac{4}{5} K$	$-\frac{12\sqrt{2}}{5\sqrt{7}} K$	0	0	0
$\langle ^2_{FF_1} $		$-\frac{4}{5} K$	0	$-2\sqrt{\frac{10}{7}} K$	0
$\langle ^2_{GF_1} $			$\frac{4}{5} K$	0	$\frac{2\sqrt{6}}{5} K$
$\langle ^2_{H_a F_1} $				-2 K	0
$\langle ^2_{H_b F_1} $					$\frac{6}{5} K$

$$(70)^{1/2} \langle \psi^2_{IM_L \Gamma_0 \Gamma_3} | KU^{(2)}_0 | \psi^2_{L'M_L \Gamma'_0 \Gamma_3} \rangle$$

$$(70)^{1/2} \langle \psi^2_{IM_L \Gamma_0 \Gamma_4} | KU^{(2)}_0 | \psi^2_{L'M_L \Gamma'_0 \Gamma_4} \rangle$$

	$ ^2_{1DE}\rangle$	$ ^2_{3DE}\rangle$	$ ^2_{GE}\rangle$	$ ^2_{HE}\rangle$	$ ^2_{FA_2}\rangle$
$\langle ^2_{1DE} $	K	$\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{7}} K$	$-\frac{\sqrt{21}}{5} K$	0	$\sqrt{3} K$
$\langle ^2_{3DE} $		$\frac{3}{7} K$	$-\frac{\sqrt{5}}{7} K$	0	$\frac{9}{\sqrt{7}} K$
$\langle ^2_{GE} $			$-\frac{8}{35} K$	$-\frac{\sqrt{14}}{5} K$	$-\frac{8}{\sqrt{35}} K$
$\langle ^2_{HE} $				$-\frac{6}{5} K$	0
$\langle ^2_{FA_2} $					0

	$ ^2_{1DF_2}\rangle$	$ ^2_{3DF_2}\rangle$	$ ^2_{FF_2}\rangle$	$ ^2_{GF_2}\rangle$	$ ^2_{HF_2}\rangle$
$\langle ^2_{1DF_2} $	K	$3\sqrt{\frac{3}{7}} K$	$\sqrt{3} K$	$-\frac{\sqrt{15}}{7} K$	0
$\langle ^2_{3DF_2} $		$\frac{3}{7} K$	$\frac{9}{\sqrt{7}} K$	$-\frac{\sqrt{5}}{7} K$	0
$\langle ^2_{FF_2} $			0	$-\frac{8}{\sqrt{35}} K$	$-3\sqrt{\frac{2}{5}} K$
$\langle ^2_{GF_2} $				$-\frac{8}{35} K$	$\frac{\sqrt{14}}{5} K$
$\langle ^2_{HF_2} $					$-\frac{6}{5} K$

$$(70)^{1/2} \langle \psi^2_{IM_L \Gamma_0 \Gamma_5} | KU^{(2)}_0 | \psi^2_{L'M_L \Gamma'_0 \Gamma_5} \rangle$$

	$ ^2_{PF_1}\rangle$	$ ^2_{FF_1}\rangle$	$ ^2_{GF_1}\rangle$	$ ^2_{HaF_1}\rangle$	$ ^2_{HGF_1}\rangle$	$ ^2_{1DF_2}\rangle$	$ ^2_{3DF_2}\rangle$	$ ^2_{FF_2}\rangle$	$ ^2_{GF_2}\rangle$	$ ^2_{HF_2}\rangle$
$\langle ^2_{PF_1} $	$-\frac{2}{5} K$	$\frac{6\sqrt{14}}{35} K$	0	0	0	$-3\sqrt{\frac{7}{10}} K$	$\sqrt{\frac{3}{10}} K$	$-2\sqrt{\frac{6}{35}} K$	0	0
$\langle ^2_{FF_1} $		$\frac{2}{5} K$	0	$\sqrt{\frac{10}{7}} K$	0	$\frac{3\sqrt{7}}{25} K$	$\frac{9\sqrt{3}}{2\sqrt{35}} K$	$\sqrt{\frac{21}{5}} K$	$2\sqrt{\frac{3}{7}} K$	$-\sqrt{\frac{3}{2}} K$
$\langle ^2_{GF_1} $			$-\frac{2}{5} K$	0	$-\frac{\sqrt{6}}{5} K$	$-\frac{\sqrt{15}}{2} K$	$-\frac{1\sqrt{5}}{2\sqrt{7}} K$	$\frac{2}{\sqrt{5}} K$	$\frac{3}{5\sqrt{7}} K$	$\frac{K}{5\sqrt{2}}$
$\langle ^2_{HaF_1} $				K	0	0	0	$-\sqrt{\frac{3}{14}} K$	$\sqrt{\frac{3}{10}} K$	$\sqrt{\frac{21}{5}} K$
$\langle ^2_{HGF_1} $					$-\frac{3}{5} K$	0	0	$-3\sqrt{\frac{3}{10}} K$	$-\frac{\sqrt{21}}{3\sqrt{2}} K$	$\frac{3\sqrt{3}}{5} K$
$\langle ^2_{1DF_2} $						$-\frac{1}{2} K$	$-\frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{7}} K$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} K$	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{7}} K$	0
$\langle ^2_{3DF_2} $							$-\frac{3}{14} K$	$-\frac{9}{2\sqrt{7}} K$	$\frac{\sqrt{5}}{14} K$	0
$\langle ^2_{FF_2} $								0	$\frac{4}{\sqrt{35}} K$	$\frac{3}{\sqrt{10}} K$
$\langle ^2_{GF_2} $									$\frac{4}{35} K$	$-\frac{\sqrt{14}}{10} K$
$\langle ^2_{HF_2} $										$\frac{3}{5} K$

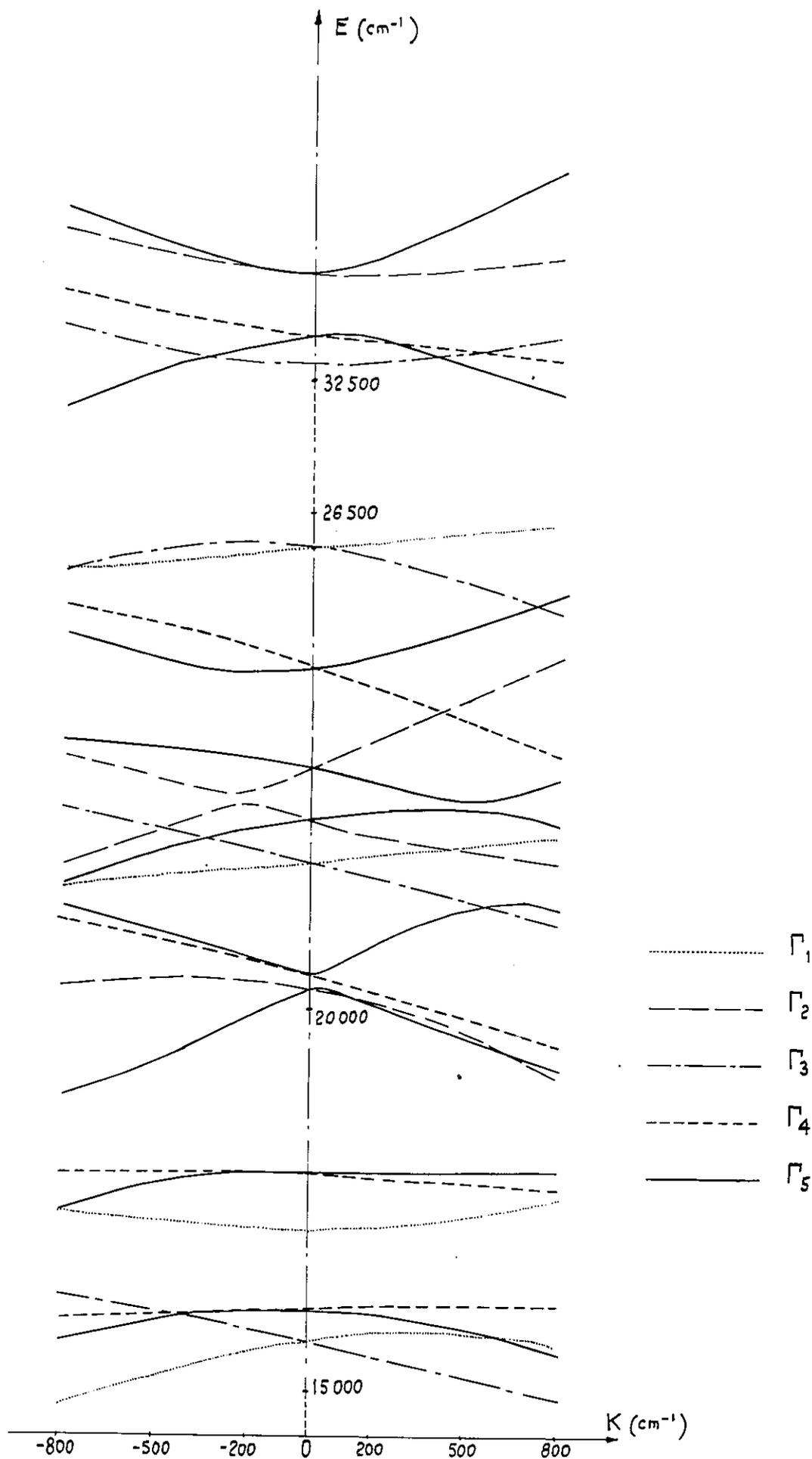


Figure 34.

Energie des niveaux doublets en fonction du champ cristallin quadratique .

Il s'est cependant avéré nécessaire de tenir compte du couplage spin-orbite pour le calcul des fonctions d'onde des niveaux.

