MISE AU POINT

CHAMP CRISTALLIN ET SPECTRE OPTIQUE DES IONS DANS LES CRISTAUX

Par JEAN MARGERIE,
Laboratoire de Physique de l'E. N. S., Paris.

Résumé. — On étudie, dans l'approximation du champ cristallin, le spectre optique des ions de transition inclus dans des cristaux. On calcule la position des niveaux d'énergie. On établit les règles de sélection pour les transitions optiques entre ces niveaux. On envisage l'action d'un champ magnétique externe (effet Zeeman). On montre comment on peut calculer *a priori* les paramètres qui décrivent le champ cristallin en utilisant les données structurales sur la matrice cristalline. Finalement, on décrit l'action des vibrations du réseau cristallin sur les spectres optiques considérés.

Abstract. — The optical spectra of transition ions in crystals are studied in the crystal-field approximation. The positions of the energy levels are calculated. The selection rules for optical transitions between these levels are derived. The effect of an external magnetic field (Zeeman effect) is studied. The crystal-field parameters are calculated *a priori* from a knowledge of the crystal structural parameters. Finally, we describe the action of lattice vibrations on the optical spectra under consideration.

1. Introduction. — Le modèle du champ cristallin permet d'interpréter les caractéristiques du spectre de résonance paramagnétique des ions de transition ou de terres rares [1]. Il permet également de comprendre leur spectre optique [2], en particulier d'expliquer les différences notables qui existent entre les spectres d'un ion « libre » et du même ion prisonnier d'une matrice cristalline. Le hamiltonien de départ est le même pour les problèmes de résonance paramagnétique et pour les problèmes de spectres optiques :

$$\mathcal{H} = H_{\text{conf}} + V_e + V_{\text{so}} + V_{\text{M}} + V_c \quad (1)$$

— H_{conf} est l'énergie correspondant à la distribution des électrons sur les diverses orbites possibles $1s$, $2s$, $2p$, $3s$..., etc... (énergie de « configuration ») ;

— V_e est l'interaction électrostatique

$$\left(\sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right)$$

entre les électrons ;

— V_{so} est le couplage spin-orbite ;

— V_{M} est l'action d'un champ magnétique externe éventuel H_0 .

Ces 4 premiers termes de $\mathcal{H}$ existent déjà dans le cas de l'ion « libre ». C'est par le 5^e terme, V_c , que l'on traduit, *approximativement*, l'action de l'entourage de l'ion considéré. V_c représente l'interaction des électrons optiques avec le « champ cristallin » (introduit en 1929 par divers physiciens) [3] c'est-à-dire avec le *champ électrique statique non uniforme* causé par les charges voisines de l'ion étudié, supposées immobiles.

Dans les problèmes de résonance paramagnétique [1], on ne s'intéresse qu'aux niveaux les plus bas (quelques cm^{-1} tout au plus) issus de la diagonalisation de l'hamiltonien (1). Au contraire, le spectre optique con-

cerne tous les niveaux compris entre 0 et quelques dizaines de milliers de cm^{-1} .

Le premier terme de l'hamiltonien (1) est beaucoup plus grand que les autres : l'énergie qui sépare différentes configurations d'un même ion est souvent de l'ordre de 10^5 cm^{-1} : les niveaux correspondant à la première configuration excitée se trouvent donc généralement dans l'ultraviolet très lointain et le spectre d'absorption optique est dû uniquement à la configuration fondamentale (1). Dans ces conditions, deux cas sont à distinguer : ou bien la configuration fondamentale de l'ion étudié est non dégénérée, ou bien elle est dégénérée.

— Si la configuration fondamentale ne comporte que des couches complètes d'électrons, elle sera non dégénérée. C'est le cas, par exemple, de l'ion Cl^- : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$. Sous l'effet des termes V_e , V_{so} , V_{M} et V_c de l'hamiltonien (1), cette configuration ne donne naissance qu'à *un seul* niveau 1S_0 . Le premier niveau excité de Cl^- appartient donc à une configuration différente ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5, 4s$) d'énergie beaucoup plus élevée et l'ion Cl^- n'a pas de spectre d'absorption dans le visible (2).

— Considérons, au contraire, l'ion Pr^{+++} de configuration fondamentale $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^2, 5s^2, 5p^6$. En plus de couches saturées qui ne jouent aucun rôle dans le spectre visible, nous avons deux électrons $4f$ qui peuvent se coupler en

(1) Cette règle comporte des exceptions (par exemple : spectre des ions divalents de terres rares). Pour ne pas alourdir le texte, nous omettrons fréquemment à l'avenir de signaler les exceptions aux règles que nous énoncerons.

(2) Par « visible », nous désignons, dans tout ce qui suit, à la fois le visible, le proche U. V. et le proche I. R.

donnant divers termes [4] permis par le principe de Pauli : 1S , 3P , 1D , 3F , 1G , 3H et 1I . L'interaction électrostatique V_e introduit entre ces termes des différences d'énergie de l'ordre de 10^4 cm^{-1} , ce qui correspond à des transitions dans le domaine du visible (voir fig. 1).

Un cristal comme LaCl_3 , formé d'ions La^{+++} et Cl^- , tous deux à couches électroniques complètes sera transparent dans le visible. Au contraire, PrCl_3 possèdera un spectre d'absorption et d'émission attribuable aux ions Pr^{+++} . Ce spectre est compliqué par l'interaction entre ions Pr^{+++} voisins ⁽³⁾. On obtient des résultats expérimentaux plus simples et plus faciles à interpréter en diluant l'ion Pr^{+++} dans une matrice « optiquement inerte » comme LaCl_3 : dans un cristal de formule $\text{La}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Cl}_3$ (avec x égal à quelques pour cent), chaque ion Pr^{+++} peut être considéré comme entouré d'une matrice parfaite de LaCl_3 . Dans tout ce qui suit, nous nous bornerons à l'étude des propriétés optiques d'ions « actifs » ainsi dilués dans une matrice inerte, transparente. Parmi les matrices les plus souvent employées, citons le corindon Al_2O_3 , la fluorine CaF_2 , la magnésie MgO , WO_4Ca , LaCl_3 , $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, etc... Quant aux ions « actifs », ils peuvent appartenir aux trois « groupes de transition » du tableau de Mendeleïeff :

- du n° 22 Ti
au n° 29 Cu (groupe du fer) : couche incomplète 3d
- du n° 40 Zr
au n° 47 Ag : couche incomplète 4d
- du n° 72 Hf
au n° 79 Au : couche incomplète 5d

ainsi qu'au groupe des terres rares (couche incomplète 4f) et des actinides (couche incomplète 5f ou 6d). Jusqu'ici, les groupes les plus étudiés sont ceux du fer et des terres rares. Nous illustrerons la suite de cet exposé par deux exemples : l'un emprunté au groupe du fer (rubis : $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{+++}$) et l'autre au groupe des terres rares ($\text{LaCl}_3 : \text{Pr}^{+++}$). Nous mentionnons ci-dessous quelques caractéristiques de ces deux cristaux qui nous seront utiles pour comprendre la suite.

Le corindon Al_2O_3 est un cristal rhomboédrique. Chaque ion Al^{+++} est entouré de 6 ions O— qui forment un octaèdre régulier, en première approximation, mais en fait distordu de sorte que la symétrie du site Al^{+++} soit réduit à C_3 [8]. (Le seul élément de symétrie qui subsiste est l'axe ternaire du cristal.) Le réseau du corindon peut accueillir substitutionnellement jusqu'à plusieurs pour cent de Cr^{+++} , mais seuls les rubis de concentration $\lesssim 0,1 \%$ (rubis roses) sont suffisamment dilués ⁽⁴⁾ pour que l'on puisse négliger l'interaction entre ions chrome voisins [9]. La configuration fondamentale de l'ion Cr^{+++} qui

⁽³⁾ Cette interaction élargit les raies et fait apparaître des raies supplémentaires qui sont caractéristiques, non pas d'un ion Pr^{+++} mais d'un agglomérat de plusieurs Pr^{+++} couplés [5], [6], [7].

⁽⁴⁾ On a beaucoup plus besoin de diluer l'ion Cr^{+++} que l'ion Pr^{+++} afin de pouvoir le considérer comme « isolé » dans une matrice inerte. C'est que les électrons optiques 4f de Pr^{+++} sont bien blindés contre les influences étrangères par les couches plus externes 5s et 5p. Cette différence se retrouve (tableau 1) dans l'ordre de grandeur du terme V_0 de l'hamiltonien (1).

FIG. 1. — Spectre de Pr^{+++} .

seule nous intéresse ici est $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^3$. Les 3 électrons d peuvent se coupler en donnant des termes spectraux [4] $^2P, ^2D, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^4P$ et 4F (voir, sur la figure 2, les positions de ces termes dans l'ion Cr^{+++} libre [10]).

LaCl_3 est également un cristal rhomboédrique. Chaque ion La^{+++} est entouré de 9 ions Cl^- plus proches voisins. La symétrie de l'entourage de La^{+++} est C_{3h} : c'est-à-dire que cet entourage est invariant par rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe optique du cristal et par symétrie pour le plan perpendiculaire à cet axe. En première approximation, la figure formée par un La^{+++} et les 9 chlorures les plus proches voisins a la symétrie D_{3h} (c'est-à-dire qu'elle admet également 3 axes de symétrie binaires perpendiculaires à l'axe ternaire). La figure 3 schématise les opérations de symétrie des groupes C_3, C_{3h} et D_{3h} . Le rapport $\text{Pr}^{+++}/\text{La}^{+++}$ est typiquement de 0,05⁽⁴⁾. Nous avons déjà donné la configuration fondamentale de l'ion Pr^{+++} et les termes spectraux qui en sont issus (fig. 1).

Le spectre de Pr^{+++} dans LaCl_3 ressemble beaucoup à celui de l'ion Pr^{+++} libre [11] ou dans d'autres cristaux [12], [13], etc... (comparer les figures 1b et 1c) ; on retrouve les mêmes niveaux $^3H_4, ^3H_5 \dots ^1S_0$ dans tous les cas, avec de faibles déplacements (quelques centaines de cm^{-1} tout au plus). En fait, les figures 1b et 1c sont schématiques. Les niveaux qui y sont représentés sont chacun décomposés en quelques sous-niveaux occupant un intervalle spectral de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$. Chacune des transitions symbolisée sur la figure 1 par une flèche verticale est donc formée de plusieurs composantes. A titre d'exemple, nous

FIG. 2. — Spectre de Cr⁺⁺⁺. FIG. 3. — Éléments de symétrie des groupes C₃, C_{3h} et D_{3h}.

indiquons sur la figure 4a la structure des niveaux 3H_4 , 3P_0 , 3P_1 et 3P_2 de Pr⁺⁺⁺ dans LaCl₃ ainsi que les transitions optiques observées expérimentalement [14], [15] entre ces niveaux. Lorsque l'on passe de l'ion Pr⁺⁺⁺ libre à l'ion Pr⁺⁺⁺ dans LaCl₃, déplacement et décomposition des niveaux sont attribuables au champ cristallin : le terme V_c de l'hamiltonien (1) est de l'ordre de 100 cm⁻¹, beaucoup plus petit que V_e et V_{so} (tableau I). On peut donc prendre pour fonctions d'onde de départ les fonctions propres $\Psi_{(L,S,J)}$ de l'ion libre et appliquer ensuite V_c comme une faible perturbation.

Au contraire, sur la figure 2, on remarque que les niveaux d'énergie de l'ion Cr⁺⁺⁺ dans le rubis n'ont aucune ressemblance avec ceux de l'ion Cr⁺⁺⁺ libre. C'est que, dans le groupe du fer, V_c est du même

TABLEAU I

ORDRE DE GRANDEUR DES TERMES DE L'HAMILTONIEN (1)
(en cm⁻¹)

	H_{conf}	V_e	V_{so}	V_M	V_c
Groupe du fer	10 ⁵	10 ⁴	10 ²	1	10 ⁴
Terres rares	10 ⁵	10 ⁴	10 ³	1	10 ²

ordre de grandeur que V_e (10⁴ cm⁻¹) et on ne peut pas le considérer comme une petite perturbation.

Au § II ci-dessous, nous calculerons la position des niveaux d'énergie d'un ion dans un cristal en diagonalisant le hamiltonien $V_e + V_{so} + V_c$. Au § III, nous étudierons les règles de sélection qui s'appliquent aux transitions optiques entre ces niveaux. Au § IV, nous parlerons de l'effet Zeeman (terme V_M de l'hamiltonien (1)). Au § V, nous examinerons dans quelle mesure on peut calculer *a priori* les paramètres qui définissent V_c (au § II, ces paramètres sont considérés comme empiriquement ajustables). Enfin, au § VI, nous envisagerons l'effet des vibrations du réseau cristallin sur les spectres optiques des ions qui y sont inclus.

II. Calcul de la position des niveaux d'énergie.

Comme l'ordre de grandeur de V_c et V_{so} est très différent dans le groupe des terres rares et dans le groupe du fer, la façon de conduire le calcul est notablement différente dans les deux cas et nous sommes amenés à les envisager à tour de rôle.

A) GROUPE DES TERRES RARES. — Nous traitons ci-dessous, avec quelques détails, le spectre de LaCl₃ : Pr⁺⁺⁺ mais presque tout ce que nous allons dire peut s'appliquer, mutatis mutandis, au spectre de

n'importe quel ion de terre rare dans n'importe quel cristal ⁽⁵⁾.

1. *Problème de l'ion libre : hamiltonien $V_e + V_{so}$.* —

Nous avons $\frac{14 \times 13}{2!} = 91$ fonctions d'onde de base pour la configuration $4f^2$. Ce sont des « produits déterminantaux » :

$$\{m_l m_s, m'_l m'_s\} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \left(3, \frac{1}{2}, m_l, m_s\right)_1 & \left(3, \frac{1}{2}, m'_l, m'_s\right)_1 \\ \left(3, \frac{1}{2}, m_l, m_s\right)_2 & \left(3, \frac{1}{2}, m'_l, m'_s\right)_2 \end{vmatrix} \quad (2)$$

$\left(3, \frac{1}{2}, m_l, m_s\right)$ est la fonction d'onde monoélectronique d'un électron $4f$ ($l = 3, s = 1/2$) ayant m_l et m_s comme nombres quantiques magnétiques orbitaux et de spin. Les indices 1 et 2 se réfèrent aux 2 électrons en jeu. L'action de $V_e = e^2/r_{12}$ décompose la configuration en 7 termes $^1S, ^3P, ^1D, ^3F, ^1G, ^3H$ et 1I . Les fonctions d'onde correspondantes $|S, L, m_s, m_L\rangle$ sont des combinaisons linéaires des produits déterminantaux (2). Chaque terme conserve une dégénérescence d'ordre $(2S + 1)(2L + 1)$. Au premier ordre des perturbations, l'action de $V_{so} = \zeta[l_1 s_1 + l_2 s_2]$ est de décomposer chaque terme $|S, L\rangle$ en niveaux dont les fonctions d'onde $|SLJm_J\rangle$ sont des combinaisons linéaires des $|S, L, m_s, m_L\rangle$:

$$|SLJm_J\rangle = \sum_{m_L m_s} (S m_s L m_L | SLJm_J) |SLm_s m_L\rangle \quad (3)$$

$(S m_s L m_L | SLJm_J)$ étant un coefficient de Clebsch-Gordan.

A des ordres supérieurs, V_{so} mélange entre eux les niveaux de même J (de L et S différents). C'est ce que l'on appelle le « couplage intermédiaire ». Les « bonnes fonctions d'onde » sont, en définitive, les $\Psi^{(SLJm_J)}$, combinaisons linéaires des $|SLJm_J\rangle$.

