

Chapitre 7

Introduction à la spectroscopie des ions de terres rares placés dans un champ cristallin

Objectifs spécifiques :

- 1) *Pouvoir convertir des énergies exprimées en joules, en eV, en unités de k_bT , et en cm^{-1} .*
- 2) *Connaître et comprendre les approximations sous-jacentes à la configuration électronique d'un élément du tableau périodique;*
- 3) *Connaître la notion et l'origine du "potentiel effectif" $V_c(r)$ dans l'approximation des électrons indépendants;*
- 4) *Connaître la notion de "degré de dégénérescence" associé à un niveau énergétique;*
- 5) *Pouvoir calculer le degré de dégénérescence en énergie d'une configuration électronique donnée;*
- 6) *Comprendre pourquoi la prise en compte complète de la répulsion électrostatique introduit une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie;*
- 7) *Comprendre pourquoi le couplage spin-orbite produit à son tour une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie;*
- 8) *Comprendre pourquoi le champ cristallin produit aussi une levée de dégénérescence en différents sous-niveaux;*
- 9) *Comprendre la signification d'un Diagramme de Dieke, qui donne la position approximative des niveaux d'énergie des terres rares trivalentes;*
- 10) *Connaître l'ordre de grandeur des contributions suivantes de l'hamiltonien d'un ion de terre rare: répulsion électrostatique, effets relativistes et champs cristallins.*

Nous allons maintenant faire un survol de la structure des niveaux d'énergie électroniques d'un atome ou d'un ion; ceci nous aidera à comprendre la structure des spectres d'émission des atomes dans le domaine spectral allant de l'ultra-violet au proche infrarouge. Nous laissons de côté les systèmes exploitant les niveaux vibrationnels ou rotationnels de molécules, qui peuvent entrer en résonance avec l'infrarouge moyen ou lointain [1]. Les niveaux d'énergie électroniques couvrent quant à eux une gamme de fréquences allant de l'ultra-violet jusqu'au proche infrarouge : c'est le domaine spectral des lasers à l'état solide que nous allons examiner dans ce cours. En particulier nous allons étudier les ions de terres rares dispersés dans un solide (voir Fig. 1). Les ions de terres rares trivalentes ont une structure électronique particulière où les électrons de valence de la couche 4f sont écrantés par les couches 5s et 5p, ce qui rend les niveaux d'énergie électroniques peu sensibles aux interactions provenant du réseau cristallin; c'est pourquoi ces ions présentent des raies d'émission étroites et intenses qui sont adéquates pour l'émission laser.

En théorie, les niveaux d'énergie électroniques d'un atome peuvent être calculés en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps avec l'hamiltonien du système considéré. Cependant, sauf pour quelques cas simples, comme l'atome d'hydrogène, aucune solution analytique de l'équation de Schrödinger n'est en général envisageable pour un système multiélectronique. Il faut alors recourir à des approximations pour déterminer les niveaux d'énergie des différents états électroniques. On peut aussi s'aider de la théorie des représentations, issue de la théorie des groupes [2], pour déterminer le degré de dégénérescence des niveaux d'énergie à partir seulement de la symétrie de l'hamiltonien sans avoir à résoudre l'équation de Schrödinger.

Nous utilisons l'approche suivante dans ce chapitre. Nous nous intéressons aux niveaux d'énergie plutôt qu'aux fonctions d'onde même si le degré de symétrie de ces dernières détermine à la fois leur degré de dégénérescence et les règles de sélection pour les transitions entre deux niveaux. D'abord, nous considérons les différents termes de l'hamiltonien par ordre d'importance : nous introduisons un par un les termes de l'hamiltonien de l'atome ou de l'ion, du plus grand au plus petit, dans le but de pouvoir traiter chaque terme additionnel comme une perturbation de la solution du problème obtenue en l'absence de celui-

ci. Les notions de symétrie nous seront utiles afin de pouvoir déterminer le degré de dégénérescence des niveaux d'énergie pour chaque niveau d'approximation. Nous porterons une attention particulière aux observables qui commutent avec l'hamiltonien puisque celles-ci serviront à désigner les niveaux et à faire apparaître les dégénérescences d'énergie liées à la symétrie du système. Ce chapitre est divisé en sections qui illustrent la hiérarchisation des différentes contributions à l'hamiltonien électronique d'un atome ou ion légers, dont les ions de terre rare trivalents en sont un exemple particulièrement important en physique des matériaux solides pour les lasers.

Tableau périodique des éléments

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les groupes 1 à 18 et les périodes 1 à 7. Les terres rares (éléments 58 à 70) sont encadrées en rouge. Les légendes indiquent les catégories des éléments : métaux alcalins, alcalino-terreux, lanthanides, actinides, métaux de transition, métaux pauvres, métalloïdes, non-métaux, halogènes, gaz nobles, primordial, désintégration d'autres éléments, et synthétique.

$$TR^{3+} : [Xe] 4f^n \text{ où } n \text{ va de } 1 \text{ à } 13$$

Fig. 1 Le tableau périodique des éléments. Les treize éléments encadrés sur la figure, numéros atomiques allant de 58 à 70, sont connus comme étant dans la catégorie des terres rares.

7.1 Approximation des électrons indépendants [3]

Dans le cas d'un système dit "hydrogénoïde" qui consiste en un électron unique gravitant autour d'un noyau contenant Z protons, l'hamiltonien s'écrit en première approximation:

$$H = \frac{\hat{P}^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\hat{R}}, \quad (1)$$

où \hat{P}^2 est l'opérateur module carré de la quantité de mouvement, \hat{R} est l'opérateur associé à la variable radiale en coordonnées sphériques. On néglige dans l'équation (1) les effets relativistes, tels que le couplage spin-orbite, l'hamiltonien de structure fine, et la masse finie du noyau.

La situation se complique pour un système à n électrons, car il faut alors inclure un troisième terme pour prendre en considération la répulsion électrostatique entre les électrons [4]:¹

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{R_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2)$$

On peut montrer que le troisième terme n'est pas petit par rapport aux deux autres. En effet, le dernier terme

est de l'ordre de $\frac{Z(Z-1)}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_0}$, alors que le second est de l'ordre de $\frac{Z^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_0}$, où r_0 est de l'ordre du rayon

atomique. Ils sont déjà du même ordre de grandeur pour des valeurs de Z petites. On ne peut donc pas utiliser une approche perturbative directement [5].

