

Niveaux d'énergie électronique et susceptibilité magnétique des ions de configuration f^2 en champ cristallin cubique

Edgar Soulié

Service de Chimie Physique, Division de Chimie, C.E.N. Saclay, Gif-sur-Yvette

Gordon Goodman

Communauté $\text{\textcircled{R}}$, Downers Grove, Illinois 60 515, Etats-Unis

Reçu le 16 juin 1975/24 octobre 1975

Electronic Energy Levels and Magnetic Susceptibility of Ions with f^2 Configuration in a Cubic Crystal Field

Unambiguous assignment of the bands observed in visible absorption spectra of ions with configuration f^2 being sometimes difficult, magnetic susceptibility offers an alternative to the determination of the crystal field parameters along with the free ion parameters. In the case of a point symmetry group O_h or T_d , the powder magnetic susceptibility provides sufficient information. A program has been written which calculates the magnetic susceptibility of an ion with configuration f^2 in a cubic environment, and adjusts the above-mentioned parameters in order to fit the calculated to the observed susceptibility. Sum rules and limiting cases provide with a check of the correctness of the calculation.

Key words: f^2 configuration – Magnetic susceptibility – Crystal field splitting patterns – Uranium (IV) thiocyanate ion

1. Introduction

Il est bien établi aujourd'hui qu'aux niveaux d'énergie des ions de terres rares (configuration $4f^n$) placés dans des matrices cristallines correspondent des fonctions d'onde qui diffèrent relativement peu, en général, des fonctions d'onde de l'ion libre. Au contraire, l'étude approfondie de l'ion hexachlorouranate(IV) par Satten, Schreiber et Wong [1] a clairement montré que dans le cas de cet ion de configuration $5f^2$, le champ cristallin est du même ordre de grandeur que le couplage spin-orbite. Une diagonalisation complète de l'hamiltonien électronique de la configuration f^2 :

$$\mathcal{H} = e^2/r_{12} + \zeta(\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + \vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2) + V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2) \quad (1)$$

(où e^2/r_{12} représente la répulsion coulombienne entre les deux électrons, ζ la constante de couplage spin-orbite, \vec{l}_i et \vec{s}_i le moment angulaire orbital et le spin de l'électron i , $V(\vec{r}_i)$ le champ cristallin auquel est soumis l'électron i) est donc

nécessaire au calcul des niveaux d'énergie électronique et des fonctions d'onde de cette configuration.

Dans le cas d'un champ cristallin de symétrie ponctuelle O_h ou T_d , les éléments de matrice de cet hamiltonien s'expriment à l'aide de six paramètres ajustables $F_2, F_4, F_6, \zeta, A\langle r^4 \rangle, B\langle r^6 \rangle$ et de coefficients purement numériques [2].

Les six paramètres étant supposés connus, on calcule les niveaux d'énergie électronique en diagonalisant la matrice H de l'hamiltonien \mathcal{H} . Inversement, on peut entreprendre un ajustement de paramètres pour reproduire au mieux par le calcul les transitions électroniques internes à la configuration f^2 observées sur le spectre optique.

En analysant les spectres d'absorption optique du complexe $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$, pour lequel la symétrie O_h constitue une bonne approximation [3], nous espérons donc déterminer les paramètres de l'hamiltonien \mathcal{H} et par conséquent la structure électronique de la molécule. L'échec de cette tentative nous a conduits à nous servir de la susceptibilité magnétique pour suppléer en quelque sorte au défaut d'information du spectre optique. Aussi avons-nous entrepris le calcul complet de la susceptibilité magnétique pour un ion de configuration f^2 dans un champ cristallin de symétrie O_h ou T_d .

L'ajustement des paramètres de l'hamiltonien $\mathcal{H}_{\text{cubique}}$ résulte alors de la comparaison des valeurs calculées et observées de la susceptibilité magnétique qui, pour la symétrie ponctuelle cubique, est un scalaire: point n'est alors besoin de monocristal, la susceptibilité de poudre offrant toute l'information nécessaire.

Dans cet article, rappelant comment se pose le problème de l'interprétation des spectres optiques, nous analysons les difficultés parfois insurmontables de cette interprétation. Après une brève discussion sur la susceptibilité magnétique comme source d'information sur la structure électronique, nous décrivons en détail le choix d'une base de fonctions et le calcul de la susceptibilité.

Les erreurs et ambiguïtés présentées par les fonctions de base publiées auparavant [2] n'affectent pas les niveaux d'énergie. Toutefois, avant qu'on puisse étendre ces calculs aux propriétés magnétiques, il convient de bien considérer la question des phases des fonctions, et de faire un choix précis et clair. Enfin, l'application de ce calcul au complexe $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$ illustre la méthode suivie et démontre ses possibilités.

2. L'interprétation des spectres optiques des ions f^2

Dans le cas du praséodyme(III) [4], et parfois dans le cas de l'uranium(IV) [5], les transitions apparaissent bien groupées en "paquets de raies" correspondant aux multiplets excités $^{2S+1}L_J$. La Fig. 1 de la référence [5] illustre cette situation favorable, pour laquelle on peut déterminer les "paramètres d'ion libre" F_2, F_4, F_6, ζ à partir des énergies des barycentres des multiplets, et, séparément, les paramètres de champ cristallin d'après la décomposition de ces multiplets.

Mais plus fréquemment, la structure en multiplets n'est pas discernable. Par ailleurs, lorsque l'inversion est un élément de symétrie du champ cristallin, les transitions dipolaires électriques sont interdites. La présence de structures vibrationnelles où plusieurs raies vibroniques se substituent à la raie électronique

interdite permet parfois de repérer les positions des transitions électroniques pures et d'établir pour un nombre suffisant de ces transitions les représentations irréductibles associées aux niveaux excités.

Dans le cas des complexes de l'ion hexachlorourante(IV), cela a été rendu possible par l'étude très détaillée des transitions vibroniques observées et de leurs règles de sélection [7], grâce aussi à l'identification antérieure de la représentation irréductible associée au niveau d'énergie électronique fondamental, qui reposait déjà sur des mesures de susceptibilité magnétique [8].

Dans les cas moins favorables, le spectre d'absorption ne présente pas de raies bien séparées, même à basse température, et l'identification des représentations irréductibles associées aux différents niveaux n'est pas possible indépendamment du calcul.

On peut assigner des valeurs de départ raisonnables aux paramètres de Slater-Condon F_2, F_4, F_6 qui entrent dans le calcul de l'énergie de répulsion électronique, ainsi qu'à la constante du couplage spin-orbite $\zeta 5f$. Il est bien plus malaisé d'estimer *a priori* les deux paramètres du champ cristallin de symétrie cubique. En effet, d'un composé à l'autre, le degré de covalence de la liaison uranium-coordinat, et la distance de liaison changent avec la nature des coordinats, ce qui affecte les paramètres de champ cristallin.

Pour un choix initial raisonnable des paramètres de l'hamiltonien $\mathcal{H}_{\text{cubique}}$, on calcule¹ les niveaux d'énergie et on les compare aux positions des maxima du spectre d'absorption. L'indexation se fait alors en attribuant à un niveau observé la représentation irréductible du groupe O_h associée au niveau calculé le plus proche.

On peut alors passer à la seconde étape, à savoir l'ajustement des paramètres de l'hamiltonien selon un critère de moindres carrés [1, 10]. Mais très souvent, les valeurs finales d'un ou de plusieurs paramètres sont extérieures au domaine prévu, et physiquement invraisemblables. Par exemple, en ce qui concerne le paramètre F_2 de l'uranium(IV), nous nous attendons à ce que la valeur trouvée ne soit ni beaucoup plus grande, ni beaucoup plus petite que celles antérieurement déterminées pour différents composés de l'uranium(IV) [1, 11, 12]; aussi fixons-nous, un peu arbitrairement, les bornes inférieure et supérieure du domaine permis à 100 et 250 cm^{-1} respectivement.

On est donc amené à essayer de nouvelles identifications, jusqu'à ce que, d'une part, les paramètres aient un ordre de grandeur acceptable, et que d'autre part l'écart quadratique moyen entre les niveaux calculés et observés soit suffisamment petit, disons inférieur à une centaine de cm^{-1} .