Le premier problème consiste à calculer les éléments de matrice de V_e entre les diverses fonctions d'onde $|SL\rangle$ et ceux de V_{so} entre les fonctions d'onde $|SLJ\rangle$. Ce calcul est, *en principe*, très simple : il suffirait d'exprimer les $|SL\rangle$ et les $|SLJ\rangle$ en fonction des produits déterminantaux (2) pour lesquels l'évaluation des éléments de matrice est facile [4]. En fait, le calcul est extrêmement long et ennuyeux si on l'effectue ainsi. Racah [16] a mis au point des méthodes opératoriels qui permettent d'alléger énormément les calculs. Ces techniques sont très clairement exposées dans un livre de Judd [17]. Elles sont encore plus utiles pour les configurations $f^3, f^4, \dots$, etc... que pour le problème relativement simple d'une configuration f^2 .

Le calcul repose sur l'emploi répété du théorème de Wigner-Eckart : soit un système physique Σ possédant la symétrie sphérique et 2 fonctions d'onde $|\gamma, K, M_K\rangle$ et $|\gamma', K', M'_K\rangle$ représentant 2 états de Σ . K et K' sont des valeurs propres d'un certain moment angulaire de Σ (par exemple, $K = J, K' = J'$; ou $K = L$ et $K' = L'$; ou $K = S$ et $K' = S'$; ou $K = l_1$ et $K' = l'_1 \dots$ etc...). γ et γ' sont l'ensemble des autres nombres quantiques qui définissent la fonction d'onde.

Soit $T^{(k)}$ un opérateur tensoriel de rang k agissant sur Σ . On a :

$$\begin{aligned} < \gamma, K, M_K | T^{(k)} | \gamma', K', M'_K > \\ &= (-1)^{K-M_K} \begin{pmatrix} K & k & K' \\ -M_K & q & M'_K \end{pmatrix} (\gamma K | T^{(k)} | \gamma' K'). \quad (4) \end{aligned}$$

Dans cette expression, $\begin{pmatrix} K & k & K' \\ -M_K & q & M'_K \end{pmatrix}$ est un « symbole $3j$ » de Wigner [18] défini à partir du coefficient de Clebsch-Gordan :

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix} K & k & K' \\ -M_K & q & M'_K \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{K-k-M_K} \frac{1}{\sqrt{2K'+1}} (K, -M_K, k, q | K k K' - M'_K) \quad (5) \end{aligned}$$

$(\gamma K | T^{(k)} | \gamma' K')$, « élément de matrice réduit », est le même pour les $(2K + 1)(2k + 1)(2K' + 1)$ éléments de matrice des $(2k + 1)$ composantes $T^{(k)}_q$ de $T^{(k)}$ entre les $(2K + 1)$ bras $< \gamma, K, M_K |$ et les $(2K' + 1)$ kets $| \gamma', K', M'_K >$. Des formules de transformation, données notamment dans le livre de Judd [17], permettent de calculer les éléments de matrice réduits de $T^{(k)}$ (ou d'un produit $T^{(k)} T^{(k')}$ de deux tenseurs) dans un système de base connaissant ses éléments de matrice réduits dans un autre système de base. Ces formules font intervenir les symboles $6-j$ de Wigner :

$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\}$ ⁽⁶⁾. On peut ainsi exprimer les éléments de matrice d'un opérateur tensoriel $T^{(k)}$ dans la représentation $(SLJM_J)$ en fonction d'éléments de matrice monoélectroniques (très faciles à évaluer directement) et de coefficients $3-j$ et $6-j$ qui sont tabulés ou que l'on peut calculer grâce à des formules données par les références [17] et [18].

Il faut, évidemment, mettre les divers termes du hamiltonien (1) sous forme d'opérateurs tensoriels pour pouvoir leur appliquer cette technique. $V_{so} = \zeta(s_1 l_1 + s_2 l_2)$ est déjà sous cette forme, ce qui permet d'établir [17] la formule suivante :

$$\begin{aligned} \langle f^2 SLJM_J | V_{so} | f^2 S' L' J' M'_J \rangle &= 6 \sqrt{14} \zeta (-1)^{S'+L+J+1} \sqrt{(2S+1)(2S'+1)(2L+1)(2L'+1)} \delta_{(J,J')} \delta_{(M_J,M'_J)} \\ &\quad \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ L' & L & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix}. \quad (6) \end{aligned}$$

⁽⁵⁾ Signalons cependant que pour les configurations à plus de 2 électrons optiques, le calcul nécessite l'introduction d'une notion supplémentaire, celle de « coefficient of fractional parentage » [16], [17] dont nous ne parlerons pas dans cet article.

⁽⁶⁾ Les symboles $6-j$ sont liés au problème du couplage de 3 moments angulaires j_1, j_2 et j_3 . On peut coupler d'abord j_1 et j_2 qui ont pour résultante j_{12} puis j_{12} et j_3 pour obtenir j . On obtient ainsi des fonctions d'onde $|j_1 j_2 j_{12} j_3 j m\rangle$. Ou bien, on peut coupler d'abord j_2

En ce qui concerne

$$V_e = \frac{e^2}{r_{12}} = \frac{e^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \omega}}$$

on utilise les propriétés des polynômes de Legendre [18] (fonction génératrice) et des harmoniques sphériques (« théorème d'addition ») pour écrire :

$$V_e = e^2 \sum_k \frac{(r_{<})^k}{(r_{>})^{k+1}} P_k(\cos \omega) \\ = e^2 \sum_k \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right) \frac{(r_{<})^k}{(r_{>})^{k+1}} \sum_q Y_{kq}^*(\theta_1, \Phi_1) Y_{kq}(\theta_2, \Phi_2) \quad (7)$$

où $r_{<}$ et $r_{>}$ représentent respectivement le plus petit et le plus grand des 2 nombres r_1 et r_2 . C'est ainsi qu'on met V_e sous forme d'une somme de produits de 2 opérateurs tensoriels, l'un relatif au premier électron et l'autre au second. En employant alors les techniques opératoriels [17], on montre que tous les éléments de matrice non diagonaux de V_e sont nuls et que :

$$(f^2 SLM_S M_L | V_e | f^2 SLM_S M_L) \\ = \sum_k 49 F^{(k)} (-1)^L \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 3 & 3 & k \\ 3 & 3 & L \end{Bmatrix} \quad (8)$$

$F^{(k)}$ est l'intégrale de Slater définie par :

$$F^{(k)} = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} [R_{4f}(r_i) R_{4f}(r_j)]^2 dr_i dr_j. \quad (9)$$

$\frac{1}{r} R_{4f}(r)$ est la fonction d'onde radiale pour un électron 4f. Le symbole $3j \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ de l'équation (8) est nul [18] si k est impair (7) ou s'il est plus grand que

$$l_1 + l_2 = 3 + 3 = 6.$$

La somme sur k se réduit donc à 4 termes $k = 0, 2, 4$ et 6 (et il en sera de même pour toutes les configurations f^n). Par ailleurs, d'après l'équation (8), le terme $k = 0$ ne dépend pas de L et S de sorte qu'il déplace en bloc toute la configuration f^2 et n'a pas d'effet observable dans le spectre optique de Pr^{+++} . Nous négligeons donc le terme en $F^{(0)}$. Par suite, les éléments de matrice de $V_e + V_{\text{so}}$ entre les divers niveaux $|SLJ\rangle$ sont des combinaisons linéaires de 4 paramètres seulement : $F^{(2)} F^{(4)} F^{(6)}$ et ζ . Il est difficile de calculer ces paramètres *a priori* et, bien souvent, on les ajuste au meilleur accord avec l'expérience. Toutefois, Judd [19] a montré que l'on peut obtenir

et j_3 qui ont pour résultante j_{23} et obtenir finalement des fonctions d'onde $|j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j, m\rangle$. Il y a une transformation linéaire qui fait passer du jeu des

$|(j_1 j_2) j_{12}, j_3, j, m\rangle$ à celui des $|j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j, m\rangle$. Les coefficients $6j$ sont définis par l'équation

$$\begin{aligned} & \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, j | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, j \rangle \\ & = \sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1)(-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + j}} \begin{Bmatrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{Bmatrix}. \end{aligned}$$

(7) Pour démontrer directement que les valeurs impaires de k n'interviennent pas, il suffit de remarquer qu'un opérateur impair n'a que des éléments de matrice nuls entre fonctions d'onde de même parité,

d'assez bons résultats avec seulement 2 paramètres ajustables. Pour un atome hydrogénoïde (potentiel en Ze^2/r), on a $R_{4f}(r_i) \sim r_i^4 e^{-Kr_i}$ et l'intégration de (9) donne :

$$F^{(4)}/F^{(2)} = 0,668 \quad F^{(6)}/F^{(2)} = 0,494. \quad (10)$$

Si on emploie (arbitrairement) l'équation (10) dans le cas d'un ion de terre rare (où le potentiel est non coulombien), on n'a plus que deux paramètres à ajuster, $F^{(2)}$ et ζ .

Une fois les éléments de matrice calculés, l'étude du hamiltonien $V_e + V_{\text{so}}$ se ramène à la diagonalisation de trois matrices 1×1 (niveaux 3P_1 , 3F_3 et 3H_5) de deux matrices 2×2 (niveaux 1S_0 , 3P_0 ; niveaux 1H_6 , 1I_6) et de deux matrices 3×3 (niveaux 3P_2 , 1D_2 , 3F_2 ; niveaux 3F_4 , 1G_4 et 3H_4). La figure 1 compare la position des niveaux de Pr^{+++} dans LaCl_3 observés expérimentalement [14], [15], [20] et calculés pour

$$F^{(2)} = 305 \times 225 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \zeta = 711 \text{ cm}^{-1}. \quad \dagger$$

L'accord est raisonnable. Il peut évidemment être amélioré en abandonnant les relations (10) et en considérant les paramètres $F^{(4)}$ et $F^{(6)}$ comme ajustables. Outre les positions des niveaux, la diagonalisation de $V_e + V_{\text{so}}$ nous donne leurs fonctions d'onde propres $\Psi_{(SLJ)}$. Par exemple :

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{({}^3H_4)} &= 0,984 |{}^3H_4\rangle + 0,176 |{}^1G_4\rangle - 0,032 |{}^3F_4\rangle \\ \Psi_{({}^3P_1)} &= |{}^3P_1\rangle \\ \Psi_{({}^3P_2)} &= 0,955 |{}^3P_2\rangle + 0,294 |{}^1D_2\rangle - 0,030 |{}^3F_2\rangle \end{aligned} \right\}. \quad (11)$$

2. *Action du champ cristallin.* — Il est évident que le « champ cristallin » possède les mêmes éléments de symétrie géométrique que les charges électriques qui le créent. Puisque l'entourage de l'ion Pr^{+++} dans LaCl_3 a la symétrie C_{3h} , le champ cristallin par lequel nous remplaçons cet entourage sera un champ électrique statique non uniforme possédant tous les éléments de symétrie du groupe C_{3h} (voir fig. 3). Si $V_{(r,\theta,\Phi)}$ est le potentiel dont dérive le champ cristallin, le terme V_c de l'hamiltonien s'écrit :

$$V_c = -e \sum_{i=1}^2 V(r_i, \theta_i, \Phi_i) \quad (12)$$

(la sommation se fait sur les 2 électrons optiques 4f). $V_{(r,\theta,\Phi)}$ étant un potentiel électrique statique, il obéit à l'équation de Laplace $\Delta V = 0$ et nous pouvons décomposer V_c en harmoniques sphériques, l'axe ternaire du cristal étant choisi comme axe des z :

$$V_c = \sum_{ikq} B_{ik}^q r_i^k Y_{k,q}(\theta_i, \Phi_i). \quad (13)$$

Écrivons que V_c possède la symétrie C_{3h} . Si nous augmentons Φ_i de $2\pi/3$, $Y_{k,q}(\theta_i, \Phi_i)$ est multiplié par $e^{2i\pi q/3}$. V_c ne peut donc rester invariant par rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe des z que si B_{ik}^q est nul lorsque q n'est pas multiple de 3. Si nous changeons θ_i en $\pi - \theta_i$, $Y_{k,q}$ est changé en $(-1)^{k+q} Y_{k,q}$. V_c ne

peut donc rester invariant par symétrie pour le plan xOy que si B_k^q est nul pour $k + q$ impair. On a donc :

$$V_c = \sum_{i=1}^2 \left[B_0^0 Y_{0,0}(\theta_i \Phi_i) + B_2^0 r_i^2 Y_{2,0}(\theta_i \Phi_i) + B_3^2 r_i^2 Y_{3,3}(\theta_i \Phi_i) + B_3^{-2} r_i^2 Y_{3,-3}(\theta_i \Phi_i) \right. \\ \left. + B_4^0 r_i^4 Y_{4,0}(\theta_i \Phi_i) + B_5^2 r_i^2 Y_{5,3}(\theta_i \Phi_i) + B_5^{-2} r_i^2 Y_{5,-3}(\theta_i \Phi_i) + B_6^0 r_i^6 Y_{6,0}(\theta_i \Phi_i) \right. \\ \left. + B_6^{-6} r_i^6 Y_{6,-6}(\theta_i \Phi_i) + B_6^6 r_i^6 Y_{6,6}(\theta_i \Phi_i) + \dots \right] \quad (14)$$

L'expression (14) est le potentiel cristallin le plus général de symétrie C_{3h} . Mais certains de ses termes, *quoique non nuls*, n'ont aucune influence sur le calcul présent, car celui-ci se limite à la seule configuration $4f^2$. L'équation (4) et les propriétés des symboles $3j$ [18] montrent qu'à l'intérieur de cette configuration, tous les éléments de matrice de $Y_{k,q}$ sont nuls, *sauf si k est pair et s'il est inférieur ou égal à $2l = 6$* ⁽⁸⁾. Il nous suffit donc de prendre :

$$V_c = \sum_{i=1}^2 \left[B_0^0 Y_{0,0}(\theta_i \Phi_i) + B_2^0 r_i^2 Y_{2,0}(\theta_i \Phi_i) \right. \\ \left. + B_4^0 r_i^4 Y_{4,0}(\theta_i \Phi_i) + B_6^0 r_i^6 Y_{6,0}(\theta_i \Phi_i) \right. \\ \left. + B_6^{-6} Y_{6,-6}(\theta_i \Phi_i) + B_6^6 Y_{6,6}(\theta_i \Phi_i) \right]. \quad (15)$$

L'énergie potentielle V_c est une quantité réelle. Or [18] :

$$Y_{k,q}^*(\theta, \Phi) = (-1)^q Y_{k,-q}(\theta, \Phi).$$

V_c ne peut donc être réelle que si $B_k^q = (-1)^q (B_k^{-q})^*$. En particulier, dans l'équation (15), B_0^0 , B_2^0 , B_4^0 et B_6^0 sont des nombres réels et $B_6^6 = (B_6^{-6})^*$: si nous décomposons B_6^6 en sa partie réelle a et sa partie imaginaire b ($B_6^6 = a + ib$) on doit avoir $B_6^{-6} = a - ib$. Or, nous pouvons faire tourner le trièdre de référence Oxyz d'un angle θ autour de Oz, θ étant défini par l'équation :

$$e^{6i\theta} = a + ib/\sqrt{a^2 + b^2} = B_6^6/|B_6^6|. \quad (16)$$

$$(SLJ \parallel \sum_i r_i^k Y_i^{(k)} \parallel S'L'J') = (-1)^{J'+s+1} \frac{7\delta(S, S')}{\sqrt{\pi}} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)(2L+1)(2L'+1)(2k+1)} \\ \left\{ \begin{matrix} J & k & J' \\ L' & S & L \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & k & L' \\ 3 & 3 & 3 \end{matrix} \right\} \left(\begin{matrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) < r^k > \quad (18)$$

D'après l'équation (4), les éléments de matrice de $Y_{k,q}$ sont proportionnels à $\begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix}$. Pour $q = 0$, $\begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & 0 & M_J' \end{pmatrix}$ est nul, sauf si $M_J = M_J'$. Pour $q = \pm 6$, $\begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & \pm 6 & M_J' \end{pmatrix}$ est nul sauf si $M_J = M_J' \pm 6$.