Alors, comment résoudre l'équation de Schrödinger, ou encore : comment trouver les énergies et fonctions d'onde, d'un atome ayant plusieurs électrons? Si le terme de répulsion électrostatique était absent,

¹ Dans la suite, on laisse tomber les accents circonflexes sur les opérateurs pour alléger la notation.

alors les n électrons seraient indépendants et l'énergie totale du système correspondrait à la somme des énergies individuelles de chaque électron. L'idée consiste alors à considérer l'effet moyen sur un électron des $n-1$ autres électrons comme un potentiel central [6] qui compense partiellement l'attraction électrostatique du noyau. Chaque électron se déplace dans un potentiel effectif $V_c(r)$ qui ne dépend que de la variable radiale sphérique r et qui prend en compte à la fois l'attraction du noyau et la répulsion électrostatique des autres électrons. On dit que le nuage électronique a pour effet d'écranter le noyau. Cette hypothèse semble d'autant plus plausible qu'en mécanique quantique, la délocalisation de la fonction d'onde répartit la charge dans un continuum de l'espace tridimensionnel. On pourra alors récrire l'hamiltonien de l'équation (2) sous la forme:

$$H = \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right) + H_{ee} , \quad (3)$$

où

$$H_{ee} = - \sum_{i=1}^n V_c(R_i) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{R_i} + \sum_{i<j} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} , \quad (4)$$

et où le potentiel effectif V_c est choisi de telle sorte que H_{ee} est une correction aussi petite que possible de

l'hamiltonien : $\sum_{i=1}^n \left(\frac{P_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right)$. Si le potentiel $V_c(r)$ est judicieusement choisi, alors on pourra faire

l'approximation des électrons indépendants, qui consiste à négliger H_{ee} dans l'équation (3) :

$$H \cong \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right) \quad (5)$$

L'approximation (5), connue sous le nom d'approximation de champ central, est à la base de la nomenclature des niveaux d'énergie électroniques des atomes, telle qu'on la retrouve par exemple sur un tableau périodique. À l'instar d'un potentiel coulombien, les niveaux d'énergie électroniques seront décrits

par les mêmes nombres quantiques n , l (nombre quantique associé à l'opérateur moment cinétique au carré, L^2), et m_l , et m_s pour décrire la projection du moment cinétique et du spin. Les valeurs de l correspondant à $l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ sont décrites respectivement par les lettres s, p, d, f, g, h, i, ... Par exemple, pour l'atome de sodium, on écrira la configuration suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, où le $1s^2$ signifie deux électrons dans le niveau $n=1, l=0$, etc. On peut aussi noter le sodium comme suit $[\text{Ne}] 3s^1$; cette notation met en évidence la structure électronique des couches non-remplies. Ce sont elles qui déterminent la plupart des propriétés physiques et chimiques de l'ion ou de l'atome; en effet les couches remplies ont un moment cinétique total nul et jouent un rôle négligeable dans la formation de liaisons chimiques [7]; de plus, comme nous allons le voir, les couches électroniques pleines n'introduisent aucune dégénérescence des niveaux d'énergie liée à la symétrie de l'hamiltonien. Notez que chaque électron doit occuper un niveau distinct en vertu du principe d'exclusion de Pauli [8]. Par contre la dégénérescence associée à des valeurs différentes de l avec la même valeur de n , qui existe pour un potentiel coulombien, est levée, contrairement aux atomes hydrogénoïdes, Cf. Fig. 2 [9].

On peut aussi considérer la dégénérescence des niveaux d'énergie comme étant une caractéristique reliée à la structure de l'hamiltonien (H). La théorie des groupes, que nous n'aborderons pas, permet d'analyser le degré de dégénérescence lié à la symétrie d'un hamiltonien simplement en considérant les opérations qui laissent l'hamiltonien invariant (ou inchangé), appelées opérations de symétrie. Dans le cas d'un hamiltonien ayant un potentiel central $V_c(R_i)$, où R_i est la variable radiale associée à l'électron i , les opérations de symétrie qui laissent l'hamiltonien invariant (où l'énergie inchangée) sont celles qui laissent une sphère inchangée, c'est-à-dire toutes les rotations d'un angle arbitraire autour d'un axe arbitraire, n'importe quel plan de symétrie passant par le centre, et toutes combinaisons de ces deux types d'opération et ce, séparément pour chaque triplet de coordonnées x_i, y_i , et z_i associé à chaque électron. Soit P un opérateur laissant l'hamiltonien inchangé et ψ_i une fonction d'onde propre de l'hamiltonien d'énergie E , i.e.,

$$H|\psi_i\rangle = E|\psi_i\rangle . \quad (6)$$

On peut montrer que, si P est un opérateur laissant l'hamiltonien inchangé, alors il commute avec H ; on a alors :

$$HP|\psi_i\rangle = PH|\psi_i\rangle. \quad (7)$$

Le membre de droite donne :

$$PH|\psi_i\rangle = PE|\psi_i\rangle = EP|\psi_i\rangle = E \sum_{j=1}^n c_j |\psi_j\rangle, \quad (8)$$

où les fonctions $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle, \dots, |\psi_n\rangle\}$ forment un sous-espace vectoriel de dimension n , que l'on peut choisir orthonormé au moyen de combinaisons linéaires appropriées des fonctions d'onde. La comparaison de (7) et (8) montre que ces fonctions propres ont toute la même énergie E : elles sont dites "dégénérées" en énergie. Les opérations de symétrie de l'hamiltonien peuvent générer le sous-espace vectoriel $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle, \dots, |\psi_n\rangle\}$ à partir d'une seule fonction d'onde $|\psi_i\rangle$ quelconque faisant partie de celui-ci [10]. Les valeurs particulières des c_j à l'équation (8) vont dépendre du choix de l'opération de symétrie considérée. Si la fonction d'onde possède déjà la symétrie sphérique, c'est le cas de l'orbitale s , alors les opérations de symétrie ne vont pas modifier la partie orbitale de la fonction d'onde; seulement la projection du spin peut changer, d'où la dégénérescence d'ordre deux pour l'orbitale s . Si la fonction d'onde possède un degré moindre de symétrie que l'hamiltonien, par exemple les fonctions d'onde des orbitales p , qui ont un degré de symétrie inférieur à celui de la sphère, alors les opérations de symétries de ce dernier donnent naissance à d'autres fonctions d'onde ayant la même énergie. L'application d'une opération de symétrie quelconque qui agit sur les coordonnées d'un électron donné sur une fonction d'onde ϕ_{n,l,m_l,m_s} à un électron donne:²

² Dans la suite on laisse tomber la notation bra-ket pour les fonctions d'onde pour alléger la notation.

$$P\varphi_{n,l,m_l,m_s} = \sum_{m'_l=-l}^l \sum_{m'_s=-1/2,1/2} c_{m'_l,m'_s} \varphi_{n,l,m'_l,m'_s} . \quad (9)$$

Les opérations de symétrie modifient la projection du moment orbital et du spin sur un axe sans changer n ou l , ni changer l'énergie. Ceci est dû à ce que l'opérateur moment cinétique associé à un électron i , $\vec{L}_i = \vec{r}_i \times \vec{p}_i$, commute avec l'hamiltonien (5). La dégénérescence associée à un état ϕ_{n,l,m_l,m_s} est de $(2l+1) \times (2s+1) = (2l+1) \times 2$.

Comme nous l'indiquons précédemment, dans le cas où l'atome possède plusieurs électrons, il faut prendre en considération le principe de Pauli qui impose que deux électrons ne peuvent occuper le même état. Considérons d'abord la situation où tous les $(2l+1) \times 2$ états associés à un nombre n et l sont occupés, i.e., situation où l'orbitale (n, l) est remplie. Alors, les opérations de symétrie P laissent invariante la fonction d'onde globale des $(2l+1) \times 2$ électrons; il n'y a pas de dégénérescence associée à une orbitale remplie. Ensuite, considérons la situation plus complexe, où seulement p états parmi les $(2l+1) \times 2$ états sont occupés.