Lorsqu'on ne parvient pas à reproduire par le calcul les énergies des transitions expérimentales avec un écart moyen acceptable après avoir essayé un bon nombre d'indexations de ces transitions, ou lorsque deux ou plusieurs indexations également vraisemblables conduisent à des écarts quadratiques moyens très voisins, force est de conclure que l'interprétation du spectre optique a échoué.

¹ L'un de nous [6], ainsi que différents auteurs [2, 9–11] ont entrepris le calcul des éléments de matrice $\mathcal{H}_{\text{cubique}}$ dans différentes bases de fonctions et la diagonalisation de la matrice. Nous discutons plus loin du choix de la base.

3. L'analyse de la susceptibilité magnétique

Dans un tel cas, le recours à la loi de variation de la susceptibilité magnétique avec la température s'impose comme le moyen devant permettre de déterminer les niveaux d'énergie électroniques et les paramètres de champ cristallin. En effet, aucune indexation n'est nécessaire, et l'on peut d'autre part sans inconvénient ignorer initialement l'effet du couplage vibronique sur la susceptibilité magnétique.

Il est cependant nécessaire d'identifier soigneusement la contribution à la susceptibilité paramagnétique provenant de la configuration f^2 en la distinguant de la susceptibilité diamagnétique induite par le champ appliqué, et des contributions éventuelles de haute fréquence à la susceptibilité paramagnétique provenant des autres électrons de la molécule. Dans la mesure où la susceptibilité magnétique observée dépend beaucoup de la température, comme c'est le cas pour $U(NCS)_8[N(C_2H_5)_4]_4$, l'identification des contributions des états de la configuration f^2 ne pose guère de problème.

Pour les molécules dont la susceptibilité magnétique est, jusqu'à la température ambiante, indépendante de la température, comme UCl_6Cs_2 [8] ou PuF_6 [13], la séparation des différentes contributions à la susceptibilité magnétique est plus difficile, de sorte que la susceptibilité magnétique apporte une information bien moins précise, et donc moins utile à la détermination des paramètres énergétiques de la molécule. On peut néanmoins déterminer un ordre de grandeur des paramètres de champ cristallin en supposant connus les paramètres de l'ion libre.

Aussi avons nous écrit en langage FORTRAN un programme de calcul des niveaux d'énergie électronique et de la susceptibilité paramagnétique pour un ion de configuration f^2 placé dans un environnement de symétrie cubique. Nous décrivons ci-dessous les étapes de ce calcul.

4. Choix d'une base et diagonalisation de l'hamiltonien

La première étape consiste à diagonaliser l'hamiltonien \mathcal{H} , et à déterminer non seulement ses valeurs propres qui sont les niveaux d'énergie recherchés, mais encore ses fonctions propres, nécessaires au calcul de la susceptibilité magnétique, dans une base que l'on a choisie.

Nous commençons par examiner en détail le choix de la base, qui est très important pour la conduite du calcul, en particulier lorsqu'on a en vue un ajustement de paramètres qui implique de nombreuses itérations. Les fonctions de base qui simplifient l'expression des éléments de matrice sont les fonctions propres des moments angulaires orbital L , de spin S et total J . En outre, elles appartiennent à des espaces vectoriels sous-tendant les représentations irréductibles Γ du groupe O_h . Nous les notons $|f^2, S, L, J, \Gamma, \tilde{l}\rangle$. Il est nécessaire d'introduire un indice supplémentaire pour spécifier la fonction lorsque la dimension de la représentation est supérieure à 1. Abragam [14] a montré quel avantage il y a à introduire le spin fictif \tilde{l} ; la fonction $|f^2, S, L, J, \Gamma, \tilde{l}\rangle$ se transforme alors à l'aide des matrices canoniques de la représentation irréductible Γ dans les opérations de symétrie du groupe O_h .

Dans cette base, les éléments de matrice de la répulsion coulombienne e^2/r_{12} sont diagonaux; ce sont les énergies des sept termes spectroscopiques de la

configuration f^2 , qui s'expriment en fonction des trois paramètres de Slater-Condon, et sont tabulées par Condon et Shortley, Trefftz, et Judd [15]. Les éléments de matrice du couplage spin-orbite ont été calculés par Spedding [16] en vue de l'interprétation des spectres électroniques de praséodyme(III), et par Satten et Margolis [2]. Dans le Tab. 4 de leur article, Satten et Margolis adoptent une convention de signe inhabituelle sur les coefficients de Clebsch-Gordan lorsqu'ils expriment les fonctions propres du moment angulaire orbital total $|l_1=3, l_2=3, L, L_z\rangle$ à l'aide des produits de fonctions propres monoélectroniques $|l_1=3, l_2=3, l_{1z}, l_{2z}\rangle$.

Dans la mesure où l'on suit toujours cette convention inhabituelle de Satten et Margolis, aucune difficulté particulière ne surgit; on doit toutefois se rappeler que ce n'est pas la convention utilisée dans les tables de Rotenberg *et al.* [17]. Cependant, comme la plupart des travaux publiés se rapportant à la configuration f^2 en champ cubique s'appuient sur les tables antérieurement publiées par Satten et Margolis [2], nous avons choisi de maintenir leurs conventions inhabituelles lors du calcul des propriétés magnétiques après avoir soigneusement corrigé et complété leurs fonctions de base comme nous l'exposons ci-dessous.

Pour calculer les éléments de matrice du potentiel cristallin $V(r_1) + V(r_2)$ dans la base choisie, il faut déterminer comment les harmoniques cubiques $|J, \Gamma, \tilde{l}\rangle$ se décomposent sur les harmoniques sphériques $|J, J_z\rangle$. Le Tab. 1 de Satten et Margolis [2] explicite les expressions des harmoniques cubiques, mais sans faire usage du spin fictif pour étiqueter les fonctions. D'autre part, les fonctions qu'ils publient pour les deux représentations irréductibles Γ_4 du groupe O issues de la représentation irréductible \mathscr{D}_5 du groupe de toutes les rotations de l'espace n'engendrent pas deux sous-espaces invariants dans les opérations de symétrie du groupe O . On peut construire d'une infinité de façons les deux fonctions $|\mathscr{D}_5, a\Gamma_4, \tilde{0}\rangle$ et $|\mathscr{D}_5, b\Gamma_4, \tilde{0}\rangle$ qui se transforment de façon identique dans les opérations de symétrie du groupe O_h . Une fois ce choix fait, les fonctions $|\mathscr{D}_5, a\Gamma_4, \tilde{1}\rangle$ et $|\mathscr{D}_5, a\Gamma_4, -\tilde{1}\rangle$ d'une part, $|\mathscr{D}_5, b\Gamma_4, \tilde{1}\rangle$ et $|\mathscr{D}_5, b\Gamma_4, -\tilde{1}\rangle$ d'autre part sont déterminées. Si l'on pose, comme fait Margolis $|\mathscr{D}_5, a\Gamma_4, \tilde{0}\rangle = |\mathscr{D}_5, J_z=0\rangle$ on ne retrouve pas les deux autres fonctions qu'il associe à la représentation irréductible $a\Gamma_4$ (de même pour $b\Gamma_4$).

Plusieurs conventions sont possibles en ce qui concerne les signes des fonctions harmoniques cubiques, et même en ce qui concerne la définition de ces fonctions dans le cas des représentations Γ_4 apparaissant deux fois dans \mathscr{D}_5 et des représentations Γ_5 apparaissant deux fois dans \mathscr{D}_6 . Bien que Griffith [18] ait adopté la convention la plus naturelle, et tabulé sans erreur les harmoniques cubiques jusqu'à $J=6$, nous n'avons pas suivi sa convention mais celle de Satten et Margolis, de façon à pouvoir utiliser avec un minimum de modifications leur table (Tab. 3 de la Réf. [2]) des éléments de matrice du potentiel cristallin. Notre Tab. 1 corrige et complète le Tab. 1 de Satten et Margolis.

Les fonctions $|\mathscr{D}_5, a\Gamma_4 \pm \tilde{1}\rangle$ et $|\mathscr{D}_5, b\Gamma_4, \pm \tilde{1}\rangle$ n'étant pas nécessaires au calcul des éléments de matrice du potentiel cristallin, le Tab. 3 de la Réf. [2] corrigé par l'erratum ne comporte plus d'erreur.