Les termes de V_c en B_2^0 , B_4^0 et B_6^0 sont donc diagonaux en M_J tandis que le terme en $|B_6^6|$ ne relie que des termes dont les M_J diffèrent de ± 6 . V_c ne peut donc mélanger entre eux que des niveaux $|SLJM_J\rangle$ dont les M_J sont égaux, modulo 6. C'est ce qui a conduit

⁽⁸⁾ Ces deux propriétés sont vraies pour un calcul effectué à l'intérieur d'une multiplicité mf^n quelconque. De même, à l'intérieur d'une multiplicité md^n , on doit avoir k pair et ≤ 4 .

Cette rotation transforme $Y_{6,6}$ en $e^{-6i\theta} Y_{6,6}$ et $Y_{6,-6}$ en $e^{6i\theta} Y_{6,-6}$. Par contre, $Y_{0,0}$, $Y_{2,0}$, $Y_{4,0}$ et $Y_{6,0}$ ne changent pas. Par suite, dans le nouveau système d'axes :

$$V_c = \sum_{i=1}^2 \left[B_0^0 Y_{0,0}(\theta_i \Phi_i) + B_2^0 r_i^2 Y_{2,0}(\theta_i \Phi_i) \right. \\ \left. + B_4^0 r_i^4 Y_{4,0}(\theta_i \Phi_i) + B_6^0 r_i^6 Y_{6,0}(\theta_i \Phi_i) \right. \\ \left. + |B_6^6| r_i^6 [Y_{6,6}(\theta_i \Phi_i) + Y_{6,-6}(\theta_i \Phi_i)] \right]. \quad (17)$$

Donc, à condition de choisir convenablement les axes Ox et Oy, le nombre de paramètres qui caractérisent V_c pour des électrons f dans un champ de symétrie C_{3h} se réduit à 5 et même à 4 : en effet, comme le terme en $F^{(0)}$ dans le développement (8) de V_e , le terme en $\sum_{i=1}^2 B_0^0 Y_{0,0}(\theta_i \Phi_i)$ dans l'équation (17) se borne à déplacer d'une même quantité tous les niveaux de la configuration $4f^2$ et il peut être omis.

Les méthodes opératoriels de Racah [16] permettent de calculer les éléments de matrice de V_c entre les diverses fonctions d'onde $|SLJM_J\rangle$ en fonction des 4 paramètres $B_2^0 < r^2 >$, $B_4^0 < r^4 >$, $B_6^0 < r^6 >$ et $|B_6^6| < r^6 >$ ($< r^2 >$, $< r^4 >$ et $< r^6 >$ sont les valeurs moyennes de r^2 , r^4 et r^6 pour une fonction d'onde monoélectronique $4f$) : on applique le théorème de Wigner-Eckart (équation (4)) avec :

Hellwege [21] à introduire la notion de « nombres quantiques cristallographiques ».

V_c mélange entre eux les 17 sous-niveaux de $4f^2$ dont M_J est égal à 0,6 ou -6 en donnant 17 niveaux auxquels on attribue le nombre quantique cristallographique $\mu = 0$. De même, il mélange les 14 sous-niveaux de $M_J = 1$ ou -5 en donnant 14 niveaux de $\mu = 1$; les 16 niveaux de $M_J = 2$ ou -4 en donnant 16 niveaux de $\mu = 2$; les 14 niveaux de $M_J = -1$ ou +5 en donnant 14 niveaux de $\mu = -1$ les 16 niveaux de $M_J = -2$ ou 4 en donnant 16 niveaux de $\mu = -2$ et enfin les 14 niveaux de $M_J = 3$ ou -3 en donnant 14 niveaux de $\mu = 3$ ⁽⁹⁾.

C'est ainsi que la matrice 91×91 de $V_e + V_{so} + V_c$ se décompose en 6 sous-matrices de dimension moindre.

⁽⁹⁾ Le formalisme des nombres quantiques cristallographiques est une autre façon d'exprimer des propriétés de théorie des groupes [28]. Par exemple, chacune des 6 valeurs possibles de μ correspond à l'une des 6 représentations irréductibles du groupe C_{3h} .

De plus, d'après les relations (3), (17), (18) et les propriétés des symboles $3j$ [18], on a :

$$\begin{aligned} & \langle SLJM_J | V_c | S'L'J'M_J' \rangle \\ &= (-1)^{J+J'} \langle SLJ - M_J | V_c | S'L'J' - M_J' \rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

Il en résulte que les matrices 14×14 de

$$V_e + V_{so} + V_c$$

pour les niveaux $\mu = 1$ et $\mu = -1$ sont identiques mis à part des facteurs de phase sans importance physique : les niveaux $\mu = 1$ et $\mu = -1$ sont appariés, de même que les niveaux $\mu = 2$ et $\mu = -2$ ⁽¹⁰⁾. On n'a donc, en définitive, que 4 matrices à étudier ; celles relatives à $\mu = 0$, à $\mu = \pm 1$, à $\mu = \pm 2$ et à $\mu = 3$.

On peut obtenir des résultats relativement précis, sans diagonaliser ces matrices d'ordre élevé, par un simple calcul de perturbations au 1^{er} ordre [19]. Comme V_c ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) est nettement plus petit que la séparation (typiquement $1\,000 \text{ cm}^{-1}$) entre niveaux propres $|\Psi_{(SLJ)}\rangle$ de $(V_e + V_{so})$, il suffit de calculer les éléments de matrice de V_c à l'intérieur de chacun de ces niveaux $\Psi_{(SLJ)}$. Pour ce faire, on peut employer les équations (4) et (18), mais il est sans doute plus rapide d'utiliser la technique des « opérateurs équivalents » due à Stevens [22]. A l'intérieur d'une multiplicité $\Psi_{(SLJ)}$, les éléments de matrice des $\sum_i r_i^k Y_{kq}(\theta_i, \Phi_i)$ sont proportionnels à ceux de certains opérateurs équivalents construits à partir de J_x, J_y et J_z :

$$\left. \begin{aligned} \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) &\equiv \alpha \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] \\ \sum_i (35z_i^4 - 30z_i^2 r_i^2 + 3r_i^4) &\equiv \beta \langle r^4 \rangle [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^4 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2] \\ \sum_i (231z_i^6 - 315z_i^4 r_i^2 + 105z_i^2 r_i^4 - 5r_i^6) &\equiv \gamma \langle r^6 \rangle [231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 \\ &\quad - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)] \\ \sum_i (x_i^6 - 15x_i^4 y_i^2 + 15x_i^2 y_i^4 - y_i^6) &\equiv \gamma \langle r^6 \rangle \left[\frac{1}{2}(J_x - iJ_y)^6 + \frac{1}{2}(J_x + iJ_y)^6 \right] \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Les éléments de matrice des crochets au second membre des équations (20) ont été tabulés par Stevens [22] pour toutes les valeurs de J inférieures ou égales à 8.

Considérons, par exemple, le niveau fondamental 3H_4 . Le diagramme ci-dessous montre immédiatement en combien de niveaux il est décomposé par le champ cristallin.

Nous aurons un niveau $\mu = 0$, un doublet $\mu = \pm 1$, 2 doublets $\mu = \pm 2$ et 2 niveaux $\mu = 3$. D'après l'équation (11),

$$\Psi(^3H_4) = 0,984|^3H_4\rangle + 0,176|^1G_4\rangle - 0,032|^3F_4\rangle.$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \alpha(\Psi(^3H_4)) &= 0,984^2 \alpha(^3H_4, ^3H_4) - 2 \times 0,984 \times 0,032 \alpha(^3H_4, ^3F_4) \\ &\quad + 0,032^2 \alpha(^3F_4, ^3F_4) + 0,176^2 \alpha(^1G_4, ^1G_4) \end{aligned} \quad (21)$$

et les expressions analogues pour β et γ . Les paramètres $\alpha(^3H_4, ^3H_4)$, $\alpha(^3H_4, ^3F_4)$; ... ; $\gamma(^1G_4, ^1G_4)$ sont liés, de façon simple, aux éléments de matrice réduits de $\sum Y_i^{(2)}$; $\sum Y_i^{(4)}$ et $\sum Y_i^{(6)}$ entre les fonctions d'onde $|\ ^3H_4 \rangle$, $|\ ^1G_4 \rangle$ et $|\ ^3F_4 \rangle$. Ils peuvent donc s'évaluer grâce à l'équation (18). On n'a pas de termes d'interférence entre états singulets et triplets dans (21) à cause du facteur $\delta_{(s,s')}$ qui figure dans l'équation (18). Judd [19] calcule les valeurs numériques suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \alpha(^3H_4, ^3H_4) &= \frac{-52}{25 \times 99} & \text{et } \alpha(\Psi(^3H_4)) &= \frac{-52}{25 \times 99} \times 0,98 \\ \beta(^3H_4, ^3H_4) &= \frac{-4}{55 \times 99} & \text{et } \beta(\Psi(^3H_4)) &= \frac{-4}{55 \times 99} \times 1,03 \\ \gamma(^3H_4, ^3H_4) &= \frac{16 \times 17}{9 \times 55 \times 91 \times 99} & \text{et } \gamma(\Psi(^3H_4)) &= \frac{16 \times 17}{9 \times 55 \times 91 \times 99} \times 0,87 \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Les facteurs 0,98 ; 1,03 et 0,87 sont dus au cou-

⁽¹⁰⁾ Cette dégénérescence des niveaux $\mu = \pm 1$ et $\mu = \pm 2$ est liée à l'invariance du problème par renversement du temps, tout comme la dégénérescence dit « de Kramers » dans les systèmes qui ont un nombre impair d'électrons.

plage intermédiaire : $|\Psi(^3H_4)\rangle$ est différent de $|\ ^3H_4 \rangle$ (équation 11). L'effet du couplage intermédiaire est beaucoup plus important pour d'autres niveaux comme par exemple, 1G_4 . Les équations (20) et (22) permettent de calculer les énergies et fonctions d'onde des sous-niveaux cristallins de 3H_4 en fonction des para-

mètres $B_i^j < r^i >$. Les valeurs adoptées par Judd [19] pour obtenir le meilleur accord possible (sur l'ensemble du spectre optique observé par Sayre et al. [14]) sont :

$$\left. \begin{aligned} A_2^0 < r^2 > &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} B_2^0 < r^2 > = 49,5 \text{ cm}^{-1} \\ A_4^0 < r^4 > &= \sqrt{\frac{9}{256\pi}} B_4^0 < r^4 > = -39,7 \text{ cm}^{-1} \\ A_6^0 < r^6 > &= \sqrt{\frac{13}{1024\pi}} B_6^0 < r^6 > = -39,2 \text{ cm}^{-1} \\ A_6^6 < r^6 > &= \frac{1}{32} \sqrt{\frac{6006}{2\pi}} |B_6^6| < r^6 > = 396,7 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Considérons, par exemple, les doublets $\mu = \pm 2$ de 3H_4 . D'après les équations (20), (22) et (23), on a :

$$\left. \begin{aligned} \langle \Psi({}^3H_4, \pm 2) | V_c | \Psi({}^3H_4, \pm 2) \rangle &= 0,165 A_2^0 < r^2 > + 0,499 A_4^0 < r^4 > + 1,471 A_6^0 < r^6 > = -69,3 \text{ cm}^{-1} \\ \langle \Psi({}^3H_4, \mp 4) | V_c | \Psi({}^3H_4, \mp 4) \rangle &= -0,576 A_2^0 < r^2 > - 0,636 A_4^0 < r^4 > + 0,267 A_6^0 < r^6 > = -13,7 \text{ cm}^{-1} \\ \langle \Psi({}^3H_4, \pm 2) | V_c | \Psi({}^3H_4, \mp 4) \rangle &= \langle \Psi({}^3H_4, \mp 4) | V_c | \Psi({}^3H_4, \pm 2) \rangle = 0,101 A_6^6 < r^6 > = 40,1 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

D'où les deux sous-niveaux de nombre quantique cristallographique $\mu = \pm 2$

$$W_1 = -90 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Psi_{1\pm} = 0,886 \Psi({}^3H_4, \pm 2) - 0,464 \Psi({}^3H_4, \mp 4)$$

$$W_2 = +7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Psi_{2\pm} = 0,464 \Psi({}^3H_4, \pm 2) + 0,886 \Psi({}^3H_4, \mp 4). \quad (25)$$

On calcule de même les positions des autres sous-niveaux cristallins de 3H_4 (et des niveaux 3H_5 , ${}^3H_6 \dots {}^3P_2$). Le résultat est indiqué sur la figure 4b.

FIG. 4. — Transitions ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_{0,1,2}$ de Pr^{+++} dans LaCl_3 (le signe ● indique les raies qui disparaissent à 4°K en absorption).

Le calcul prédit correctement l'ordre des niveaux observés par Sayre et al. [14] (fig. 4a) : niveau le plus bas $\mu = \pm 2$, puis un niveau $\mu = 3$, l'autre doublet $\mu = \pm 2$, un doublet $\mu = \pm 1$ ⁽¹¹⁾ (nous verrons ci-dessous au § III comment l'étude de la polarisation des raies d'absorption optique ou de fluorescence permet de déterminer expérimentalement le nombre quantique cristallographique μ de chaque niveau). En ce qui concerne l'écart des niveaux, l'accord entre théorie et expérience est assez satisfaisant (aussi bien pour 3H_4 que pour les autres niveaux LSJ : voir, par exemple, sur la figure 4b, la structure cristalline calculée par Judd [19] pour 3P_1 et 3P_2). On peut chercher à améliorer l'accord en tenant compte de V_c à des ordres supérieurs au premier (ou, ce qui revient au même, en diagonalisant exactement les 4 matrices 17×17 , 14×14 , 16×16 et 14×14 dont nous avons parlé ci-dessus). Ce travail nécessite le secours d'une calculatrice électronique. Il a été effectué par Margolis [23]. Les meilleures valeurs des paramètres de champ cristallin estimées par cet auteur sont peu différentes de celles de Judd (équation (23)).

$$\left. \begin{aligned} A_2^0 < r^2 > &= 47,3 \text{ cm}^{-1} & A_6^0 < r^6 > &= -39,6 \text{ cm}^{-1} \\ A_4^0 < r^4 > &= -40,6 \text{ cm}^{-1} & A_6^6 < r^6 > &= 403,3 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

L'accord entre position des niveaux calculés et observés est un peu meilleur dans le calcul de Margolis que dans celui de Judd : écart quadratique moyen de 7 cm^{-1} pour 40 niveaux étudiés au lieu de 10 cm^{-1} pour 27 niveaux ⁽¹²⁾. L'amélioration n'étant pas très sensible, on peut se demander si les écarts qui subsistent entre calcul et expérience seraient réduits en tenant compte des configurations autres que $4f^2$ ou bien s'ils proviennent du caractère un peu trop grossier de l'approximation du champ cristallin.

⁽¹¹⁾ Les deux autres niveaux prédits par la théorie n'ont pas été observés expérimentalement.

⁽¹²⁾ Il s'agit de l'écart entre calcul et expérience pour la structure cristalline de chacun des niveaux SLJ . L'erreur est beaucoup plus grande pour la position du centre de gravité de ces niveaux (diagonalisation de $V_e + V_{so}$: § II A 1).