Alors les opérations de symétrie vont transformer la fonction d'onde en $g = C_p^{2 \times (2l+1)} = \frac{(2 \times (2l+1))!}{p!(2 \times (2l+1) - p)!}$

fonctions d'ondes dégénérées en énergie, qui sont le nombre de combinaison distinctes de p états parmi les $(2l+1) \times 2$ états disponibles (Cf. exemples ci-dessous). Le nombre g est le nombre d'états distincts dégénérés en énergie. Puisque seules les orbitales non-remplies peuvent donner lieu à des dégénérescences reliées à la symétrie de l'hamiltonien, on néglige généralement les orbitales remplies. On peut écrire la fonction d'onde d'une orbitale non-remplie en utilisant les déterminants de Slater, par exemple pour le praséodyme trivalent, Pr^{+3} , on peut écrire la configuration électronique sous la forme : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^2 = [\text{Xe}] + 4f^2$, c'est-à-dire 2 électrons dans le niveau $n=4, l=3$. Il y a $14!/(2!12!) = 91$ façons de remplir les quatorze niveaux dégénérés disponibles avec deux électrons, donc il y a 91 états dégénérés. Par exemple, l'une des 91 possibilités de fonction d'onde associée à l'orbitale non-remplie peut s'écrire:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \sqrt{\frac{1}{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_{4,3,m_l=-1,m_s=1/2}(\vec{r}_1) & \varphi_{4,3,m_l=1,m_s=-1/2}(\vec{r}_1) \\ \varphi_{4,3,m_l=-1,m_s=1/2}(\vec{r}_2) & \varphi_{4,3,m_l=1,m_s=-1/2}(\vec{r}_2) \end{vmatrix}, \\ &= \sqrt{\frac{1}{2!}} \left(\varphi_{4,3,m_l=-1,m_s=1/2}(\vec{r}_1) \varphi_{4,3,m_l=1,m_s=-1/2}(\vec{r}_2) - \varphi_{4,3,m_l=1,m_s=-1/2}(\vec{r}_1) \varphi_{4,3,m_l=-1,m_s=1/2}(\vec{r}_2) \right) \end{aligned} \quad (10)$$

qui correspond à deux électrons dans les niveaux $(n,l,m_l,m_s)=(4,3,-1,1/2)$ et $(4,3,1,-1/2)$. La forme donnée ci-haut garantit le respect du principe de Pauli puisque que la fonction d'onde s'annule si deux états sont identiques. Il y a 90 autres possibilités et on peut passer de l'une à l'autre en appliquant une opération de symétrie de l'hamiltonien (5). On peut généraliser les déterminants de Slater pour un nombre arbitraire de n électrons de la façon suivante [11]:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \sqrt{\frac{1}{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \dots & \dots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix}. \quad (11)$$

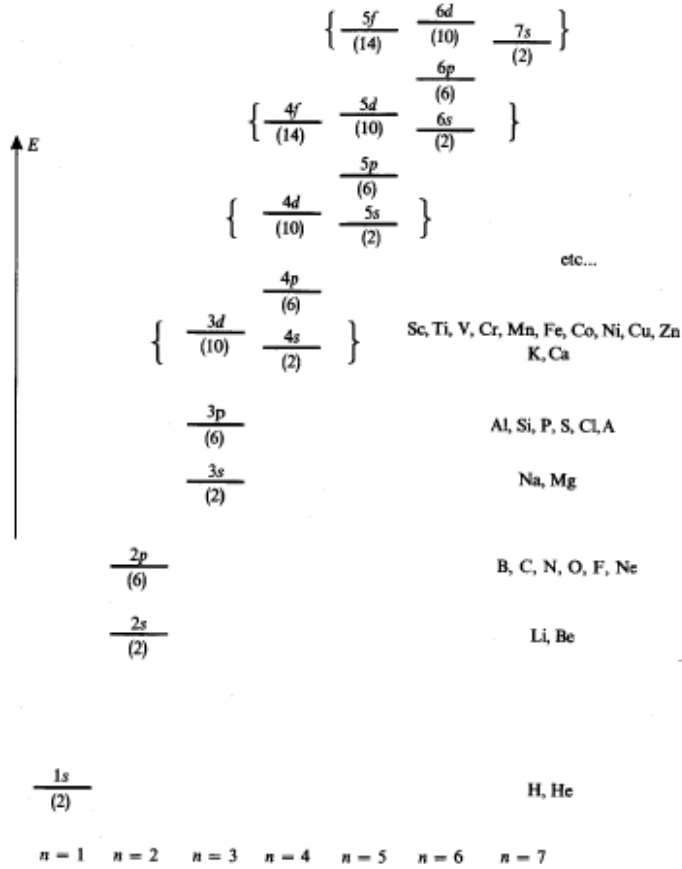


FIGURE 2

Schéma donnant l'ordre de succession des niveaux d'énergie (couches électroniques) dans un potentiel central du type de celui de la figure 1. Pour chaque valeur de n , l'énergie croît avec l . La dégénérescence de chaque niveau est indiquée entre parenthèses. Les niveaux figurant à l'intérieur d'une même accolade sont très proches les uns des autres, et leur disposition relative peut varier d'un atome à l'autre. Sur la partie droite de la figure, on a indiqué les symboles chimiques des atomes pour lesquels la couche électronique figurant sur la même ligne est la dernière occupée dans la configuration fondamentale.

Fig. 2 Illustration des niveaux d'énergie des électrons dans l'approximation du champ central effect. Figure tirée de C. Cohen-Tannoudji et al., Mécanique quantique, Tome 2.

7.2 Prise en compte complète de l'interaction entre les électrons [12].

L'approximation des électrons indépendants donne un premier aperçu de l'effet moyen de la répulsion électrostatique sur les niveaux d'énergie électronique et leur dégénérescence. Si le potentiel central effectif, V_c , est correctement choisi, la prise en compte complète de la répulsion électrostatique en prenant en

considération la correction H_{ee} dans l'équation (3), $H = \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right) + H_{ee}$ (3), peut être traitée au

moyen de la théorie des perturbations indépendantes du temps. Ceci donnera lieu à une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie. Ici, puisque nous nous intéressons uniquement à la dégénérescence des niveaux d'énergie, et non à leur position énergétique exacte, nous analysons l'hamiltonien sous la forme de l'équation (2) :

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{R_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2)$$

Ici, les opérations de symétrie P qui laissent l'hamiltonien invariant *ne sont pas les mêmes* que pour l'hamiltonien (5); en effet, par exemple une rotation associée seulement aux coordonnées x_i , y_i , et z_i de l'électron i va modifier sa distance avec les autres électrons et, du même coup, le troisième terme de l'hamiltonien $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$ s'en trouvera modifié. Par contre, une rotation simultanée de toutes les

coordonnées (x_i, y_i, z_i) ne va pas changer la position relative des électrons et va ainsi laisser l'hamiltonien invariant. Donc, le fait de prendre en compte complètement la répulsion électrostatique des électrons conduit

