



HAL
open science

Expressions des coefficients de couplage de l'hamiltonien d'interaction orbite-réseau dans le cas des symétries $D3h$ et $C3h$

M. A. Borg, Yo. Mlik

► **To cite this version:**

M. A. Borg, Yo. Mlik. Expressions des coefficients de couplage de l'hamiltonien d'interaction orbite-réseau dans le cas des symétries $D3h$ et $C3h$. *Journal de Physique*, 1975, 36 (2), pp.175-189. 10.1051/jphys:01975003602017500 . jpa-00208243

HAL Id: jpa-00208243

<https://hal.science/jpa-00208243>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 8.630

EXPRESSIONS DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE DE L'HAMILTONIEN D'INTERACTION ORBITE-RÉSEAU DANS LE CAS DES SYMÉTRIES D_{3h} ET C_{3h}

M. A. BORG (*) et YO. MLIK (**)

Département de Physique, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, Belvédère, Tunis (Tunisie)

(Reçu le 10 juin 1974, révisé le 9 octobre 1974)

Résumé. — Les relations linéaires existant entre les différents paramètres de l'hamiltonien de couplage orbite-réseau, dans le cadre de l'approximation des grandes longueurs d'onde, ont été explicitées pour des cristaux de symétrie D_{3h} et C_{3h} . Pour ces symétries tous les coefficients du premier ordre de l'hamiltonien dynamique ont été calculés dans un modèle de charges ponctuelles. Les résultats obtenus ont permis d'estimer théoriquement les temps de relaxation spin-réseau par processus direct de l' Er^{3+} et du Tb^{3+} dans les éthylsulfates d'yttrium YES, de l' Er^{3+} et du Tb^{3+} dans $LaCl_3$ et du Nd^{3+} dans LaES.

Abstract. — Linear relations between the parameters of the orbit-lattice hamiltonian are derived explicitly for crystals of D_{3h} and C_{3h} symmetries. For these symmetries all the first order coefficients of the dynamic hamiltonian are given in the point-charge model. These results are then used to estimate the direct spin-lattice relaxation time of Er^{3+} and Tb^{3+} in yttrium ethylsulphate YES, Er^{3+} and Tb^{3+} in $LaCl_3$ and Nd^{3+} in LaES.

1. Introduction. — L'étude des ions paramagnétiques dans les cristaux ioniques par résonance paramagnétique électronique occupe une place remarquable dans la physique de l'état solide [1]. Dans beaucoup de cas l'ion paramagnétique se substitue à un cation du réseau sans altérer la symétrie de son environnement. Il est alors soumis au champ électrique créé par ses voisins. La partie statique de ce champ électrique a un effet important sur les états électroniques et conduit à des décompositions du type Stark de l'ion étudié. Le couplage statique de l'ion paramagnétique avec le réseau est décrit par un petit nombre de paramètres, ce nombre peut être mis en évidence uniquement par des considérations de symétrie. L'estimation de ces paramètres dans le modèle des charges ponctuelles ou dans des modèles plus élaborés, permet une comparaison facile des résultats théoriques et expérimentaux. Ce fait a grandement contribué au succès de la théorie du champ cristallin statique.

Les vibrations du réseau déplacent et élargissent les raies de résonance. Si ces déplacements sont faibles et difficilement décelables sur les spectres R.P.E., ils peuvent être facilement mesurés sur les spectres

optiques. Les vibrations du cristal qui déplacent les ions du réseau par rapport à leurs positions d'équilibre, produisent aux emplacements des centres paramagnétiques des champs électriques fluctuants. Cette modulation du potentiel cristallin induit des transitions entre les niveaux d'énergie des centres paramagnétiques et permet ainsi aux populations de ces niveaux de varier et d'atteindre leurs valeurs d'équilibre thermique.

La théorie de la partie dynamique du champ cristallin, nécessaire à l'interprétation des temps de relaxation spin-phonons, fut abordée par Kronig [2] et Van Vleck [3] qui mirent en évidence l'interaction des spins avec les déformations du réseau, par l'intermédiaire des couplages spin-orbite et orbite-réseau. Ils établirent ainsi la prédominance du processus direct (à un phonon) aux très basses températures T caractérisée par un temps de relaxation τ proportionnel à T^{-1} et celle du processus Raman (à deux phonons) aux températures de l'air liquide $\tau \propto T^{-9}$ ou $\tau \propto T^{-7}$ selon que l'ion est Kramers ou non Kramers.

Orbach [4] expliqua la dépendance en $\exp - \frac{\Delta}{kT}$ de certains temps de relaxation due à un processus résonnant à deux phonons faisant intervenir un niveau cristallin situé à une distance Δ du fondamental inférieure à l'énergie de Debye.

Il est bien connu actuellement que la modulation du champ cristallin par les vibrations du cristal est

(*) Adresse permanente : Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 38041 Grenoble Cedex, France.

(**) Ce travail constitue une partie de la thèse de 3^e cycle présentée par YO. Mlik à la Faculté des Sciences de Tunis le 11 avril 1974.

principalement responsable des phénomènes de relaxation spin-réseau [5], [6].

La variété des spectres d'énergie des différents ions paramagnétiques dans les cristaux explique la multiplicité des lois de variation de τ , en fonction de la température, qui ont été observés et expliqués qualitativement. Cependant l'accord entre les temps de relaxation théoriques et expérimentaux est souvent mauvais.

Une des plus grosses difficultés qui se rencontre dans un calcul de temps de relaxation est le calcul théorique des coefficients de l'hamiltonien de couplage spin-phonons à partir des premiers principes.

Une autre source de désaccord entre les estimations théoriques et expérimentales est l'approximation de Debye. Il est bien évident que cette approximation devient trop simpliste pour les processus Raman où les fréquences ν des phonons interviennent en ν^6 et ν^8 dans la somme sur les états de phonons, selon que la transition s'effectue entre états non conjugués de Kramers ou conjugués de Kramers. Le spectre réel de phonons du cristal, déduit de mesures de diffraction neutronique doit être utilisé dans le cas des hautes températures.