B) GROUPE DU FER. — Pour les ions du groupe du fer, le terme V_c de l'hamiltonien (1) est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} alors que V_{so} ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) est notablement plus petit que dans le groupe des terres rares. On doit donc prendre $V_e + V_c$ comme hamiltonien principal, mais V_{so} peut être traité comme une perturbation. Malgré les différences dans l'ordre de grandeur des paramètres, on peut employer pour calculer les éléments de matrice de V_e , V_c et V_{so} les mêmes techniques opératoires qu'au § A [24], [25]. En fait, beaucoup d'auteurs préfèrent⁽¹³⁾ employer un formalisme qui semble très différent [26], [27], bien qu'il soit intrinsèquement équivalent au premier : au lieu de prendre pour fonctions d'onde de départ des fonctions propres correspondant à des représentations irréductibles du groupe R_3 des rotations, on prend des fonctions de base correspondant à des représentations irréductibles du groupe cubique O . Il se trouve que, dans beaucoup de cristaux, l'entourage d'un ion du groupe du fer a, approximativement, la symétrie cubique⁽¹⁴⁾. On écrit donc :

$$V_c = V_{cub} + V'_c. \quad (27)$$

V_{cub} lève la dégénérescence orbitale d'ordre 5 du niveau monoélectronique $3d$ en donnant un doublet qui se transforme comme e (Γ_3 en notation de Bethe [3]) et un triplet qui se transforme comme t_2 (Γ_5 en notation de Bethe) [1], [28]. Pour une configuration $3d^n$, on considère encore des produits déterminantaux mais on ne les forme plus, comme dans l'équation (2), à partir des fonctions d'onde $|2, 1/2, m_l, m_s\rangle$ mais à partir de fonctions d'onde $|t_2, 1/2, \gamma, m_s\rangle$ et $|e, 1/2, \gamma, m_s\rangle$ où γ désigne les composantes des représentations irréductibles t_2 ou e du groupe cubique. De la même façon, les fonctions d'onde à plusieurs électrons $|SLm_S m_L\rangle$ du § A sont remplacées par des fonctions d'onde $|\alpha, \Gamma, S, \gamma, m_S\rangle$ où Γ représente l'une des 5 représentations irréductibles du groupe cubique [28], γ une composante de cette représentation et α est l'ensemble des nombres quantiques qui permettent de distinguer, si nécessaire, entre les différents niveaux de même Γ et même S issus de la configuration $3d^n$.

Nous allons montrer brièvement comment se déroule le calcul en prenant pour exemple le spectre du rubis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{+++}$. Nous décomposons V_c en harmoniques sphériques suivant l'équation (13). Nous utilisons la symétrie C_3 de l'ion Cr^{+++} dans Al_2O_3 pour montrer (par des raisonnements analogues à ceux du § II A 2) que les seuls termes du développement qui aient des éléments de matrice non nuls à l'intérieur de la configuration $3d^3$ sont :

$$V_c = \sum_{i=1}^3 [B_2^0 r_i^2 Y_{2,0}(\theta_i, \Phi_i) + B_4^0 r_i^4 Y_{4,0}(\theta_i, \Phi_i) + |B_4^3| r_i^4 (Y_{4,3}(\theta_i, \Phi_i) - Y_{4,-3}(\theta_i, \Phi_i))] \quad (28)$$

(on a pris pour axe des z l'axe ternaire du rubis). Le hamiltonien principal $V_e + V_c$ dépend donc de deux intégrales de Slater $F^{(2)}$ et $F^{(4)}$ (équation (9)) et des

⁽¹³⁾ En partie, pour des raisons historiques.

⁽¹⁴⁾ Les cations du groupe du fer ayant généralement une coordination de 4, 6, ou 8, ses plus proches voisins sont 4, 6 ou 8 anions formant, au moins approximativement, un tétraèdre régulier, un octaèdre régulier, ou un cube.

3 paramètres de champ cristallin $B_2^0 < r^2 >$, $B_4^0 < r^4 >$ et $|B_4^3| < r^4 >$. Mais comme les plus proches voisins de l'ion Cr^{+++} sont 6 ions O — formant un octaèdre presque régulier, le champ cristallin est presque cubique, c'est-à-dire qu'il est presque de la forme :

$$V_{cub} = \sum_{i=1}^3 \Delta \left\{ -\frac{14}{15} \sqrt{\pi} Y_{4,0}(\theta_i, \Phi_i) - \frac{2\sqrt{70}\pi}{15} [Y_{4,3}(\theta_i, \Phi_i) - Y_{4,-3}(\theta_i, \Phi_i)] \right\}. \quad (29)$$

Tanabe et Sugano [26] calculent les éléments de matrice de $V_e + V_{cub}$ entre les $10 \times 9 \times 8/3! = 120$ fonctions de base $|\alpha \Gamma S \gamma m_S\rangle$ de la configuration $3d^3$. Ces éléments sont diagonaux en Γ , S , γ et m_S et, pour α , Γ et S donnés, ils sont indépendants de γ et de m_S . De sorte que la matrice 120×120 pour le hamiltonien approximatif ($V_e + V_{cub}$) se décompose en 8 sous-matrices relatives aux diverses valeurs possibles de S et de Γ : matrices de dimensions respectives 1, 2, 4, 1, 1, 4, 5 et 5 pour les niveaux 4A_2 , 4T_1 , 4T_2 , 2A_1 , 2A_2 , 2E , 2T_1 et 2T_2 respectivement⁽¹⁵⁾. Il n'y a pas de niveaux de symétrie 4A_1 ou 4E issus de la configuration d^3 . La figure 5b montre les énergies propres obtenues en diagonalisant ces matrices [26]. On a admis que $F^{(4)}/F^{(2)} = 0,705$ (valeur tirée du spectre de l'ion Cr^{+++} libre⁽¹⁶⁾). En abscisse, Δ/B rapport de l'intensité du champ cubique (mesurée par le paramètre Δ de l'équation (29)) à l'intensité de l'interaction électrostatique (mesurée par le paramètre $B = F^{(2)}/49 - 5F^{(4)}/441$). En ordonnée, E/B , énergie des niveaux en unités de B . Sur l'axe des ordonnées ($\Delta/B = 0$), les niveaux de l'ion libre Cr^{+++} : 4F , 4P , 2G , etc... Sur la droite verticale en pointillés ($\Delta/B = 25$) le spectre du rubis. Les figures 5a et 5c montrent les positions observées des niveaux de Cr IV (on a choisi $B = 918 \text{ cm}^{-1}$) et de Cr^{+++} dans le rubis (avec $B = 700 \text{ cm}^{-1}$). L'accord entre expérience et calcul est acceptable, sauf en ce qui concerne la position des niveaux doublets de l'ion libre. En choisissant les valeurs convenables des paramètres B et Δ/B , la même figure 5b permet d'expliquer la position des niveaux d'énergie de Cr^{+++} dans d'autres entourages que Al_2O_3 (pourvu qu'ils aient approximativement la symétrie cubique).

Pour expliquer les détails plus fins du spectre du rubis, il faut tenir compte de V_{so} et, également, de la partie du champ cristallin que nous avons négligée jusqu'ici : $V_{trig} = V_c - V_{cub}$. Ces deux contributions ont approximativement le même ordre de grandeur ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$). Tanabe et Kamimura [27] ont développé le formalisme qui permet de calculer les éléments de matrice de V_{so} et de V_{trig} avec les fonctions de base $|\alpha, \Gamma, S, \gamma, m_S\rangle$. Comme au § II A, le calcul repose sur le théorème de Wigner-Eckart, appliqué ici

⁽¹⁵⁾ Les indices 2 et 4 indiquent la multiplicité de spin, comme en spectroscopie des ions libres (2 et 4 signifient respectivement $S = 1/2$ et $S = 3/2$). A_1 , A_2 , E , T_1 , T_2 sont les 5 représentations irréductibles du groupe cubique [28] (Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 et Γ_5 respectivement en notation de Bethe).

⁽¹⁶⁾ Pour un atome hydrogénoïde, on aurait

$$F^{(4)}/F^{(2)} = 130/173 = 0,65,$$

FIG. 5. — Spectre calculé de Cr^{+++} dans un champ cristallin de symétrie cubique.

au groupe cubique 0 (au lieu du groupe des rotations R_3) :

$$(\alpha\Gamma\gamma|V_{\bar{\gamma}}(\bar{\Gamma})|\alpha'\Gamma'\gamma') = \frac{1}{\sqrt{(\Gamma)}} (\alpha\Gamma||V(\bar{\Gamma})||\alpha'\Gamma') (\Gamma\gamma|\Gamma'\gamma', \bar{\Gamma}\bar{\gamma}). \quad (30)$$

Dans cette expression, $V_{\bar{\gamma}}(\bar{\Gamma})$ est un opérateur tensoriel qui se transforme comme la composante $\bar{\gamma}$ de la représentation irréductible $\bar{\Gamma}$ du groupe 0. (Γ) est la dégénérescence orbitale du niveau $(\alpha\Gamma\gamma)$ (1 pour un niveau A_1 ou A_2 , 2 pour un niveau E , 3 pour un niveau T_1 ou T_2). $(\Gamma\gamma|\Gamma'\gamma', \bar{\Gamma}\bar{\gamma})$ est un coefficient de Clebsch-Gordan pour le groupe cubique qui indique comment un état Γ' et un état $\bar{\Gamma}$ se couplent pour donner un état Γ (la table complète des coefficients de Clebsch-Gordan du groupe 0 est donnée dans

l'article de Tanabe et Kamimura [27]). Enfin $(\alpha\Gamma||V(\bar{\Gamma})||\alpha'\Gamma')$ est un élément de matrice réduit. L'article de Tanabe et Kamimura indique comment on peut calculer ces éléments de matrice réduits à partir des éléments de matrice monoélectroniques. D'ailleurs, on trouve dans la littérature des tables d'éléments de matrice réduits pour un certain nombre d'opérateurs. Par exemple, Sugano et Peter [29] donnent les éléments de matrice réduits de V_{trig} et de L pour la configuration d^3 ; Tanabe [30] ceux de V_{SO} pour toutes les configurations d^n .

Les niveaux 2E , 2T_1 et 2T_2 ont une dégénérescence respective de $2 \times 2 = 4$; $2 \times 3 = 6$ et $2 \times 3 = 6$. Sous l'effet combiné de V_{SO} et V_{trig} , la dégénérescence est levée et ces niveaux sont décomposés respectivement en 2, 3, et 3 doublets de Kramers (correspondant au doublet $R_1 R_2$ et aux triplets R'_1, R'_2, R'_3 et B_1, B_2, B_3 de la figure 2). En utilisant le formalisme

FIG. 6. — Positions observées et calculées des raies fines du rubis.

de Tanabe et Kamimura [27], Sugano et Tanabe [31] ont calculé cette décomposition. Ils emploient une méthode de perturbations et leur résultat n'est qu'en accord partiel avec l'expérience. En particulier, elle prédit que B_3 est du côté des grandes longueurs d'onde du doublet B_1, B_2 alors que l'on observe l'inverse [32]. Sugano et Peter [29] ont montré que ce désaccord provient du mélange par $V_{so} + V_{trig}$ du niveau 2T_2 avec d'autres niveaux plus excités appartenant à la configuration $3d^3$. Ils ont obtenu un bien meilleur accord avec l'expérience en diagonalisant exactement $(^{17})$ avec une calculatrice électronique le hamiltonien ($V_e + V_{cub} + V_{trig} + V_{so}$) pour les 80 sous-niveaux les plus bas de la configuration d^3 . La figure 6 montre que l'on obtient un accord raisonnable entre la théorie et l'expérience en ce qui concerne la position relative des raies R_1, R_2 ($^4A_2 \rightarrow ^2E$), R'_1, R'_2, R'_3 ($^4A_2 \rightarrow ^2T_1$) et B_1, B_2, B_3 ($^4A_2 \rightarrow ^2T_2$). Un calcul analogue de MacFarlane [24] donne des résultats encore meilleurs (voir fig. 6) probablement à cause d'un choix différent du rapport $F^{(4)}/F^{(2)}$ ou d'une meilleure façon d'exprimer V_{trig} . Nous ne pensons pas que la différence entre les résultats de Sugano et Peter d'une part et de MacFarlane d'autre part puisse provenir de la différence des méthodes de calcul employées (formalisme de notre § B pour Sugano et Peter et du § A pour MacFarlane).

III. Probabilités de transition et règles de sélection.

— Nous nous intéressons maintenant à l'intensité des transitions optiques d'absorption ou d'émission (qui permettent à l'expérimentateur d'observer les niveaux d'énergie dont nous avons esquissé le calcul au § II).

Pour un ion « libre », on observe des transitions optiques de deux types principaux :

— Des transitions dipolaires électriques soumises aux règles de sélection :

$$\begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 & 0 \longleftrightarrow 0 \text{ exclu} \\ \text{Parité change de signe (règle de Laporte)}. \end{cases} \quad (31)$$

— Des transitions dipolaires magnétiques beaucoup moins intenses :

$$\begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 & 0 \longleftrightarrow 0 \text{ exclu} \\ \text{Parité ne change pas.} \end{cases} \quad (32)$$

La parité d'un état électronique est $(-1)^{\sum l_i}$, les l_i étant les nombres quantiques orbitaux de chacun des électrons. Nous nous intéressons ici à des transitions à l'intérieur d'une même configuration (par exemple, à l'intérieur de $4f^2$ pour Pr^{+++} ou de $3d^3$ pour Cr^{+++}). Tous les niveaux en jeu ont donc la même parité et les transitions entre eux ne sont permises, pour l'ion libre, qu'en tant que transitions dipolaires magnétiques. Elles sont donc très faibles (ou même inexistantes si les autres règles de sélection sont violées). Au contraire, aussi bien dans le rubis que dans $\text{LaCl}_3 : \text{Pr}^{+++}$, les raies ont une intensité raisonnable et la répartition spatiale du rayonnement [14] prouve qu'il est de caractère dipolaire électrique.

La règle de Laporte se trouve donc levée dans les champs cristallins de Al_2O_3 ou de LaCl_3 . C'est qu'en effet l'ion Cr^{+++} ou l'ion Pr^{+++} ne sont pas en un centre de symétrie du réseau cristallin. Le potentiel cristallin V_c possède une composante impaire :

$$\begin{cases} \text{Symétrie } C_{3h} : V_{\text{imp}} = \sum_i [B_3^3 r_i^3 Y_{3,3}(\theta_i, \Phi_i) + B_3^{-3} r_i^3 Y_{3,-3}(\theta_i, \Phi_i) + B_3^5 r_i^5 Y_{5,3}(\theta_i, \Phi_i) + \dots] \\ \text{Symétrie } C_3 : V_{\text{imp}} = \sum_i [B_3^0 r_i^3 Y_{3,0}(\theta_i, \Phi_i) + B_3^3 r_i^3 Y_{3,3}(\theta_i, \Phi_i) + B_3^{-3} r_i^3 Y_{3,-3}(\theta_i, \Phi_i) + \dots]. \end{cases} \quad (33)$$

Il n'y a pas de terme en $Y_{1,0}(\theta_i, \Phi_i)$ dans (33) car si un tel terme existait, il y aurait à l'origine des coordonnées (c'est-à-dire à l'emplacement du noyau de l'ion optique) un champ électrique non nul dirigé suivant Oz. L'origine ne serait donc pas une position d'équilibre pour ce noyau. Nous avons supprimé les termes de (33) dans l'expression (15) (ou (28)) parce qu'ils n'ont aucun effet à l'intérieur d'une configuration $4f^2$ (ou $3d^3$). Mais ils mélangent à la fonction d'onde des divers niveaux pairs $^1S, ^3P, ^1D \dots$ (ou $^4A_2, ^2E, ^2T_1, ^4T_2 \dots$) issus de cette configuration une faible fraction de fonction d'onde d'états excités impairs appartenant à une autre configuration comme $4f5d$ (ou $3d^2 4p$). Ces états sont très éloignés en énergie ($\sim 100\,000 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus des états qui nous intéressent). Le mélange causé par V_{imp} est donc petit, mais il suffit à permettre les transitions observées (fig. 1, 2 et 4) avec un caractère dipolaire électrique. V_{imp} est de l'ordre de grandeur de V_c soit $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dans le groupe du fer et $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ pour les terres rares. La position approximative des configurations $4f5d$ (ou $3d^2 4p$) est connue grâce aux spectres d'émission.