Cependant, nous avons multiplié tous les éléments de matrice du potentiel de degré 4 par 33/8 et tous les éléments de matrice du potentiel de degré 6 par

Tab. 1. Les harmoniques cubiques exprimés en fonction des harmoniques sphériques de $J=0$ à $J=6$.

J	Etats propres du spin fictif
0	$\Gamma_1 0\rangle$
1	$\Gamma_4 \begin{cases} \tilde{1}\rangle = 1\rangle \\ \tilde{0}\rangle = 0\rangle \\ -\tilde{1}\rangle = -1\rangle \end{cases}$
2	$\Gamma_3 \begin{cases} \Gamma_3, \theta\rangle = 0\rangle \\ \Gamma_3, \varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 2\rangle + -2\rangle\} \end{cases}$ $\Gamma_5 \begin{cases} \Gamma_5, \tilde{1}\rangle = -1\rangle \\ \Gamma_5, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 2\rangle - -2\rangle\} \\ \Gamma_5, -\tilde{1}\rangle = - +1\rangle \end{cases}$
3	$\Gamma_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 2\rangle - -2\rangle\}$ $\Gamma_4 \begin{cases} \Gamma_4, \tilde{1}\rangle = -\sqrt{\frac{3}{8}} 1\rangle - \sqrt{\frac{5}{8}} -3\rangle \\ \Gamma_4, \tilde{0}\rangle = 0\rangle \\ \Gamma_4, -\tilde{1}\rangle = -\sqrt{\frac{3}{8}} -1\rangle - \sqrt{\frac{5}{8}} 3\rangle \end{cases}$ $\Gamma_5 \begin{cases} \Gamma_5, \tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{5}{8}} -1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}} 3\rangle \\ \Gamma_5, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 2\rangle + -2\rangle\} \\ \Gamma_5, -\tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{5}{8}} 1\rangle - \sqrt{\frac{3}{8}} -3\rangle \end{cases}$
4	$\Gamma_1 \frac{1}{\sqrt{24}} \{\sqrt{14} 0\rangle + \sqrt{5} 4\rangle + \sqrt{5} -4\rangle\}$ $\Gamma_3 \begin{cases} \Gamma_3, \theta\rangle = \frac{1}{\sqrt{24}} \{-\sqrt{10} 0\rangle + \sqrt{7} 4\rangle + \sqrt{7} -4\rangle\} \\ \Gamma_3, \varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 2\rangle + -2\rangle\} \end{cases}$ $\Gamma_4 \begin{cases} \Gamma_4, \tilde{1}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{8}} -3\rangle - \sqrt{\frac{7}{8}} 1\rangle \\ \Gamma_4, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 4\rangle - -4\rangle\} \\ \Gamma_4, -\tilde{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} 3\rangle + \sqrt{\frac{7}{8}} -1\rangle \end{cases}$

Tab. 1—suite

J Etats propres du spin fictif

$$\begin{aligned}
 4 \quad & \left\{ \begin{array}{l} |D_4, \Gamma_5, \tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{7}{8}}|3\rangle - \sqrt{\frac{1}{8}}|-1\rangle \\ |D_4, \Gamma_5, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|2\rangle - |-2\rangle\} \\ |D_4, \Gamma_5, -\tilde{1}\rangle = -\sqrt{\frac{7}{8}}|-3\rangle + \sqrt{\frac{1}{8}}|1\rangle \end{array} \right. \\
 \\
 5 \quad & \left\{ \begin{array}{l} |\Gamma_3, 0\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}\{|4\rangle - |-4\rangle\} \\ |\Gamma_3, \varepsilon\rangle = +\frac{1}{\sqrt{2}}\{|2\rangle - |-2\rangle\} \\ \\ \Gamma_{4a} \left\{ \begin{array}{l} |D_5, \Gamma_4 a, \tilde{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{128}}\{\sqrt{30}|1\rangle + \sqrt{35}|-3\rangle + \sqrt{63}|5\rangle\} \\ |D_5, \Gamma_4 a, \tilde{0}\rangle = |0\rangle \\ |D_5, \Gamma_4 a, -\tilde{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{128}}\{\sqrt{30}|-1\rangle + \sqrt{35}|3\rangle + \sqrt{63}|-5\rangle\} \end{array} \right. \\ \\ \Gamma_{4b} \left\{ \begin{array}{l} |D_5, \Gamma_{4b}, \tilde{1}\rangle = \frac{\sqrt{10}}{16}|5\rangle + \frac{\sqrt{84}}{16}|1\rangle - \frac{\sqrt{162}}{16}|-3\rangle \\ |D_5, \Gamma_{4b}, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|4\rangle + |-4\rangle\} \\ |D_5, \Gamma_{4b}, -\tilde{1}\rangle = \frac{\sqrt{10}}{16}|-5\rangle + \frac{\sqrt{84}}{16}|-1\rangle - \frac{\sqrt{162}}{16}|3\rangle \end{array} \right. \\ \\ \Gamma_5 \left\{ \begin{array}{l} |D_5, \Gamma_5, \tilde{1}\rangle = \sqrt{\frac{15}{32}}|-5\rangle - \sqrt{\frac{14}{32}}|-1\rangle - \sqrt{\frac{3}{32}}|3\rangle \\ |D_5, \Gamma_5, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|2\rangle + |-2\rangle\} \\ |D_5, \Gamma_5, -1\rangle = \sqrt{\frac{15}{32}}|5\rangle - \sqrt{\frac{14}{32}}|1\rangle - \sqrt{\frac{3}{32}}|-3\rangle \end{array} \right. \\
 \\
 6 \quad & \Gamma_1 \sqrt{\frac{2}{16}}|0\rangle - \sqrt{\frac{7}{16}}|4\rangle - \sqrt{\frac{7}{16}}|-4\rangle \\
 & \Gamma_2 \sqrt{\frac{5}{32}}\{|6\rangle + |-6\rangle\} - \sqrt{\frac{11}{32}}\{|2\rangle + |-2\rangle\} \\
 & \Gamma_3 \left\{ \begin{array}{l} |\Gamma_3, \theta\rangle = \sqrt{\frac{14}{16}}|0\rangle + \frac{1}{4}|4\rangle + \frac{1}{4}|-4\rangle \\ |\Gamma_3, \varepsilon\rangle = \sqrt{\frac{5}{32}}\{|2\rangle + |-2\rangle\} + \sqrt{\frac{11}{32}}\{|6\rangle + |-6\rangle\} \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Tab. 1—suite

<i>J</i>	Etats propres du spin fictif
6	$\Gamma_4 \begin{cases} D_6, \Gamma_4, \tilde{1}\rangle = -\sqrt{\frac{11}{32}} 5\rangle + \sqrt{\frac{6}{32}} 1\rangle - \sqrt{\frac{15}{32}} -3\rangle \\ D_6, \Gamma_4, \tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 4\rangle - -4\rangle\} \\ D_6, \Gamma_4, -1\rangle = \sqrt{\frac{11}{32}} -5\rangle - \sqrt{\frac{6}{32}} -1\rangle + \sqrt{\frac{15}{32}} 3\rangle \end{cases}$
	$\Gamma_{5a} \begin{cases} D_6, \Gamma_{5a}, \tilde{1}\rangle = \frac{7\sqrt{2}}{16} -1\rangle + \frac{5\sqrt{5}}{16} 3\rangle - \frac{\sqrt{33}}{16} -5\rangle \\ D_6, \Gamma_{5a}, \tilde{0}\rangle = -\sqrt{\frac{5}{32}} \{ 2\rangle - -2\rangle\} + \sqrt{\frac{11}{32}} \{ 6\rangle - -6\rangle\} \\ D_6, \Gamma_{5a}, -\tilde{1}\rangle = -\frac{7\sqrt{2}}{16} 1\rangle - \frac{5\sqrt{5}}{16} -3\rangle + \frac{\sqrt{33}}{16} 5\rangle \end{cases}$
	$\Gamma_{5b} \begin{cases} D_6, \Gamma_{5b}, \tilde{1}\rangle = \frac{\sqrt{110}}{16} -1\rangle - \frac{\sqrt{11}}{16} 3\rangle + \frac{3\sqrt{15}}{16} -5\rangle \\ D_6, \Gamma_{5b}, \tilde{0}\rangle = \sqrt{\frac{11}{32}} \{ 2\rangle - -2\rangle\} + \sqrt{\frac{5}{32}} \{ 6\rangle - -6\rangle\} \\ D_6, \Gamma_{5b}, -\tilde{1}\rangle = -\frac{\sqrt{110}}{16} 1\rangle + \frac{\sqrt{11}}{16} -3\rangle - \frac{3\sqrt{15}}{16} 5\rangle \end{cases}$

