

## ÉTUDE DU POTENTIEL CRISTALLIN DU 6<sup>e</sup> ORDRE DANS LES TERRES RARES

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

### 1. — Exposé de la méthode des polynômes.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$J_z J_+ - J_+ J_z = J_+ \quad (4)$$

$$J_- J_+ \quad \text{ou} \quad J_+ J_- = J^2 - J_z^2 \pm J_z \quad (2)$$

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

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

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

De (6), on tire que :

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

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

## 2. — Détermination des polynômes P.

Utilisons la relation (2) sous la forme :

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

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

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

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

soit :

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

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

$$2j \geq \lambda.$$

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

Posons :

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

(8) s'écrit :

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

(9) suggère d'introduire des polynômes auxiliaires :

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

d'où :

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

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

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

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

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

et, en particulier :

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

(14) établit que les  $P_0^{\lambda, j}, j(x)$  sont des polynômes orthogonaux avec le poids :

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

Ces polynômes sont assez analogues aux polynômes de Legendre (quand  $j \rightarrow \infty$   $P_0^{\lambda, j}(x) \rightarrow \text{Cte } P_\lambda(x/j)$ ; ils sont de degré  $\lambda$  et alternativement pairs et impairs (noter que pour  $\mu \neq 0$  et  $\lambda$ , les  $P_\mu^{\lambda, j}(x)$  n'ont pas de parité). Ces polynômes ont été étudiés et tabulés pour des besoins tout autres (jusqu'à  $\lambda = 10$ ). Nous conviendrons de les définir pour que leur monome de plus haut degré soit simplement  $x^\lambda$ .

### 3. — Normalisation.

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} Q_\lambda^{\lambda, j}(x) &= \Delta^\lambda P_0^{\lambda, j}(x) = \lambda! \\ P_\lambda^{\lambda, j}(x) &= (-)^\lambda \lambda! / \sqrt{(2\lambda)!} \end{aligned}$$

on vérifie que :

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

tenant compte de tout cela, on obtient le résultat :

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

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

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

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

Ici, le rôle de  $j$  est tenu par  $l$  entier;  $\lambda$  est pair, On sait que :

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

Donc, d'après (15) et (16) :

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

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

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

on obtient finalement :

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

#### 4. — Le terme cristallin du 6<sup>e</sup> ordre.

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

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

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

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

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

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

a) D'après (17) :

$$\begin{aligned} \langle 3, m + \mu | Y_{\mu}^6 | 3, m \rangle &= B \langle m + \mu | L_{+}^{\mu} | m \rangle \cdot P_{\mu}^{6,3}(m), \\ B &= -\sqrt{13/4\pi} \cdot 7/13 \cdot 36. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

(*n* = nombre d'électrons *4f*).

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

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

$$\lambda_L(n) = -\lambda_L(14 - n) \tag{21}$$

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

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

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

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

nous obtenons :

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

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

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

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

Tableau des Coefficients de Sécularisation

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

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

## 5. — Hamiltonien cubique du 6-ième ordre.

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

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

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

On a :

$$Y_0^6 = \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \frac{1}{16} (231 \gamma^6 - 315 \gamma^4 + 105 \gamma^2 - 5)$$

$$Y_4^6 = \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \frac{3}{16} \sqrt{\frac{7}{2}} (11 \gamma^2 - 1) \sin^4 \theta e^{i4\varphi} \quad \gamma = \cos \theta$$

on obtient :

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

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

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

( $R$  = distance des sommets au centre).

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

$$H_j^6 = P_0^{6,j}(j_z) - \sqrt{7/2} [(j_+)^4 P_4^{6,j}(j_z) + \text{Q. C.}]$$

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

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

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



Tableau des Matrices  $H_j^6$  (\*).

$j = 3$

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

$j = 4$

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

Valeurs propres :

}	$\frac{64}{77}$	$\Gamma_3$
	4	$\Gamma_4$
	-20	$\Gamma_5$
	-80	$\Gamma_1$

$j = 5$

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

$j = 6$

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

*Valeurs propres :*

}	$\frac{120}{77}$	—	1 008	$\Gamma_3$
			336	$\Gamma_1$
			3 696	$\Gamma_2$
			168	$\Gamma_4$
			1 930	$\Gamma_5$
			— 2 770	$\Gamma_5$

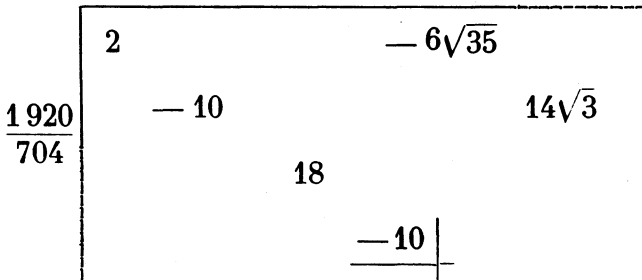
$j = 8$

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

Valeurs propres :