(¹⁷) De plus, dans leur calcul, Sugano et Peter tiennent compte de façon empirique de la covalence entre les électrons $3d$ et l'atmosphère électronique des ions voisins,

sion de Pr IV ou Cr IV dans l'ultraviolet [10], [11]. Nous pouvons donc évaluer l'ordre de grandeur du mélange entre la configuration $4f^2$ (ou $3d^3$) et la configuration impaire $4f5d$ (ou $3d^2 4p$). Nous calculons ainsi une force d'oscillateur $f \sim 10^{-3}$ pour les raies optiques des ions du groupe du fer et $f \sim 10^{-6}$ pour les ions des terres rares (¹⁸). (Rappelons que les raies permises les plus intenses des spectres atomiques ont des $f \sim 1$.) L'expérience confirme ces prévisions, aussi bien dans le groupe du fer que dans celui des terres rares : par exemple, les forces d'oscillateur des bandes

(¹⁸) Beaucoup d'autres spectres d'ions paramagnétiques dans des cristaux sont ainsi formés de transitions dipolaires électriques autorisées par la partie impaire V_{imp} du champ cristallin. Toutefois, il arrive que le site de l'ion étudié soit un centre de symétrie pour le réseau et que, par suite, V_{imp} n'existe pas. Dans ce cas, les transitions entre états de même configuration peuvent être autorisées par des vibrations impaires du réseau cristallin (§ VI B). Le champ fluctuant impair joue alors le même rôle que le champ statique V_{imp} de l'équation (33). C'est ainsi que l'on explique [34] entre autres, le spectre de l'ion Cr^{+++} dans les aluns. Il arrive, également, que les transitions observées aient un caractère dipolaire magnétique (elles sont alors très faibles). C'est le cas de Cr^{+++} dans le champ cubique (O_h) de MgO [35].

U et Y du rubis (en polarisation ordinaire) sont respectivement de 0,48 et $0,59 \times 10^{-3}$ [33].

Par contre, les raies R , R' et B (fig. 2) ont des forces d'oscillateur plus faibles : c'est qu'elles violent la règle de sélection $\Delta S = 0$. Cette règle serait rigoureuse s'il n'y avait le couplage spin-orbite. De même que ce couplage permet la raie d'intercombinaison $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$ de la vapeur de Hg avec une intensité plus faible que la « vraie raie de résonance » $6^1S_0 \rightarrow 6^1P_1$, de même il permet les raies rouges d'intercombinaison $4A_2 \rightarrow 2E$ avec une intensité ⁽¹⁹⁾ 1 000 fois moins grande que la bande verte $4A_2 \rightarrow 4T_2$. V_{so} est plus petit dans le groupe du fer que dans celui des terres rares : par suite, la différence d'intensité entre raies d'intercombinaison et raies qui satisfont à $\Delta S = 0$ est plus importante dans le premier groupe que dans le second.

De même qu'il mêle les états de parité opposée, le champ cristallin mélange les états de nombres quantiques J différents et il les mélange beaucoup plus parce que les différences d'énergie en jeu sont bien plus petites. Comme nous l'avons vu au § II, J garde une signification approximative dans le groupe des terres rares et perd toute signification dans le groupe du fer. Dans l'un et l'autre cas, la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ de l'équation (34) est complètement abolie. Il subsiste, toutefois, dans les matrices cristallines des règles de sélection rigoureusement respectées. Elles font intervenir les nombres quantiques cristallographiques [21] (voir § II A 2) ou, ce qui revient au même, les représentations irréductibles du groupe des éléments de symétrie du site cristallin. Ces règles varient donc suivant la symétrie du problème.

Considérons, par exemple, le cas de Pr^{+++} dans $LaCl_3$. Nous prenons l'axe du cristal comme axe des z . Pour une transition dipolaire électrique, nous appelons composante π une composante polarisée suivant Oz et composante σ une composante polarisée perpendiculairement à Oz . Pour une lumière se propageant suivant l'axe des z , on peut distinguer les polarisations circulaires σ^+ : $(x + iy/\sqrt{2})$ et σ^- : $(x - iy/\sqrt{2})$. La

distinction entre σ^+ et σ^- n'acquiert un sens physique que si on oriente l'axe des z , par exemple en appliquant un champ magnétique H_0 parallèle à Oz : cf. § IV. D'après le théorème de Wigner-Eckart (équation (4)), on a :

$$\left. \begin{aligned} (\alpha, J, M_J | D_{\sigma^+} | \alpha' J' M_J') &= 0 && \text{sauf si } M_J = M_J' + 1 \\ (\alpha, J, M_J | D_{\pi} | \alpha' J' M_J') &= 0 && \text{sauf si } M_J = M_J' \\ (\alpha, J, M_J | D_{\sigma^-} | \alpha' J' M_J') &= 0 && \text{sauf si } M_J = M_J' - 1 \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

(D représente l'opérateur dipôle électrique). Dans $LaCl_3$: Pr^{+++} , un sous niveau donné de nombre quantique cristallographique μ est formé d'une combinaison linéaire d'un certain nombre de fonctions de base $|f^2SLJ M_J\rangle$ avec $M_J = \mu, \mu + 6$ ou $\mu - 6$ (§ II A 2) V_{imp} introduit dans cette combinaison des fonctions d'onde du type

$$| \text{Configuration impaire, } S'L'J'M_J' \rangle$$

avec $M_J' = \mu + 3, \mu + 9 \dots \mu - 3, \mu - 9 \dots$ etc... L'expression (33) de V_{imp} pour une symétrie C_{3h} montre, en effet, que cet opérateur n'a d'éléments de matrice non nuls qu'entre fonctions d'onde de parité opposée et de M_J différant de 3 (modulo 6). Par suite, d'après (34) :

$$\left. \begin{aligned} (A\mu | D_{\sigma^+} | B\mu') &= 0 && \text{sauf si } \mu = \mu' + 4 \pmod{6} \\ (A\mu | D_{\pi} | B\mu') &= 0 && \text{sauf si } \mu = \mu' + 3 \pmod{6} \\ (A\mu | D_{\sigma^-} | B\mu') &= 0 && \text{sauf si } \mu = \mu' + 2 \pmod{6} \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Nous explicitons, dans le tableau II, les règles de sélection [35] pour les transitions dipolaires électriques d'un ion en symétrie C_{3h} . Le tableau II-a est utilisable même en présence d'un champ magnétique parallèle à Oz qui lève la dégénérescence des niveaux $\mu = \pm 1$ et ± 2 (§ IV). Le tableau II-b, plus simple, ne distingue pas σ^+ et σ^- (expériences sans champ magnétique ou observation dans une direction perpendiculaire à celle du champ).

		NIVEAU INITIAL									
		$\mu' = -2$	$\mu' = -1$	$\mu' = 0$	$\mu' = 1$	$\mu' = 2$	$\mu' = 3$	$\mu' = 0$	$\mu' = \pm 1$	$\mu' = \pm 2$	$\mu' = 3$
NIVEAU FINAL	$\mu = -2$			σ^+	π	σ^-		$\mu = 0$			
	$\mu = -1$				σ^+	π	σ^-	$\mu = \pm 1$			π
	$\mu = 0$	σ^-				σ^+	π	$\mu = \pm 2$	σ	π	σ
	$\mu = 1$	π	σ^-				σ^+	$\mu = 3$	π	σ	
	$\mu = 2$	σ^+	π	σ^-							
	$\mu = 3$		σ^+	π	σ^-						
		TABLEAU II-a						C_{3h}			
								TABLEAU II-b			

C'est en employant le tableau II-b que Sayre et al. [14] ont pu déterminer le nombre quantique cristallographique de chacun des niveaux de $LaCl_3$: Pr^{+++} . A 4,2 °K, seul le sous-niveau fondamental (0 cm^{-1}) est peuplé car le facteur de Boltzmann $e^{-E/kT}$ est très

⁽¹⁹⁾ Il s'agit de l'intensité intégrée sur la largeur de la bande : $\int k(\nu) d\nu$.

petit pour tous les autres sous-niveaux cristallins de 3H_4 (33 cm^{-1} , 97 cm^{-1} ..., cf. fig. 4). Or, à 4,2 °K, on observe dans le bleu (région de la transition $^3H_4 \rightarrow ^3P_{0,1,2}$) une raie d'absorption isolée, de polarisation σ à 20 476 cm^{-1} , un doublet : 21 067 cm^{-1} (π) et 21 097 cm^{-1} (σ) et un triplet 22 209 cm^{-1} (σ), 22 228 cm^{-1} (π) et 22 248 cm^{-1} (σ) (fig. 4). La raie isolée correspond évidemment au niveau 3P_0 , le doublet aux 2 sous-niveaux ($\mu = 0$ et $\mu = \pm 1$) de 3P_1

et le triplet aux 3 sous-niveaux ($\mu = 0, \mu = \pm 1$ et $\mu = \pm 2$) de 3P_2 .

Le sous-niveau fondamental donne une transition σ vers le niveau 3P_0 (20 476 cm^{-1}) dont le μ est égal à 0. D'après le tableau II-b, ce sous-niveau fondamental est donc un doublet $\mu' = \pm 2$. Par suite, les raies d'absorption π se feront vers des niveaux excités de $\mu = \pm 1$ et les raies σ vers des niveaux de $\mu = 0$ ou ± 2 . Cela permet d'identifier les niveaux 21 097 cm^{-1} comme $^3P_1, \mu = 0 >$, 21 067 cm^{-1} comme $^3P_1, \mu = \pm 1 >$ et 22 228 cm^{-1} comme $^3P_2, \mu = \pm 1 >$. Il reste à savoir si le niveau 22 248 cm^{-1} de 3P_2 est $\mu = 0$ et 22 209 cm^{-1} $\mu = \pm 2$ ou l'inverse. Pour cela, Sayre et al. [14] examinent le spectre d'absorption à 77 °K (fig. 4). Le niveau 33 cm^{-1} est peuplé à cette température et de nouvelles raies d'absorption apparaissent, à 33 cm^{-1} vers le rouge des précédentes. La transition vers le niveau 3P_0 est polarisée en π . D'après le tableau II-b, il en résulte que le niveau 33 cm^{-1} a un μ égal à 3. Or, nous devons observer à partir d'un niveau $\mu' = 3$ une transition π vers les niveaux $\mu = 0$ et pas de transition vers les niveaux $\mu = \pm 2$. Cela nous permet d'affirmer que, dans le niveau 3P_2 , c'est le sous-niveau 22 209 cm^{-1} dont le μ est 0 et le niveau 22 248 cm^{-1} dont le μ est ± 2 .

En procédant de façon analogue, Sayre et al. [14] ont pu déterminer les nombres quantiques cristallographiques de tous les niveaux qu'ils ont observés. De nombreux recouvrements sont possibles car le même niveau est souvent connu par plusieurs raies d'absorption ou de fluorescence différentes. Les identifications ainsi obtenues sont toutes en parfait accord avec les prédictions théoriques de Judd [19] (voir, par exemple, la figure 4).

Pour tout spectre d'ion de transition ou de terre rare dans un cristal, il est facile de trouver (comme nous venons de le faire pour $\text{LaCl}_3 : \text{Pr}^{+++}$) les règles de sélection dues à la symétrie du problème. La symétrie impose aussi des relations entre les intensités des composantes Zeeman des raies. Les règles de sélection sont d'autant plus strictes, les règles d'intensité d'autant plus nombreuses et plus utiles que le site de l'ion étudié est plus symétrique (à la limite, pour un ion libre, la symétrie est R_3 et l'on obtient les règles de sélection et d'intensité bien connues des spectres atomiques [4]).

Il est beaucoup plus difficile de calculer l'intensité des transitions en valeur absolue (20) et, par suite, de connaître les rapports d'intensité des diverses raies lorsque la symétrie du problème ne permet pas de les prévoir. C'est ainsi que certaines raies seraient permises par les règles de sélection appropriées à la symétrie du site cristallin et que, néanmoins, on ne les observe pas expérimentalement : l'élément de matrice du vecteur dipôle électrique entre l'état initial et l'état final est très faible pour une « raison accidentelle », difficile à prévoir par le calcul.

IV. Action d'un champ magnétique : effet Zeeman.

— Lorsque l'on plonge l'échantillon dans un champ magnétique H_0 , le hamiltonien (1) comporte un terme supplémentaire V_M :

$$V_M = \sum_i \beta H_0 (l_i + 2s_i). \quad (36)$$

(20) Ce problème est d'ailleurs très difficile, même pour un atome libre.

Avec les intensités de champ magnétique pratiquement réalisables, V_M est généralement très petit devant les autres termes du hamiltonien et il suffit de faire un calcul de perturbations en prenant pour base les fonctions propres de $V_0 + V_{SO} + V_C$ déterminées au § II.

Prenons, pour exemple le niveau le plus bas ($^3H_4, \mu = \pm 2$) de $\text{LaCl}_3 : \text{Pr}^{+++}$. La fonction d'onde $\Psi_{1\pm}$ de ce niveau dans l'approximation de Judd [19] est une combinaison linéaire de $\Psi_{(H_4, \pm 2)}$ et $\Psi_{(H_4, \mp 4)}$ (voir équation (25)). V_M étant un opérateur vectoriel, ses éléments de matrice à l'intérieur de la multiplicité $\Psi_{(H_4)}$ sont proportionnels à ceux de l'opérateur J (corollaire du théorème de Wigner-Eckart). Si donc H_0 est parallèle à Oz (axe ternaire du cristal), les éléments de matrice de V_M seront proportionnels à ceux de J_z : seuls seront non nuls les éléments diagonaux en M_J et on pourra écrire, grâce à l'équation (25) :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{1\pm} | \sum_i \beta H_0 (l_i + 2s_i) | \Psi_{1\pm} \rangle \\ = 0,886^2 \left(\Psi_{(H_4, \pm 2)} | \sum_i \beta H_0 (l_i + 2s_i) | \Psi_{(H_4, \pm 2)} \right) \\ + 0,464^2 \left(\Psi_{(H_4, \mp 4)} | \sum_i \beta H_0 (l_i + 2s_i) | \Psi_{(H_4, \mp 4)} \right) \end{aligned}$$

et

$$\langle \Psi_{1+} | \sum_i \beta H_0 (l_i + 2s_i) | \Psi_{1-} \rangle = 0. \quad (37)$$

Si H_0 est perpendiculaire à l'axe du cristal, les éléments de matrice de V_M seront proportionnels à ceux de J_x (ou de J_y). Seuls seront non nuls les éléments pour lesquels $M_J = M_J' \pm 1$. Or, on ne trouve pas d'élément de cette sorte quand on développe $\langle \Psi_{1\pm} | V_M | \Psi_{1\pm} \rangle$ ou $\langle \Psi_{1+} | V_M | \Psi_{1-} \rangle$ en fonction des $\langle \Psi_{(H_4, M_J)} | V_M | \Psi_{(H_4, M_J')} \rangle$ en utilisant l'équation (25). Par suite, un champ magnétique perpendiculaire à l'axe optique du cristal ne décompose pas le niveau ($^3H_4, \mu = \pm 2$) de Pr^{+++} dans LaCl_3 . On dit que ce niveau a un $g_{\perp}$ égal à zéro.

La première des équations (37) nous donne :

$$\begin{aligned} \Psi_{1\pm} | \sum_i \beta H_0 (l_i + 2s_i) | \Psi_{1\pm} \\ = [0,886^2 \times (\pm 2) + 0,464^2 \times (\mp 4)] g(\Psi_{(H_4)}) \beta H_0 \\ = \pm 0,709 g(\Psi_{(H_4)}) \beta H_0 \end{aligned} \quad (38)$$

où $g(\Psi_{(H_4)})$ est le facteur de Landé du niveau 3H_4 , compte tenu du couplage intermédiaire. Or, d'après l'équation (11)

$$g(\Psi_{(H_4)}) = 0,984^2 g(^3H_4) + 0,176^2 g(^1G_4) + 0,032^2 g(^3F_4). \quad (39)$$

Les facteurs de Landé $g(^3H_4)$, $g(^1G_4)$ et $g(^3F_4)$ relatifs aux fonctions d'onde $|SLJ\rangle$ (couplage Russell-Saunders) s'obtiennent par la formule bien connue [4] :

$$g(^{2S+1}L_J) = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (40)$$

Les équations (38), (39) et (40) nous donnent :

$$\langle \Psi_{1\pm} | \sum_i \beta H_0 (l_i + 2s_i) | \Psi_{1\pm} \rangle = \pm 0,57 \beta H_0. \quad (14)$$

Ce que l'on exprime en disant que le niveau 3H_4 , $\mu = \pm 2$ a un $g_{//}$ égal à $+1,14$ ($= 2 \times 0,57$). Ce résultat est en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales de Dieke et Sarup [15] ($g_{\perp} = 0$, $g_{//} = 0,96$) et de Hutchison et Wong [36] ($g_{//} = 1,035$). Le calcul pourrait être amélioré en tenant compte de l'interaction due au champ cristallin entre niveaux de J différents (c'est-à-dire en remplaçant les fonctions propres qui résultent du calcul de Judd [19] par celles de Margolis [23].)