429/80, car cela simplifie notablement l'expression de ces éléments de matrice. Mais surtout, si l'on diagonalise successivement les matrices du potentiel cristallin de degré 4 et du potentiel cristallin de degré 6 ainsi modifiées, on obtient des valeurs propres qui sont toutes entières. En effet, ces valeurs propres sont chacune la somme de deux valeurs propres de la matrice du potentiel cristallin monoélectronique de même degré; et les valeurs propres des matrices du potentiel cristallin monoélectronique de degré 4 et du potentiel cristallin monoélectronique de degré 6 sont entières lorsque l'on multiplie les paramètres $A\langle r^4 \rangle$ et $B\langle r^6 \rangle$ de Satten et Margolis par 8/33 et par 80/429 respectivement. En posant:

$$V_{4c} = 8/33 A\langle r^4 \rangle \text{ et } V_{6c} = 80/429 B\langle r^6 \rangle^2$$

les énergies des niveaux de la configuration f^1 en champ cristallin cubique ont pour expression:

$$E(\Gamma_2) = -12 \cdot V_{4c} + 48 \cdot V_{6c}$$

$$E(F_5) = -2 \cdot V_{4c} - 36 \cdot V_{6c}$$

$$E(\Gamma_4) = 6 \cdot V_{4c} + 20 \cdot V_{6c}$$

L'obtention de ces valeurs propres entières constitue une vérification sûre et simple du programme de calcul, qui eût épargné à Gruber et Hecht [11] de refaire

2 Nos paramètres V_{4c} et V_{6c} s'identifient aux paramètres b_4 et $-b_6$ respectivement, définis par: Edelstein, N., Brown, D., Whittaker, B.: Inorg. Chem. 13, 563 (1974).

à titre de vérification le calcul des valeurs propres de l'énergie dans une autre base donnée par Goodman [6].

La base de fonctions ayant été définie, et les éléments de matrice des termes de l'hamiltonien \mathcal{H} calculés en fonction des six paramètres $F_2, F_4, F_6, \zeta, V_{4c}$ et V_{6c} , on diagonalise les cinq matrices différentes auxquelles se réduit la matrice de dimension 91 de l'hamiltonien $\mathcal{H}_{\text{cubique}}$ pour la configuration. Nous notons $E_i^{(0)}$ les valeurs propres et ψ_i les fonctions propres de \mathcal{H} . L'hamiltonien Zeeman $H \cdot Z = \beta H \cdot (L_z + 2S_z)$ peut alors être introduit comme une perturbation. Rappelons que cet opérateur se transforme comme une composante de vecteur dans les opérations de symétrie du groupe O et sous-tend donc la représentation Γ_4 . L'élément de matrice $\langle \varphi_i | Z | \varphi_j \rangle$ est non nul si le produit des représentations irréductibles Γ_i et Γ_j associées aux fonctions ψ_i et ψ_j contient Γ_4 . La perturbation Zeeman du premier ordre est non nulle seulement pour les triplets Γ_4 et Γ_5 . Grâce au choix de fonctions propres du spin fictif, elle est en outre diagonale.

La susceptibilité paramagnétique molaire exprimée en u.e.m.c.g.s. est donnée par la formule de Van Vleck [19] (\mathcal{N} = nombre d'Avogadro, k = constante de Boltzmann, β = magnéton de Bohr):

$$\chi(T) = \mathcal{N} \sum_{\text{états } i} \left\{ \frac{(E_i^{(1)})^2}{kT} - 2E_i^{(2)} \right\} \exp\left(-\frac{E_i^{(0)}}{kT}\right) \Bigg/ \sum_{\text{états } i} \exp\left(-\frac{E_i^{(0)}}{kT}\right)$$

où $E_i^{(1)} = \langle \psi_i | Z | \psi_i \rangle = \beta \langle \psi_i | L_z + 2S_z | \psi_i \rangle$

donne la perturbation Zeeman du premier ordre compte tenu de la remarque ci-dessus. La relation:

$$E_i^{(2)} = \sum_{\substack{\text{états } j \text{ tels que} \\ E_j^{(0)} \neq E_i^{(0)}}} \frac{|\langle \psi_i | Z | \psi_j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

donne la perturbation Zeeman du second ordre.

Si l'on convient d'exprimer les énergies $E_i^{(0)}$ en degrés Kelvin, et si l'on pose:

$$\varepsilon_i^{(1)} = \langle \psi_i | L_z + 2S_z | \psi_i \rangle$$

$$\varepsilon_i^{(2)} = \sum_{j | E_j^{(0)} \neq E_i^{(0)}} \frac{|\langle \psi_i | L_z + 2S_z | \psi_j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

la formule de Van Vleck s'écrit sous la forme plus commode:

$$\chi(T) = \mathcal{N} \frac{\beta^2}{k} \sum_i \left[\frac{(\varepsilon_i^{(1)})^2}{T} - 2\varepsilon_i^{(2)} \right] \exp\left(-\frac{E_i^{(0)}}{T}\right) \Bigg/ \sum_i \exp\left(-\frac{E_i^{(0)}}{T}\right)$$

où les sommes portent sur des expressions sans dimension. En pratique on décompose les sommes sur le numérateur et sur le dénominateur en cinq sommes portant sur les états sous-tendant respectivement les cinq représentations irréductibles $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ du groupe O .

Pour les états non magnétiques sous-tendant Γ_1, Γ_2 ou Γ_3 , on a vu que $\varepsilon_i^{(1)}$ est nul. Pour les représentations Γ_3, Γ_4 et Γ_5 de dimension supérieure à un, auxquelles sont associés des niveaux d'énergie dégénérés, il est commode de remplacer la sommation sur les états sous-tendant une représentation par une

double sommation sur les niveaux d'énergie, puis sur les valeurs du spin fictif. La règle de sélection que nous évoquions plus haut nous permet de restreindre la liste des éléments de matrice à calculer pour déterminer les perturbations du second ordre $\varepsilon_i^{(2)}$: par exemple si ψ_i sous-tend Γ_1 , la sommation ne porte que sur les fonctions ψ_j sous-tendant la représentation Γ_4 , tandis que si ψ_i sous-tend Γ_4 , la sommation porte sur les fonctions ψ_j sous-tendant les représentations $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4$ et Γ_5 .

Nous avons tabulé, Tab. 2, les éléments de matrice non nuls de l'opérateur $L_z + 2S_z$ dans la base de fonctions $|f^2, S, L, J, \Gamma, \tilde{\Gamma}\rangle$. En dehors des règles de sélection particulières au groupe O_h ou T_d , il existe la règle de sélection

$$|f^2, S, L, J, \Gamma, \tilde{\Gamma}\langle L_z + 2S_z | f^2, S', L', J', \Gamma', \tilde{\Gamma}' \rangle = 0 \text{ si } S' \neq S, \text{ ou si } L' \neq L \text{ ou si } |J' - J| > 1$$

Dans son livre [20], Wybourne donne les formules nécessaires au calcul des éléments de matrice non nuls (formules (4-4), (4-5) et (4-6) page 98) de l'opérateur $L_z + 2S_z$ dans la base des fonctions $|S, L, J, J_z\rangle$.