à une diminution dans le nombre d'opérations de symétrie de l'hamiltonien. Par exemple, pour le

praséodyme trivalent, Pr^{3+} , il n'y aura plus 91 états distincts ayant exactement la même énergie. Ceci va entraîner une levée de dégénérescence partielle des niveaux d'énergie. Les nombres quantiques n_i, l_i, m_{li}, m_{si} pour i allant de 1 à n , ne forment plus un ensemble de complet de nombres quantiques qui décrivent convenablement un état propre de l'hamiltonien. Un corollaire de ceci est que l'opérateur moment cinétique

individuel d'un électron quelconque, $\vec{L}_i \equiv \vec{R}_i \times \vec{P}_i$, ne commute pas avec l'hamiltonien (2). Par contre, le

moment cinétique total $\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{L}_i$ commute avec H , i.e. $[H, \vec{L}] = 0$, i.e., $[H, L_x] = 0$. Ceci est en accord avec le

résultat classique de la conservation du moment cinétique total pour un système à n particules qui interagissent entre elles, et de l'absence de conservation du moment cinétique individuel de chacune des particules. De plus, le spin total S commute avec l'hamiltonien car l'opérateur de spin commute avec les variables orbitales. On peut alors utiliser les nombres quantiques L et S associés aux observables vectorielles

\bar{L} et \bar{S} pour décrire un ensemble (dégénéré) d'états propres de l'hamiltonien (2). Pour dénoter une seule fonction d'onde, il faut ajouter à L et S les nombres quantiques m_L et m_S . L'application d'une opération de symétrie de l'hamiltonien (2) sur un état quelconque associé aux nombres quantiques m_L' et m_S' , donne alors une combinaison linéaire de fonctions ayant les mêmes valeurs de L et S mais différentes valeurs de m_L et m_S :

$$P\phi_{L,m_L,S,m_S} = \sum_{m_L=-L}^L \sum_{m_S=-S}^S c_{m_L,m_S} \phi_{L,m_L,S,m_S}, \quad (12)$$

où les c_{m_L,m_S} sont des coefficients propres à l'opérateur P et à la fonction d'onde ϕ_{L,m_L,S,m_S} .

On va dénoter le niveau d'énergie des fonctions d'onde caractérisées par les mêmes valeurs de leur spin total S et leur moment cinétique total L , sous la forme suivante: ^{2S+1}L . Ici encore, on utilise la convention suivante : $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ sont décrites respectivement par les lettres majuscules S, P, D, F, G, H, I, ... On note que le degré de dégénérescence de ce niveau est donné par : $g=(2S+1) \times (2L+1)$.

Prenons comme exemple le thulium trivalent, Tm^{3+} . Celui-ci est un ion de terre rare couramment utilisé pour les lasers émettant autour de $\lambda=2 \mu m$, une longueur d'onde intéressante pour certaines applications puisque le rayonnement à cette longueur d'onde n'atteint pas la rétine, étant absorbé par le cristallin. La configuration électronique de cet ion est: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{12} = [Xe] + 4f^{12}$, c'est-à-dire 12 électrons dans le niveau $n=4, l=3$. La dégénérescence associée à ce niveau est :

$$C_{12}^{14} = \frac{14 \times 13}{2} = 91, \text{ i.e., } 91 \text{ façons de remplir les quatorze niveaux dégénérés disponibles avec 12 électrons,}$$

donc 91 états dégénérés. Nous ne traiterons pas dans ce cours du problème assez complexe de la composition des moments cinétiques pour un système à plusieurs électrons. Nous donnons quand même le résultat des configurations ^{2S+1}L possibles pour l'ion Tm^{3+} . Il s'agit de : $^1S, ^3P, ^1D, ^3F, ^1G, ^3H, ^1I$. Le degré de dégénérescence est donné par : $g_{2S+1L} = (2S+1) \times (2L+1)$. On obtient respectivement pour ces

multiplets : $g_{1S}=1$, $g_{3P}=9$, $g_{1D}=5$, $g_{3F}=21$, $g_{1G}=9$, $g_{3H}=33$, et $g_{1I}=13$, pour un nombre total d'états de 91, i.e., le même qu'avant de considérer la perturbation H_{ee} . On remarque que, après l'addition d'un terme supplémentaire dans l'hamiltonien, *la dimensionnalité de l'espace "vectoriel" est toujours préservée.*

7.3 Prise en compte des couplages spin-orbite et autres effets relativistes [13].

Nous allons maintenant ajouter une correction supplémentaire à l'Hamiltonien, qui prend en compte les effets relativistes. Il s'agit d'une correction faible par rapport à la correction précédente pour prendre en compte de manière complète la répulsion électrostatique des électrons. Cette correction, qu'on appelle l'Hamiltonien de structure fine, peut s'écrire comme la somme de trois termes :

$$H_{sf} = -\frac{P^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{1}{2m_e c^2 R} \frac{dV}{dR} \sum_{i=1}^n \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \nabla^2 V \quad (13)$$

ou encore :

$$H_{sf} = H_{mv} + H_{so} + H_D, \quad (14)$$

où H_{mv} est associé à la variation de la masse avec la vitesse, H_{so} est associé au couplage spin-orbite, et H_D est le terme dit de "Darwin" qui est une correction relativiste provenant de l'équation de Dirac. La théorie

montre que chaque terme de structure fine est de l'ordre de $\alpha^2 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}\right)^2 = \left(\frac{1}{137}\right)^2$ plus petit que les

$$\text{autres contributions : } H = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{R_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}.$$

Le couplage spin orbite prend en compte le fait que, lorsque l'électron se déplace dans un champ électrostatique créé par le noyau positif, la relativité restreinte indique qu'il apparaît alors, dans le référentiel propre de l'électron, un champ magnétique. Puisque l'électron a un spin, étant chargé, il a aussi un moment

magnétique. Il y a donc une énergie d'interaction correspondant au produit scalaire de ce dernier avec le champ magnétique perçu [13]. Fait important à noter, la présence du terme de couplage spin orbite,

$$H_{so} = \frac{1}{2m_e c^2 R} \frac{dV}{dR} \sum_{i=1}^n \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$$

fait en sorte que L_i et S_i ne commutent pas avec H_{so} . Par contre, le moment

cinétique total, donné par $\vec{J} = \sum \vec{L}_i + \sum \vec{S}_i$, commute avec H_{so} . On en conclut que le moment cinétique

$$\text{total } \vec{J} \text{ commute avec l'hamiltonien } H = \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right) + H_{ee} + H_{sf} .$$

Donc, un niveau d'énergie

associé de l'hamiltonien sera décrit par un nouveau nombre quantique J et non par L et S . Le terme de couplage spin-orbite est le seul parmi les trois de l'éq. 14 qui crée une levée partielle de dégénérescence en abaissant la symétrie de l'hamiltonien, comme nous le verrons sous peu.

Dans le cas où H_{sf} est petit devant H_{ee} , la théorie des perturbations indépendantes du temps appliquée à un niveau dégénéré s'applique. La perturbation H_{sf} lève partiellement la dégénérescence du multiplet ^{2S+1}L : on obtient à partir d'un tel multiplet autant de niveaux distincts que de valeurs possibles de J . Chaque niveau se note sous la forme:

$$^{2S+1}L_J . \tag{15}$$

Ici, bien que L et S ne puissent plus être considérés comme des "bons" nombres quantiques, on les garde quand même pour indiquer que les niveaux J, m_J viennent de la diagonalisation de la perturbation H_{sf} à l'intérieur du sous-espace ^{2S+1}L de dimension $(2S+1) \times (2L+1)$. La théorie de la composition des moments cinétiques, que nous n'aborderons pas, indique que J prend des valeurs allant de $|L-S|$ à $|L+S|$, par intervalle d'une unité. Par exemple, pour un multiplet 4I ($S=3/2, L=6$), on aura : $^4I_{9/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{13/2}, ^4I_{15/2}$. Les dégénérescences respectives de ces multiplets sont égales à $2J+1=10, 12, 14, 16$ et la somme vaut: 52. Ce total est identique à la dégénérescence du multiplet 4I avant l'application de la perturbation, $(2S+1) \times (2L+1)=4 \times 13=52$. On a, encore une fois, la conservation de la dimension du sous-espace vectoriel; en fait, ceci va de soi lorsqu'on considère que la théorie des perturbations appliquée à un niveau d'énergie dégénéré

prescrit que les niveaux d'énergie s'obtiennent en diagonalisant l'hamiltonien de perturbation H_{sf} à l'intérieur du sous-espace vectoriel associé à ce multiplet.