Dans les cristaux cubiques, le facteur de Landé g est généralement $(^{21})$ isotrope comme pour un atome libre. Dans les cristaux de symétrie moindre, il est anisotrope comme nous venons de le voir dans l'exemple de $\text{LaCl}_3 : \text{Pr}^{+++}$. Mais $g_{\perp}$ n'est pas toujours nul comme ci-dessus : par exemple, dans le spectre du rubis, les niveaux de nombre quantique cristallographique $\mu = \pm 1/2$ ont un $g_{\perp}$ non nul. Ils sont, en effet, de la forme

$$A|M_J = \pm 1/2 > + B|M_J = \pm 7/2 > + C|M_J = \mp 5/2 > + \dots$$

Or,

$$< M_J = 1/2 | \sum_i \beta H_0 (l_{ix} + 2s_{ix}) | M_J = -1/2 >$$

n'est pas nul, ni

$$< M_J = 7/2 | \sum_i \beta H_0 (l_{ix} + 2s_{ix}) | M_J = 5/2 >$$

ou

$$< M_J = -5/2 | \sum_i \beta H_0 (l_{ix} + 2s_{ix}) | M_J = -7/2 >.$$

Les facteurs de Landé $g_{//}$ et $g_{\perp}$ pour les divers sous-niveaux des états 2E , 2T_1 et 2T_2 du rubis ont été calculés par Sugano et Peter [29], et leurs résultats sont en bon accord avec l'expérience.

V. Calcul des paramètres du champ cristallin. —

Au § II, nous avons considéré les paramètres B_k^q du champ cristallin comme ajustables, soumis aux seules restrictions imposées par la symétrie du problème. Lorsque la structure cristalline est connue en détail, on peut chercher à en déduire les B_k^q .

Nous supposons, dans ce qui suit, l'ion étudié situé à l'origine des coordonnées. L'hypothèse la plus simple consiste à remplacer tous les autres ions par des charges ponctuelles et à calculer le potentiel électrostatique causé par cet ensemble de charges au voisinage de l'origine. Le potentiel causé en un point de coordonnées polaires (r, θ, Φ) par une charge ge située en un point (ρ, α, β) est :

$$V = \frac{ge}{(r - \rho)} = ge \sum_k \frac{r^k}{\rho^{k+1}} P_k(\cos \omega) \quad (42)$$

pourvu que $\rho > r$ (on a employé le théorème de définition des polynômes de Legendre par leur fonction génératrice [18]), ω est l'angle entre les vecteurs $\mathbf{r}$ et $\boldsymbol{\rho}$. Employant le « théorème d'addition » des harmoniques sphériques [18], nous obtenons :

$$V_c = \sum_{ikq} B_k^q \frac{r^k}{r_i^k} Y_{kq}(\theta_i, \Phi_i)$$

$(^{21})$ La seule exception est celle des quadruplets Γ_8 [37].

avec

$$B_k^q = - \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} Y_{kq}(\alpha_j, \beta_j). \quad (43)$$

L'indice i se rapporte aux électrons optiques de l'ion dont on étudie le spectre et l'indice j se rapporte aux autres ions du réseau. Le potentiel électrostatique V de l'équation (42) a été multiplié par la charge $-e$ de l'électron pour obtenir V_c , contribution à l'énergie potentielle du système. La sommation sur j s'étend, en principe, à tous les ions du cristal. En fait, on arrange ces ions par couches successives autour de l'origine : les plus proches, les seconds, les troisièmes voisins, etc... et on évalue la contribution de chacune de ces couches à l'équation (43). A cause du facteur $1/\rho_j^{k+1}$, ces contributions vont en décroissant rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'ion central et il suffit de faire le calcul pour les quelques premières couches.

On peut vérifier sur l'équation (43) que les B_k^q ainsi calculés satisfont bien aux relations imposées par la symétrie du problème. Par exemple, si Oz est un axe de rotation d'ordre 3 pour le cristal, à tout ion A correspondent 2 ions identiques A' et A'' déduits de A par rotation de $2\pi/3$ et $4\pi/3$ autour de Oz (sauf si A est sur l'axe des z). Les termes de la somme (43) se groupent donc en :

— groupes de 3 termes :

$$- \frac{4\pi}{2k+1} \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} \left[Y_{kq}(\alpha_j, \beta_j) + Y_{kq}\left(\alpha_j, \beta_j + \frac{2\pi}{3}\right) + Y_{kq}\left(\alpha_j, \beta_j + \frac{4\pi}{3}\right) \right]$$

— et termes isolés :

$$- \frac{4\pi}{2k+1} \frac{g_{j'} e^2}{\rho_{j'}^{k+1}} Y_{kq}(0, \beta_{j'}).$$

Or, $Y_{kq}(0, \beta)$ est nul sauf pour $q = 0$. Par ailleurs,

$$Y_{kq}(\alpha_j, \beta_j) + Y_{kq}\left(\alpha_j, \beta_j + \frac{2\pi}{3}\right) + Y_{kq}\left(\alpha_j, \beta_j + \frac{4\pi}{3}\right) = Y_{kq}(\alpha_j, \beta_j) \left[1 + e^{-\frac{2\pi i q}{3}} + e^{-\frac{4\pi i q}{3}} \right] \quad (44)$$

et $\left(1 + e^{-\frac{2\pi i q}{3}} + e^{-\frac{4\pi i q}{3}} \right)$ est nul sauf si q est multiple de 3. Nous vérifions donc sur l'expression (43) que, lorsque un site cristallin admet l'axe des z comme axe ternaire, tous les B_k^q pour lesquels q n'est pas multiple de 3 sont nuls (ce que nous avons démontré directement au § II A 2).

On peut perfectionner le modèle précédent en tenant compte de la polarisabilité des ions du réseau : au lieu de remplacer chaque ion par une charge ponctuelle, on le remplace par l'ensemble d'une charge et d'un dipôle électrique. On déduit facilement de l'équation (43) la contribution des dipôles $\mathbf{p}_j$ aux coefficients B_k^q du champ cristallin.

$$(B_k^q)_{\text{dip}} = - \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j e \mathbf{p}_j \cdot \text{grad} \left(\frac{Y_{kq}(\alpha_j, \beta_j)}{\rho_j^{k+1}} \right) \quad (45)$$

Pour trouver les paramètres B_k^q , il ne reste plus qu'à ajouter les contributions (43) (due à la charge des

ions) et (45) (due à leur moment dipolaire induit). Ce calcul a été fait, dans le cas de LaCl_3 , par Wong et Richman [38]. Ayant placé des charges ponctuelles $3e$ aux sites La^{+++} et $-e$ aux sites Cl^- , on calcule le champ créé par cet ensemble en un site Cl^- . Or, la polarisabilité de l'ion Cl^- est connue (approximativement) par des mesures macroscopiques [39]. Wong et Richman ont donc pu estimer les dipôles induits $\mathbf{p}_{\text{Cl}}$ à l'emplacement des ions Cl^- . Puis, employant les équations (43) et (45), ils ont calculé en un site La^{+++} les paramètres B_k^{L} décrivant le champ créé par des charges ponctuelles $3e$ aux sites La^{+++} et par des charges ponctuelles $-e$ et des dipôles $\mathbf{p}_{\text{Cl}}$ aux sites Cl^- ⁽²²⁾. Enfin, ils ont évalué les valeurs moyennes $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ et $\langle r^6 \rangle$ en utilisant la fonction d'onde $4f$ de Pr^{+++} calculée par Ridley [40] en employant la méthode du champ self consistant. Ils obtiennent ainsi :

$$\left. \begin{aligned} A_2^0 < r^2 \rangle &= 903 \text{ cm}^{-1} \\ A_4^0 < r^4 \rangle &= -120 \text{ cm}^{-1} \\ A_6^0 < r^6 \rangle &= -10,7 \text{ cm}^{-1} \\ A_6^0 < r^6 \rangle &= 107 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

en désaccord complet avec les valeurs expérimentales (23) de Judd et (26) de Margolis. Toutefois, comme l'a remarqué Judd [19], le rapport $A_6^0 < r^6 \rangle / A_4^0 < r^4 \rangle$ est correctement prévu par la théorie.

Une partie de l'écart entre théorie et expérience provient du choix des fonctions d'onde utilisées pour le calcul de $\langle r^i \rangle$: si on remplace r dans les fonctions d'onde de Ridley [40] par ar et si on ajuste a ($a \sim 1,25$) de sorte à rendre compte des valeurs observées du couplage spin orbite ζ et des intégrales de Slater $F^{(2)}$, $F^{(4)}$ et $F^{(6)}$, on trouve que les valeurs calculées de $A_2^0 < r^2 \rangle$ et $A_4^0 < r^4 \rangle$ deviennent également conformes à l'expérience [41]. Mais le désaccord concernant $A_2^0 < r^2 \rangle$ et $A_4^0 < r^4 \rangle$ est encore accru.

La cause de ce désaccord est encore sujette à controverses : certains l'attribuent au *blindage électrostatique des électrons 4f par les électrons plus extérieurs 5s et 5p*. Cet effet a été calculé approximativement par Lenander et Wong [41]. Son ordre de grandeur semble suffisant pour expliquer le désaccord entre les valeurs de $A_2^0 < r^2 \rangle$ observées (équations (23) et (26)) et calculées (équation (46)). En outre, on montre que le blindage doit affecter beaucoup les termes en $A_2^0 < r^2 \rangle$ et $A_4^0 < r^4 \rangle$ mais très peu ceux du 6^e ordre, ce qui est conforme à l'expérience.

D'autres auteurs [42] pensent que le désaccord entre les équations (26) et (46) a une raison plus profonde : le champ cristallin *n'aurait pas l'origine électrostatique* que lui a attribuée Bethe ; ce serait simplement une *façon phénoménologique de décrire les phénomènes de covalence entre l'ion central et ses proches voisins*.

Des difficultés analogues se présentent quand on veut calculer *a priori* les paramètres de champ cristallin dans le groupe du fer. C'est ainsi que MacClure [33] et Artman et Murphy [43] prévoient pour le rubis un paramètre de champ trigonal de signe opposé à celui qui est observé expérimentalement. Ils ne

peuvent rétablir l'accord qu'en supposant *des déformations du réseau du corindon au voisinage d'un ion Cr^{+++}* . Cette hypothèse est tout à fait plausible étant donnée la différence entre les rayons des ions Al^{+++} et Cr^{+++} , mais comme elle introduit des paramètres ajustables supplémentaires, on ne peut pas savoir si l'accord obtenu est significatif.

Devant ces difficultés, il est peut-être sage de considérer avec Griffith [44] que le modèle du champ cristallin est un formalisme *commode mais sans aucune signification concrète*, un peu comme le hamiltonien de spin en résonance paramagnétique est un concept extrêmement fructueux bien que le spin effectif n'ait pas d'existence physique.

VI. Spectres optiques et vibrations cristallines.

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé le cristal statique, négligeant ainsi les effets des vibrations du réseau sur les propriétés optiques de l'ion étudié. Nous allons maintenant examiner ces effets, en commençant par les transferts non radiatifs (§ A ci-dessous). Les phénomènes radiatifs (largeur et déplacement thermique des raies optiques, structure vibrationnelle) seront envisagés au § B.

A) TRANSFERTS NON RADIATIFS : NIVEAUX FLUORESCENTS ET NON FLUORESCENTS. — Dans une vapeur monoatomique sous faible pression, tous les niveaux excités sont fluorescents, sauf si une règle de sélection interdit le retour radiatif vers des états d'énergie inférieure. Le spectre de fluorescence est donc beaucoup plus riche que le spectre d'absorption comme le montre schématiquement la figure 7. C'est l'inverse dans le cas d'ions dans des cristaux. Par exemple, pour le rubis, la figure 2 montre que le spectre de fluorescence se réduit aux seules raies R . Si on éclaire un rubis avec la raie R_1 , les ions Cr^{+++} qui absorbent cette lumière sont portés dans le niveau 2E et n'ont pratiquement pas d'autre moyen de revenir à l'état fondamental que la fluorescence. Aussi réémettent-ils les raies R avec un rendement quantique voisin de 1. Si on éclaire un rubis en lumière verte, les ions Cr^{+++} sont portés dans le niveau 4T_2 . Mais 2 processus sont possibles pour la désexcitation : ou bien la fluorescence ou bien le *passage non radiatif du niveau 4T_2 au niveau 2E , l'énergie excédentaire étant cédée aux vibrations du réseau*. Il se trouve que le deuxième processus est beaucoup plus rapide que le premier : il s'effectue en $T_{\text{NR}} \sim 5 \times 10^{-8}$ secondes au lieu de $T_{\text{R}} \sim 3 \times 10^{-6}$ secondes pour le processus radiatif [45]. C'est pourquoi, quand on excite un rubis en lumière verte, il ne réémet pratiquement pas de lumière verte, mais seulement les raies rouges de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Des phénomènes de désexcitation non radiative avec émission de phonons se produisent également quand on éclaire un rubis avec les raies bleues ou la bande ultraviolette.

On observe des effets analogues dans le spectre de $\text{LaCl}_3 : \text{Pr}^{+++}$. Pour chaque niveau excité, on a une compétition entre des processus de désexcitation non radiative (probabilité $1/T_{\text{NR}}$) et des processus de fluorescence (probabilité $1/T_{\text{R}}$). Suivant les valeurs relatives de T_{R} et de T_{NR} , on aura des niveaux fluorescents : 3P_0 , 3P_1 , $\mu = 0$ de 1D_2 (voir fig. 1) ou des niveaux non fluorescents : tous les autres. Pour 3P_1 , il se trouve que T_{R} et T_{NR} sont du même ordre de

⁽²²⁾ Les cations La^{+++} sont beaucoup moins polarisables que les anions Cl^- et on peut donc négliger les dipôles qui leur sont associés.

FIG. 7. — Pour un atome libre, le spectre d'émission est beaucoup plus riche que le spectre d'absorption.

grandeur de sorte que l'absorption des raies ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$ excite à la fois, avec des intensités comparables, les raies de fluorescence issues du niveau 3P_1 et celles issues du niveau 3P_0 . En fait, pour les niveaux dits « non fluorescents », l'intensité lumineuse émise est *petite, mais non nulle* (le rendement quantique de fluorescence est $T_{NR}/(T_R + T_{NR})$). Si donc, on excite l'échantillon avec une grande intensité, on arrivera à déceler expérimentalement les raies d'émission issues de niveaux soit disant « non fluorescents ». C'est ce qu'ont réalisé Low et ses collaborateurs [20] en excitant l'échantillon par rayons X. Ils arrivent ainsi à déceler la fluorescence (plus ou moins intense) de tous les niveaux de Pr^{+++} dans $LaCl_3$ depuis 1G_4 jusqu'à 1S_0 (et non plus seulement de quelques uns d'entre eux).

Ce que nous avons dit du rubis et de $LaCl_3 : Pr^{+++}$ est vrai pour les spectres de tous les ions de transition dans les cristaux. La fluorescence est un phénomène assez exceptionnel, la plupart des niveaux excités perdent tout ou partie de leur énergie non radiativement. Les processus de désexcitation non radiative, dont l'étude théorique a été faite, notamment, par Kiel [46], sont de même nature que ceux qui assurent la relation spin-réseau en résonance paramagnétique, mais les différences d'énergie en jeu sont beaucoup plus grandes et les « règles de sélection » (liées à la symétrie du problème) ne sont généralement pas les mêmes.