Cependant l'approximation des grandes longueurs d'onde reste excellente pour bon nombre de phénomènes liés à la relaxation spin-réseau, relaxation par processus direct, par processus Orbach et expériences de résonance sous contraintes uniformes. Pour ces processus, le spectre de phonons est bien décrit par le modèle de Debye.

H. Stapleton et R. Orbach [6] ont examiné l'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux obtenus dans l'étude des phénomènes liés à la relaxation spin-réseau.

Plusieurs méthodes d'estimation des coefficients de couplage dynamique ont été proposées par Orbach [4], Scott et Jeffries [7], Huang [8], et utilisées pour le calcul des temps de relaxation d'ions terres rares dans les éthylsulfates, les doubles nitrates, etc...

Malgré l'empirisme des estimations des coefficients de couplage, il a été possible d'expliquer un très grand nombre d'expériences de relaxation, les temps de relaxation calculés ne diffèrent pas plus d'un facteur de 10 des valeurs expérimentales.

E. Borchini *et al.* [9], [10] ont calculé avec plus de rigueur les temps de relaxation d'ions terres rares dans les éthylsulfates. Ils développent le potentiel cristallin auquel sont soumis les électrons 4f en fonction des coordonnées normales du complexe formé par l'ion paramagnétique et ses plus proches voisins, suivant la méthode introduite par Van Vleck pour un complexe XY_6 [3]. Ce développement introduit les paramètres dynamiques. Leur nombre qui dépend du complexe choisi augmente avec le nombre de voisins que l'on considère.

Il a été établi [11], [12] par des considérations de théorie des groupes que l'approximation des grandes longueurs d'onde diminue considérablement le nombre

de paramètres dont dépend l'hamiltonien d'interaction dynamique et que certains paramètres se déduisent simplement des paramètres statiques.

Dans cette approche que nous suivons il est inutile de déterminer les coordonnées normales de vibration du complexe. En outre les résultats obtenus nous permettent de déterminer sans difficulté les paramètres dynamiques en tenant compte d'un plus grand nombre de voisins, si cela est nécessaire.

Ainsi nous montrerons les relations qui existent entre les différents paramètres dynamiques. Nous trouverons ces relations dans le cas de symétrie D_{3h} et C_{3h} . Nous appliquerons nos résultats à l'étude de la relaxation par processus direct de quelques ions terres rares dans les éthylsulfates et les trichlorides.

2. Hamiltonien d'interaction orbite-réseau [11], [12].

— Les hypothèses que nous ferons pour obtenir cet hamiltonien sont les suivantes :

— la concentration des ions paramagnétiques sera supposée faible dans le cristal; leur interaction mutuelle sera donc négligée;

— pour pouvoir déterminer explicitement les paramètres de couplage orbite-réseau nous nous plaçons dans l'approximation des charges ponctuelles;

— l'approximation des grandes longueurs d'onde nous permettra de considérer seulement des déformations uniformes du cristal au voisinage de l'ion paramagnétique;

— nous supposons que la substitution d'un ion paramagnétique à un ion du cristal n'introduit aucune distorsion au voisinage de l'impureté;

— les imperfections du cristal seront négligées.

Un électron paramagnétique de coordonnées (r, θ, φ) d'un ion inclus dans un cristal ionique a une énergie potentielle $V(r, \theta, \varphi)$ solution de l'équation de Laplace :

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{l,m} a_{lm} r^l Y_l^m(\theta, \varphi).$$

Désignons par G le sous groupe du groupe des rotations symétrie qui laisse invariant le potentiel statique auquel est soumis l'ion paramagnétique et par Γ_α ses représentations unitaires irréductibles. Pour profiter au maximum des propriétés de symétrie et des règles de sélection qui en résultent nous développons $V(r, \theta, \varphi)$ en fonction des combinaisons linéaires normées d'harmoniques sphériques d'ordre l : $Y(l, \Gamma_\alpha, a, \beta)$ qui se transforment dans G comme le β -ième vecteur de base de Γ_α .

L'indice a est utilisé pour distinguer si il y a lieu des différentes combinaisons linéaires indépendantes se référant à la même représentation Γ_α ; on a :

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{l,\alpha,a} C(l, \Gamma_\alpha, a, \beta) r^l Y(l, \Gamma_\alpha, a, \beta). \quad (1)$$

La partie statique de ce potentiel V_{st} complètement invariante dans les opérations de G est associée à la

représentation banale Γ_1 :

$$V_{st} = \sum_{l,a} A(l, \Gamma_1, a) Y(l, \Gamma_1, a),$$

où :

$$A(l, \Gamma_1, a) = r^l \{ C(l, \Gamma_1, a) \}_{\text{équi}}.$$

Les paramètres $A(l, \Gamma_1, a)$ déterminent complètement le couplage statique entre l'ion paramagnétique et le cristal dans l'approximation du champ cristallin.

Pour les terres rares, le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction orbite réseau à l'intérieur de la configuration 4f ne fait intervenir que les combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques d'ordre $l = 2, 4$ et 6 .

Le nombre N_s de paramètres statiques où de combinaisons $Y(l, \Gamma_1, a)$ est égal au nombre de fois que Γ_1 apparaît dans la réduction de $D_2 + D_4 + D_6$. (D_l désignent les représentations irréductibles du groupe des rotations.)