La connaissance des fonctions d'onde exactes est en effet indispensable :

a) pour le calcul des séparations des niveaux par un champ magnétique. Ce calcul fait sur les niveaux voisins de 17300 cm^{-1} doit permettre, d'une part une attribution exacte de la transition, d'autre part une détermination précise de la constante de champ quadratique.

b) pour l'étude de la perturbation quadruplet sur les doublets. La comparaison entre l'importance de celle-ci pour chaque niveau et les intensités relatives des bandes du spectre expérimental doit permettre une attribution de ces bandes aux niveaux auxquels aboutissent les transitions correspondantes.

Nous avons donc calculé les éléments de matrice de l'hamiltonien

$$H_{SO} = 3\lambda\sqrt{30} \left[v_{00}^{(11)} - (v_{1-1}^{(11)} + v_{-11}^{(11)}) \right], \text{ sur les états } |uS^1 M_S^1 \Gamma_0^1 \Gamma_n^1\rangle.$$

Ces éléments de matrice se mettent sous la forme :

$$\langle uS^1 M_S^1 \Gamma_0^1 \Gamma_n^1 \Gamma_m^1 | H_{SO} | uS^1 L^1 M_S^1 M_L^1 \Gamma_0^1 \Gamma_n^1 \Gamma_m^1 \rangle = \\ 3\lambda\sqrt{30}(-1)^{S'+L'-M_S'-M_L'} \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ M_S' & \pi & M_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L' & 1 & L \\ -M_L' & q & M_L \end{pmatrix} \langle v_{SL} || v_{\pi q}^{(11)} || v_{S^1 L^1} \rangle$$

Ils constituent les deux matrices à 30 lignes et 30 colonnes représentant la valeur du couplage spin-orbite pour chacun des niveaux Γ_6^* et Γ_7^* d'un ion de configuration $3d^7$ placé dans un site de symétrie D_{2d} .

Sachant que la partie d'orbite du couplage spin-orbite est un vecteur de représentation F_1 , identique, dans le cas d'une symétrie tétraédrique, à $\Gamma_2 + \Gamma_5$, l'application du théorème de Wigner Eckart montre que les éléments de matrice suivants sont nuls :

$$\langle uS^1 M_S^1 \Gamma_0^1 \Gamma_1^1 | H_{SO} | uS^1 L^1 M_S^1 M_L^1 \Gamma_0^1 \Gamma_1^1 \rangle$$

$$\langle uS^1 M_S^1 \Gamma_0^1 \Gamma_2^1 | H_{SO} | uS^1 L^1 M_S^1 M_L^1 \Gamma_0^1 \Gamma_2^1 \rangle$$

$$\langle \text{USLM}_{S'L'O}^M \Gamma_3 \mid H_{SO} \mid \text{US}'L'M'S'L'O \Gamma_3 \rangle$$

$$\langle \text{USLM}_{S'L'O}^M \Gamma_4 \mid H_{SO} \mid \text{US}'L'M'S'L'O \Gamma_4 \rangle$$

$$\langle \text{USLM}_{S'L'O}^M \Gamma_1 \mid H_{SO} \mid \text{US}'L'M'S'L'O \Gamma_3 \rangle$$

$$\langle \text{USLM}_{S'L'O}^M \Gamma_1 \mid H_{SO} \mid \text{US}'L'M'S'L'O \Gamma_4 \rangle$$

$$\langle \text{USLM}_{S'L'O}^M \Gamma_2 \mid H_{SO} \mid \text{US}'L'M'S'L'O \Gamma_3 \rangle$$

$$\langle \text{USLM}_{S'L'O}^M \Gamma_2 \mid H_{SO} \mid \text{US}'L'M'S'L'O \Gamma_4 \rangle$$

$$\langle \text{USLM}_{S'L'O}^M \Gamma_3 \mid H_{SO} \mid \text{US}'L'M'S'L'O \Gamma_4 \rangle$$

D'autre part les conditions sur les symboles 3-j montrent que les éléments de matrice ne sont différents de zéro qu'entre niveaux tels que

$$\Delta M_S = 0, \pm 1, \Delta M_L = 0, \pm 1.$$

Les résultats sont représentés par l'ensemble des tableaux XXVIII et XXIX.

VI ENERGIE DES NIVEAUX DE LA CONFIGURATION d^7

Les matrices correspondant à l'hamiltonien total du système pour la configuration d^7 ont été diagonalisées avec les valeurs numériques suivantes :

$$\begin{aligned} B &= 780 \text{ cm}^{-1} & C &= 3680 \text{ cm}^{-1} \\ \lambda &= -135 \text{ cm}^{-1} \\ Dq &= 300 \text{ cm}^{-1} & -1000 \text{ cm}^{-1} &< K < 1000 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Les valeurs propres des matrices donnent les énergies des niveaux Γ_6^* et Γ_7^* de l'ion Co^{2+} dans un champ cristallin de symétrie D_{2d} . Elles ont été portées sur le schéma (35).

La comparaison entre les niveaux représentés sur ce schéma et les enregistrements des spectres d'absorption des chlorures doubles de cobalt et de césium montre qu'il n'y a pas un bon accord entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux. Ce manque de concordance paraît être principalement dû à l'introduction de mauvaises valeurs pour les énergies électrostatiques.

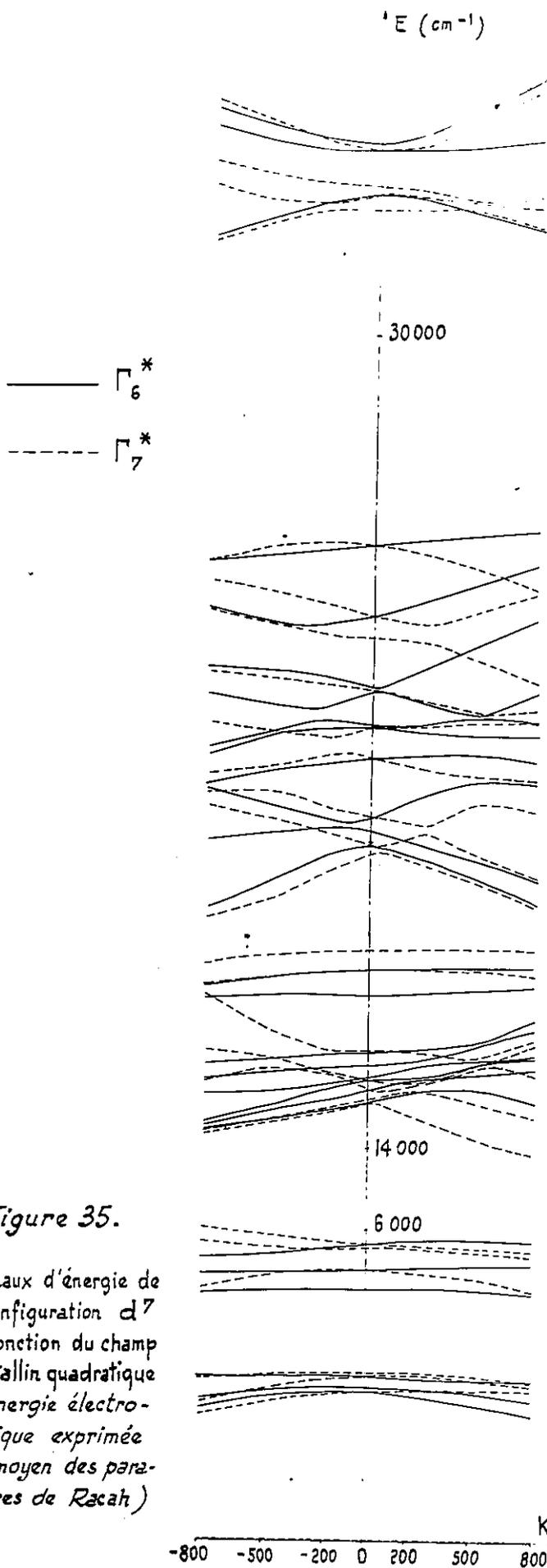


Figure 35.

Niveaux d'énergie de la configuration d^7 en fonction du champ cristallin quadratique (énergie électrostatique exprimée au moyen des paramètres de Racah)

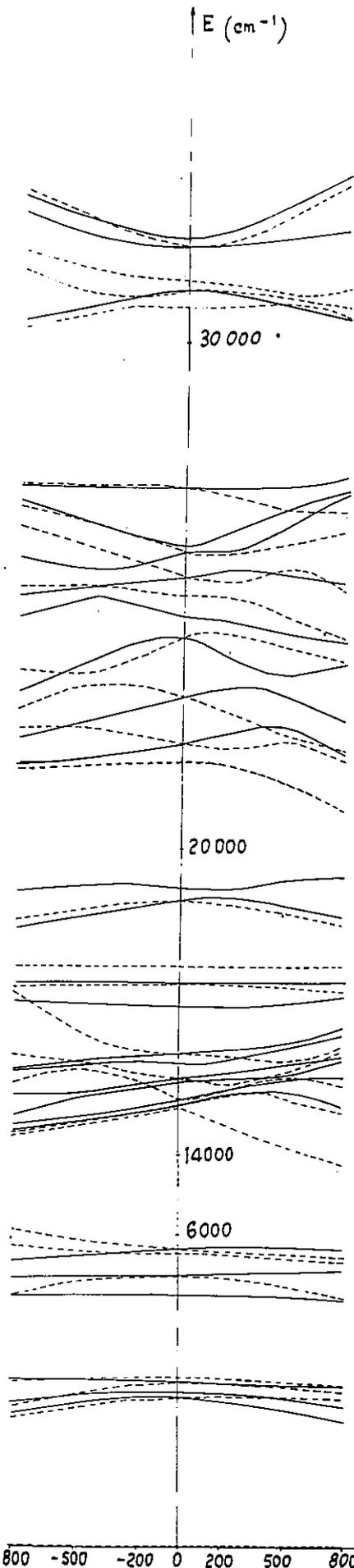


Figure 36.

