

Erratum

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, 91190 Gif-sur-Yvette, France

Gordon Goodman

Communaissance r, Box 422, Downers Grove, Illinois 60515, Etats-Unis, USA

Theoret. Chim. Acta (Berl.) **41**, 17 (1976)

Le Dr. Urland [1] nous a signalé qu'en utilisant les paramètres (P) donnés en page 32 de notre article [2], il ne retrouvait pas la courbe continue de la Fig. 1 représentant la variation thermique du moment magnétique effectif de 4 à 290 K. Pour vérifier le calcul décrit dans la réf. [2], nous avons recalculé la susceptibilité magnétique d'un ion en champ cristallin cubique par une méthode entièrement différente, dans laquelle tous les coefficients numériques (éléments de matrice) sont calculés automatiquement à l'aide des formules générales données par Wybourne [3]. Cette vérification confirma le calcul du Dr. Urland.

Notre programme comportait donc des erreurs bien qu'il vérifiât les cinq règles de somme démontrées en appendice de la réf. [2], et que la susceptibilité calculée prit des valeurs correctes dans les trois cas limites examinés.¹

En effet, la convention utilisée par Satten et Margolis [4] pour le couplage du moment angulaire orbital et du spin $|LSJM\rangle$ n'est pas la convention usuelle [5] que nous avons utilisée $|SLJM\rangle$. Il y a donc une incohérence entre les éléments de matrice du champ cristallin publiés par Satten et Margolis [4] et ceux de l'opérateur $L_z + 2 \cdot S_z$ figurant sur notre Tab. 2 [2].

Etant donnée la relation suivante entre les éléments de matrice dans les deux conventions de couplage:

$$\langle LSJM | L_z + 2S_z | LSJM \rangle = (-1)^{J-J'} \langle SLJM | L_z + 2S_z | SLJM \rangle$$

la cohérence est rétablie en changeant les signes de tous les éléments de matrice non nuls

$$\langle S, L, J, \Gamma, \tilde{\Gamma} | L_z + 2S_z | S, L, J', \Gamma', \tilde{\Gamma} \rangle$$

tels que J et J' soient de parités différentes, au total 54 éléments².

¹ Pour le terme 3H dégénéré, le rapport 1254/99 se simplifie en 38/3

D'autre part, nous avons corrigé dans notre Tab. 1, sans la signaler, l'incohérence entre les signes des deux fonctions $|\zeta_4, \Gamma_3\rangle$ de Satten et Margolis [4], ainsi que l'incohérence entre les signes de leurs deux fonctions $|\zeta_4, \Gamma_3\rangle$. Il pouvait en résulter une erreur sur les calculs des coefficients $e_i^{(2)}$ de la formule de Van Vleck (réf. [2], p. 25), importante pour plusieurs niveaux associés à la représentation irréductible Γ_3 du groupe O. non peuplés à température ambiante, mais très petite pour le niveau fondamental Γ_1 comme pour le premier niveau excité Γ_5 tout proche. Cette erreur affecterait de façon presque insignifiante le calcul de la susceptibilité magnétique. Nous nous sommes néanmoins assurés de l'exactitude des $e_i^{(2)}$ calculés en les comparant à ceux obtenus à l'aide de notre programme de vérification.

Après correction des signes de 54 éléments de matrice comme indiqué ci-dessus, l'ajustement des six paramètres de l'hamiltonien électronique à partir des mêmes données magnétochimiques pour $U(\text{NCS})_8[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4$ [6] donne pour résultat:

$$F_2 = 155,34 \text{ cm}^{-1} \quad F_4 = 30,250 \text{ cm}^{-1}, \quad F_6 = 4,076 \text{ cm}^{-1}$$

$$\zeta = 2048,64 \text{ cm}^{-1} \quad V_{4c} = -253,96 \text{ cm}^{-1} \quad V_{6c} = +100,31 \text{ cm}^{-1}$$

La valeur de ζ paraît un peu trop grande, et celle de F_2 un peu trop petite, tandis que les autres paramètres ont l'ordre de grandeur attendu. L'accord entre les susceptibilités mesurées et calculées après ajustement est satisfaisant de 290 à 30 K, et mauvais à 10 et 4,2 K comme précédemment. L'énergie calculée pour le 1er niveau excité vaut $7,4 \text{ cm}^{-1}$ (au lieu de $7,9 \text{ cm}^{-1}$ avant correction du programme).

Remerciements. Nous remercions le Dr. Urland de nous avoir signalé l'erreur dans notre calcul.

References

1. Urland, W.: Communication privée (1978)
2. Soulié, E., Goodman, G.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **41**, 17 (1976)
3. Edmonds, A. R.: *Angular momentum in quantum mechanics*. Princeton, N.J.: Princeton University Press 1957
4. Satten, R. A., Margolis, J. S.: *J. Chem. Phys.* **32**, 573 (1960); Erratum: *J. Chem. Phys.* **33**, 618 (1960)
5. Wybourne, B. G.: *Spectroscopic properties of rare earths*. New York: Interscience Publishers 1965
6. Folcher, G., Marquet-Ellis, J., Rigny, P., Soulié, E., Goodman, G.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 747 (1976); Soulié, E.: Rapport CEA-R-4849 (1977)

Received September 15, 1978

² Un signe moins avait été omis p. 29 pour

$$\langle {}^3H_{5a}, \Gamma_4, \tilde{1} | L_z + 2S_z | {}^3H_6, \Gamma_4, \tilde{1} \rangle$$

Après la correction décrite ci-dessus, il faut lire $+\sqrt{\frac{35}{704}}$. D'autre part, il faut lire:

$$\langle {}^1I_6, \Gamma_2 | L_z + 2S_z | {}^1I_{6a}, \Gamma_5, \tilde{0} \rangle = +\sqrt{\frac{55}{2}}$$