Si :

$$D_l = \sum_{\alpha} n_{l\alpha} \Gamma_{\alpha}, \quad N_s = \sum_{l=2,4,6} n_{l,1}. \quad (2)$$

La partie dynamique V_{OL} du potentiel due aux vibrations du cristal s'obtient habituellement en développant le potentiel (1) en fonction des modes normaux du complexe formé par l'ion paramagnétique et ses plus proches voisins, ce développement introduit les paramètres dynamiques ; leur nombre croît avec celui des voisins considérés. L'approximation des grandes longueurs d'onde permet de limiter ce nombre à une valeur dépendant uniquement de la symétrie. Cette approximation suppose des déformations uniformes du cristal au voisinage de l'ion dans un volume petit devant λ^3 mais contenant quand même de nombreuses mailles élémentaires (λ est la longueur d'onde des phonons actifs de plus grande fréquence). Cette déformation peut être caractérisée par le tenseur $\sigma_{\mu\nu}$ défini par :

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{\partial \Delta r_{\mu}}{\partial r_{\nu}} (\mu, \nu = x, y, z), \quad (3)$$

où r_{μ} et Δr_{μ} sont respectivement les coordonnées du point considéré et les déplacements de ce point par rapport à sa position d'équilibre.

Comme les vibrations des ions du cristal sont de faibles amplitudes on peut développer le potentiel (1) par rapport aux composantes de ce tenseur $\sigma(\Gamma_{\alpha}, b, \beta)$

adaptées à la symétrie :

$$V_{OL}^{(1)} = \sum_{l,\alpha,\beta,a} \left[\frac{\partial C(l, \Gamma_{\alpha}, a, \beta)}{\partial \sigma(\Gamma_{\alpha}^*, b, \beta)} \right]_{\text{équi}} \times r^l Y(l, \Gamma_{\alpha}, a, \beta) \sigma(\Gamma_{\alpha}^*, b, \beta). \quad (4)$$

Cette formule nous montre que le nombre N_v de paramètres dynamiques :

$$V_c(l, \Gamma_{\alpha}, a, b) = \left[\frac{\partial C(l, \Gamma_{\alpha}, a, \beta)}{\partial \sigma(\Gamma_{\alpha}^*, b, \beta)} \right]_{\text{équi}} r^l, \quad (5)$$

est égal pour l et α fixés au nombre de couples (a, b) . a peut prendre $n_{l\alpha}$ valeurs.

Les composantes $\sigma_{\mu\nu}$ du tenseur de déformation engendrent la représentation : $D_0 + D_1 + D_2$, b peut donc prendre $n_{0\alpha} + n_{1\alpha} + n_{2\alpha}$ valeurs. Il en résulte que :

$$N_v = \sum_{\alpha, l=2,4,6} n_{l\alpha} (n_{0\alpha} + n_{1\alpha} + n_{2\alpha}). \quad (6)$$

Différentes méthodes d'estimation des paramètres dynamiques ont été proposées par Orbach [4], Scott et Jeffries [7] et Huang [8].

Toutes ces méthodes empiriques relient les paramètres dynamiques aux paramètres du champ cristallin statique obtenus expérimentalement.

Ainsi Scott et Jeffries [7] adoptent la relation :

$$|B_l^m \langle r^l \rangle|_{\text{dyn}} \approx |B_l^0 \langle r^l \rangle|_{\text{st}}.$$

Orbach [4] adopte la même relation pour $l = 2$ et 4 et donne la relation suivante pour $l = 6$:

$$\{B_6^m \langle r^6 \rangle\}_{\text{dyn}} = [|B_6^0 \langle r^6 \rangle|_{\text{st}}^{6-|m|} \times |B_6^6 \langle r^6 \rangle|_{\text{st}}^{|m|}] 1/6.$$

Dans le cadre du modèle des charges ponctuelles une forme explicite des paramètres dynamiques peut être obtenue. Le potentiel créé au point (r, θ, φ) par un ensemble de charge q_j de coordonnées $(R_j, \theta_j, \varphi_j)$ peut s'écrire :

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{j,l,\alpha,\beta} \frac{4 \pi q_j}{2l+1} \frac{r^l}{R_j^{l+1}} \times Y^*(l, \Gamma_{\alpha}, a, \beta, \theta_j, \varphi_j) Y(l, \Gamma_{\alpha}, a, \beta, \theta, \varphi). \quad (7)$$

Remarquons que les charges q_j peuvent être groupées à l'équilibre en ensembles globalement invariants dans les opérations du groupe G que nous appellerons couches. Le nombre de charges d'une couche : n_c , est au plus égal à l'ordre du groupe n_G . Nous ferons donc la somme \sum_{j_c} sur les charges d'une seule couche,

les contributions à $V(l, \Gamma_{\alpha}, a, b)$ étant la somme sur les différentes couches ; nous avons :

$$V_{OL}^{(1)} = \sum_{j_c, l} \frac{4 \pi q_{j_c}}{2l+1} r^l \sum_{\alpha, a, b, \beta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \sigma(\Gamma_{\alpha}^*, b, \beta)} \left[\frac{1}{R_{j_c}^{l+1}} Y^*(l, \Gamma_{\alpha}, a, \beta, \theta_j, \varphi_j) \right] \right\}_{\text{équi}} \times Y(l, \Gamma_{\alpha}, a, \beta, \theta, \varphi) \sigma(\Gamma_{\alpha}^*, b, \beta), \quad (8)$$

$$= \sum_{l,\alpha,a,b,\beta} \left[\sum_c V_c(l, \Gamma_{\alpha}, a, b) \right] Y(l, \Gamma_{\alpha}, a, \beta, \theta, \varphi) \sigma(\Gamma_{\alpha}^*, b, \beta), \quad (9)$$

avec :

$$V_c(l, \Gamma_\alpha, a, b) = \sum_{j_c} \frac{4 \pi q_{j_c}}{2l+1} r^l \left\{ \frac{\partial}{\partial \sigma(\Gamma_\alpha^*, b, \beta)} \left[\frac{1}{R_{j_c}^{l+1}} Y^*(l, \Gamma_\alpha, a, \beta, \theta_{j_c}, \varphi_{j_c}) \right] \right\}_{\text{équi}} \quad (10)$$

Cette équation offre un schéma de calcul direct des paramètres dynamiques à partir de la connaissance des relations qui relient $\sigma(\Gamma_\alpha^*, b, \beta)$ aux coordonnées du vecteur position \mathbf{R}_j de la j -ième charge.