Niveaux d'énergie de la configuration d^7 en fonction du champ cristallin quadratique (énergie électrostatique ajustée aux résultats expérimentaux)

des termes de l'ion pour un champ cristallin nul. Nous avons donc cherché à déterminer quelles valeurs de ces énergies donnaient théoriquement, compte tenu des perturbations apportées par le champ cristallin et le couplage spin-orbite, les différentes bandes observées dans le spectre et nous les avons introduites dans les matrices correspondant à l'hamiltonien de la configuration. Dans un prochain chapitre, nous tenterons de donner une interprétation théorique de ces valeurs.

VII DETERMINATION DES ENERGIES DES TERMES POUR UN CHAMP CRISTALLIN NUL

1) La bande très intense et très large absorbée dans la région rouge du spectre visible a été attribuée à une transition entre le quadruplet de base et le quadruplet 4F . Le schéma montre qu'elle comporte de plus quelques transitions $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2G$, très mélangées à $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4P$. Pour que cette bande soit centrée sur 15300 cm^{-1} , il est nécessaire d'assigner à l'état 4P la valeur :

$$^4P = 11300 \text{ cm}^{-1}$$

2) La raie 17308 cm^{-1} de CoCs_3Cl_5 est attribuable, d'après les règles de polarisation en l'absence et en présence d'un champ magnétique, à une transition entre le niveau de base et un niveau Γ_7^* , et l'on peut penser que ce dernier est issu de l'état 2G . Si l'on note, par énergies croissantes, les quatre niveaux Γ_7^* issus de cet état $\Gamma_7^*(1), \Gamma_7^*(2), \Gamma_7^*(3), \Gamma_7^*(4)$, la comparaison entre le schéma (35) et la position de la raie dans le spectre fait attribuer celle-ci à une transition vers le niveau $\Gamma_7^*(3)$.

Cette attribution précise permet d'assigner à l'état 2G la valeur :

$$^2G = 13600 \text{ cm}^{-1}$$

3) Les deux bandes de plus grande énergie du spectre d'absorption sont a priori attribués aux deux groupes de niveaux issus de l'état 2F , ce qui correspond à une énergie de cet état inférieure à l'énergie calculée. Nous verrons par la suite que seule la bande 31000 cm^{-1} est effectivement attribuable à l'état 2F , ce qui permet d'assigner à celui-ci la valeur :

$$^2F = 27500 \text{ cm}^{-1}$$

4) L'ensemble des bandes comprises entre 19000 cm^{-1} et 27000 cm^{-1} sont donc attribuables aux niveaux issus de 2P , 2H et 2D_a .

On peut penser que l'état 2D_a étant celui qui a la plus grande énergie calculée, la bande 26600 cm^{-1} correspond à des transitions aboutissant à des niveaux issus de cet état. Cette hypothèse ne suffit cependant pas pour attribuer une valeur précise à 2D_a .

Les fonctions d'onde précédemment calculées montrent que les niveaux doublets pour lesquels la perturbation quadruplet est la plus importante sont les niveaux issus de l'état 2P . Le couplage spin-orbite en effet mélange de façon importante (20% environ) les états 4P et 2P . Les transitions entre le niveau de base et les niveaux issus de 2P doivent donc donner lieu à des bandes d'intensité supérieure aux bandes correspondant à des niveaux pour lesquels la perturbation quadruplet est plus faible.

C'est pourquoi nous avons attribué la bande relativement intense 19200 cm^{-1} aux niveaux issus de 2P . Dans ces conditions, on doit donner à l'énergie de l'état 2P pour un champ cristallin nul la valeur :

$${}^2P = 15300 \text{ cm}^{-1}$$

5) En ce qui concerne les énergies électrostatiques des états 2H et 2D_a , le problème est compliqué par le fait que ces états sont très mélangés par le couplage spin-orbite et le champ cristallin, et que toute modification effectuée sur l'un d'eux a un effet sur les niveaux issus de l'autre. Nous n'avons donc pu déterminer qu'avec une très mauvaise précision les énergies de ces termes. Plusieurs essais de diagonalisation ont montré que l'ensemble de niveaux le plus proche des bandes expérimentales observées dans les régions 19.000 cm^{-1} - 27.000 cm^{-1} était obtenu pour les valeurs suivantes :

$${}^2D_a = 19100 \text{ cm}^{-1} \quad {}^2H = 20900 \text{ cm}^{-1}$$

Il faut cependant noter que les énergies et les fonctions d'ondes des niveaux issus des autres états sont très peu dépendants des énergies de 2D_a et 2H_a .

La figure (36) représente pour ces valeurs le schéma d'énergie des niveaux Γ_6^* et Γ_7^* de l'ion Co^{2+} placé dans un site de symétrie tétraédrique en fonction du paramètre K qui traduit l'irrégularité des tétraèdres.

VIII - DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE CHAMP QUADRATIQUE ET ETUDE DE L'ACTION D'UN CHAMP MAGNETIQUE.

La valeur de l'énergie électrostatique de l'état 2G a été déterminée de façon précise par attribution de la raie 17.308 cm^{-1} du chlorure double de cobalt et de césium $CoCs_3Cl_5$ à la transition entre le niveau de base et le treizième niveau Γ_7^* de la configuration fondamentale du cobalt.

Des considérations énergiques d'une part, relatives à la levée de dégénérescence du niveau par un champ magnétique d'autre part, ont permis cette attribution. Elles ont permis, de plus, la détermination de la valeur numérique de l'intensité K de la composante quadratique du champ cristallin.

1) Energies des niveaux issus de 2G .

Le schéma représentant l'ensemble des niveaux de la configuration d^7 met en évidence :

a) - deux ensembles de niveaux dont les transitions correspondantes forment les deux bandes infrarouge.

b) - un ensemble de niveaux issus des états 4P et 2G et formant la bande 15300 cm^{-1} .

c) - deux niveaux, Γ_6^* (14) et Γ_6^* (15) et deux niveaux Γ_7^* (13) et Γ_7^* (14) tous quatre issus de 2G .

Pour les valeurs de la constante de champ quadratique $K = 350\text{ cm}^{-1}$ et $K = 450\text{ cm}^{-1}$ ces quatre niveaux correspondent exactement aux bandes expérimentales de $CoCs_3Cl_5$: 16813 cm^{-1} et 17349 cm^{-1} non polarisées d'une part, 17308 cm^{-1} et 17693 cm^{-1} polarisées σ d'autre part.

2) Action d'un champ magnétique sur le niveau Γ_7^* (13)

L'hamiltonien représentant l'action d'un champ magnétique se met sous la forme :

$$H_M = \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$$

ou encore :

$$H_M = \beta H_z (L_z + S_z) + \beta H_x (L_x + S_x + L_y + S_y)$$

Les éléments de matrice de ces opérateurs ne sont différents de zéro qu'entre états de mêmes nombres quantiques L et S.

Dans la représentation $|L S\rangle$ utilisée, les fonctions de base ont la forme $\sum_{M_L} \beta(L M_L) | \Gamma_7^* \Gamma_n^* L M_L \rangle$.

Le calcul de l'hamiltonien correspondant aux effets d'un champ magnétique parallèle à l'axe revient au calcul des expressions :

$$\sum \beta^2 (L M_L) (M_L + 2M_S),$$

et celui de l'hamiltonien correspondant aux effets d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe au calcul des éléments de matrice :

$$\sum \beta^2 (L M_L) \langle L S M_L M_S | H_M | L S M'_L M'_S \rangle.$$

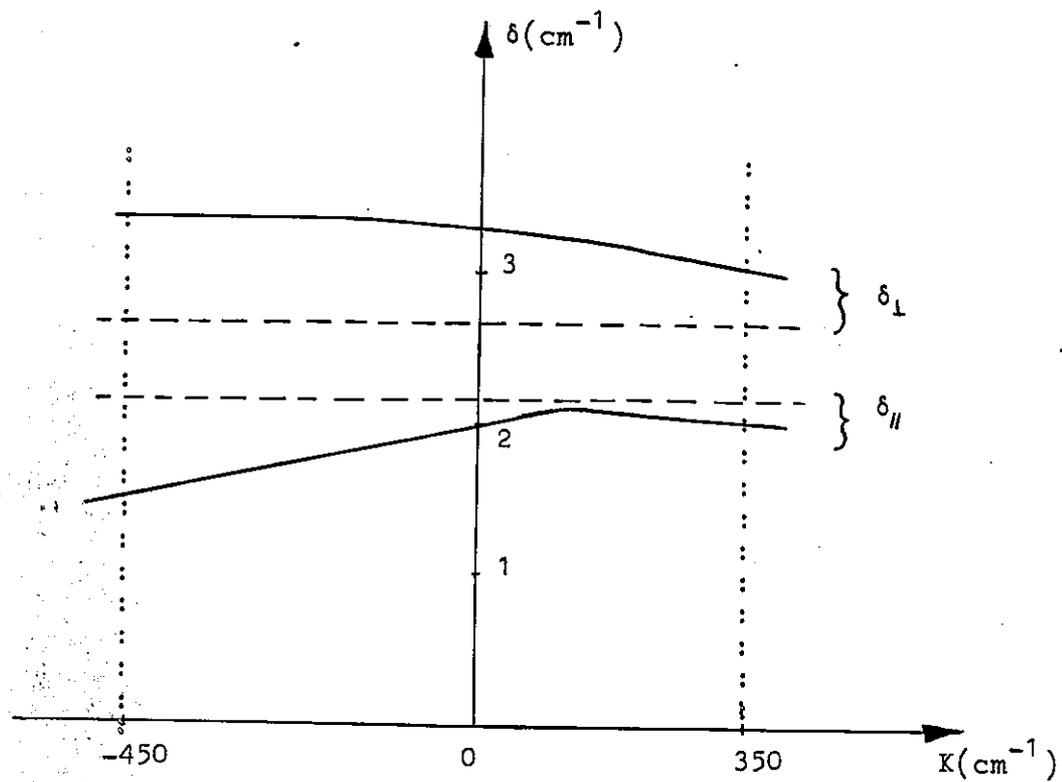
Les opérateurs de déplacement permettent de calculer ces éléments de matrice.

$$\langle L S M_L M_S + 1 | (L_x + S_x) - i(L_y + S_y) | L S M_L M_S \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{(M_L - M_S)(M_L + M_S + 1)}$$

$$\langle L S M_L M_S | (L_x + S_x) - i(L_y + S_y) | L S M_L - 1 M_S + 1 \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{(M_L - M_S)(M_L - M_S - 1)}$$

Les écarts $\delta_{//}$ et δ_{\perp} des sous-niveaux Zeeman ont été calculés sur les fonctions d'onde du nouveau Γ_7^* (13). La figure (37) représente le résultat de ce calcul pour les différentes valeurs de la constante du champ quadratique. Elle permet de choisir entre les deux valeurs de cette constante auxquelles correspondent les différences d'énergie expérimentales entre les niveaux issus de 2G en montrant que le meilleur accord a lieu pour :

$$K = 350 \text{ cm}^{-1}$$



Séparation du niveau Γ_7^* (13) par un champ magnétique parallèle
et perpendiculaire à l'axe

—— valeur théorique
----- valeur expérimentale

Figure - 37

Les valeurs des écartements ainsi calculés diffèrent légèrement des valeurs expérimentales. Cet écart (de 7% dans les cas de l'effet Zeeman parallèle) peut être imputé au manque de précision avec lequel sont connues les fonctions d'onde.