Il n'est pas nécessaire de tabuler les éléments de matrice suivants où $\alpha, \beta, \gamma, \alpha', \beta', \gamma'$ représentent des multiplets de la configuration

$$\begin{aligned} &\langle \alpha, \Gamma_4, -\tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | \alpha', \Gamma_4, -\tilde{\Gamma} \rangle \quad \text{ou} \\ &\langle \beta, \Gamma_5, -\tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | \beta', \Gamma_5, -\tilde{\Gamma} \rangle \quad \text{ou encore} \\ &\langle \gamma, \Gamma_4, -\tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | \gamma', \Gamma_5, \tilde{\Gamma} \rangle \end{aligned}$$

car dans n'importe quelle base de fonctions se transformant suivant les matrices canoniques des représentations du groupe O_h , il existe les relations:

$$\begin{aligned} \langle n, \Gamma_4, -\tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | n', \Gamma_4, -\tilde{\Gamma} \rangle &= -\langle n, \Gamma_4, \tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | n', \Gamma_4, \tilde{\Gamma} \rangle \\ \langle p, \Gamma_4, -\tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | p', \Gamma_5, \tilde{\Gamma} \rangle &= +\langle p, \Gamma_4, \tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | p', \Gamma_5, -\tilde{\Gamma} \rangle \\ \langle r, \Gamma_5, -\tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | r', \Gamma_5, -\tilde{\Gamma} \rangle &= -\langle r, \Gamma_5, \tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | r', \Gamma_5, \tilde{\Gamma} \rangle \end{aligned}$$

On peut alors calculer effectivement les éléments de matrice $\langle \psi_i | L_z + 2S_z | \psi_j \rangle$. Nous démontrons dans l'appendice, cinq règles de somme permettant de vérifier ces calculs:

$$\sum_{\psi \in \Gamma_i} \sum_{\varphi} |\langle \psi | L_z + 2S_z | \varphi \rangle| = S(\Gamma_i) \text{ avec}$$

$$S(\Gamma_1) = 168/3 \quad S(\Gamma_2) = 116/3 \quad S(\Gamma_3) = 448/3 \quad S(\Gamma_4) = 256 \quad S(\Gamma_5) = 340.$$

On peut enfin vérifier dans différents cas limites le calcul de la susceptibilité magnétique elle-même:

a) lorsque la température devient très élevée, la susceptibilité rejoint asymptotiquement celle d'une configuration f^2 dégénérée valant $\chi_{(T)} = (\mathcal{N} \beta^2 / kT) \cdot (120/13)$. A cette expression correspond la valeur $T \cdot \chi_{(T)} = 3,46279$

b) si l'on suppose que les paramètres de Slater-Condon ont leurs valeurs habituelles ($F_2 \simeq 180, F_4 \simeq 35, F_6 \simeq 4$), et que les paramètres de champ cristallin et la constante de couplage spin-orbite sont très petits ($\simeq 10^{-8}$), la susceptibilité

magnétique dans un domaine allant au moins de 10^{-3} à 10 Kelvins est celle d'un terme 3H dégénéré: $T \cdot \chi_{(T)} = \mathcal{N} \beta^2 / k \cdot 1254/99 = 4,75171$

c) si l'on prend $F_2 = 18000$, $F_4 = 3500$, $F_6 = 400$, $\zeta = 100$, $V_{4c} = 10^{-4}$, $V_{6c} = 10^{-4}$, le multiplet fondamental 3H_4 est bien isolé des multiplets excités, et quasiment dégénéré. La susceptibilité calculée dans un domaine allant au moins de 10^{-1} à 1 K est celle du multiplet 3H_4 dégénéré: $T \cdot \chi_{(T)} = \mathcal{N} \beta^2 / k \cdot 64/15 = 1,60058$.

Nous sommes alors en mesure de calculer les niveaux optiques d'une part, la susceptibilité magnétique à une température donnée d'autre part, et de comparer les valeurs calculées aux résultats expérimentaux. Le programme d'affinement statistique par régression non linéaire de M. Borne, F. Bibian et M. Tournarie nous permet d'ajuster les paramètres dont dépendent nos observations: $F_2, F_4, F_6, \zeta, V_{4c}$ et V_{6c} . Ce programme, dont Tournarie [21] a exposé le principe, minimise

la somme des carrés des écarts réduits $\frac{y_{\text{observé}} - y_{\text{calculé}}}{\Delta y}$ où Δy est l'incertitude sur

l'observation y . On peut donc ajuster les paramètres en tenant compte à la fois des niveaux optiques et des valeurs de la susceptibilité magnétique. On peut aussi ne tenir compte que des niveaux optiques en augmentant artificiellement les

Tab. 2. Eléments de matrice de l'opérateur $L_z + 2S_z$

Représentation $\Gamma_4, \vec{0}$												
	1I_6	3H_6	${}^3H_{5b}$	${}^3H_{5a}$	3H_4	1G_4	3F_4	3F_3	3P_1			
Représentation Γ_1	1I_6	$-\sqrt{14}$	0	0	0	0	0	0	0			
	3H_6	0	$-\frac{7}{3}\sqrt{\frac{7}{2}}$	$-\frac{5}{6}\sqrt{\frac{7}{22}}$	$\sqrt{\frac{5}{88}}$	0	0	0	0			
	3H_4	0	0	$\frac{3}{\sqrt{110}}$	$\sqrt{\frac{7}{22}}$	$\frac{8}{\sqrt{15}}$	0	0	0			
	1G_4	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{20}{3}}$	0	0	0			
	3F_4	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{125}{12}}$	$\frac{1}{2}$	0			
	3P_0	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$			
	1S_0	0	0	0	0	0	0	0	0			
Représentation $\Gamma_5, \vec{0}$												
	${}^1I_{6b}$	${}^1I_{6a}$	${}^3H_{6b}$	${}^3H_{6a}$	3H_5	3H_4	1G_4	3F_4	3F_3	3F_2	1D_2	3P_2
Représentation Γ_2	1I_6	$\frac{1}{2}$	$\frac{55}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3H_6	0	0	$\frac{7}{12}$	$\frac{7\sqrt{55}}{12}$	$-\sqrt{\frac{5}{18}}$	0	0	0	0	0	0
	3F_3	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{9}{28}}$	$\frac{13}{6}$	$\sqrt{\frac{20}{63}}$	0	0

Tab. 2—suite

Représentation $\Gamma_4, \bar{1}$		1I_6	3H_6	${}^3H_{5b}$	${}^3H_{5a}$	3H_4	1G_4	3F_4	3F_3	3P_1
Représentation $\Gamma_4, \bar{1}$	1I_6	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0
	3H_6	0	$\frac{7}{12}$	$\frac{35}{24\sqrt{11}}$	$-\sqrt{\frac{35}{704}}$	0	0	0	0	0
	${}^3H_{5b}$	0	$\frac{35}{24\sqrt{11}}$	$-\frac{341}{240}$	$\frac{31\sqrt{35}}{80}$	$-\sqrt{\frac{27}{550}}$	0	0	0	0
	${}^3H_{5a}$	0	$\sqrt{\frac{35}{704}}$	$\frac{31\sqrt{35}}{80}$	$\frac{31}{16}$	$-\sqrt{\frac{21}{110}}$	0	0	0	0
	3H_4	0	0	$-\sqrt{\frac{27}{550}}$	$-\sqrt{\frac{21}{110}}$	$\frac{2}{5}$	0	0	0	0
	1G_4	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	0
	3F_4	0	0	0	0	0	0	$\frac{5}{8}$	$\sqrt{\frac{15}{64}}$	0
	3F_3	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{15}{64}}$	$-\frac{13}{8}$	0
	3P_1	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{3}{2}$

Représentation $\Gamma_4, \bar{1}$

Représentation $\Gamma_5, \bar{1}$		1I_6	3H_6	${}^3H_{5b}$	${}^3H_{5a}$	3H_4	1G_4	3F_4	3F_3	3P_1
Représentation $\Gamma_5, \bar{1}$	${}^1I_{6b}$	$\sqrt{\frac{165}{32}}$	0	0	0	0	0	0	0	0
	${}^1I_{6a}$	$-\sqrt{\frac{243}{32}}$	0	0	0	0	0	0	0	0
	${}^3H_{6b}$	0	$\frac{7}{6}\sqrt{\frac{165}{32}}$	$\frac{7}{16}\sqrt{\frac{5}{6}}$	$-\frac{5}{16}\sqrt{\frac{7}{6}}$	0	0	0	0	0
	${}^3H_{6a}$	0	$-\frac{21\sqrt{3}}{\sqrt{128}}$	$\frac{15}{16\sqrt{66}}$	$-\frac{7}{16}\sqrt{\frac{35}{66}}$	0	0	0	0	0
	3H_5	0	$-\frac{5}{4\sqrt{33}}$	$\frac{31}{40\sqrt{3}}$	$\frac{31}{8}\sqrt{\frac{7}{15}}$	$\sqrt{\frac{72}{275}}$	0	0	0	0
	3H_4	0	0	$\frac{3}{5}\sqrt{\frac{21}{22}}$	$-\sqrt{\frac{3}{110}}$	$-\sqrt{\frac{28}{25}}$	0	0	0	0
	1G_4	0	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{7}{4}}$	0	0	0
	3F_4	0	0	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{175}{64}}$	$\sqrt{\frac{15}{448}}$	0