Tout paramètre $V_c(l, \Gamma_\alpha, a, b)$ peut être considéré comme une expression invariante dans les opérations du groupe G agissant sur les charges de la couche c . Nous pouvons donc développer les paramètres dynamiques en fonction des combinaisons linéaires normées d'harmoniques sphériques des coordonnées des charges invariantes dans les opérations de G agissant sur les charges de la couche c . On a donc :

$$V_c(l, \Gamma_\alpha, a, b) = \frac{4 \pi q_{j_c}}{2l+1} r^l n_c \sum_{l', a'} \left\langle Y(l', \Gamma_1, a', \theta_{j_c}, \varphi_{j_c}) \left| \frac{\partial}{\partial \sigma(\Gamma_\alpha^*, b, \beta)} \right| \times \right. \\ \left. \times \left| \frac{1}{R_{j_c}^{l+1}} Y^*(l, \Gamma_\alpha, a, \beta_j, \theta_j, \varphi_j) \right\rangle Y(l', \Gamma_1, a', \theta_{j_c}, \varphi_{j_c}) \right.$$

D'où en posant :

$$\frac{\partial}{\partial \sigma(\Gamma_\alpha^*, b, \beta)} = O(\Gamma_\alpha, b, \beta), \\ V_c(l, \Gamma_\alpha, a, b) = \frac{4 \pi q_{j_c}}{2l+1} r^l n_c \sum_{l', a'} \left\langle Y(l', \Gamma_1, a') \left| O(\Gamma_\alpha, b, \beta) \right| \frac{1}{R_{j_c}^{l+1}} Y^*(l, \Gamma_\alpha, a, \beta) \right\rangle Y(l', \Gamma_1, a', \theta_{j_c}^0, \varphi_{j_c}^0). \quad (11)$$

Notons d'autre part que :

$$\frac{\partial}{\partial \sigma_{\nu\mu}} = O_{\nu\mu} = \frac{\partial R_\nu}{\partial \sigma_{\nu\mu}} \frac{\partial}{\partial R_\nu} = R_\mu \frac{\partial}{\partial R_\nu} = R_\mu \nabla_\nu.$$

Considérons maintenant l'élément de matrice :

$$\left\langle Y_{l'}^{m'} \left| O_{\nu\mu} \left| \frac{1}{R^{l+1}} Y_l^m \right\rangle = \sum_{l'', m''} \langle Y_{l'}^{m'} \left| R_\mu \right| Y_{l''}^{m''} \rangle \left\langle Y_{l''}^{m''} \left| \nabla_\nu \left| \frac{1}{R^{l+1}} Y_l^m \right\rangle \right\rangle; \quad (12)$$

si \mathbf{a} est un vecteur polaire, le théorème de Wigner Eckart nous permet d'établir que :

$$\left\langle Y_{l'}^{m'} \left| O_{\nu\mu} \left| \frac{1}{R^{l+1}} Y_l^m \right\rangle = \sum_{l'', m''} K(l', l'', l) \langle l'; m' \left| a_\mu \right| l'', m'' \rangle \langle l'', m'' \left| a_\nu \right| l, m \rangle, \quad (13)$$

où $K(l', l'', l)$ est un produit d'éléments de matrice réduits non nul pour les terres rares dans les cas suivants [11] :

$$K(2, 3, 2), \quad K(4, 3, 2), \quad K(4, 5, 4), \quad K(6, 5, 4), \quad K(6, 7, 6) \text{ et } K(8, 7, 6).$$

Les éléments de matrice qui apparaissent dans (11) sont des combinaisons linéaires des éléments de matrice (12). On a :

$$O(\Gamma_\alpha, b, \beta) = \sum_{\mu, \nu} \lambda_{\nu\mu}(\Gamma_\alpha, b, \beta) O_{\nu\mu}, \quad (14)$$

où les coefficients $\lambda_{\nu\mu}(\Gamma_\alpha, b, \beta)$ ne dépendent que de la symétrie. En définitive l'éq. (11) s'écrit :

$$V_c(l, \Gamma_\alpha, a, b) = \frac{4 \pi q_{j_c}}{2l+1} r^l n_c \left\{ \sum_{a'} K(l, l+1, l) Y(l, \Gamma_1, a', \theta_{j_c}^0, \varphi_{j_c}^0) \times \right. \\ \times \left[\sum_{\nu, \mu, m''} \lambda_{\nu\mu}(\Gamma_\alpha, b, \beta) \langle Y(l, \Gamma_1, a') \left| a_\mu \right| l+1, m'' \rangle \langle l+1, m'' \left| a_\nu \right| \right. \\ \times \left. \left| Y(l, \Gamma_\alpha, a, \beta) \right\rangle \right] + \sum_{a''} K(l+2, l+1, l) Y(l+2, \Gamma_1, a'', \theta_{j_c}^0, \varphi_{j_c}^0) \\ \times \left[\sum_{\nu, \mu, m''} \lambda_{\nu\mu}(\Gamma_\alpha, b, \beta) \times \langle Y(l+2, \Gamma_1, a'') \left| a_\mu \right| l+1, m'' \rangle \right. \\ \left. \times \langle l+1, m'' \left| a_\nu \right| Y(l, \Gamma_\alpha, a, \beta) \rangle \right] \left. \right\}. \quad (15)$$

Les quantités entre crochets [. . .], apparaissant dans cette dernière équation ne dépendent que de la symétrie et peuvent être calculées pour tous les groupes.