L'erreur est plus grande dans le cas de l'effet Zeeman perpendiculaire. Mais dans son calcul, nous avons négligé l'existence du niveau voisin Γ_6^* , alors que l'influence d'un niveau $M_J = \pm 1/2$ sur un niveau $M_J = \pm 3/2$ distant de 40 cm^{-1} est sûrement importante. Un calcul précis est cependant inutile ici, cette influence étant du même ordre de grandeur que les erreurs dues à l'imprécision dans les coefficients des fonctions d'onde.

ETUDE THEORIQUE DE L'INTERACTION COULOMBIENNE

Nous avons vu que les valeurs de l'énergie électrostatique calculées au moyen de paramètres de Racah ne rendaient pas compte du spectre expérimental, et nous avons été obligés de les ajuster.

Cet ajustement a été fait au moyen de considérations purement expérimentales. Nous allons maintenant tenter de donner un fondement théorique aux valeurs déterminées.

I. INTERACTION LINEAIRE AVEC LES CONFIGURATIONS ELOIGNEES.

On appelle ainsi les corrections apportées par l'introduction de deux termes d'interaction à deux corps, représentant l'effet sur la configuration d^7 de l'ensemble des autres configurations, en différenciant par deux électrons. Ces deux termes ont été introduits par Trees (1951) et sont respectivement $\alpha L(L+1)$ et βQ , Q étant l'opérateur séniorité.

Dans nos calculs, nous avons négligé la correction βQ , très faible pour les éléments de transition de la série du fer, et nous avons cherché les valeurs de B , C et α donnant aux états de la configuration d^7 les énergies que nous leur avons attribuées.

Ces énergies s'écrivent alors, en prenant l'état 4F comme origine :

$$^4P = 15 B - 10 \alpha$$

$$^2G = 4 B + 3 C + 8 \alpha$$

$$^2P = 9 B + 3 C - 10 \alpha$$

$$^2H = 9 B + 3 C + 18 \alpha$$

$$^2D_a = 20 B + 5 C - \sqrt{193 B^2 + 8 BC + 4C^2} - 6 \alpha$$

$$^2F = 24 B + 3 C$$

Nous n'avons trouvé aucun ensemble de valeurs des paramètres B, C et qui satisfassent à ces six équations.

II. INTERACTION NON LINEAIRE ENTRE LA CONFIGURATION d^7 ET LA CONFIGURATION LA PLUS PROCHE d^6s .

Nous avons calculé l'interaction coulombienne entre les niveaux 4P , 2P , 2D , 4F , 2F , 2G , 2H , communs aux deux configurations d^7 et d^6s , que nous avons assimilées, dans la suite des calculs, aux configurations d^3s^2 et d^4s .

Nous avons donc construit la matrice complète de l'énergie électrostatique pour chacun des niveaux des deux configurations en introduisant :

1°) L'interaction entre les électrons d.

Celle-ci apparaît dans les termes diagonaux sous forme d'intégrales de Slater $F^{(k)}$. Nous les avons utilisées sous la forme de leurs combinaisons linéaires : A, B, C, pour la configuration d^7 ; A', B', C' pour la configuration d^6 .

2°) L'interaction d'échange entre les électrons d et s.

La grandeur de cette interaction est caractérisée par celle de l'intégrale radiale d'échange $G^{(1)}$.

Cette interaction est donc propre à la configuration d^6s , et dépend ici du paramètre $G^{(2)}$.

Ses éléments de matrice ont été calculés par Slater (1960).

3°) L'interaction entre les deux configurations $3d^7$ et $3d^6 4s$.

Elle s'exprime en fonction de l'intégrale $R_2(dd, ds)$, ses éléments de matrice se mettant sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle d^n \nu SL | H_i | d^{n-1} (\nu' S' L) s SL \rangle = \\ (n/4)^{1/2} \left[\sum_{\nu'' L''} (-1)^{L-L''} \langle d^n \nu SL || U^{(2)} || d^n \nu'' SL'' \rangle \right. \\ \langle d^n \nu'' SL'' || d^{n-1} (\nu' S' L) s SL \rangle (2L''+1)^{1/2} / (2L+1) \\ + \sum_{\nu'' L''} (-1)^{L-L''} \langle d^n \nu SL || d^{n-1} (\nu'' S' L'') s SL \rangle \\ \left. \langle d^{n-1} \nu'' S' L'' || U^{(2)} || d^{n-1} \nu' S' L \rangle / (2L+1)^{1/2} \right] \\ R^2(dd, ds) \end{aligned}$$

Les éléments de matrice de $\langle d^4 \nu S L | H_i | d^3 (\nu' S' L) s S L \rangle$ ont été calculés par Racah (1943) (tableau XXXI), l'interaction entre les configurations $d^{n-1} (\nu' S' L) s S L$ et $d^{n-2} s^2 \nu S L$ étant égale à l'interaction entre les configurations $d^{n-1} \nu' S' L$ et $d^{n-2} (\nu S L) s S' L$ au facteur $(-1)^{S+\frac{1}{2}-S'} \frac{[2S'+1]^{1/2}}{[2S+1]}$ près.

4°) L'interaction linéaire avec les configurations plus lointaines.

Nous n'avons tenu compte que du terme d'interaction $\propto L(L+1)$ qui apparaît dans les termes diagonaux.

L'ensemble des résultats forme les sept matrices (tableau XXXII) dont les valeurs propres sont les énergies électrostatiques des termes des configurations d^7 et $d^6 s$.

Nous voyons que ces énergies dépendent de neuf paramètres ajustables. Or,

TABLEAU XXX $\langle d^4 \nu SL | \sum e^2 / r_{ij} | d^3 (\nu' S' L') s SL \rangle$

d^4	$d^3 s$	H_2	d^4	$d^3 s$	H_2
$3P$	$(2_3P)^3P$	$(70)^{1/2}$	1_4F	$(2_3F)^1F$	-15
2_2P	$(4_3P)^3P$	0	3_2F	$(2_3F)^3F$	$-2(5)^{1/2}$
3_4P	$(2_3P)^3P$	$-2(5)^{1/2}$	3_2F	$(4_3F)^3F$	0
4_4P	$(4_3P)^3P$	$2(70)^{1/2}$	3_4F	$(2_3F)^3F$	$3(5)^{1/2}$
1_2D	$(2_1D)^1D$	$-(105)^{1/2}$	3_4F	$(4_3F)^3F$	$-4(5)^{1/2}$
1_2D	$(2_3D)^1D$	$-3(5)^{1/2}$	1_2G	$(2_3G)^1G$	$10/3(5)^{1/2}$
1_4D	$(2_3D)^1D$	$6(10)^{1/2}$	1_4G	$(2_3G)^1G$	$5/3(33)^{1/2}$
3_4D	$(2_3D)^3D$	$-4(5)^{1/2}$	3_4G	$(2_3G)^3G$	$3(5)^{1/2}$
			3_4H	$(2_3H)^3H$	$-2(5)^{1/2}$

TABLEAU XXXI

$$\langle d^3 s^2 \text{USL} | H_0 | d^4 \text{U}' S' L s L' \rangle$$

	$ d^3 s^2 \text{}^2_3 P\rangle$	$ d^4 (\text{}^3_2 P) s^2 P\rangle$	$ d^4 (\text{}^3_4 P) s^2 P\rangle$		
$\langle d^3 s^2 \text{}^2_3 P $	$3A - 6B + 3C + 2\alpha$	$\sqrt{105} H_2$	$-\sqrt{30} H_2$		
$\langle d^4 (\text{}^3_2 P) s^2 P $		$6A' - 7B' + 7C' - \frac{G(2)}{10} + 2\alpha$	$4\sqrt{14} B'$		
$\langle d^4 (\text{}^3_4 P) s^2 P $			$6A' - 3B' + 4C' - \frac{G(2)}{10} + 2\alpha$		
	$ d^3 s^2 \text{}^4 P\rangle$	$ d^4 (\text{}^3_2 P) s^4 P\rangle$	$ d^4 (\text{}^3_4 P) s^4 P\rangle$		
$\langle d^3 s^2 \text{}^4 P $	$3A + 2\alpha$	0	$-\sqrt{210} H_2$		
$\langle d^4 (\text{}^3_2 P) s^4 P $		$6A' - 7B' + 7C' + \frac{G(2)}{2} + 2\alpha$	$4\sqrt{14} B'$		
$\langle d^4 (\text{}^3_4 P) s^4 P $			$6A' - 3B' + 4C' + \frac{G(2)}{2} + 2\alpha$		
	$ d^3 s^2 \text{}^2_1 D\rangle$	$ d^3 s^2 \text{}^2_3 D\rangle$	$ d^4 (\text{}^1_2 D) s^2 D\rangle$	$ d^4 (\text{}^1_4 D) s^2 D\rangle$	$ d^4 (\text{}^3_4 D) s^2 D\rangle$
$\langle d^3 s^2 \text{}^2_1 D $	$3A + 7B + 7C + 6\alpha$	$3\sqrt{21} B$	$\frac{\sqrt{210}}{2} H_2$	0	0
$\langle d^3 s^2 \text{}^2_3 D $		$3A + 3B + 3C + 6\alpha$	$\frac{3\sqrt{10}}{2} H_2$	$-6\sqrt{5} H_2$	$-2\sqrt{30} H_2$
$\langle d^4 (\text{}^1_2 D) s^2 D $			$6A' + 15B' + 6C' + \frac{3G(2)}{10} + 6\alpha$	$12 \cdot 2 B'$	0
$\langle d^4 (\text{}^1_4 D) s^2 D $				$6A' + 3B' + 9C' + \frac{3G(2)}{10} + 6\alpha$	0
$\langle d^4 (\text{}^3_4 D) s^2 D $					$6A' - 5B' + 4C' - \frac{G(2)}{10} + 6\alpha$