Tab. 2—suite

Représentation $\Gamma_4, \bar{1}$		1I_6	3H_6	${}^3H_{5b}$	${}^3H_{5a}$	3H_4	1G_4	3F_4	3F_3	3P_1
Représentation $\Gamma_5, \bar{1}$	3F_3	0	0	0	0	0	0	$-\frac{3}{8}$	$-\frac{\sqrt{2535}}{24}$	0
	3F_2	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{21}}$	0
	1D_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3P_2	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$

Représentation $\Gamma_5, \bar{1}$

Représentation $\Gamma_5, \bar{1}$		${}^1I_{6b}$	${}^1I_{6a}$	${}^3H_{6b}$	${}^3H_{6a}$	3H_5	3H_4	1G_4	3F_4	3F_3	3F_2	1D_2	3P_2
Représentation $\Gamma_5, \bar{1}$	${}^1I_{6b}$	$-\frac{47}{16}$	$\frac{\sqrt{55}}{16}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	${}^1I_{6a}$	$\frac{\sqrt{55}}{16}$	$\frac{7}{16}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	${}^3H_{6b}$	0	0	$-\frac{329}{96}$	$\frac{7\sqrt{55}}{96}$	$-\sqrt{\frac{5}{1152}}$	0	0	0	0	0	0	0
	${}^3H_{6a}$	0	0	$\frac{7\sqrt{55}}{96}$	$\frac{49}{96}$	$-\sqrt{\frac{275}{1152}}$	0	0	0	0	0	0	0
	3H_5	0	0	$-\sqrt{\frac{5}{1152}}$	$-\sqrt{\frac{275}{1152}}$	$-\frac{31}{12}$	0	0	0	0	0	0	0
	3H_4	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
	1G_4	0	0	0	0	0	0	$\frac{5}{2}$	0	0	0	0	0
	3F_4	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{25}{8}$	$-\sqrt{\frac{81}{448}}$	0	0	0
	3F_3	0	0	0	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{81}{448}}$	$\frac{13}{24}$	$\sqrt{\frac{20}{63}}$	0	0
	3F_2	0	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{20}{63}}$	$-\frac{2}{3}$	0	0
	1D_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0
	3P_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{3}{2}$

incertitudes sur les valeurs expérimentales de la susceptibilité, ou procéder inversement. A chaque fois, le minimum de la somme des carrés des écarts réduits nous donne une idée de la qualité de l'ajustement, tandis que la variation de cette somme avec les paramètres au voisinage des valeurs optima de ces paramètres renseigne sur la précision avec laquelle on connaît les paramètres recherchés.

5. Application au complexe $U(NCS)_8 [N(C_2H_5)_4]_4$

Ce complexe cristallisant dans le groupe spatial D_{4h}^{17} , le groupe de symétrie ponctuelle du site occupé par l'uranium est D_{4h} . Néanmoins, les coordinats thiocyanate sont alignés sur les quatre diagonales d'un cube presque parfait, de sorte que l'hypothèse d'un champ cristallin de symétrie O_h constitue sûrement une assez bonne approximation.

L'interprétation des spectres d'absorption dans le domaine visible et proche infrarouge, enregistrés sur poudre à 293 K, 77 K et 4, 2 K s'est avérée impossible: aucun des essais d'ajustement de certains niveaux calculés aux maxima ou à certains maxima d'absorption du spectre visible et proche infrarouge, n'a donné de résultat vraiment meilleur que les autres selon le critère de moindres carrés rappelé ci-dessus. D'autre part l'obtention systématique d'un niveau fondamental non magnétique associé à une représentation Γ_1 ou Γ_3 est en contradiction avec le moment magnétique effectif expérimental non nul dans tout le domaine allant de 4, 2 à 300 K [22].

Le moment magnétique effectif à basse température de ce complexe (Fig. 1) implique au voisinage (à quelques cm^{-1}) d'un niveau Γ_5 la présence d'un niveau non magnétique Γ_1 ou Γ_3 qu'aucune des tentatives d'ajustement des niveaux optiques ne permettait de retrouver. Valant 1,209 à 4, 2 K, il est en effet plus grand que la plus grande valeur possible (0,884) pour un niveau de moment angulaire total $J=4$ sous-tendant la représentation irréductible Γ_4 ; il est plus petit que la plus petite valeur possible (2,828) pour un niveau ($J=4$, Γ_5).

En ajustant les paramètres de l'hamiltonien $\mathcal{H}_{\text{cubique}}$ pour que la variation thermique calculée de la susceptibilité paramagnétique reproduise au mieux la variation expérimentale³, nous nous attendions à voir vérifiées la prédiction ci-dessus. C'est bien ce qu'il advint. Mais nous dûmes introduire des "pseudo-observations" à savoir les valeurs des rapports des paramètres de Slater-Condon F_4/F_2 et F_6/F_2 , ainsi que le rapport des paramètres de champ cristallin V_{6c}/V_{4c} . En effet, on ne pouvait rendre compte des valeurs observées en bloquant les paramètres de l'ion libre, mais d'autre part, l'ajustement de ces paramètres à partir des seules valeurs de la susceptibilité magnétique débouchait sur des paramètres incertains ou peu vraisemblables. Il s'avère que les rapports F_4/F_2 et F_6/F_2 déterminés pour quelques composés d'uranium(IV) [1, 11, 12] ou pour PuF_6 [13] prennent des valeurs assez voisines d'un composé à l'autre comme le montre le Tab. 3.

Aussi avons-nous pris $F_4/F_2 = 0,209 \pm 0,040$ et $F_6/F_2 = 0,017 \pm 0,004$. Enfin la valeur de la "pseudo-observation" V_{6c}/V_{4c} fut prise, un peu arbitrairement, égale à $-0,25 \pm 0,09$; cette grande incertitude reflète la méconnaissance que nous avons *a priori* des paramètres de champ cristallin de l'uranium(IV) (cf. cas de l'uranocène [23]).

Finalement, nous obtenons pour résultat de l'ajustement des valeurs calculées aux susceptibilités expérimentales et aux "pseudo-observations" les paramètres suivants:

³ La susceptibilité expérimentale a été au préalable corrigée de la contribution diamagnétique du complexe, évaluée à $-0,000715$ uemcgs.

$$\begin{aligned}
 V_{4c} &= -297,9 \text{ cm}^{-1} & V_{6c} &= 97,14 \text{ cm}^{-1} \\
 F_2 &= 161 \text{ cm}^{-1} & F_4 &= 30,2 \text{ cm}^{-1} & F_6 &= 3,35 \text{ cm}^{-1} & \zeta &= 1500 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{P}$$

Etant donné le caractère arbitraire des valeurs attribuées aux trois "pseudo-observations" et aux incertitudes correspondantes, nous avons refait un ajustement en doublant les valeurs des incertitudes supposées affecter les "pseudo-observations". F_2 , F_4 , F_6 prennent respectivement les valeurs 210 cm^{-1} , 31 cm^{-1} et $6,94 \text{ cm}^{-1}$, tandis que ζ ne bouge pratiquement pas; la variation de F_6 est trop considérable pour que la détermination des paramètres de l'ion libre puisse être considérée comme vraiment convaincante. Par contre, V_{4c} et V_{6c} qui augmentent respectivement de 10% et de 5% nous paraissent vraiment significatifs. Comme le relâchement des contraintes pesant sur les "pseudo-observations" n'améliore pratiquement pas la somme des carrés des écarts réduits, les paramètres donnés plus haut nous paraissent devoir être retenus, d'autant qu'ils