Si l'on reprend l'exemple du Tm^{+3} , la configuration électronique $[Xe] 4f^{12}$ (un seul niveau d'énergie dégénéré 91 fois) donne, après l'application de H_{ee} , sept niveaux d'énergie distincts $^{2S+1}L = \{^1S, ^3P, ^1D, ^3F, ^1G, ^3H, ^1I\}$ dégénérés respectivement 1, 9, 5, 21, 9, 33, et 13 fois pour un total de 91. Après l'application de la perturbation H_{sf} , la dégénérescence est partiellement levée puisqu'on a 13 multiplets distincts: $^{2S+1}L_J = \{^1S_0, ^3P_{0,1,2}, ^1D_2, ^3F_{2,3,4}, ^1G_4, ^3H_{4,5,6}, ^1I_6\}$ dégénérés respectivement 1 (sous-total 1), 1,3,5 (s.-t. 9), 5 (s.-t.5), 5,7,9 (s.-t. 21), 9 (s.-t.9), 9,11,13 (s.-t.33) et 13 (s.-t.13), pour un total de 91. Le résultat est résumé dans le Tableau 1 à la fin du chapitre.

Maintenant, il n'est pas simple de déterminer l'ordre des différents multiplets sur une échelle d'énergie. Ces calculs ont été faits par Dieke [14] puis revus par Carnall [15], puis par Peijzel [16]. Ils sont résumés aux Fig. 3 et 4. La Fig. 5 résume quant à elle la multiplicité des niveaux d'énergie de chaque terme pour chacun des niveaux d'approximation de l'hamiltonien. L'ordre énergétique peut s'obtenir à l'aide des règles de Hund, que nous n'aborderons pas.

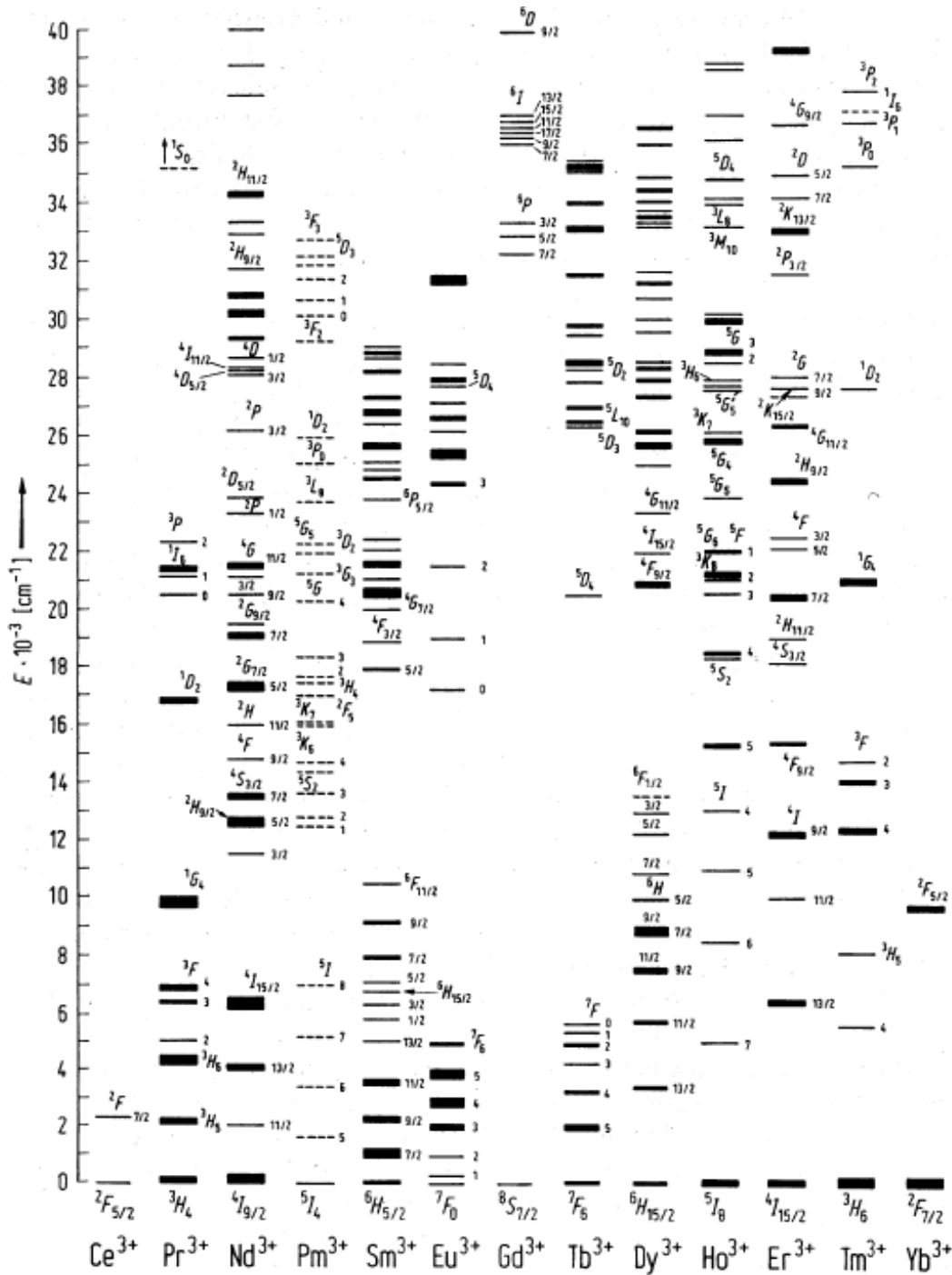


Fig. 3. Diagramme de Dieke qui montre la position des niveaux d'énergie des terres rares trivalentes. L'épaisseur des traits indique à la fois la variabilité des niveaux d'énergie d'une matrice cristalline à l'autre et la séparation des niveaux due au champ cristallin. Figure tirée de la référence [17].