$$|d^3 s^2 {}^2_3 F\rangle \quad |d^4 ({}^1_4 F) s^2 F\rangle \quad |d^4 ({}^3_2 F) s^2 F\rangle \quad |d^4 ({}^3_4 F) s^2 F\rangle$$

$\langle d^3 s^2 {}^2_3 F $	$3A+9B+3C+12\alpha$	$\frac{15\sqrt{2}}{2} H_2$	$-\sqrt{30} H_2$	$\frac{3\sqrt{30}}{2} H_2$
$\langle d^4 ({}^1_4 F) s^2 F $	$6A'+6C'+\frac{3G(2)}{10}+12\alpha$		0	C
$\langle d^4 ({}^3_2 F) s^2 F $		$6A'-2B'+4C'-\frac{G(2)}{10}+12\alpha$		$12B'$
$\langle d^4 ({}^3_4 F) s^2 F $				$6A'-8B'+7C'-\frac{G(2)}{10}+12\alpha$

$$|d^3 s^2 {}^4_3 F\rangle \quad |d^4 ({}^3_2 F) s^4 F\rangle \quad |d^4 ({}^3_4 F) s^4 F\rangle$$

$\langle d^3 s^2 {}^4_3 F $	$3A-15B+12\alpha$	0	$2\sqrt{15} H_2$
$\langle d^4 ({}^3_2 F) s^4 F $		$6A'-2B'+4C'+\frac{G(2)}{2}$	$12B'$
$\langle d^4 ({}^3_4 F) s^4 F $			$6A'-8B'+7C'-\frac{G(2)}{2}+12\alpha$

$$|d^3 s^2 {}^2_3 G\rangle \quad |d^4 ({}^1_2 G) s^2 G\rangle \quad |d^4 ({}^1_4 G) s^2 G\rangle \quad |d^4 ({}^3_4 G) s^2 G\rangle$$

$\langle d^3 s^2 {}^2_3 G $	$3A-11B+3C+20\alpha$	$\frac{5\sqrt{6}}{3} H_2$	$\frac{5\sqrt{66}}{6} H_2$	$\frac{3\sqrt{30}}{2} H_2$
$\langle d^4 ({}^1_2 G) s^2 G $	$6A'-6B'+6C'+\frac{3G(2)}{10}+20\alpha$	$4\sqrt{11} B'$		0
$\langle d^4 ({}^1_4 G) s^2 G $		$6A'-4B'+9C'+\frac{3G(2)}{10}+20\alpha$		0
$\langle d^4 ({}^3_4 G) s^2 G $				$6A'-12B'+4C'-\frac{G(2)}{10}+20\alpha$

$$|d^3 s^2 {}^2_3 H\rangle \quad |d^4 ({}^3_4 H) s^2 H\rangle$$

$\langle d^3 s^2 {}^2_3 H $	$3A-6B+3C+30\alpha$	$-\sqrt{30} H_2$
$\langle d^4 ({}^3_4 H) s^2 H $		$6A'-17B'+4C'-\frac{G(2)}{10}+30\alpha$

Les seules énergies dont la valeur soit accessible par l'expérience, sont celles des sept termes (dont deux peu sûrs) de la configuration fondamentale. Ce qui revient à dire que le nombre des paramètres est supérieur à celui des données.

Aussi avons-nous fait quelques hypothèses raisonnables quant à la grandeur de certains de ces paramètres. Nous pouvons ainsi espérer, sinon déterminer les valeurs des paramètres, tout au moins montrer s'il est possible de rendre compte des énergies observées dans les spectres par l'interaction linéaire avec les configurations éloignées, et l'interaction non linéaire avec la configuration la plus proche.

Nous avons supposé que les intégrales de Slater avaient les mêmes valeurs dans les deux configurations. Aux intégrales: $\bar{G}^{(2)}$ et H_2 , ainsi qu'au paramètre α , nous avons attribué les valeurs déterminées par Shadmi (1962) pour l'ion cobalt gazeux.

La différence $6 A' - 3 A$ représente la différence d'énergie entre les centres de gravité des deux configurations.

Nous ignorons à priori l'influence du champ cristallin sur le paramètre A' . Nous avons cependant pu le déterminer au moyen de la bande ultraviolette 32500 cm^{-1} . Nous avons précédemment attribué cette bande à des transitions entre le niveau de base ${}^4A_2({}^4F)$ et des niveaux issus de l'état 2F de la configuration fondamentale d^7 . Or, dans cette attribution, l'intensité de la bande, beaucoup plus grande que celle des bandes voisines, s'explique difficilement : la perturbation quadruplet sur le doublet 2F est en effet inférieure à 10^{-4} . Cette intensité s'explique au contraire fort bien, si l'on admet que la bande d'absorption 32500 cm^{-1} est due à des transitions entre le niveau fondamental d^7 et les niveaux issus de l'état quadruplet de plus basse énergie de la configuration d^6 , la condition $\Delta S = 0$ étant dans ce cas vérifiée.

L'état quadruplet de plus basse énergie de la configuration d^6s est l'état $(d^6) ^5D (s) ^2S (d^7) ^4D$.

Si le niveau fondamental de la configuration d^7 est pris comme origine, son énergie est donnée par :

$$^4D = 6 A' - 21 B' - 6 \alpha + \frac{3}{5} G + 12 Dq$$

c'est-à-dire, avec les valeurs des paramètres indiquées plus haut :

$$(B' = 780 \text{ cm}^{-1} \quad \alpha = 80 \text{ cm}^{-1} \quad G = 9.500 \text{ cm}^{-1} \quad Dq = 300 \text{ cm}^{-1})$$

$$^4D = 6 A' - 7.560 \text{ cm}^{-1}$$

L'attribution de la bande 32.500 cm^{-1} aux transitions $(d^7) ^4A_2 (d^6s) ^4D$ détermine alors la position de la configuration d^6s :

$$6 A' \approx 40.000 \text{ cm}^{-1}$$

Nous avons fait le calcul de l'interaction entre les niveaux de d^7 et les niveaux correspondants de d^6s pour cette valeur de A' . Les résultats sont consignés dans le tableau XXXII.

TABLEAU XXXII

	$\sigma \text{ cm}^{-1}$
$(d^7) \quad ^4F$	0
$\quad \quad \quad ^4P$	10.860
$\quad \quad \quad ^2G$	13.100
$\quad \quad \quad ^2P$	15.500
$\quad \quad \quad ^2D$	17.410
$\quad \quad \quad \quad a$	
$\quad \quad \quad ^2H$	17.820
$\quad \quad \quad ^2F$	28.000
$(d^6s) \quad ^4D$	28.900
$\quad \quad \quad ^3P \quad (^2P)$	40.430
$\quad \quad \quad \quad a$	
$\quad \quad \quad \quad \vdots$	\vdots
$\quad \quad \quad \quad \vdots$	\vdots

Cette interaction, avec les valeurs numériques imposées tout au moins, ne rend pas exactement compte des valeurs expérimentales. Elle modifie cependant les valeurs calculées au moyen des seuls paramètres de Racah dans le sens cherché. Et nous avons vu que le nombre des paramètres variables était trop élevé en regard du nombre des constantes connues pour qu'un calcul de moindres carrés tendant à ajuster ces paramètres puisse être valablement entrepris.

III. INTERACTION NON LINEAIRE AVEC LES CONFIGURATIONS ELOIGNEES.

Nous avons vu que l'interaction linéaire avec les configurations éloignées ne suffisait pas à rendre compte de l'énergie électrostatique des états à l'intérieur de la configuration fondamentale.

Dans l'approximation du deuxième ordre, les effets de l'interaction entre la configuration d^7 et l'ensemble des autres configurations en différant par deux électrons, peuvent être représentés par une interaction effective à deux corps, correspondant à la théorie linéaire de l'interaction de configuration, et une interaction effective à trois corps.

Feneuille (1966) a montré que, pour les électrons d équivalents, cette interaction non linéaire peut être représentée par deux opérateurs seulement. Deux paramètres suffisent donc à la décrire.

Les éléments de matrice t_2 et t_3 correspondant à ces opérateurs ont été calculés pour la configuration d^3 .