B) INFLUENCE DES VIBRATIONS DU RÉSEAU SUR LES RAIES D'ABSORPTION ET DE FLUORESCENCE. — Nous énumérons ci-dessous un certain nombre de caractères expérimentaux des spectres optiques des ions paramagnétiques dans les cristaux (§ 1). Nous montrerons ensuite brièvement (§ 2) comment on peut les interpréter par l'effet des vibrations du réseau.

1. a) Les raies d'absorption et de fluorescence ont des largeurs très diverses. Dans le groupe des terres rares, on observe des largeurs de l'ordre du cm^{-1} mais pouvant descendre jusqu'à moins de $0,04\ cm^{-1}$ pour certaines raies dans des cristaux dilués à basse température [47]. Dans le groupe du fer, on rencontre à la fois des raies très larges et très fines ⁽²³⁾ : par

⁽²³⁾ Et également, des raies de largeur moyenne : la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ du rubis donne naissance à 3 raies B_1 , B_2 et B_3 (fig. 2). Les 2 premières sont très fines, comme les raies R alors que la 3^e a une largeur de $70\ cm^{-1}$ environ, même à très basse température.

exemple, la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ du rubis (fig. 2) donne naissance à une bande de largeur $\sim 3\ 000\ cm^{-1}$ alors que les composantes de la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ ont, à basse température, une largeur de $0,08\ cm^{-1}$ dans les meilleurs échantillons. Encore pense-t-on [48] que cette largeur est due en majeure partie aux imperfections des cristaux dont on dispose : au voisinage d'une dislocation, le champ cristallin n'a pas la même valeur que dans le cristal parfait et les raies se trouvent déplacées. La largeur résiduelle des raies R serait donc due à une répartition statistique des ions Cr^{+++} dans l'échantillon à des distances variables des dislocations.

b) La position des raies optiques change avec la température comme le montre la figure 8 pour la raie R de Cr^{+++} dans MgO [48]. En même temps, les raies s'élargissent lorsque la température croît (voir, par exemple, fig. 8).

FIG. 8. — Largeur et position de la raie R dans $MgO : Cr^{+++}$ en fonction de la température.

c) Les raies fines principales (« raies à zéro phonon ») sont souvent accompagnées de « satellites vibrationnels » : ces satellites sont dus à des transitions électroniques accompagnées de l'émission ou de l'absorption d'un ou plusieurs phonons. La figure 9 montre, d'après Richman et al. [49] le spectre vibronique associé à la raie d'absorption

$$|{}^3H_4, \mu = \pm 2 \rangle \rightarrow |{}^3P_0 \rangle$$

de Pr^{+++} dans $LaCl_3$. De même, des bandes larges peuvent comporter une structure vibrationnelle partiellement résolue. Par exemple, la bande U (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$) du rubis ne présente aucune structure à la température ambiante mais montre, à basse température, sur son flanc rouge, une succession de pics vibrationnels équidistants de $200\ cm^{-1}$ environ [50] (fig. 10).

FIG. 9. — Structure vibrationnelle d'une raie de $\text{LaCl}_3 : \text{Pr}^{+++}$.

FIG. 10 — Structure vibrationnelle de la bande U du rubis. $T = 1,8^\circ \text{K}$. Concentration : 0,045 % Cr^{+++} . Lumière ordinaire.

d) Lorsque le site de l'ion étudié présente la symétrie d'inversion, les raies dipolaires électriques sont interdites entre états appartenant à la même configuration (§ III). Cette interdiction peut être levée par l'effet de vibrations impaires. La raie à zéro phonon n'apparaît pas, mais on observe un certain nombre de satellites vibrationnels qui correspondent à la transition électronique accompagnée de l'excitation ou de l'absorption d'un phonon correspondant à un mode impair de vibration [34]. De même, les règles de sélection relatives au nombre quantique cristallographique [24] (§ III) ne sont pas valables pour les satellites vibrationnels. Par exemple, en symétrie C_{3h} , les transitions à zéro phonon $|\mu = \pm 2\rangle \rightarrow |\mu = 3\rangle$ sont interdites (tableau II), mais on peut observer certains satellites de ces raies interdites, ceux qui mettent en jeu un quantum d'une vibration de symétrie convenable.

2. Nous interprétons les phénomènes que nous venons de décrire dans le cadre de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (voir, par exemple, l'article de Markham [51]). Cette approximation repose sur le faible rapport de la masse électronique à la masse nucléaire qui permet de séparer les mouvements des électrons et celui des ions : on suppose d'abord les noyaux fixes en des positions $\mathbf{R}_k = X_k \mathbf{i} + Y_k \mathbf{j} + Z_k \mathbf{k}$ et on étudie le problème électronique dans ces conditions. C'est ce que nous avons fait au § II. Soient $E_n(\mathbf{R}_k)$ les énergies des divers niveaux ainsi calculés (dans ce qui suit, nous ne considérerons que deux niveaux électroniques, E_a « fondamental » et E_b « excité »). La position d'équilibre $\mathbf{R}_n$ des noyaux pour un état n donné doit rendre $E_n(\mathbf{R}_k)$ minimum : elle est donc définie par :

$$\left(\frac{\partial E_n}{\partial X_k}\right)_{\mathbf{R}_n} = \left(\frac{\partial E_n}{\partial Y_k}\right)_{\mathbf{R}_n} = \left(\frac{\partial E_n}{\partial Z_k}\right)_{\mathbf{R}_n} = 0 \text{ pour tout } k. \quad (47)$$

On calcule ensuite le mouvement des noyaux dans le potentiel électronique moyen $E_n(\mathbf{R}) - E_n(\mathbf{R}_n)$. Moyennant une approximation supplémentaire, c'est un problème d'oscillateur harmonique à $3N$ variables que l'on ramène à $3N$ problèmes d'oscillateur harmonique à 1 variable en introduisant les modes propres de vibration du réseau définis par les coordonnées normales q_m et les fréquences propres associées ν_m . La position d'équilibre des noyaux et les fréquences propres de vibration du réseau sont donc différentes dans l'état fondamental a et dans l'état excité b de la transition optique étudiée.

Nous allons, pour l'instant, adopter un modèle extrêmement simplifié, celui des « coordonnées de configuration ». On suppose que la position de tous les noyaux peut être représentée par une seule variable q , c'est-à-dire que la transition électronique $a \rightarrow b$ envisagée n'interagit qu'avec un seul mode propre de vibration du réseau. On peut alors représenter sur un graphique (fig. 11) les énergies E_a et E_b des états fondamentaux et excités en fonction de la coordonnée nucléaire q . Dans l'approximation harmonique, ces 2 courbes sont des paraboles. Sur la figure 11a, nous avons supposé que les positions

FIG. 11. — Modèle de la coordonnée de configuration (en pointillé : fonctions d'onde de deux niveaux vibrationnels).

d'équilibre des noyaux sont différentes pour les états a et b , mais que le spectre de phonons est le même (les deux paraboles ont le même paramètre). Sur la figure 11b, nous avons supposé, au contraire, que le spectre de phonons est différent mais que les positions d'équilibre sont les mêmes (les deux paraboles ont le même axe). Dans le premier cas, on parle d'un « couplage linéaire » entre l'énergie de la transition optique et les vibrations du réseau, dans le second cas, on parle d'un « couplage quadratique ». Dans la pratique, le couplage contient en général simultanément des termes « linéaires » et des termes « quadratiques » de sorte que les effets réellement observés sont une superposition de ceux que nous allons discuter séparément ci-dessous :

a) *Cas d'un couplage purement « linéaire »*. — Sur la figure 11, les lignes horizontales représentent les niveaux d'énergie vibrationnelle. D'après le principe de Franck-Condon, la position des noyaux ne change pratiquement pas pendant les transitions optiques. Celles-ci sont donc représentées par des lignes verticales telles que AB sur la figure 11 et la probabilité d'une transition $(a, v) \rightarrow (b, v')$ est proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles $\chi_v(q)$ et $\chi_{v'}(q)$:

$$I \sim \left[\int \chi_v^*(q) \chi_{v'}(q) dq \right]^2. \quad (48)$$

A très basse température, seul est peuplé le niveau vibrationnel le plus bas et il faut faire $v = 0$ en absorption dans l'équation (48). La figure 12 montre le spectre d'absorption ainsi calculé dans le cas d'un couplage linéaire faible (12a) et fort (12b). La force du couplage peut se mesurer par l'écart δq entre les positions d'équilibre des noyaux dans les états fondamental et excité. Si δq était rigoureusement nul, il n'y aurait pas de couplage. En effet, d'après les propriétés d'orthogonalité des fonctions propres de l'oscillateur harmonique, I serait nul sauf pour $v' = v$ (c'est-à-dire pour $v' = 0$). On n'observerait qu'une seule raie optique dite « raie à zéro phonon ». Sur la figure 12a, le couplage δq est faible, $\int \chi_0^*(q) \chi_0(q) dq$ est voisin de 1 et la raie à zéro phonon est la plus intense du spectre. Elle est accompagnée de satellites vibrationnels du côté des grandes fréquences. Sur la figure 12b, $\int \chi_0^*(q) \chi_0(q) dq$ est petit et la raie à zéro phonon est peu intense. Mais, dans tous les cas, cette transition à zéro phonon n'est pas déplacée : elle se trouve à la position $E_b - E_a$ qui correspondrait à un réseau rigide.

L'état excité a une durée de vie suffisante, en général, pour qu'il y ait thermalisation avant fluorescence, c'est-à-dire pour que, à très basse température, le niveau le plus bas $v' = 0$ soit seul peuplé au

FIG. 12. — Structure vibrationnelle à 0 °K d'une raie dans le modèle simple de la coordonnée de configuration.

moment de la réémission quel que soit le niveau vibrationnel qui ait été primitivement excité. Le reste de l'énergie est cédée en un temps très court aux autres vibrations du réseau (celles qui interagissent très peu avec l'ion étudié et que néglige le modèle des coordonnées de configuration). Par suite, à 0 °K, on observe les spectres de fluorescence schématisés sur les figure 12a et 12b. On voit, en particulier, apparaître, dans le cas d'un couplage linéaire fort, un déplacement vers le rouge (dit déplacement de Stokes) entre les maxima des courbes de fluorescence et d'absorption.

Abandonnons, pour un instant, l'hypothèse sim-

pliste des « coordonnées de configuration ». En fait, l'ion étudié interagit avec un très grand nombre de vibrations propres du réseau cristallin. Nous superposons donc une figure analogue à la figure 12 pour chacune des vibrations propres du réseau. Si, pour une notable partie du spectre des phonons, le couplage est fort, on a, d'après la figure 12b, un très grand nombre de raies vibrationnelles d'intensités notables et de fréquences réparties de façon presque continue sur une bande de largeur égale à quelques ν_D (ν_D = fréquence caractéristique du spectre de phonons, par exemple, fréquence de Debye). On observera donc

une bande large, continue, sans structure ou presque. La raie à zéro phonon est trop peu intense pour être détectée. Au contraire, si le couplage est faible pour tous les modes du réseau, la raie à zéro phonon est beaucoup plus intense que toutes les autres et on observera donc une raie infiniment fine⁽²⁴⁾ accompagnée d'un continuum vibrationnel dont l'intensité est parfois trop faible pour qu'on puisse le détecter expérimentalement⁽²⁵⁾. Il existe, en outre, des cas intermédiaires entre la bande large sans aucune structure et la raie fine à zéro phonon accompagnée d'une faible structure vibrationnelle [52].

Si maintenant la température n'est pas très petite, d'autres niveaux vibrationnels sont peuplés. Les spectres d'émission et d'absorption s'enrichissent de nouvelles raies et ils s'étendent sur une plus grande plage de fréquences. La raie à zéro phonon voit son intensité diminuer [53] quand la température croît, mais elle ne s'élargit ni ne se déplace⁽²⁶⁾ dans le cas d'un couplage « purement linéaire ».

b) *Cas d'un couplage purement quadratique.* — La figure 12c montre les spectres d'absorption et de fluorescence à 0 °K calculés par la formule (48) dans le cas d'un couplage quadratique fort (le couplage est d'autant plus fort que les paramètres des 2 paraboles de la figure 11b sont plus différents l'un de l'autre). Ici, la raie à zéro phonon est la plus intense du spectre, mais elle est accompagnée de satellites d'intensité comparable. Lorsque l'on tient compte de tous les modes de vibration qui interagissent avec la transition $a \rightarrow b$, on arrive donc, dans le cas d'un couplage quadratique fort, à une bande large sans structure, comme pour un couplage linéaire fort.

Dans le cas d'un couplage quadratique faible, on observera une transition à zéro phonon intense accompagnée d'un faible continuum vibrationnel. Mais, contrairement au cas du couplage linéaire, la raie à zéro phonon est déplacée⁽²⁷⁾ par rapport à sa position ($E_b - E_a$) dans un réseau statique de $\delta/2 = 1/2 h(\nu' - \nu)$, différence des énergies de point zéro des vibrations dans les états fondamentaux et excités. A 0 °K, la raie à zéro phonon est infiniment fine⁽²⁴⁾, mais elle s'élargit et se déplace quand la température croît : en effet, lorsque $h\nu/kT$ n'est plus très supérieur

à 1, les niveaux vibrationnels $\nu = 1, \nu = 2 \dots$ se peuplent thermiquement. Le couplage étant supposé très faible, les raies les plus intenses du spectre sont les raies $\Delta\nu = 0 : \nu = 0 \rightarrow \nu' = 0 ; \nu = 1 \rightarrow \nu' = 1 ; \nu = 2 \rightarrow \nu' = 2 \dots$ de positions respectives

$$(E_b - E_a + \delta/2) ; (E_b - E_a + 3\delta/2) ; \\ (E_b - E_a + 5\delta/2) \dots$$

Ces raies ne coïncident pas, ce qui cause un élargissement thermique de la « raie à zéro phonon » et un déplacement thermique de son barycentre. Élargissement et déplacement sont du même ordre de grandeur (comme on l'observe expérimentalement pour la raie R de MgO : Cr⁺⁺⁺, par exemple : cf. fig. 8).

En généralisant le modèle simple de la coordonnée de configuration, nous avons donc pu donner une interprétation approximative des divers phénomènes expérimentaux énumérés au § VI B 1. Bien entendu, on peut traduire cette interprétation dans un formalisme quantique beaucoup plus rigoureux [51], [52], [55], [56], etc... On peut également en donner un modèle classique en assimilant l'ion étudié à un oscillateur de fréquence porteuse $E_b - E_a/h$ modulé en fréquence [57] par les vibrations du réseau. En déplaçant les ions, les vibrations changent la valeur instantanée du potentiel cristallin V_c et, par suite, des énergies propres E_a et E_b . Les fréquences modulantes sont les fréquences propres ν_i du réseau qui s'étendent sur un spectre presque continu entre 0 et $\nu_{\max} \sim \nu_D$. Pour chaque fréquence modulante, on définit l'indice de modulation qui est le rapport de l'excursion de fréquence⁽²⁸⁾ à la fréquence modulante. Lorsque l'indice de modulation est élevé pour une notable partie des modes du réseau, le spectre se compose d'un grand nombre de composantes réparties sur un intervalle de quelques ν_D (cf. fig. 11, page 422, de la référence [57]). On observe une bande non résolue dont la largeur est proportionnelle à l'intensité du couplage (et dépend de la température comme nous l'avons montré dans le modèle des coordonnées de configuration).

Au contraire, si l'indice de modulation est inférieur à 1 pour tous les modes du réseau, le spectre est formé d'une composante à la fréquence porteuse d'intensité importante (raie à zéro phonon) et de bandes latérales dont l'intensité est parfois trop faible pour qu'on puisse les déceler expérimentalement. Lorsqu'un solide possède un spectre de raies fines, il le doit donc à un phénomène de « rétrécissement par le mouvement ». Les vibrations cristallines sont trop rapides pour pouvoir élargir la raie. Une situation analogue se rencontre dans d'autres domaines de la physique :

— L'effet Mössbauer ou émission de photons γ sans recul [58], [59]. De nombreux auteurs, dont Trifonov [53], ont signalé cette analogie. Dans le cas d'une transition γ , la modification de l'état vibrationnel du cristal provient du *transfert de l'impulsion du rayon γ* . Dans le cas de transitions optiques, elle provient de la *modification du potentiel adiabatique* de Born-Oppenheimer [51].