Leurs facteurs multiplicatifs dépendent seulement de la couche et sont indépendants de Γ_α , a et b ; il est donc possible, l étant fixé, de les éliminer des différentes équ. (15) obtenues pour diverses valeurs de α , a et b . On obtient ainsi des relations linéaires entre les différents paramètres $V_c(l, \Gamma_\alpha, a, b)$ associés à la même valeur de l , ces relations dépendent uniquement de la symétrie.

Le nombre N'_l de facteurs multiplicatifs des quantités entre crochets de (15) est égal pour chaque l au nombre de fois que Γ_1 apparaît dans la réduction de $D_l + D_{l+2}$; N'_l est donc le nombre de combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques invariantes d'ordre l et $l + 2$:

$$N'_l = \sum_{i=2,4,6} (n_{l,i} + n_{l+2,i}). \quad (16)$$

N'_l représente le nombre de paramètres indépendants et $N_v - N'_l$ le nombre de relations linéaires entre les paramètres $V_c(l, \Gamma_\alpha, a, b)$.

Les relations entre les paramètres statiques et dynamiques résultent du fait que les opérateurs $O(\Gamma_\alpha, b, \beta)$ associés à $\Gamma_\alpha = \Gamma_1$ agissent comme une constante :

$$O(\Gamma_1, b) = \frac{\partial}{\partial \sigma(\Gamma_1, b)} = \mu(b). \quad (17)$$

Dans ce cas :

$$V_c(l, \Gamma, a, b) = \frac{4 \pi q_{j_c}}{2l+1} r^l n_c \mu(b) \frac{1}{R_c^{l+1}} Y(l, \Gamma_1, a, \theta_{j_c}, \varphi_{j_c});$$

d'autre part les paramètres statiques $A(l, \Gamma_1, a)$ sont donnés à partir de (7) par l'expression :

$$A(l, \Gamma_1, a) = \frac{4 \pi q_{j_c}}{2l+1} \frac{r^l}{R_c^{l+1}} n_c Y(l, \Gamma_1, a, \theta_{j_c}, \varphi_{j_c}), \quad (18)$$

d'où : $V_c(l, \Gamma_1, a, b) = \mu(b) A(l, \Gamma_1, a)$. (19)

Notons que le nombre de relations (19) est égal à N_s défini par (2). Finalement $N_l = N'_l - N_s$ nouveaux paramètres sont suffisants pour décrire le couplage dynamique dans l'approximation des grandes longueurs d'onde lorsque les paramètres statiques sont connus.

3. Calcul des coefficients de couplage orbite-réseau dans le cas de cristaux de symétrie D_{3h} et C_{3h} . — Deux raisons essentielles nous ont amené à calculer les coefficients $V(l, \Gamma_\alpha, a, b)$ et les relations qui les lient pour les groupes D_{3h} et C_{3h} .

La première raison tient au fait que le nombre N_v de paramètres de couplage orbite réseau croît très vite dès que les éléments de symétrie du groupe ponctuel diminuent. Le tableau I donne les valeurs de N_s , N_v et N_l pour quelques groupes ponctuels.

TABLEAU I
Nombre de paramètres définis dans le texte pour quelques groupes ponctuels

Groupe	N_s paramètres statiques	N_v paramètres dynamiques	N_l paramètres dynamiques indépendants connaissant les paramètres statiques
O_h	2	11	3
D_{3h}	4	22	5
C_{3h}	5	41	7
C_{3v}	6	42	8
C_2	15	123	21

TABLEAU II
Références relatives à quelques échantillons de symétrie C_{3h} dopés d'ions paramagnétiques dont on a observé la relaxation spin-réseau.

Ions	Cristal environnant	Mécanisme responsable de la relaxation observée	Références
$Ce^{3+}(4f^1)$	$LaCl_3$	Direct et orbach $1,65 < T < 4,2$ K	(b)
	$La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	Orbach $1,4 < T < 5$ K	(a) et (e)
$Pr^{3+}(4f^2)$	$LaCl_3$	Orbach (phonons) $1,65 < T < 4,2$ K	(b)
	$La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	Orbach (phonons) $1,2 < T < 5$ K	(c)
$Nd^{3+}(4f^3)$	$La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	Direct $1,4 < T < 5$ K	(a)
	$LaCl_3$	Direct $1,65 < T < 4,2$ K	(b)
$Sm^{3+}(4f^5)$	$Y(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	Direct $1,2 < T < 5$ K	(c) et (d)
	$LaCl_3$	Direct $1,65 < T < 4,2$ K	(b)
$Tb^{3+}(5f^8)$	$La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	Direct $1,2 < T < 5$ K	(c) et (d)
	$LaCl_3$		
$Er^{3+}(4f^{11})$	$Y(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	Direct $1,2 < T < 5$ K	(c)
	$LaCl_3$	Direct $1,65 < T < 4,2$ K	(b)
	$La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	Direct $1,2 < T < 5$ K	(c) et (d)
	$Y(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	Direct $1,2 < T < 5$ K	

- (a) SCOTT et JEFFRIES, *Phys. Rev.* **127** (1962) 32.
- (b) MIKKELSON et STAPLETON, *Phys. Rev.* **140 A** (1965) 1968.
- (c) LARSON et JEFFRIES, *Phys. Rev.* **141** (1966) 461.
- (d) LARSON et JEFFRIES, *Phys. Rev.* **145** (1966) 311.
- (e) ORBACH, *Proc. R. Soc.* **A264** (1961) 456.

Le calcul des $V(l, \Gamma_\alpha, a, b)$ dans le cas d'une symétrie cubique ayant été fait par ailleurs [11], [12] nous nous sommes intéressés au cas des groupes D_{3h} et C_{3h} pour lesquels 5 et 7 paramètres supplémentaires sont nécessaires pour décrire au 1^{er} ordre le couplage dynamique lorsque les paramètres statiques sont connus.