Les énergies des états de la configuration fondamentale du cobalt se mettent en définitive (l'état 4F étant toujours pris comme origine des énergies) sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} {}^4P &= 15 B - 10 \alpha - 18 T_2 \\ {}^2G &= 4 B + 3 C + 8 \alpha - \frac{89}{30} T_2 - \frac{55}{6} T_3 \end{aligned}$$

$${}^2P = 9B + 3C - 10\alpha - \frac{3}{10}T_2 - 33T_3$$

$${}^2H = 9B + 3C + 18\alpha - \frac{73}{10}T_2 - 5T_3$$

$${}^2F = 24B + 3C - \frac{83}{10}T_2 - \frac{11}{2}T_3$$

Dans le cas d'une interaction non linéaire, les états 2D sont les valeurs propres du déterminant ayant pour élément de matrice :

$$\langle {}^2_{1D} | H_Q | {}^2_{1D} \rangle = 22B + 7C - 4\alpha - \frac{27}{5}T_2$$

$$\langle {}^2_{1D} | H_Q | {}^2_{3D} \rangle = 3\sqrt{21}B + \frac{9\sqrt{21}}{10}T_2$$

$$\langle {}^2_{3D} | H_Q | {}^2_{3D} \rangle = 18B + 3C - 4\alpha - \frac{23}{5}T_2 + 22T_3$$

(nous avons utilisé les paramètres $T_2 = t_2 \sqrt{42}$ et $T_3 = t_3 \sqrt{462}$).

De nouveau, nous nous trouvons en présence d'un nombre de paramètres supérieur au nombre des données expérimentales sûres.

Notons cependant que les valeurs suivantes des paramètres

$$B = 780$$

$$C = 3.120$$

$$\alpha = 100$$

$$T_2 = -33$$

$$T_3 = 7$$

donnent des valeurs de l'ensemble des énergies des termes pas trop éloignées des valeurs expérimentales, à l'exception toutefois des états 2H et 2_aD , pour lesquels nous avons noté les incertitudes. Ces valeurs des paramètres sont raisonnables :

- la valeur de B est égale à celle qui avait été déterminée en ne tenant compte d'aucune interaction avec les autres configurations.

- le rapport $\frac{C}{B}$ est égal au rapport des paramètres dans le cas de l'ion gazeux.

- la présence des paramètres T_2 et T_3 améliore de façon appréciable les résultats obtenus au moyen des mêmes valeurs des paramètres B , C , et α dans le cas où l'on ne considère que l'interaction linéaire avec les configurations éloignées.

IV. CONCLUSION

Le tableau XXXIII indique les résultats relatifs à l'énergie électrostatique calculée des termes de la configuration $3d^7$. Quelle que soit la méthode utilisée pour ce calcul, nous ne sommes pas arrivés à rendre compte des valeurs expérimentales de façon précise. Mais, dans tous les cas, nous avons été en présence d'un problème comprenant un nombre insuffisant de données vis-à-vis du nombre des paramètres variables. Nous avons donc été amenés à imposer des valeurs à ces paramètres, et de plus, à négliger certaines actions entre niveaux de configurations différentes, telles que le couplage spin-orbite et le champ cristallin.

Etats	Energies calculées au moyen des paramètres de Racah	Interaction linéaire avec les configurations éloignées	Interaction avec la configuration d^6s	Interaction non linéaire avec les configurations éloignées	Valeurs expérimentales des énergies
$4F$	0	0	0	0	0
$4P$	11300	10700	10860	11300	11300
$2G$	13500	13280	13100	13440	13600
$2P$	17280	15380	15500	15160	15300
$2D_a$	19150	17540	17410	17930	19100
$2H$	17280	18180	17820	18390	20900
$2F$	28570	28080	28000	28315	27500

TABEAU XXXIII

ETUDE QUANTITATIVE DU CHAMP CRISTALLIN

L'hamiltonien représentant le potentiel cristallin se met sous la forme

$$H_{\text{crist}} = \sum_{kq} A_k^q \langle r^k \rangle U_q^{(k)}$$

expression dans laquelle

- A_k^q est un coefficient dépendant de la position et de la charge des atomes entourant l'ion métallique central.

Pour un électron d

$$A_k^q = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_j \frac{g_j e_j^2}{r_j^{k+1}} Y_{kq}^* (\alpha_j, \beta_j)$$

$\langle r^k \rangle$ représente la valeur moyenne de r^k pour les électrons de la couche externe de l'ion métallique.

Dans le cas d'un ion placé dans un site de symétrie D_{2d} , les seuls coefficients rentrant dans l'expression du potentiel sont

$$A_2^0 \langle r^2 \rangle, \quad A_4^0 \langle r^4 \rangle \quad \text{et} \quad A_4^4 \langle r^4 \rangle.$$

Ces coefficients peuvent être calculés de façon absolue à partir du modèle géométrique que forment les ions créant le potentiel et des valeurs des fonctions radiales de l'ion métallique.

I DETERMINATION DES VALEURS DES COEFFICIENTS A_k^q A PARTIR DES DONNEES STRUCTURALES

Les harmoniques sphériques Y_{kq} sont bien connues

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$$

$$Y_{40} = \frac{9}{4\pi} \frac{1}{64} \frac{35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4}{r^4}$$

$$Y_{4+4} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{128}} \frac{(x+iy)^4}{r^4}$$

Dans le calcul suivant, nous n'avons tenu compte que des charges électriques les plus proches de l'ion cobalt, c'est-à-dire des quatre ions chlore situés aux sommets de chacun des tétraèdres CoCl_4^- à l'exclusion de tous les

ions extérieurs aux tétraèdres. Ceci n'est qu'une approximation. Son emploi peut cependant se justifier par le fait que les tétraèdres d'ions Cl^- forment un ensemble de dimensions assez restreintes relativement aux distances entre l'ion Co^{2+} et les ions voisins.

ρ_0 représentant la distance Co-Cl, α l'angle que forme Co-Cl avec l'axe de quantification et ψ l'angle de la projection sur le plan XOY de Co-Cl avec Ox, les paramètres A_k^q se mettent sous la forme

$$A_2^0 = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{10}{7}} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^3} (3\cos^2\alpha - 1)$$

$$A_4^0 = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{10}{7}} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^5} (35\cos^4\alpha - 30\cos^2\alpha + 3)$$

$$A_4^4 = \frac{5}{18} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^5} (e^{4i\psi})$$

Dans le cas d'un monocristal de CoCs_3Cl_5 de symétrie quadratique, l'axe quaternaire A_4 est pris comme axe de quantification Z. Les coefficients A_k^q ont été calculés pour le tétraèdre CoCl_4^- aplati de Powell et Wells dans lequel les distances Co-Cl sont égales à 2,34 Å, les angles α à 59°, et les angles ψ à 45° ce qui donne :

$$A_2^0 = 0,916 \cdot 10^4 \text{ erg. cm}^{-3}$$

$$A_4^0 = -0,483 \cdot 10^{20} \text{ erg. cm}^{-5}$$

$$A_{4q}^4 = -0,365 \cdot 10^{20} \text{ erg. cm}^{-5}$$

Les coefficients A_k^q ont été aussi calculés pour le tétraèdre allongé de Figgis et Gerloch dans lequel les distances Co-Cl sont égales à 2,252 Å les angles α à 52°, et les angles ψ à 45°, ce qui donne :

$$A_2^0 = -0,416 \cdot 10^4 \text{ erg. cm}^{-3}$$

$$A_4^0 = -0,758 \cdot 10^{20} \text{ erg. cm}^{-5}$$

$$A_4^4 = -0,442 \cdot 10^{20} \text{ erg.cm}^{-5}$$

Dans le cas d'un monocristal de CoCs_2Cl_4 , la détermination de l'axe de quantification est plus délicate. Le système cristallin de symétrie orthorhombique possède trois axes binaires équivalents. Nous avons choisi comme axe Z un axe ayant l'ion Co^{2+} comme origine et parallèle au plus grand côté du parallélépipède ayant les ions Cl^- comme sommets. A partir de ce choix de l'axe de quantification, nous avons déterminé la valeur de l'angle α , égale à $53^\circ 20'$, comme dans le cas du tétraèdre allongé de CoCs_3Cl_5 . Les angles ψ sont égaux à $40^\circ 30'$. Nous avons pris pour les distances Co-Cl une valeur moyenne $\rho = 2,23 \text{ \AA}$, ce qui donne :

$$A_2^0 = -0,347 \cdot 10^4 \text{ erg.cm}^{-3}$$

$$A_4^0 = -0,811 \cdot 10^{20} \text{ erg.cm}^{-5}$$

$$A_4^4 = -0,441 \cdot 10^{20} \text{ erg.cm}^{-5}$$

II CALCUL DES FONCTIONS RADIALES

Ce sont les fonctions $\langle r^k \rangle = \int R_{3d}^* r^k R_{3d} d\tau$. La meilleure méthode de résolution est celle de Hartree qui considère la fonction d'onde d'un atome à plusieurs électrons comme le produit des fonctions d'onde correspondant à un seul électron, tout en tenant compte de l'effet d'un champ central pour chaque électron. Ces champs centraux sont choisis de telle façon à rendre compte le plus précisément possible de l'effet moyen sur chaque électron de tous les autres électrons de l'atome.

Hartree a choisi les fonctions représentant l'énergie potentielle relative à chacun des champs centraux, et le calcul consiste ensuite en une série d'approximations successives permettant de déterminer le champ autoconsistant pour l'atome. Il a ensuite utilisé une méthode d'intégration numérique,

pour résoudre le problème à un électron, puis calculé la distribution de charge totale en faisant l'hypothèse que la contribution de tous les électrons avait une symétrie sphérique. Dans ce calcul il a négligé les énergies d'échange entre les électrons.

Dans le cas des ions placés dans un milieu cristallin, on peut penser que les intégrales radiales sont différentes de celles de l'ion libre.

En particulier les valeurs de $\langle r^k \rangle$ sont sans doute modifiées par le recouvrement probable des fonctions des proches voisins avec celle de l'ion considéré. En ce qui concerne le problème particulier de l'ion Co^{2+} entouré de quatre ions Cl^- et placé dans un champ cristallin, nous ne pouvons pas espérer que la méthode de Hartree appliquée au cobalt donne des résultats valables. Afin d'obtenir cependant une valeur approximative des fonctions radiales, il a paru suffisant d'utiliser la méthode de Slater, moins rigoureuse mais qui présente les avantages, d'une part de tenir compte de l'état d'ionisation de l'atome, et d'autre part d'introduire une constante d'écran.