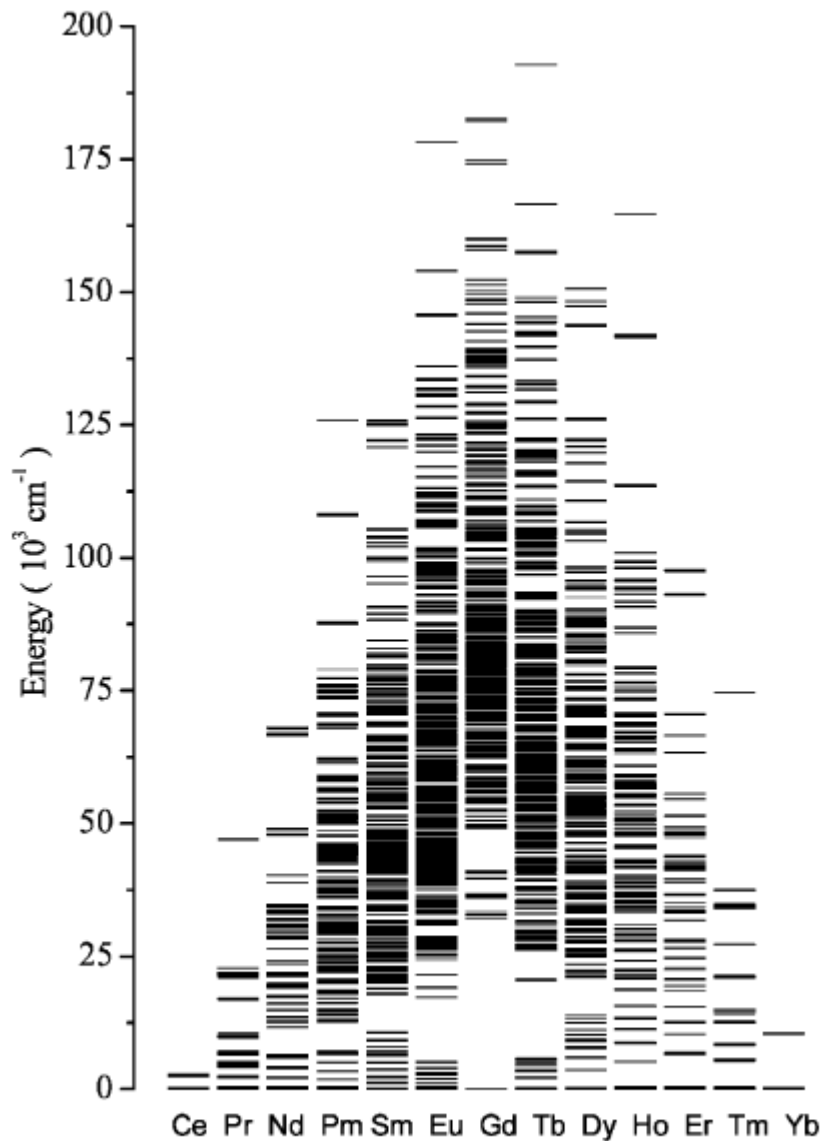


Fig. 2. Complete $4f^n$ energy level diagram for the trivalent lanthanides in LaF_3 calculated using parameters reported by Carnall [10].

Fig. 4 Illustration schématique du diagramme de Dieke sur une gamme d'énergie plus large qu'à la Fig. 3. On note un étalement plus grand des niveaux d'énergie pour les ions ayant un plus grand nombre d'états possibles. Figure tirée de la référence [16].

Table 1
Number of electrons, SL states, SLJ multiplets and $SLJM$ energy levels for all trivalent lanthanide ions

	Ce (Yb)	Pr (Tm)	Nd (Er)	Pm (Ho)	Sm (Dy)	Eu (Tb)	Gd
n	1	2	3	4	5	6	7
SL	1	7	17	47	73	119	119
SLJ	2	13	41	107	198	295	327
$SLJM$	14	91	364	1001	2002	3003	3432

Note. Configurations with $14-n$ electrons (listed in parentheses) have the same number of states as configurations with n electrons.

Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 448–453

Fig. 5. Tableau donnant le nombre d'électrons de valence des ions de terres rares triplement ionisés, le nombre de niveaux SL distincts, niveaux LSJ distincts et la dimension du sous-espace associé à une configuration électronique donnée, qui correspond au nombre total de sous-niveaux [de 14 (Yb^{3+} et Ce^{3+}) jusqu'à 3432 pour Gd^{3+}]. Figure tirée de la référence [16].

7.4 Prise en compte du champ cristallin

L'analyse des niveaux d'énergie décrite dans les sections précédentes concerne un ion pris isolément dans l'espace. En réalité, ces ions sont très souvent dispersés dans un solide. Les matériaux solides transparents dopés aux ions de terres rares trivalents forment une classe importante de matériaux lasers. En général, les ions de terre rare viennent se substituer à des ions de l'hôte cristallin qui sont aussi trivalents positifs. Par exemple, les ions de néodyme Nd^{+3} viennent se substituer à l'yttrium Y^{3+} dans le grenat $Y_3Al_5O_{12}$, matériau bien connu sous l'acronyme YAG.

L'environnement cristallin diffère de celui du vide. En effet, quand on met l'ion de terre rare dans une matrice cristalline, les niveaux d'énergie électroniques vont être légèrement modifiés en raison des interactions, surtout électrostatiques mais aussi magnétostatique, de l'ion de terre rare avec les atomes voisins. De plus, en raison du fait que l'environnement cristallin n'est pas isotrope, donc moins symétrique

que dans le vide, la dégénérescence des niveaux $^{2S+1}L_J$ sera en partie levée. La levée de dégénérescence dépendra du degré de symétrie du réseau cristallin; par exemple, le nombre de niveaux distincts sera plus grand pour un réseau monoclinique que pour un réseau cristallin cubique à cause du degré de symétrie moindre du premier.

Maintenant, ce champ cristallin représente pour les ions de terres rares trivalentes une correction petite par rapport à celles de la répulsion électrostatique H_{ee} ou celle du couplage spin-orbite. Autrement dit, les interactions internes de l'atome dominent celles que celui-ci aura avec son environnement immédiat. Ceci n'est pas toujours le cas. En fait, il s'agit d'une particularité des atomes légers et des ions de terre rare due à leur structure électronique. En effet, la structure des ions $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^n$ indique que les électrons de la couche 4f sont partiellement écrantés par ceux des couches complètes 5s et 5p; ceci fait en sorte que l'effet de l'environnement cristallin sur les électrons de la couche 4f se fait moins sentir et produit ainsi une correction moins importante sur les niveaux d'énergie.

L'absence relative d'écrantage des niveaux électroniques des métaux de transition, tels que le titane et le chrome, fait en sorte que l'effet d'un champ cristallin est beaucoup plus important que pour les terres rares. De plus, les métaux de transition étant plus légers que les terres rares, l'intensité du couplage spin-orbite pour ceux-là est aussi moins forte que pour les terres rares. Pour ces deux raisons, le champ cristallin est plus intense que la contribution du couplage spin-orbite pour les métaux de transition, mais moins intense que la correction due aux répulsions électrostatiques : on parle alors de régime de champ cristallin moyen. Il peut aussi arriver que le champ cristallin domine même les répulsions électrostatiques entre les électrons, par exemple pour le palladium et le platine: on parlera de régime de champ cristallin fort.

Mais revenons aux terres rares... Bien que le champ cristallin perturbe faiblement les énergies des niveaux, il joue un rôle prépondérant dans l'intensité des raies d'émission entre différents niveaux $^{2S+1}L_J$, car les transitions dipolaires électriques seraient normalement interdites entre ceux-ci à cause du fait que les fonctions d'ondes d'état 4f ont la même parité. Par contre, quand on place l'ion dans le champ cristallin, et

l'environnement local n'a pas la symétrie d'inversion, alors les fonctions d'onde n'ont plus une parité bien définie et les transitions dipolaires électriques deviennent permises. C'est donc grâce au champ cristallin que les transitions radiatives significatives sont permises entre les différents niveaux $^{2S+1}L_J$.