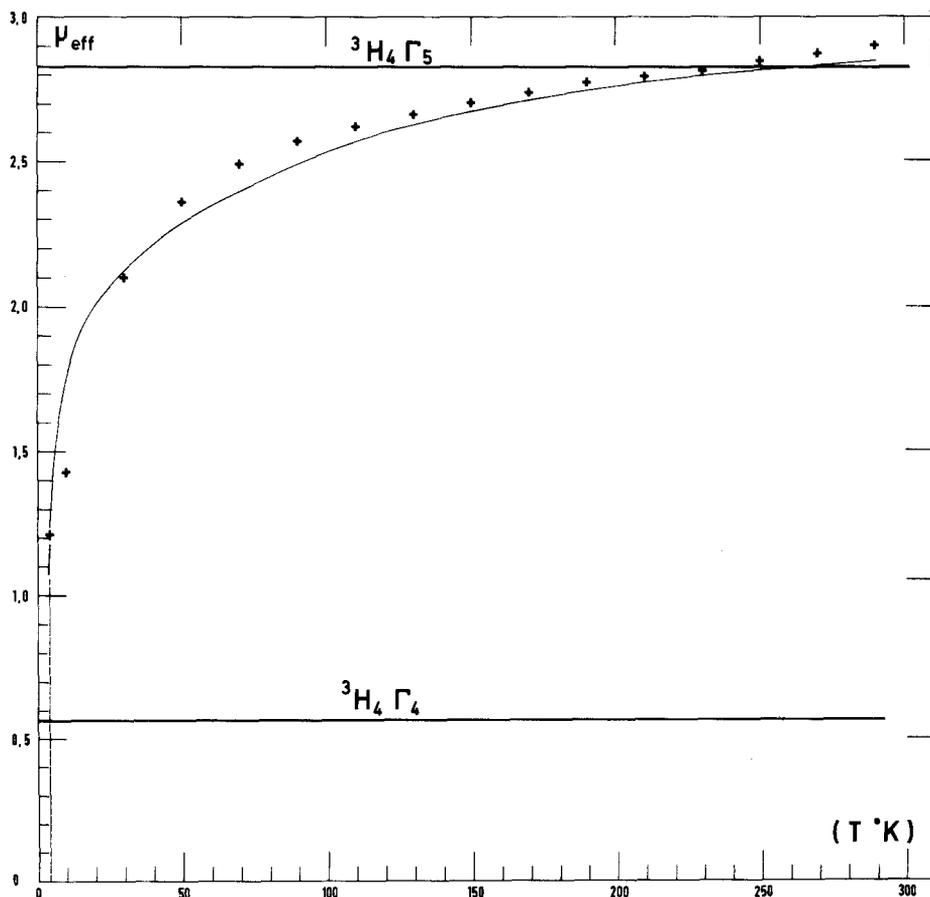


Fig. 1. Moment magnétique effectif du complexe $\text{U}(\text{NCS})_8[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4$ en fonction de la température. Les croix représentent les points expérimentaux, et la courbe continue les valeurs calculées avec les paramètres (P) du texte

Tab. 3. Valeurs expérimentales des rapports F_4/F_2 et F_6/F_2 pour quelques ions f^2

Composé référence	UCl ₆ Cs ₂ (1)	U(BH ₄) ₄ (12)	UCl ₄ (11)	PuF ₆ (6)
F_4/F_2	0,1767	0,1911	0,2876	0,1880
F_6/F_2	0,02079	0,02097	0,01451	0,01759

conduisent à une énergie calculée du niveau 1S_0 plus vraisemblable que lorsque l'on double les incertitudes des "pseudo-observations".

La Fig. 1 représente le moment magnétique effectif calculé avec les paramètres (P) en fonction de la température. Ce moment effectif calculé est en bon accord avec le moment effectif expérimental de 290 à 30 K. Au contraire, à 10 K et à 4, 2 K, le désaccord considérable indique vraisemblablement que la distorsion de symétrie D_{4h} du cube parfait n'est plus négligeable. D'autre part l'effet Jahn-Teller dynamique, lorsque le niveau fondamental présente une dégénérescence orbitale, contribue en principe à diminuer le moment magnétique effectif aux basses températures [24]. Il faudra bien entendu connaître la nature du niveau fondamental réel en symétrie D_{4h} avant de pouvoir discerner le rôle de l'effet Jahn-Teller dynamique sur la susceptibilité magnétique du complexe.

Cependant, la distorsion de symétrie D_{4h} et l'effet Jahn-Teller dynamique ont un rôle secondaire devant le champ cristallin cubique qui se trouve déterminé au moins en première approximation. Cette conclusion se trouve renforcée par le fait que les mêmes paramètres de champ cristallin et de couplage spin-orbite permettent de rendre assez bien compte du spectre d'absorption optique du complexe isomorphe de protactinium Pa(NCS)₈[N(C₂H₅)₄]₄ [22]. Les paramètres (P) nous permettent également de prédire les énergies des transitions électroniques du complexe d'uranium [22], mais l'interprétation du spectre optique reste à faire.

6. Conclusion

Le calcul complet de la susceptibilité paramagnétique d'un ion de configuration f^2 dans un champ cristallin cubique, incorporé dans un programme d'ajustement statistique, permet en principe de déterminer les paramètres de l'hamiltonien \mathcal{H} à partir des mesures de susceptibilité magnétique. L'application au complexe U(NCS)₈[N(C₂H₅)₄]₄ illustre la méthode suivie, qui fournit effectivement ces paramètres, et conduit par conséquent à la description approximative des niveaux d'énergie électronique de la molécule. Le modèle utilisé n'est qu'une approximation ne tenant pas compte des complications éventuelles suivantes: a) la distorsion du site cubique occupé par l'ion de configuration f^2 ; b) l'effet Jahn-Teller dynamique qui réduit les éléments de matrice du moment magnétique orbital; c) les interactions magnétiques ou d'échange entre les ions; d) l'interaction de configuration qui mélange les états d'autres configurations, fd en particulier, à la configuration f^2 .

Lorsque l'ajustement de paramètres ne permet pas de rendre compte de façon convenable de la susceptibilité expérimentale, l'un de ces effets au moins doit être pris en considération.

Le succès de la méthode exposée justifie son extension à des cas de symétrie un peu plus basse, en particulier si l'on dispose de monocristal. Après le cas de la symétrie O_h ou T_d , le cas de la symétrie D_{8h} rencontré avec l'uranocène [23] apparaît comme assez favorable: un seul paramètre supplémentaire est nécessaire. Au contraire, l'extension au cas de la symétrie C_{2v} , qui implique l'ajustement de neuf paramètres de champ cristallin au lieu de deux, semble actuellement hors de portée.

Appendice. Démonstration des règles de somme

Dans cet appendice, nous notons $|f^2, \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l}\rangle$ les fonctions de base notées $|f^2, S, L, J, \Gamma_i, \tilde{l}\rangle$ dans le corps de l'article. Il est nécessaire d'introduire l'indice α à cause des deux représentations Γ_4 issues de \mathcal{D}_3 (respectivement Γ_3) (respectivement \mathcal{D}_6).

Nous notons $|f^2, \Gamma_i, n, \tilde{l}\rangle$ la fonction propre de l'hamiltonien \mathcal{H} appartenant au nième niveau d'énergie associé à la représentation irréductible Γ_i ; dans toute la suite, nous omettons le symbole f^2 . On montre que:

$$|\Gamma_i, n, \tilde{l}\rangle = \sum_{\alpha} C_{\Gamma_i, n}^{\alpha} |\Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l}\rangle$$

Alors pour tout opérateur \mathcal{O} :

$$\begin{aligned} \sum_p |\langle \Gamma_i, n, \tilde{l} | \mathcal{O} | \Gamma_j, p, \tilde{x} \rangle|^2 = \\ \sum_p \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_{\delta} C_{\Gamma_i, n}^{\alpha} C_{\Gamma_j, p}^{\beta} C_{\Gamma_i, n}^{\delta} C_{\Gamma_j, p}^{\gamma} \\ \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \mathcal{O} | \Gamma_j (2^{S+1}L_J)\beta, \tilde{x} \rangle \langle \Gamma_j (2^{S+1}L_J)\delta, \tilde{x} | \mathcal{O} | \Gamma_j (2^{S+1}L_J)\gamma, \tilde{l} \rangle \end{aligned} \quad (1)$$

En observant que: $\sum_p C_{\Gamma_j, p}^{\beta} C_{\Gamma_j, p}^{\gamma} = \delta(\beta, \gamma)$ (symbole de Kronecker)

nous mettons le second membre sous la forme:

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} C_{\Gamma_i, n}^{\alpha} C_{\Gamma_i, n}^{\gamma} |\langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \mathcal{O} | \Gamma_j, (2^{S+1}L_J)\beta, \tilde{x} \rangle|^2 \quad (2)$$

Puis nous sommions sur les valeurs de \tilde{x} (quand il y en a plusieurs) et sur les représentations Γ_j . Sommer sur Γ_j, β et \tilde{x} revient à sommer sur les 91 fonctions de base de la configuration f^2 . La somme du second membre, de la forme $\sum_b |a| \mathcal{O} |b\rangle|^2$ se met donc sous la forme: $\langle a | \mathcal{O}^2 | a \rangle$, et nous en déduisons l'égalité:

$$\sum_{\Gamma_j} \sum_{\tilde{x}} \sum_p |\langle \Gamma_i, n, \tilde{l} | \mathcal{O} | \Gamma_j, p, \tilde{x} \rangle|^2 = \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} C_{\Gamma_i, n}^{\alpha} C_{\Gamma_i, n}^{\gamma} \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \mathcal{O}^2 | \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\gamma, \tilde{l} \rangle \quad (3)$$

Enfin, nous sommions sur n et obtenons:

$$\sum_n \sum_{\Gamma_j} \sum_{\tilde{x}} \sum_p |\langle \Gamma_i, n, \tilde{l} | \mathcal{O} | \Gamma_j, p, \tilde{x} \rangle|^2 = \sum_{\alpha} \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \mathcal{O}^2 | \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} \rangle \quad (4)$$

Supposons maintenant que \mathcal{O} est une composante d'un opérateur vectoriel. Nous observons d'autre part que:

$$\begin{aligned} \sum_{\tilde{l}} \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \mathcal{O}_x^2 | \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} \rangle = \\ \sum_{\tilde{l}} \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \mathcal{O}_x^2 | \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} \rangle = \\ \sum_{\tilde{l}} \langle \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} | \frac{\mathcal{O}_x^2 + \mathcal{O}_y^2 + \mathcal{O}_z^2}{3} | \Gamma_i, (2^{S+1}L_J)\alpha, \tilde{l} \rangle \end{aligned} \quad (5)$$

d'où

$$\sum_{\tilde{l}} \sum_n \sum_{r_j} \sum_{\tilde{x}} \sum_p |\langle \Gamma_i, n, \tilde{l} | \mathcal{O}_z | \Gamma_j, p, \tilde{x} \rangle|^2 = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \sum_l \langle \Gamma_i, (2S+1)L_j \rangle_{\alpha} \tilde{l} | \mathcal{O}_x^2 + \mathcal{O}_y^2 + \mathcal{O}_z^2 | \Gamma_i, (2S+1)L_j \rangle_{\alpha} \tilde{l} \rangle \quad (6)$$

Prenons alors $\vec{\mathcal{O}} \equiv \vec{L} + 2\vec{S}$, d'où :

$$\mathcal{O}_x^2 + \mathcal{O}_y^2 + \mathcal{O}_z^2 = \vec{L}^2 + 4\vec{S}^2 + 4\vec{L} \cdot \vec{S} = 2\vec{J}^2 + 2\vec{S}^2 - \vec{L}^2 \quad (7)$$

L'égalité (6) s'écrit alors, en désignant plus simplement par ψ et φ des fonctions propres de \mathcal{H} ;

$$\sum_{\psi \in \Gamma_i} \sum_{\varphi} |\langle \psi | L_x + 2S_z | \varphi \rangle|^2 = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \sum_l \langle \Gamma_i, (2S+1)L_j \rangle_{\alpha} \tilde{l} | 2\vec{J}^2 + 2\vec{S}^2 - \vec{L}^2 | \Gamma_i, (2S+1)L_j \rangle_{\alpha} \tilde{l} \rangle \quad (8)$$

Le second membre s'écrit encore :

$$S(\Gamma_i) = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \dim(\Gamma_i) \cdot R(\alpha) \quad (9)$$

avec

$$R(\alpha) = 2J(\alpha)(J(\alpha)+1) + 2S(\alpha)(S(\alpha)+1) - L(\alpha)(L(\alpha)+1) \quad (10)$$

Pour la représentation Γ_2 par exemple, on ne rencontre que les trois multiplets 3F_3 , 3H_6 et 1I_6 , de sorte que $S(\Gamma_2)$ vaut $\frac{1}{3}(16+58+42)$ soit $S(\Gamma_2) = \frac{116}{3}$.

Remerciements. Nous remercions M. Tournarie qui nous a facilité l'utilisation de son programme, MM. Rigny, Folcher et Marquet-Ellis pour l'intérêt qu'ils ont pris à ce travail.

G. Goodman remercie le Commissariat à l'Energie Atomique pour son séjour à Saclay durant l'été de 1974.

Nota. Les personnes désirant de plus amples renseignements sur le programme de calcul de la susceptibilité magnétique sont invitées à écrire à E. Soulie.

Références

1. Satten, R.A., Schreiber, C.L., Wong, E.Y. : J. Chem. Phys. **42**, 162 (1965)
2. Satten, R.A., Margolis, J.S. : J. Chem. Phys. **32**, 573 (1960);
Erratum : J. Chem. Phys. **33**, 618, (1960)
3. Countryman, R., McDonald, W.S. : J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 2213, (1971)
4. Hargreaves, W.A. : Phys. Rev. **B6**, 3417 (1972)
5. Hargreaves, W.A. : Phys. Rev. **B2**, 2273 (1970)
6. Goodman, G.L. : Ph. D. dissertation, Harvard (1959)
7. Satten, R.A., Young, D., Gruen, D.M. : J. Chem. Phys. **33**, 1140 (1960)
8. Hutchinson Jr., C.A., Candela, G.A. : J. Chem. Phys. **27**, 707, (1957);
Candela, G.A., Hutchinson Jr., C.A., Lewis, W.B. : J. Chem. Phys. **30**, 246, (1959)
9. Varga, L.P., Brown, J.D., Reisfeld, M.J., Cowan, R.D. : J. Chem. Phys. **52**, 4233 (1970)
10. Du Preez, J.G.H., Rossouw, W.J., Wiechers, G. : J. Suid Afrik. Chem. **25**, 349 (1972)
11. Gruber, J.B., Hecht, H.G. : J. Chem. Phys. **59**, 1713 (1973)
12. Bernstein, E.R., Keiderling, T.A. : J. Chem. Phys. **59**, 2105 (1973)
13. Gruen, D.M., Malm, J.G., Weinstock, B. : J. Chem. Phys. **24**, 905 (1956)
14. Abragam, A., Bleaney, B. : La résonance paramagnétique électronique des ions de transition. Paris : P.U.F. 1972
15. Condon, E.U., Shortley, G.H. : The theory of atomic spectra, 3rd Ed., p. 76. Cambridge : The University Press 1953;
Treffitz, E. : Z. Physik **130**, 561 (1951);
Judd, B.R. : Théorie des configurations électroniques intervenant dans les spectres des terres rares, page 125. Cours photocopié, édité par la Faculté des Sciences, Orsay 1963
16. Spedding, F.H. : Phys. Rev. **58**, 255 (1940)
17. Rotenberg, Bivins, Metropolis, Wooten : The 3-j and 6-j symbols. Cambridge, Massachussets : The M.I.T. Press 1959
18. Griffith, J.S. : The theory of transition metal ions, 2nd corr. Ed., p. 393, Tab. A-19. Cambridge : University Press 1964

19. Ref. [10], p. 268
20. Wybourne, B.G. : Spectroscopic properties of rare earths. New York : Interscience Publishers 1965
21. Tournarie, M. : J. Phys. **30**, 737, (1969)
22. Folcher, C., Goodman, G., Marquet-Ellis, H., Rigny, P., Soulie, E. : à paraître dans J. Inorg. Nucl. Chem.
23. Amberger, H.D., Fischer, R.D., Kanellakopoulos, B. : Theoret. Chim. Acta (Berl.) **37**, 105 (1975)
24. Abou-Ghantous, M., Bates, C.A., Chandler, P.E., Stevens, K.W.H. : J. Phys. C. Solid State Phys. **7**, 309 (1974)

Ingr. E. Soulié
Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay
Boîte Postale n° 2
F-91190 Gif-sur-Yvette
France