Cette méthode utilise des fonctions de la forme :

$$\psi = N r^{n^*-1} \exp\left[-(Z-\sigma)\frac{r}{n^*a}\right] Y_{lp} \tau_s \quad \left(a = \frac{\hbar^2}{m e^2}\right)$$

solutions du problème à un électron ayant une énergie potentielle

$$V(r) = -\frac{(Z-\sigma)e^2}{r} + \frac{n^*(n^*-1)\hbar^2}{2mr^2}$$

Dans ces facteurs, N est un facteur de normalisation; n est égal à n pour $n = 1, 2, 3$ et à $3,7$ 4 $4,2$ pour $n = 4, 5, 6$.

Z est la charge du noyau

σ est la constante d'écran obtenu par des contributions particulières pour chaque orbitale. Dans le cas de l'ion Co^{2+} , les valeurs suivantes sont utilisées :

$$n^* = n = 3$$

$$Z = 27$$

$\sigma = 20,45$ (18 pour les orbitales intérieures à d, 2,45 pour les orbitales d)
et les fonctions Ψ s'écrivent :

$$\Psi = N r^2 \left[\exp - 6,55 \frac{r}{3a} \right] Y \tau$$

Le facteur de normalisation est donné par :

$$N^2 \int_0^{\infty} r^4 \exp \left[- \frac{13,1}{3a} r \right] r^2 dr = 1 = 720 N^2 \left(\frac{3a}{13,1} \right)^7$$

Nous pouvons calculer la valeur moyenne de r^2

$$r^2 = N^2 \int_0^{\infty} r^6 \exp \left[- \frac{13,1}{3a} r \right] r^2 dr = 56 \left(\frac{3a}{13,1} \right)^2 = 0,82 \text{ \AA}^2$$

et la valeur moyenne de r^4

$$r^4 = N^2 \int_0^{\infty} r^8 \exp \left[- \frac{13,1}{3a} r \right] r^2 dr = 5040 \left(\frac{3a}{13,1} \right)^4 = 1,08 \text{ \AA}^4$$

III VALEURS CALCULEES DES COEFFICIENTS $A_k^q \langle r^k \rangle$ DES OPERATEURS $U_q^{(k)}$

1) pour CoCs_2Cl_4 on obtient :

$$A_2^0 \langle r^2 \rangle = -1432 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_4^0 \langle r^4 \rangle = -4408 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_4^4 \langle r^4 \rangle = -2397 \text{ cm}^{-1}$$

2) pour CoCs_3Cl_5 on obtient :

- dans le cas des tétraèdres aplatis

$$A_2^0 \langle r^2 \rangle = 3780 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_2^0 \langle r^4 \rangle = -2625 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_4^4 \langle r^4 \rangle = -1984 \text{ cm}^{-1}$$

- dans le cas des tétraèdres allongés

$$A_2^0 \langle r^2 \rangle = -1716 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_4^0 \langle r^4 \rangle = -4120 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_4^4 \langle r^4 \rangle = -2402 \text{ cm}^{-1}$$

CONCLUSION

Les spectres d'absorption des deux chlorures doubles de cobalt et de césium ont été observés en lumière polarisée et à basse température, dans un domaine spectral ^{couvrant} les régions de l'infra-rouge, du visible et de l'ultra-violet. Ces spectres sont très semblables entre eux; ils sont caractérisés par un grand nombre de bandes, extrêmement intenses vers les basses fréquences, moins intenses et très structurées vers les plus grandes fréquences.

Quelques unes de ces bandes sont relativement étroites. Une seule cependant, de l'ensemble des spectres des deux sels, a permis une étude par effet Zeeman. Mais cette étude a fourni un grand nombre de renseignements tant sur le plan purement expérimental que sur celui de l'interprétation théorique.

L'étude de la raie $17,308 \text{ cm}^{-1}$ de CoCs_3Cl_5 dans un champ magnétique a mis en évidence l'existence d'un changement de phase se produisant à basse température et se manifestant par une forte anisotropie du spectre Zeeman perpendiculairement à l'axe du cristal.

L'étude de cette raie a montré de plus que le spectre Zeeman perpendiculaire à l'axe possédait une anisotropie supplémentaire moins importante, même lorsque le cristal était dans la phase de symétrie uniaxe.

Afin d'interpréter ces spectres, les niveaux d'énergie ont été calculés pour un ion de configuration d^7 placé dans un champ cristallin de symétrie tétraédrique approchée. Cette étude a été faite dans le cadre de la théorie du champ cristallin et seules les transitions de caractère purement électronique ont été envisagées.

Ce calcul nous a amenés à déterminer la valeur des paramètres définissant l'intensité de chacun des termes de l'hamiltonien du système.

Ces termes sont relatifs d'une part à l'ion cobalt même, d'autre part à l'entourage cristallin. Les paramètres représentant celui-ci ont été obtenus

par deux méthodes totalement différentes. Dans l'une on a cherché les valeurs qui rendraient le mieux compte des données expérimentales, dans l'autre on les a calculées directement à partir des structures.

Le tableau suivant rend compte des résultats obtenus par l'une et l'autre méthode :

	$A_2^0 \langle r^2 \rangle$		$A_4^0 \langle r^4 \rangle$		$A_4^4 \langle r^4 \rangle$	
	Valeurs Calculées	Valeurs paramétriques	Valeurs calculées	Valeurs paramétriques	Valeurs Calc.	Valeurs paramétriques
CoCs_2Cl_4	-1432 cm^{-1}		-4408 cm^{-1}	-900 cm^{-1}	-2397 cm^{-1}	-540 cm^{-1}
CoCs_3Cl_5 (P.W.)	-3780 cm^{-1}	-350 cm^{-1}	2625 cm^{-1}	-900 cm^{-1}	-1984 cm^{-1}	-550 cm^{-1}
CoCs_3Cl_5 (F.G.)	-1716 cm^{-1}		-4120 cm^{-1}		-2402 cm^{-1}	

- La géométrie à peu près identique des tétraèdres CoCl_4^- déterminée dans CoCs_2Cl_4 par Poraï-Koshits et dans CoCs_3Cl_5 par Figgis, Gerloch et Mason conduit à des résultats équivalents pour les deux cas en ce qui concerne les valeurs calculées des $A_k^q \langle r^k \rangle$, alors que les résultats obtenus à partir des tétraèdres CoCl_4^- déterminés par Powell et Wells sont nettement différents.

Or, nous voyons que les résultats expérimentaux sont très semblables dans le cas du sel tétrachloré et dans celui du sel pentachloré. A la condition d'admettre les valeurs trouvées pour CoCs_2Cl_4 , nous sommes alors amenés à penser que l'étude de structure de CoCs_3Cl_5 faite par Figgis ... est plus valable que celle faite par Powell et Wells.

- Les valeurs obtenues à partir des données structurales sont environs 4,5 fois supérieures aux valeurs déterminées paramétriquement.

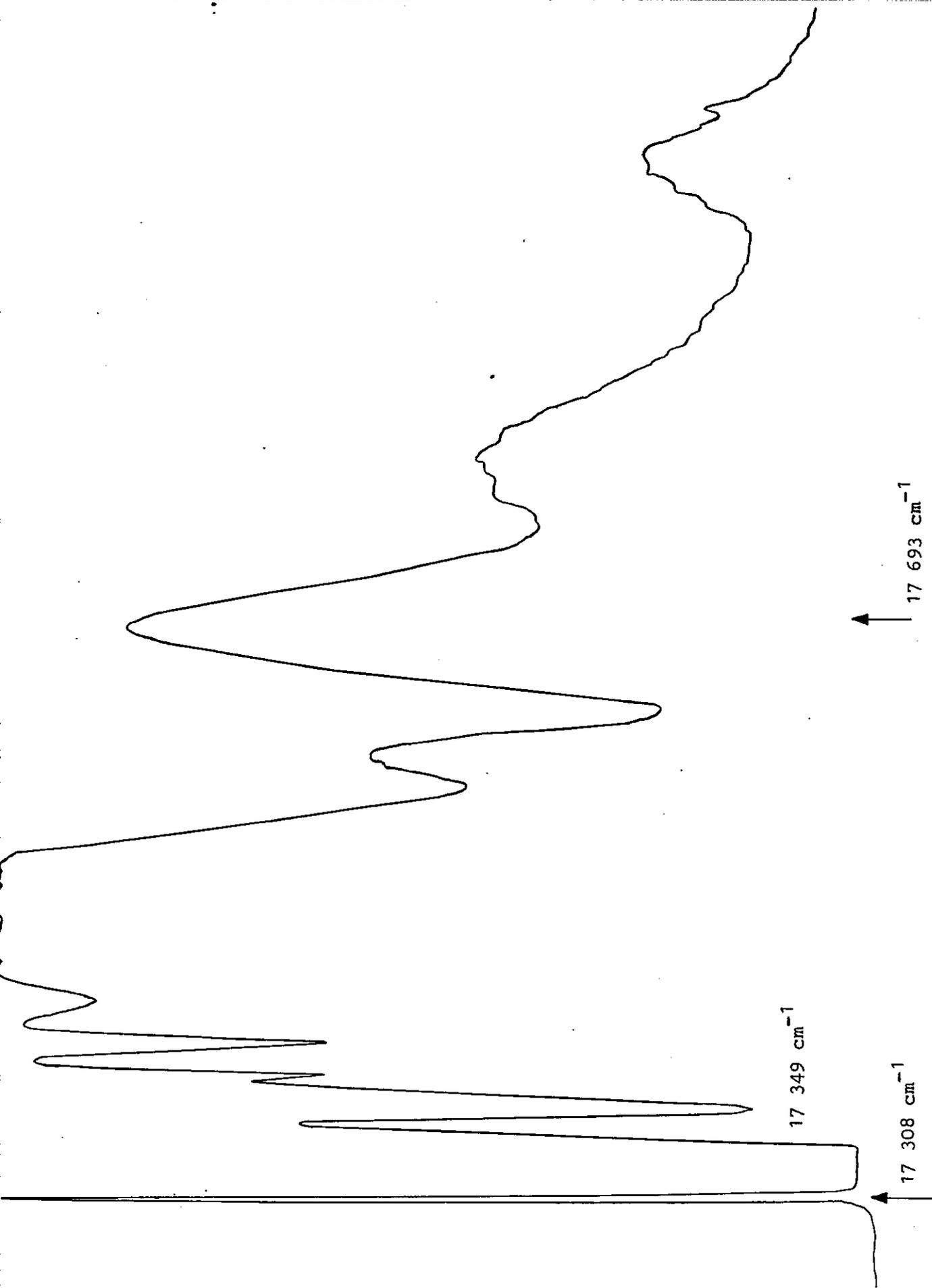
Nous avons vu les approximations faites dans la détermination des $\langle r^k \rangle$ et avons indiqué le peu de confiance que nous pouvions accorder aux valeurs trouvées.