La seconde raison qui a guidé notre choix a été la masse des résultats expérimentaux relatifs aux phénomènes de relaxation d'ions paramagnétiques dans les cristaux doués de ces symétries, la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux ayant été faite en principe mais non en détail dans un modèle de charges ponctuelles. Scott et Jeffries [7], Larson et Jeffries [13] [14] Mikkelson et Stapleton [15] et beaucoup d'autres chercheurs ont mesuré les temps de relaxation d'ions terres rares dans des cristaux de LaCl_3 (symétrie C_{3h}) d'éthylsulfates (C_{3h} ou D_{3h} selon le cas) et de doubles nitrates (C_{3v}). Le tableau II donne quelques corps de symétrie C_{3h} dopés d'ions terres rares dont on a mesuré les temps de relaxation spin réseau à certaines températures.

3.1 CALCUL DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE DANS LES CRISTAUX DE SYMÉTRIE D_{3h} . — Nous adopterons dans ce qui suit les notations de Koster *et al.* [16] en ce qui concerne les groupes et leurs représentations irréductibles.

Les réductions des représentations irréductibles du

groupe des rotations restreintes au groupe D_{3h} peuvent être obtenues dans [16].

Les combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques $Y(l, \Gamma_\alpha, a, \beta)$ relatives au groupe D_{3h} sont données dans l'Appendice I. Les combinaisons linéaires des composantes du tenseur de déformation $\sigma_{\mu\nu}$ qui engendrent $D_0 + D_1 + D_2$ dans le groupe des rotations sous forme réduite sont :

$$\begin{aligned}\sigma(D_{0g}) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\sigma_{zz} + \frac{1}{2}(\sigma_{+-} + \sigma_{-+}) \right]; \\ \sigma(D_{1g}, 0) &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\sigma_{-+} - \sigma_{+-}), \\ \sigma(D_{1g}, \pm 1) &= \mp \frac{1}{2} (\sigma_{\pm z} - \sigma_{z\pm}); \\ \sigma(D_{2g}, 0) &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[2\sigma_{zz} - \frac{1}{2}(\sigma_{+-} + \sigma_{-+}) \right], \\ \sigma(D_{2g}, \pm 1) &= \mp \frac{1}{2} [\sigma_{\pm z} + \sigma_{z\pm}], \\ \sigma(D_{2g}, \pm 2) &= \frac{1}{2} \sigma_{\pm\pm}.\end{aligned}\quad (20)$$

La méthode des opérateurs de projection [17] nous donne les différentes combinaisons linéaires des $\sigma_{\mu\nu}$ se transformant dans D_{3h} comme le β -ième vecteur engendrant la représentation Γ_α :

$$\begin{aligned}\sigma(\Gamma_1, A) &= \sigma(D_{0g}) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sigma_{zz} + \sigma_{xx} + \sigma_{yy}), \\ \sigma(\Gamma_1, B) &= \sigma(D_{2g}, 0) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\sigma_{zz} - \sigma_{xx} - \sigma_{yy}); \\ \sigma(\Gamma_2) &= i\sigma(D_{1g}, 0) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{xy} - \sigma_{yx}); \\ \sigma(\Gamma_6, 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma(D_{2g}, 2) + \sigma(D_{2g}, -2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}), \\ \sigma(\Gamma_6, 2) &= -\frac{1}{i\sqrt{2}} [\sigma(D_{2g}, 2) - \sigma(D_{2g}, -2)] = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{xy} + \sigma_{yx}); \\ \sigma(\Gamma_5, A, 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma(D_{1g}, -1) - \sigma(D_{1g}, 1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{xz} - \sigma_{zx}), \\ \sigma(\Gamma_5, A, 2) &= -\frac{1}{i\sqrt{2}} [\sigma(D_{1g}, -1) + \sigma(D_{1g}, 1)] = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{zy} - \sigma_{yz}); \\ \sigma(\Gamma_5, B, 1) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma(D_{2g}, 1) - \sigma(D_{2g}, -1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{xz} + \sigma_{zx}), \\ \sigma(\Gamma_5, B, 2) &= -\frac{1}{i\sqrt{2}} [\sigma(D_{2g}, 1) + \sigma(D_{2g}, -1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_{yz} + \sigma_{zy}).\end{aligned}\quad (21)$$

Les relations linéaires existant entre les différents coefficients $V_c(l, \Gamma_\alpha, a, b)$ s'obtiennent par la méthode exposée en II.

On trouvera en Appendice II toutes les relations liant les différents coefficients dynamiques entre eux

et aux paramètres statiques. Le calcul des coefficients $V_c(l, \Gamma_\alpha, a, b)$ s'effectue à l'aide de l'expression (10).

Les expressions obtenues pour les 22 paramètres dynamiques relatifs à D_{3h} sont données dans l'Appendice III.

3.2 CALCUL DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE DANS LES CRISTAUX DE SYMÉTRIE C_{3h} (*). — Les paramètres statiques sont ici au nombre de 5 ; celui des paramètres dynamiques est 41 et le nombre de relations de dépendance entre ces paramètres dynamiques est 29.

Ainsi il nous suffit de 7 paramètres pour décrire l'hamiltonien de couplage orbite réseau si nous connaissons les paramètres statiques.

Les expressions des $Y(l, \Gamma_a, a)$ relatives au groupe C_{3h} sont données dans l'Appendice IV. Les différentes combinaisons $\sigma(\Gamma_a, b)$ des composantes du tenseur déformation relatives à C_{3h} sont :

$$\begin{aligned} \sigma(\Gamma_1, A) &= \sigma(D_{0g}); & \sigma(\Gamma_1, B) &= \sigma(D_{1g}, 0); \\ \sigma(\Gamma_1, C) &= \sigma(D_{2g}, 0); & \sigma(\Gamma_2) &= \sigma(D_{2g}, -2); \\ \sigma(\Gamma_3) &= \sigma(D_{2g}, 2); & \sigma(\Gamma_5, A) &= \sigma(D_{1g}, 1); \\ \sigma(\Gamma_5, B) &= \sigma(D_{2g}, 1); & \sigma(\Gamma_6, A) &= \sigma(D_{1g}, -1); \\ \sigma(\Gamma_6, B) &= \sigma(D_{2g}, -1). \end{aligned}$$

Les relations linéaires existant entre les différents coefficients $V_c(l, \Gamma_a, a, b)$ et les résultats du calcul des coefficients dynamiques ont été reportés dans les Appendices V et VI.