⁽²⁸⁾ Les mouvements de faible fréquence modulante ν sont des mouvements « acoustiques » qui déplacent presque en bloc l'ion étudié et son entourage. Ils agissent donc très peu sur $(E_b - E_a)$ et l'excursion de fréquence correspondante est faible.

⁽²⁴⁾ Plus exactement, sa largeur est causée par d'autres processus que l'interaction avec les vibrations : imperfections et contraintes statiques du cristal ; largeur d'incertitude liée à la durée de vie de l'état excité, laquelle est limitée par des processus tant radiatifs que non radiatifs [54] (cf. § VI A).

⁽²⁵⁾ L'allure du continuum qui accompagne une raie à zéro phonon dépend du spectre de vibrations du cristal. On observe des maxima plus ou moins flous qui correspondent aux fréquences pour lesquelles il y a une grande accumulation de modes (fonction $\nu(\mathbf{k})$ stationnaire). Ce qui a lieu généralement pour $\mathbf{k} = 0$ ou pour $\mathbf{k}$ sur les limites de la première zone de Brillouin. Parfois, le spectre de phonons comporte des branches optiques très étroites centrées autour de fréquences $\nu_1, \nu_2 \dots$. On observera alors des maxima bien nets à $\nu_{\text{électronique}} \pm p\nu_1 \pm q\nu_2 \pm \dots$ (où $p, q \dots$ sont des nombres entiers) : c'est alors que l'on parlera de « satellites vibrationnels ».

⁽²⁶⁾ Tout au moins, si déplacement il y a, il n'est pas dû aux vibrations : il peut y avoir un déplacement des raies dû à la dilatation thermique du réseau qui cause une modification du champ cristallin au niveau de l'impureté.

⁽²⁷⁾ Aussi bien en absorption qu'en émission.

— Le rétrécissement des raies de résonance magnétique par échange ou par le mouvement [60]. Cette analogie a été soulignée, en particulier, par MacCumber [61].

— La suppression de l'élargissement Doppler des raies atomiques par l'emploi d'un « gaz tampon » (effet Dicke [62], [59]) : soit un atome susceptible d'émettre une onde électromagnétique de longueur d'onde λ . S'il est prisonnier d'un gaz tampon et que son libre parcours moyen soit plus petit que $\lambda/2$, une notable partie de la lumière rayonnée ne sera pas soumise à l'élargissement Doppler. L'effet Dicke est utilisé dans le domaine hyperfréquences pour rétrécir les raies hyperfines des atomes alcalins dans les horloges atomiques [63].

Montrons, pour terminer, comment ces considérations s'appliquent au spectre du rubis. On voit sur la figure 5 que, pour $\Delta/B \sim 25$, l'énergie des niveaux 2E , 2T_1 , 2T_2 dépend peu de Δ alors que celle de 4T_1 et 4T_2 en dépend beaucoup. Les vibrations du réseau doivent donc être beaucoup plus couplées aux transitions ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ qu'aux transitions ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$, 2T_1 , 2E . C'est pourquoi l'indice de modulation est fort pour les premières transitions et assez faible pour les secondes. Les niveaux 4T_1 et 4T_2 donnent des bandes quasiment sans structure, larges (même à 0 °K) et dont la largeur varie peu pour $T < T_{\text{Debye}}$ (600 °K pour le rubis). Au contraire, le niveau 2E donne naissance aux raies à zéro phonon R_1 et R_2 accompagnées d'une structure vibrationnelle (laquelle est d'ailleurs facilement observable [64] car le couplage n'est pas très petit [56]). Ce cas illustre de façon frappante le phénomène de rétrécissement par le mouvement : sur la figure 5b, le rapport des pentes des courbes relatives à 4T_2 et 2E est approximativement de 20. Un raisonnement naïf conduirait donc à attendre des raies R 20 fois plus fines que la bande U , donc d'une largeur de 150 cm^{-1} environ. Or, les raies R observées sont beaucoup plus fines. Par contre, il est plausible que le second moment normalisé de l'ensemble (raies R + continuum associé) soit de $\sim 150^2 \text{ cm}^{-2}$.

Pour $T = 0$ °K, les vibrations du réseau ne causent aucun élargissement des raies R (c'est pourquoi elles peuvent être si fines [48]) mais le couplage quadratique (qui est ici prépondérant) les déplace comme nous l'avons expliqué ci-dessus (fig. 12c) : R_1 est décalé de $\delta/2 \sim 45 \text{ cm}^{-1}$ vers le rouge par rapport à sa position dans un réseau statique. Ce déplacement n'est pas une vue de l'esprit : il est mis en évidence expérimentalement par le déplacement isotopique des raies R [65] : les raies R se déplacent de 0,13 cm^{-1} par unité de masse atomique quand on passe de ${}^{54}\text{Cr}$ à ${}^{53}\text{Cr}$, ${}^{52}\text{Cr}$ et ${}^{50}\text{Cr}$. C'est que l'amplitude des vibrations de l'ion Cr^{+++} dépend de la masse de cet ion. Par suite, le décalage $\delta/2$ dépend de l'isotope considéré. L'effet

calculé est de 0,17 cm^{-1} par unité de masse atomique en bon accord avec la valeur observée.

VII. Conclusion. — Résumons brièvement les caractères principaux du spectre optique des ions dans les cristaux.

— Seuls parmi les cations ceux des groupes $3d$, $4d$, $5d$, $6d$, $4f$ et $5f$ donnent un spectre dans le visible ou le proche U. V. Il s'agit de transitions entre états correspondant tous à la même configuration, les électrons optiques étant ceux de la couche électronique incomplète. Ces transitions seraient interdites si le champ cristallin ou les vibrations du réseau ne les rendaient pas possibles en tant que transitions dipolaires électriques. Les règles de sélection dépendent de la symétrie du réseau cristallin et elles sont beaucoup plus libérales que celles de l'ion libre. Le champ cristallin déplace et décompose les niveaux de l'ion libre. Son effet est faible dans le groupe $4f$ des terres rares, important dans le groupe $3d$ du fer. Les raies sont élargies par les imperfections du cristal, élargies et déplacées par les vibrations du réseau. Elles sont souvent accompagnées d'une structure vibrationnelle résolue. Peu de niveaux excités sont fluorescents, la plupart d'entre eux se dés excitent non radiativement en cédant leur énergie excédentaire aux vibrations du réseau cristallin.

La théorie du champ cristallin permet d'interpréter qualitativement et semi-quantitativement ces diverses propriétés. C'est une approximation qui, sous son aspect le plus simple, néglige des aspects importants du problème, en particulier la covalence et les vibrations du réseau cristallin. Si l'on cherche à la perfectionner pour tenir compte de ces effets, on lui fait perdre son principal avantage qui est sa grande simplicité.

Dans ces quelques pages, nous avons seulement esquissé la théorie du champ cristallin et son application au spectre optique des ions de transition dans les cristaux. Pour une étude plus approfondie, nous renvoyons le lecteur aux articles de revue de Runciman [2] et de MacClure [66] ainsi qu'aux livres de Judd [17] et de Griffith [67].

Je remercie vivement mon camarade C. Cohen-Tannoudji qui a lu le manuscrit et m'a suggéré de nombreuses améliorations.

Cette mise au point a fait l'objet de deux exposés lors du Colloque sur le champ cristallin organisé sous le patronage de la Société Française de Physique et de l'Association Française de Cristallographie, de novembre 1964 à février 1965, avec l'aide financière de la DRME.

L'ensemble des exposés présentés au Colloque sera réuni dans un fascicule spécial, édité par le *Journal de Physique*.

Manuscrit reçu le 13 mars 1965.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] WINTER (J. M.), *J. Physique*, 1965, **26**, 41 et 44.
- [2] RUNCIMAN (W. A.), *Reports on Progress in Physics*, 1958, **XXI**, 30.
- [3] BETHE (H.), *Ann. Physik*, 1929, **3**, 133.
BECQUEREL (J.), *Z. Physik*, 1929, **58**, 205.
KRAMERS (H. B.), *Proc. Amsterdam Acad. Sciences*, 1929, **32**, 1176.
- [4] CONDON (E. U.) et SHORTLEY (G. H.), *The theory of*

atomic spectra, Cambridge, at the University Press, 1953.

- [5] HELLWEGE (A. M.) et HELLWEGE (K. H.), *Z. Physik*, 1953, **135**, 615.
- [6] VARSANYI (F.) et DIEKE (G. H.), *Phys. Rev. Letters*, 1961, **7**, 442.
- [7] DIEKE (G. H.) et DORMAN (E.), *Phys. Rev. Letters*, 1963, **11**, 17.

- [8] Dans Geschwind (S.) et REMEIK (J. P.), *Phys. Rev.*, 1961, **122**, 757, la figure 1 représente très clairement la structure du corindon.
- [9] SCHAWLOW (A. L.), WOOD (D. L.) et CLOGSTON (A. M.), *Phys. Rev. Letters*, 1959, **3**, 271.
- [10] MOORE (C. E.), Atomic energy levels, National Bureau of Standards, Washington, 1949 (volume I) ; 1952 (volume II).
- [11] DIEKE (G. H.), CROSSWHITE (H. M.) et DUNN (B.), *J. O. S. A.*, 1961, **51**, 820.
- [12] HELLWEGE (A. M.) et HELLWEGE (K. H.), *Z. Physik*, 1953, **135**, 92.
- [13] GRUBER (J. B.), *J. Chem. Physics*, 1963, **38**, 946.
- [14] SAYRE (E. V.), SANCIER (K. M.) et FREED (S.), *J. Chem. Physics*, 1955, **23**, 2060 et 1958, **29**, 242.
- [15] DIEKE (G. H.) et SARUP (R.), *J. Chem. Physics*, 1958, **29**, 741.
- [16] RACAH (G.), *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 186 ; 1942, **62**, 438 ; 1943, **63**, 367 ; 1949, **76**, 1352.
- [17] JUDD (B. R.), Operator techniques in atomic spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [18] EDMONDS (A. R.), Angular momentum in quantum mechanics, Princeton University Press, 1957.
- [19] JUDD (B. R.), *Proc. Roy. Soc.*, 1957 **A 241**, 414.
- [20] MAKOVSKY (J.), LOW (W.) et YATSIV (S.), *Physics Letters*, 1962 **2**, 186 et LOW (W.), MAKOVSKY (J.) et YATSIV (S.), Comptes rendus de la 3^e conférence internationale d'électronique quantique, Dunod, Paris, 1964, p. 655.
- [21] HELLWEGE (K. H.), *Ann. Physik*, 1948, **4**, 95.
- [22] STEVENS (K. W. H.), *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **A 65**, 209.
- [23] MARGOLIS (J. S.), *J. Chem. Physics*, 1961, **35**, 1367.
- [24] MACFARLANE (R. M.), *J. Chem. Physics*, 1963, **39**, 3118.
- [25] FENEUILLE (S.), *J. Physique*, 1964, **25**, 397.
- [26] TANABE (Y.) et SUGANO (S.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, 753 et 766.
- [27] TANABE (Y.) et KAMIMURA (H.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1958, **13**, 394.
- [28] PARODI (O.), *J. Physique*, à paraître.
- [29] SUGANO (S.) et PETER (M.), *Phys. Rev.*, 1961, **122**, 381.
- [30] TANABE (Y.), *Progress on Theoret. Phys.*, 1960, **Sup. 14**, 17.
- [31] SUGANO (S.) et TANABE (Y.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1958, **13**, 880.
- [32] LOW (W.), *J. Chem. Physics*, 1960, **33**, 1162.
- [33] MACCLURE (D. S.), *J. Chem. Physics*, 1962, **36**, 2757.
- [34] SUGANO (S.), *Progress on Theoret. Phys.*, 1960, **Sup. 14**, 66.
- [35] SUGANO (S.), SCHAWLOW (A. L.) et VARSANYI (F.), *Phys. Rev.*, 1960, **120**, 2045.
- [36] HUTCHISON (C. A., Jr.) et WONG (E.), *J. Chem. Physics*, 1958, **29**, 754.
- [37] BLEANEY (B.), *Proc. Phys. Soc.*, 1959, **73**, 937 et 939.
- [38] WONG (E. Y.) et RICHMAN (I.), *J. Chem. Physics*, 1962, **36**, 1889.
- [39] Voir, par exemple, TESSMAN (J. R.), KAHN (A. H.) et SHOCKLEY (W.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 890.
- [40] RIDLEY (E. C.), *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1960, **56**, 41.
- [41] LENANDER (C. J.) et WONG (E. Y.), *J. Chem. Physics*, 1963, **38**, 2750.
- [42] JØRGENSEN (C. K.), PAPPALARDO (R.) et SCHMIDTKE (H. H.), *J. Chem. Physics*, 1963, **39**, 1422.
- [43] JØRGENSEN (C. K.), *J. Physique*, à paraître.
- [44] ARTMAN (J. O.) et MURPHY (J. C.), *Phys. Rev.*, 1964, **135**, A 1622.
- [45] GRIFFITH (J. S.), *J. Chem. Physics*, 1964, **41**, 576.
- [46] MAIMAN (T. H.), *Phys. Rev. Letters*, 1960, **4**, 564.
- [47] KIEL (A.), Comptes rendus de la 3^e conférence internationale d'électronique quantique, Dunod, Paris, 1964, p. 765.
- [48] DIEKE (G. H.) et PANDEY (B.), *J. Chem. Physics*, 1964, **41**, 1952.
- [49] SCHAWLOW (A. L.), Comptes rendus de la 3^e conférence internationale d'électronique quantique, Dunod, Paris, 1964, p. 645.
- [50] RICHMAN (I.), SATTEN (R. A.) et WONG (E. Y.), *J. Chem. Physics*, 1963, **39**, 1833.
- [51] GRECHUSHNIKOV (B. N.) et FEOFILOV (P. P.), *J. E. T. P.*, 1956, **2**, 330.
- [52] MARKHAM (J. J.), *Rev. Mod. Physics*, 1959, **31**, 956.
- [53] MACCUMBER (D. E.), *Phys. Rev.*, 1964, **135**, A 1676.
- [54] TRIFONOV (E. D.), *Soviet Physics Doklady*, 1963, **7**, 1105.
- [55] YEN (W. M.), SCOTT (W. C.) et SCHAWLOW (A. L.), *Phys. Rev.*, 1964, **136**, A 271.
- [56] SILSBEE (R. H.), *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 1726.
- [57] SILSBEE (R. H.), Comptes rendus de la 3^e conférence internationale d'électronique quantique, Dunod, Paris, 1964, p. 773.
- [58] GOUDET (G.), Électronique industrielle, Eyrolles, Paris, 1957.
- [59] FRAUENFELDER (H.), The Mössbauer effect, W. A. Benjamin, New York, 1962.
- [60] ABRAGAM (A.), L'effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes, Cours professé au Collège de France en 1960-1961.
- [61] ABRAGAM (A.), The principles of nuclear magnetism, Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [62] MACCUMBER (D. E.), *Phys. Rev.*, 1964, **133**, A 163.
- [63] DICKE (R. H.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 472.
- [64] Cf. par exemple : BEATY (E. C.), BENDER (P. L.) et CHI (A. R.), *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 450.
- [65] DEUTSCHBEIN (O.), *Ann. Physik*, 1932, **14**, 712 et 729.
- [66] IMBUSCH (G. F.), YEN (W. M.), SCHAWLOW (A. L.), DEVLIN (G. E.) et REMEIK (J. P.), *Phys. Rev.*, 1964, **136**, A 481.
- [67] MACCLURE (D. S.), *Solid State Physics*, 1959, **9**, 399.
- [68] GRIFFITH (J. S.), The theory of transition metal ions, Cambridge University Press, 1961.