Nous verrons au chapitre 9 qu'une transition dipolaire électrique entre états de même parité est interdite. Cette dernière dépend de la valeur du nombre quantique orbital l (parité qui n'est pas affectée par la prise en compte de la répulsion électrostatique et le couplage spin-orbite). Le champ cristallin, cependant, peut altérer la symétrie d'une fonction d'onde, a priori paire ou impaire, en mélangeant les fonctions d'onde de symétries différentes : ce sera le cas si le champ cristallin n'a pas la symétrie d'inversion. Par exemple pour l'yttrine, Y_2O_3 , dopée avec des ions de terres rares trivalentes, il y aura deux sites de substitution possibles, de symétries respectives C_2 et C_{3i} dans le rapport $C_2 : C_{3i} = 3 : 1$. Le premier type de site brise la symétrie de parité de la fonction d'onde, ce qui rend permise la transition entre deux états $4f$, mais pas le second. On parle, dans le premier cas, d'une transition forcée, mais souvent le temps de vie de l'état excité est très long, e.g., de l'ordre de 10^{-3} s, ce qui indique que la transition dipolaire électrique est fortement supprimée, ce qui est cohérent avec le fait que le champ cristallin joue un rôle modéré dans le forçage de la transition.

7.5. Conclusion

En résumé, l'espacement des niveaux d'énergie électronique, par exemple $4f-5d$, des terres rares sont de l'ordre de 10^5 cm^{-1} (10 eV), les interactions électrostatiques, c.-à-d. différents termes ^{2S+1}L , sont séparées d'une distance de l'ordre de 10^4 cm^{-1} (1 eV), les interactions de type spin-orbite, c.-à-d. les termes $^{2S+1}L_J$, de l'ordre de 10^3 cm^{-1} , et finalement le champ cristallin donne lieu à une séparation des niveaux de l'ordre de quelques centaines de cm^{-1} . Cette dernière séparation est du même ordre de grandeur que $K_B T$, qui est l'échelle de la distribution des populations des niveaux à l'équilibre thermodynamique. On s'attend alors à ce que plusieurs sous-niveaux appartenant à un même multiplet $^{2S+1}L_J$ soient peuplés thermiquement mais que le multiplet $^{2S+1}L_J$ d'énergie supérieure à un autre qui est peuplé ne le soit pas,

étant donné l'espacement énergétique qui est grand devant $k_B T$. Cette situation est résumée aux Fig. 6 et 7.

Un exemple des niveaux de l'ion Nd^{3+} impliqués dans le pompage et la fluorescence est montré à la Fig. 2 du chapitre 6.

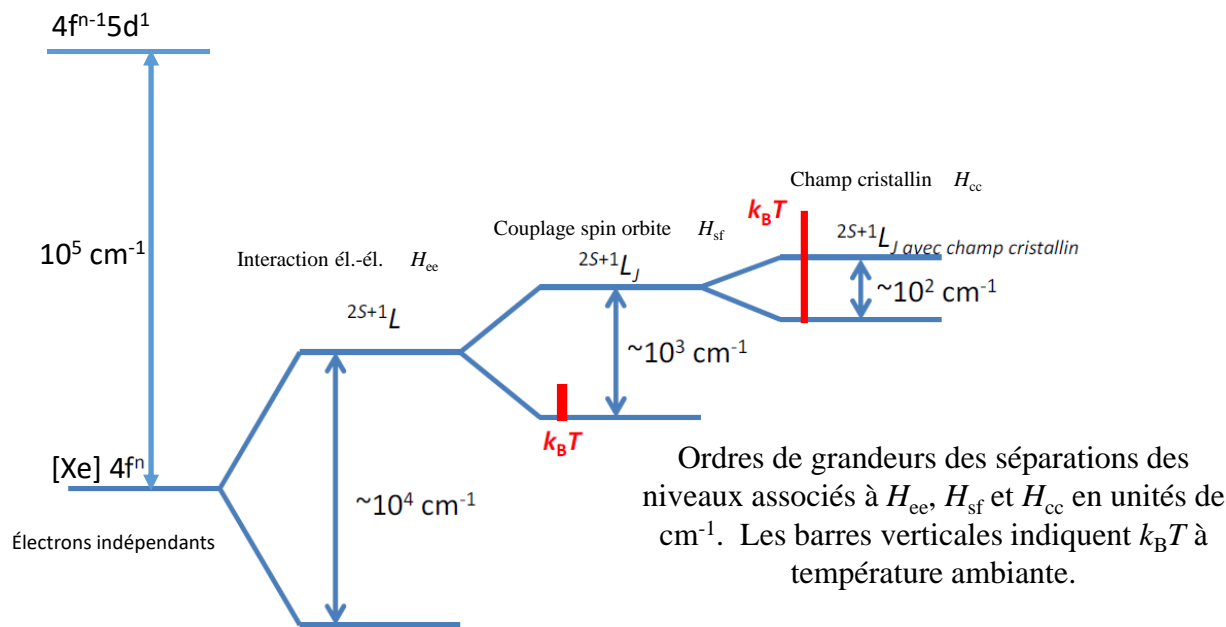


Fig. 6 Illustration des ordres de grandeurs des séparations des niveaux associés à H_{ee} ($10^4 cm^{-1}$), H_{so} ($10^3 cm^{-1}$) et H_{cr} ($10^2 cm^{-1}$). Les barres verticales indiquent $k_B T$ à une température de 300K.

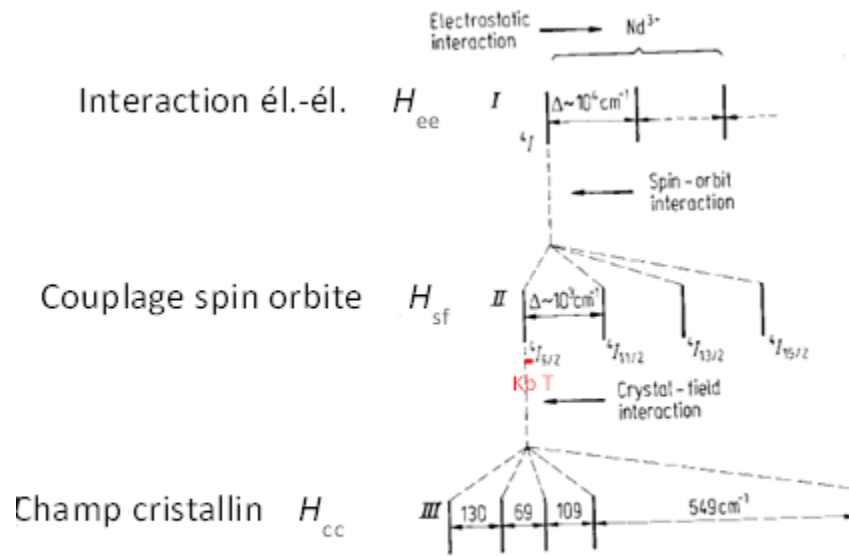


Fig. 4.1. Level splitting scheme for Nd^{3+} ions in a $Y_3Al_5O_{12}$ crystal. I—terms, characterized by L and S quantum numbers; II—manifolds, characterized by L , S and J quantum numbers; III—Stark levels, corresponding to irreducible representations of the site-symmetry group

Fig. 7 Sommaire de la hiérarchie des termes de l'Hamiltonien dans le cas du néodyme trivalent dans la matrice YAG. On montre la grandeur de $k_b T$, qui indique que plusieurs sous-niveaux du niveau fondamental $4I_{9/2}$ sont peuplés thermiquement. Figure tirée de la référence [17].