4. Relaxation spin réseau d'ions terres rares dans un environnement C_{3h} . — Nous nous proposons maintenant de calculer des temps de relaxation par processus direct de quelques ions terres rares dans des cristaux de symétrie C_{3h} car ce processus à un phonon qui prédomine aux basses températures se prête simplement à une comparaison théorie expérience. Les transitions entre deux états de spins $|a_0\rangle$ et $|b_0\rangle$ s'accompagnent pour le processus direct de l'émission ou de l'absorption d'un phonon d'énergie

$$\hbar\omega = E_{b_0} - E_{a_0} = \delta_{a_0 b_0}.$$

La variation au cours du temps des populations des états $|a_0\rangle$ et $|b_0\rangle$ obéit alors à une loi en $\exp(-t/\tau)$ où τ , est le temps de relaxation spin-réseau.

Pour les ions non Kramers lorsque $\delta_{a_0 b_0} \ll kT$ [4] :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3 \delta_{a_0 b_0}^2 kT}{\pi \hbar^4 \rho v_m^5} \sum_{l, \alpha, \beta} |C|^2 |\langle a_0 | VY | b_0 \rangle|^2, \quad (22)$$

ρ est la masse spécifique du cristal, v_m une vitesse moyenne de propagation des ondes acoustiques dans le cristal, k la constante de Boltzmann et $|C|^2$ une moyenne sur toutes les directions du tenseur de déformation.

Dans le cas d'ions Kramers soumis à un champ magnétique : $\langle a_0 | VY | b_0 \rangle = 0$. Il faut donc pousser le calcul des états adaptés à la perturbation Zeeman au 1^{er} ordre.

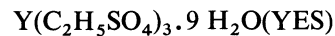
(*) L'axe Oz est confondu avec l'axe C_3 dans les deux cas C_{3h} et D_{3h} et l'axe Ox est choisi pour axe binaire dans le cas de D_{3h} .

Le temps de relaxation est alors :

$$\begin{aligned} \tau^{-1} &= \frac{3 \delta_{a_0 b_0}^2 kT}{\pi \hbar^4 \rho v_m^5} \sum_{l, \alpha, \beta} |C|^2 \times \\ &\times \left| \sum_i \frac{\beta \Delta_i}{\Delta_i} (\langle a_0 | \mathbf{HJ} | i \rangle \langle i | VY | b_0 \rangle \right. \\ &\left. + \langle a_0 | VY | i \rangle \langle i | \mathbf{HJ} | b_0 \rangle \right|^2; \end{aligned} \quad (23)$$

Δ est le facteur de Landé et β le magnéton de Bohr, Δ_i est l'écart entre le fondamental et le 1^{er} excité.

La détermination par les rayons X de la structure cristalline des cristaux de $LaCl_3$,



et LaES a montré que la symétrie locale autour des ions Y^{3+} et La^{3+} est celle du groupe C_{3h} .

Zachariassen [18] a déterminé les positions cristallographiques des ions de la molécule $LaCl_3$ dans une maille hexagonale, ce travail nous a permis de déterminer les positions des ions Cl^- appartenant aux quatre premières couches (voir Tableau III).

TABLEAU III

Positions des ions Cl^- des quatre premières couches par rapport à l'ion central La^{3+} en coordonnées sphériques

Couche	$LaCl_3$			n_c
	R (Å)	θ	φ	
1	2,96	90°	1° 40'	3
2	2,99	43° 6'	60°	6
3	4,52	90°	70° 55'	3
4	5,27	34° 8'	1° 40'	6

Les cristaux d'éthylsulfates ont été étudiés par Ketelaar [19] et Fitzwater et Rundle [20]; cette dernière étude nous donne directement la position des ions $O^{2-}(H_2O)$ appartenant aux deux premières couches dans le cas YES. Cependant l'étude de Ketelaar de LaES ne précise pas les positions cristallographiques qui permettent l'évaluation des angles φ (en particulier). Nous avons pris dans ce cas les valeurs rapportées par Orbach [4] et nous avons estimé l'angle φ à 5° compte tenu des valeurs de cet angle pour Y^{3+} , Er^{3+} et Pr^{3+} (voir Tableaux IV et V).

Larson et Jeffries [13], Gruber et Satten [21] ont déterminé la décomposition du niveau fondamental $^4I_{9/2}$ du Nd^{3+} dans un cristal d'éthylsulfate de néodyme.

TABLEAU IV

Positions des ions O^{2-} des deux premières couches par rapport à l'ion central Y^{3+} (YES)

Couche	YES			
	R (Å)	θ	φ	n_c
1	2,37	39°	60°	6
2	2,55	90°	5° 5'	3

TABLEAU V

Positions des ions O^{--} des deux premières couches par rapport à l'ion central La^{3+} (LaES)

Couche	LaES			
	R (Å)	θ	φ	n_c
1	2,5	90°	5°	3
2	2,57	39°	60°	6

Les décompositions du niveau $^4I_{15/2}$ de l' Er^{3+} dans l'éthylsulfate d'yttrium et les trichlorides de lanthane ont été menées respectivement par Erath [22] et Eisenstein [23]. Les vecteurs associés aux niveaux cristallins issus de $^4I_{15/2}$ ont été calculés dans les deux cas précédents par Larson et Jeffries [13] et Mikkelson et Stapleton [15].