En ce qui concerne les A_k^q , nous n'avons tenu compte que des 4 ions Cl^- les plus proches de l'ion Co^{2+} . D'autre part, nous avons considéré les liaisons $\text{Co} - \text{Cl}$ comme purement ioniques et en avons négligé le caractère covalent.

Nous pouvons cependant remarquer que la principale cause d'erreur réside dans la valeur des fonctions radiales. Faisons en effet le rapport des coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$ possédant une même valeur de k , ce qui permet d'éliminer les $\langle r^k \rangle$, c'est-à-dire formons le rapport $\frac{A_4^q}{A_4^q}$ pour CoCs_3Cl_5 . Il est égal à 1,71 (1,31 si l'on prend les dimensions indiquées par Powell et Wells) alors que le rapport expérimental est 1,64, c'est-à-dire bon à 5% près.

En ce qui concerne les termes relatifs à l'ion cobalt, nous avons pu comparer leur grandeur dans le cas de l'ion gazeux et dans celui où cet ion se trouve au sein d'un complexe cristalin. Cette comparaison a montré que, dans ce dernier cas, les intensités des termes de l'hamiltonien se trouvaient considérablement réduites, qu'ils s'agissent des paramètres de Racah, des distances entre configurations ou du couplage spin-orbite.

Il faut cependant remarquer que, si les énergies électrostatiques des termes sont effectivement différentes dans les deux cas, les valeurs trouvées pour les chlorures sont assez mal expliquées. La théorie du champ cristallin en fait, ne rend pas compte du changement d'énergie des états de l'ion libre. Ceci explique que cette théorie convienne particulièrement dans les cas de champs faibles, où les énergies électrostatiques ne se trouvent pas modifiées, et dans ceux de champ fort, pour lesquels l'interaction coulombienne est traitée comme une perturbation.



Spectre d'absorption de la bande $17\ 600\ \text{cm}^{-1}$ de $\text{CoCs}_3\text{Cl}_{15}$ (EJA₄)

Les spectres des chlorures doubles de cobalt et de césium sont de plus compliqués par les nombreuses transitions vibrationnelles qui s'ajoutent aux transitions électroniques, et qui se manifestent par un nombre de bandes trois fois supérieur au nombre des niveaux d'énergie correspondants. Les quatre fréquences propres de l'ion complexe $\text{CoCl}_4^{=}$ ont été déterminées à partir de spectres infra-rouges (Clark et Dunn 1963) et se retrouvent dans l'ensemble du spectre, mais il y en a beaucoup d'autres dues à l'irrégularité des tétraèdres et aux ions extérieurs aux tétraèdres.

Les raies à zéro-phonons ne sont en général pas décelables a priori et ne sont connues que par une détermination théorique sûre et précise des niveaux d'énergie voisins. La figure (38) donne l'exemple de la bande 17.600 cm^{-1} de CoCs_3Cl_5 pour laquelle les calculs ont permis de différencier les trois raies électroniques.

Nous voyons donc que les propriétés d'ions concentrés placés dans un champ cristallin moyen ne sont pas totalement expliquées par la théorie du champ cristallin. Cette théorie a cependant permis d'interpréter un grand nombre de résultats expérimentaux, ceux en particulier qui n'étaient pas relatifs à l'énergie électrostatique des états de l'ion métallique.

Nous pouvons remarquer que cette étude prend sa place entre les nombreuses études faites sur les ions Terres Rares, caractéristiques d'un champ cristallin faible, et l'étude très complète faite sur le rubis, caractéristique d'un champ cristallin fort. Dans ces deux cas la théorie du champ cristallin rend parfaitement compte de l'ensemble des résultats expérimentaux, mais nous avons vu qu'alors l'interaction coulombienne n'intervenait pas dans les calculs.

Ceci nous permet de voir l'intérêt de notre étude, dont les failles mettent en évidence les limites de la théorie que nous avons utilisée.

BIBLIOGRAPHIE

- ALLARD N. (1961) C.R. Acad. Sc. 252 p. 3970
- BALHAUSEN C.J.,
JØRGENSEN C.K. (1955) Acta Chem. Scand. 9 p.397
- BARKER Index of Crystals (Heffer and Sons Ltd
Cambridge 1956)
- BELJERS H.G., BONGERS P.F.
VAN STAPELE R.P., ZIJLSTRA H. (1964) Physics Letters 12 p.81
- BLEANEY B. (1959) Proc. Phys. Soc. 73 p.939
- BOWERS K.D.
OWEN J. (1955) Rep. Progr. Phys. 18 p.348
- BROCHARD J.
HELLWEGE K.H. (1953) Zeits. für Phys. 135 p.622
- BRUBAKER C.H. Jr
JOHNSON C.E. (1958) J. Am. Chem.Soc. 80 p. 5037
- CLARK R.J.H.
DUNN T.M. (1963) J. Chem. Soc. p.1198
- COTTON F.A., GOODGAME D.M.L.,
GOODGAME M. (1961) J. Amer. Chem. Soc. 83 p.469
- DREISCH T.
TROMMER W. (1937) Z.Phys.Chem.(Leipzig) B 37 p.37
- DUERIG W.H.
MADOR I.L. (1952) Rev. Sc. Instr. 23 p.421
- FENEUILLE S. (1963) D E S PARIS
- FENEUILLE S.
PELLETIER - ALLARD N.(1965) J.Phys. 26 p.226
- FENEUILLE S. (1966) C.R. Acad.Sc. 262 p.23
- FERGUSON J. (1963) J. Chem.Phys. 39 p.116
- FIGGIS B.N., GERLOCH M.,
MASON R. (1964) Acta Cryst., 17 p.506
- GRIFFITH J.S. (1961) "The theory of transition-Metal Ions"
(University Press - Cambridge)

INTERNATIONAL TABLES FOR X - RAY
CRYSTALLOGRAPHY I

(Kynoch Press 1952)

- JUDD B.R. (1964) Proc.Phys.Soc. 84 p.1096
- MOORE C. (1952) "Atomic Energy Levels"
Nat.Bureau of Standards II Circulaire 467
- NIELSON C.W., KOSTER G.F.(1963) "Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n and f^n Configurations"(M.I.T. Press, Cambridge)
- ORGEL L.E. (1955) J.Chem.Phys. 23 p. 1004
- PELLETIER - ALLARD N.(1963) C.R. Acad. Sc. 256 p.115
- PELLETIER - ALLARD N. (Janv.1964) C.R. Acad. Sc. 258 p.1215
- PELLETIER - ALLARD N. (Nov. 1964) C.R. Acad. Sc. 259 p.2999
- PELLETIER - ALLARD N.(Févr.1965) C.R.Acad. Sc. 260 p. 2170
- PELLETIER - ALLARD N. (Août 1965) C.R. Acad. Sc. 261 p.1259
- PORAI-KOSHITZ M.A. (1956) Kristallografiya, 1, p. 291
- POWELL H.M., WELLS A.F. J.Chem.Soc., London, p. 359
- RACAH G. (1942) Phys.Rev. 62 p.438
- RACAH G. (1943) Phys.Rev. 63 p.367
- ROTENBERG M., BIVINS R.,
METROPOLIS N., WOOTEN J.R.Jr (1959) The 3-j and 6-j symbols.Technology
press M I T
- SHADMI Y. (1962) Bull. Res. Counc. Israël 10 F p.109
- SLATER J.C. (1960) "Quantum theory of atomic structure"
Mc Graw-Hill Book Company
- TANABE Y.
SUGANO S. (1954) J. Phys.Soc.Japan 9 p. 766
- TREES R.E. (1951) Phys.Rev. 83 p.756
- WEAKLIEM H.A. (1962) J.Chem.Phys. 36 p.2117

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire Aimé Cotton. C'est pour moi un agréable devoir de remercier Messieurs les Professeurs Jacquinet et Chabbal pour l'accueil qu'ils m'y ont réservé.

Je suis heureuse de trouver ici l'occasion d'exprimer ma reconnaissance à Madame le Professeur Couture qui m'a initiée au travail expérimental et m'a constamment conseillée et encouragée tout au long de cette étude.

Mes remerciements s'adressent également au Docteur B.R. Judd, Professeur associé à la Faculté des Sciences de Paris, dont l'enseignement a fourni ses bases fondamentales à la partie théorique de ce travail.

Monsieur Leach, Directeur de Recherches, mon parrain au C.N.R.S., voudra bien trouver ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt avec lequel il a suivi mes recherches.

J'aimerais enfin remercier tous ceux qui, au laboratoire, m'ont aidée dans ma tâche, et tout particulièrement S. Feneuille dont l'aide constante et amicale me fut si précieuse.

C'est grâce à une allocation d'attachée de Recherches, accordée par le Centre National de la Recherche Scientifique, que ce travail a pu être mené à bien.