Tableau 1. Exemple de calcul des dégénérescences pour l'ion de thulium trivalent (Tm^{3+}). Les items dans la colonne de gauche indiqués en rouge s'appliquent à tous les ions de terre rare.

	Potentiel central effectif	Répulsion électrostatique au complet	Couplage spin-orbite	Champ cristallin
Forme de l'hamiltonien	$\sum_{i=1}^n \left(\frac{P_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right)$	$\sum_{i=1}^n \left(\frac{P_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right) + H_{ee}$	$\sum_{i=1}^n \left(\frac{P_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right) + H_{ee} + H_{sf}$	$\sum_{i=1}^n \left(\frac{P_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right) + H_{ee} + H_{sf} + H_{cc}$
Dénomination générale des niveaux électroniques	$[Xe] n l^p$ où p est le nombre d'électrons dans le niveau de valence n, l	^{2S+1}L	$^{2S+1}L_J$	aucun
Nombres quantiques nécessaires pour spécifier un niveau d'énergie	n, l dégénérescence déterminée par le nombre d'électrons de valence pour les m_l, m_s	$L, S,$ Dégénérescences pour les $m_L, m_S,$	$J,$ Dégénérescence pour les m_J	
Niveaux électroniques distincts	$[Xe] 4f^{12}$ ($n=4, l=3,$ $m_l=-3$ à $3, m_s=-1/2$ à $1/2$ dégénérés)	$^1S, ^3P, ^1D, ^3F, ^1G, ^3H, ^1I$ $m_L=-L, -L+1, \dots, L-1, L,$ $m_S=-S, -S+1, \dots, S,$ dégénérés	$^1S_{1/2}, ^3P_{0,1,2}, ^1D_2,$ $^3F_{2,3,4}, ^1G_4, ^3H_{4,5,6}, ^1I_6$ $m_J = -J$ à J dégénérés	
Nombres de niveaux d'énergie distincts	1	7	13	Jusqu'à 91, dépendant du degré de symétrie du champ cristallin
Formule de dégénérescence	$C_p^{2(2l+1)}$ $= [2(2l+1)]! / p! [2(2l+1)-p]!$ p : nombre d'électrons de valence	$g_{^{2S+1}L} = (2S+1)(2L+1)$	$g_{^{2S+1}L_J} = 2J+1$	Dépend de la symétrie locale de l'ion placé dans le solide considéré.
Nombre total de sous-niveaux	91	1+ 9+5+21+9+33+13=91	1 + (1+3+5) + (5) + (5,7,9) + (9) + (9,11,13) + (13)= 91	La levée de dégénérescence dépend du groupe ponctuel du cristal Total : 91
Ordre de grandeur d'écart énergétique (cm^{-1})	100000	10000	1000	100

Questions

1. Que signifie chacun des termes dans l'équation (2)?

2. D'où vient le facteur $\frac{Z(Z-1)}{2}$ dans le calcul d'ordre de grandeur du terme de répulsion électrostatique,

$$\frac{Z(Z-1)}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} ?$$

3. Donner la forme asymptotique de $V_c(r)$ pour un atome neutre dans les cas suivants:

a) r tendant vers zéro;

b) r tendant vers l'infini.

Indice : considérer l'effet d'écrantage dans ces deux cas limites et utiliser le théorème de Gauss.

4. Donner un argument physique simple qui explique pourquoi, à valeur égale de n , l'énergie des niveaux augmente avec l contrairement au cas coulombien. Indice : comparer l'effet d'écrantage pour des orbites ayant des moments cinétiques différents.

5. Donner la configuration électronique de l'ion de terre rare néodyme triplement ionisé, Nd^{3+} .

6. Considérer l'ion Yb^{3+} . a) donner sa configuration électronique dans l'approximation des électrons indépendants b) Calculer la dégénérescence associée à cette configuration électronique. c) Sachant que la prise en compte de l'interaction électrostatique crée un seul multiplet 2F , donner les valeurs de S et L correspondantes et la dégénérescence, i.e., le nombre d'états associé à de ce multiplet. En comparant les résultats c) avec ceux trouvés en b), est-ce que le nombre total d'états est conservé?

7. Donner la grandeur de $K_B T$ à 300 K en unités de cm^{-1} .

8. Refaire le Tableau 1 pour le cas de l'ytterbium trivalent Yb^{3+} .

Références et commentaires

¹ Le laser CO₂ est un exemple de milieu amplificateur qui exploite les transitions entre niveaux vibrationnels et qui peut produire l'émission laser à une longueur d'onde de 10.6 μm.

² Voir M. Tinkham, "Group Theory and quantum mechanics", Dover publications inc., 1992.

³ Voir C. Cohen-Tannoudji, R. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique*, Complément A_{XIV}, p. 1404-1411 pour plus de détails.

⁴ Dans la suite, on laisse tomber le symbole $\hat{}$ au-dessus de chaque opérateur pour alléger la notation.

⁵ Notez que $n=Z$ dans le cas d'un atome neutre.

⁶ Un potentiel central $V(r)$ ne dépend de la variable r et non des variables θ et φ .

⁷ Par exemple, les gaz rares sont chimiquement inertes car toutes leurs couches sont remplies.

⁸ Voir C. Cohen-Tannoudji, R. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique*, chapitre 14.

⁹ Vous trouverez des détails additionnels sur l'approximation du champ central dans le chapitre 17 du livre *Solid-State Physics* de N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. On y montre que résoudre l'équation de Schrödinger dans l'approximation du champ central revient à utiliser le principe variationnel avec une fonction d'onde multi-électronique qui s'écrit comme le produit des fonctions d'onde des électrons individuels, plutôt que par la forme antisymétrique d'un déterminant de Slater qu'impose le principe d'exclusion de Pauli. Quand on applique le principe variationnel à cette forme, correcte, de la fonction d'onde, on voit apparaître un terme additionnel, appelé le terme d'échange, qui joue un rôle important dans cette théorie.

¹⁰ Dans la suite, on laisse tomber la notation bra $| \rangle$ pour désigner une fonction d'onde.

¹¹ Ne pas confondre ici n , un entier positif arbitraire, avec le nombre quantique n .

¹² Voir C. Cohen-Tannoudji, *Mécanique quantique*, chapitre X, section A, p. 990 et suivantes.

¹³ Voir C. Cohen-Tannoudji, *Mécanique quantique*, chap. XII, section B, p. 1205 et suivantes pour plus de détails.

¹⁴ G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, The spectra of the doubly and triply ionized rare earth, *Appl. Opt.* **2**, 675-686, 1963.

¹⁵ W. T. Carnall, H. Crosswhite, M. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 1977.

¹⁶ P. S. Peijzel, A. Meijernik, R. T. Wegh, M. F. Reid et G. W. Burdick, A complete $4f^n$ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions, *J. Solid State Chem.* **178**, 448-453, 2005.

¹⁷ A. A. Kaminskii, *Laser Crystals : their physics and properties*, 2^{ème} Édition, Springer, 1990, p. 10.