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

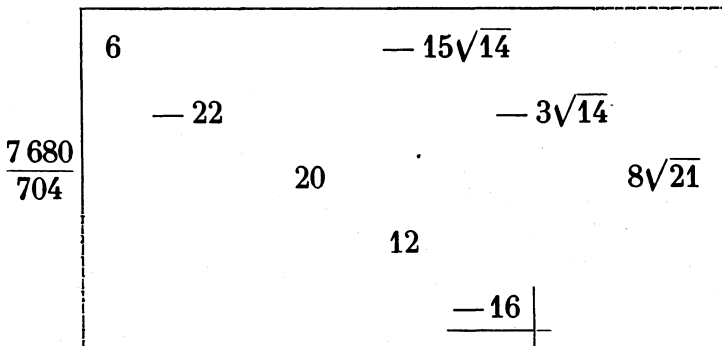
$j = 7/2$



Valeurs propres :

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

$j = 9/2$



Valeurs propres :

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

$$j = 15/2$$

	65		$-5\sqrt{1365}$		
		$-117$		$-3\sqrt{5005}$	
			$-39$	$-7\sqrt{429}$	
60			59	$-3\sqrt{77}$	
				87	
					6 $\sqrt{231}$
				45	42 $\sqrt{15}$
					$-25$
					$-75$

Valeurs propres :

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

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

#### 6. — Effets du terme du 6-ième ordre.

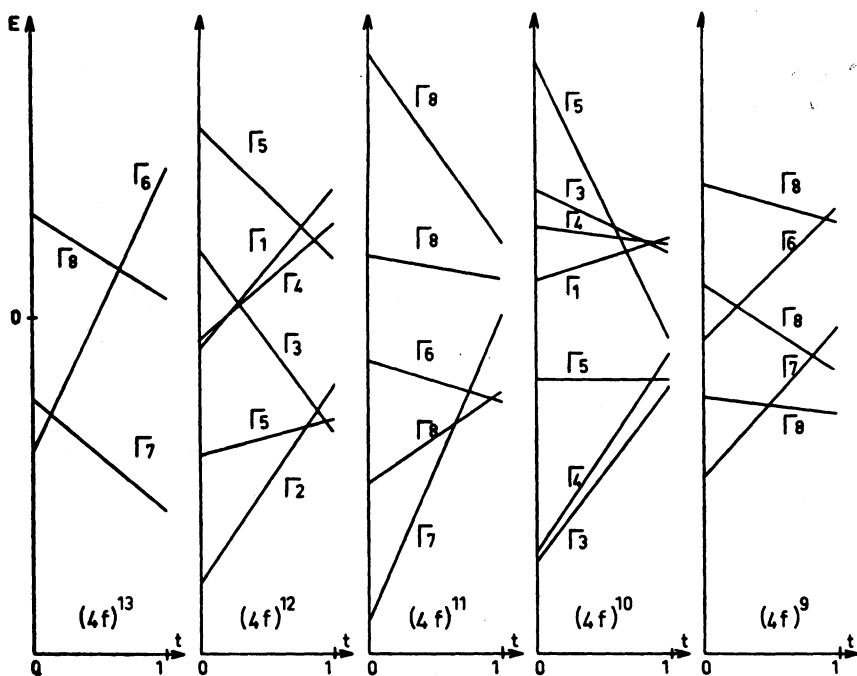
En pratique, le niveau fondamental du multiplet cristallin joue un rôle essentiel: aux basses températures, c'est lui qui fixe la loi de la susceptibilité paramagnétique, ainsi que la courbe d'aimantation, ou encore le facteur de Lande de la résonance paramagnétique; le terme du 6-ième ordre peut alors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

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

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

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

Nous donnons à titre indicatif le diagramme ci-contre schématisant l'évolution des niveaux pour un hamiltonien du type  $tH^{(4)} + (1-t)H^{(6)}$ ,  $H^{(4)}$  et  $H^{(6)}$  étant les hamiltoniens cubiques de 4<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> ordre (en unités arbitraires mais avec leur signe) pour les systèmes  $(4f)^{13}$  à  $(4f)^9$ ;  $t/(1-t)$  est donc proportionnel à  $\overline{r^4}$ .  $R^2/r^6$ . Le diagramme montre que l'influence du 6<sup>e</sup> ordre doit être faible pour  $(4f)^{13}$  ( $Yb^{3+}$ ), ce qui



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

niveaux partageant avec le fondamental la même représentation).

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

## APPENDICE

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

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

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

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

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