La décomposition du niveau fondamental 7F_6 de l'ion Tb^{3+} dans YES et les fonctions d'onde associées aux niveaux cristallins ont été étudiées par Hufner [24] et Larson et Jeffries [13]. Thomas *et al.* [25], Mikkelson et Stapleton [15] ont déterminé l'écartement des niveaux issus de 7F_6 du Tb^{3+} et les fonctions d'onde associées à ces niveaux dans le cas d'un champ cristallin de trichloride.

Prenons à titre d'illustration le cas de l' Er^{3+} dans YES lorsque H est perpendiculaire à Oz , l'expression (23) se réduit à :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3 \delta_{a_0 b_0}^2 kT}{\pi \hbar^4 \rho v_m^5} \times 8 \times \sum_{\substack{i, \alpha \\ a, b}} |C|^2 \left| \sum_i \frac{\beta \Delta_i}{\Delta_i} \langle a | \mathbf{HJ} | i_1 \rangle \langle i_1 | VY | b \rangle \right|^2, \quad (24)$$

où les vecteurs $|i\rangle$ de l'expression (23) ont été classés en deux groupes les vecteurs $|i_1\rangle$ et les vecteurs $|\bar{i}_1\rangle$ renversés dans le temps de $|i_1\rangle$.

Les éléments de matrice $\langle i | Y | b \rangle$ peuvent s'écrire :

$$\langle i | Y(l, \Gamma_\alpha, a) | b \rangle = \alpha_i \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \langle i | \tilde{O}(l, \Gamma_\alpha, a) | b \rangle. \quad (25)$$

Les α_i sont les coefficients introduits par Stevens [26] et les $\tilde{O}(l, \Gamma_\alpha, a)$ sont les opérateurs équivalents dont les éléments de matrice ont été tabulés par Birgeneau [27].

La moyenne des éléments de matrice du tenseur de déformation sur toutes les directions possibles de propagation et de polarisation nécessite la résolution des équations du mouvement des atomes du cristal. Pour les branches acoustiques ce système fait intervenir les constantes élastiques qui sont au nombre de 5 dans le cas C_{3h} . Ces constantes élastiques n'ont pas été déterminée pour les cristaux qui nous intéressent ; nous avons par suite adopté l'approximation de Van Vleck [28] qui consiste à supposer que les ondes sont constamment longitudinales pures ou transversales pures. A l'aide de ce modèle nous avons pu estimer les moyennes :

$$|C(\Gamma_\alpha, b, \beta)|^2 = \frac{1}{3} \sum_{\substack{OL \\ OT}} \int \frac{1}{4\pi} |C_\lambda(\Gamma_\alpha, b, \beta)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{1}{9}. \quad (26)$$

La connaissance des paramètres du champ cristallin nous permet d'évaluer les coefficients dynamiques (voir Tableau VI). Nous avons ensuite calculé les temps de relaxation en adoptant $v_m = 2 \times 10^5$ m/s, $\rho = 2$ g/cm³ pour les éthylsulfates et pour

$$LaCl_3 : \rho = 3.84 \text{ g/cm}^3.$$

TABLEAU VI

Valeurs numériques en cm^{-1} des coefficients de couplage pour quelques ions terres rares en symétrie C_{3h}

	Er^{3+} , YES	Er^{3+} , $LaCl_3$	Nd^{3+} , LaES	Tb^{3+} , YES	Tb^{3+} , $LaCl_3$
$V(2, \Gamma_1, A)$	- 690	- 516	- 321	- 604	- 505
$V(2, \Gamma_1, C)$	446	1 438	196	390	1 408
$V(4, \Gamma_1, A)$	2 214	1 015	1 861	2 047	1 091
$V(4, \Gamma_1, C)$	7 731	3 245	14 951	7 146	3 490
$V(4, \Gamma_2, a)$	4 417	3 351	12 077	4 083	3 604
$V(6, \Gamma_1, a, A)$	1 974	1 688	2 715	2 162	1 907
$V(6, \Gamma_1, b, A)$	$1 619 e^{-i205,4^\circ}$	$1 109 e^{-i190,5^\circ}$	$2 489 e^{-i207,3^\circ}$	$1 945 e^{-i205,4^\circ}$	$1 213 e^{-i190,5^\circ}$
$V(6, \Gamma_1, c, A)$	$1 619 e^{i205,4^\circ}$	$1 109 e^{i190,5^\circ}$	$2 489 e^{i207,3^\circ}$	$1 945 e^{i205,4^\circ}$	$1 213 e^{i190,5^\circ}$
$V(6, \Gamma_1, a, C)$	- 317	- 1 483	- 684	- 344	- 1 675
$V(6, \Gamma_1, b, C)$	$608 e^{-i53,8^\circ}$	$447 e^{-i19,2^\circ}$	$1 291 e^{-i38,7^\circ}$	$730 e^{-i53,8^\circ}$	$473 e^{-i19,2^\circ}$
$V(6, \Gamma_1, c, C)$	$608 e^{i53,8^\circ}$	$447 e^{i19,2^\circ}$	$1 291 e^{i38,7^\circ}$	$730 e^{i53,8^\circ}$	$473 e^{i19,2^\circ}$

TABLEAU VII

Temps de relaxation observés et calculés pour quelques ions terres rares en symétrie C_{3h}

Ion	0,1 % Er ³⁺ YES [11]	Er ³⁺ , LaCl ₃ [13]	Nd ³⁺ , LaES [7]	Tb ³⁺ , LaCl ₃ [13]	Tb ³⁺ , YES [11]
$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}}$	4,8 T	2,26 T	4,43 T	4,26 T	30 T
$\frac{1}{\tau_{\text{th}}}$	3,0 T	2,2 T	4,0 T	0,88 T	39 T

Les temps de relaxation observés et calculés pour les ions Er³⁺ dans YES et LaCl₃, Nd³⁺ dans LaES et Tb³⁺ dans LaCl₃ et YES sont portés dans le tableau VII.

La comparaison avec les résultats théoriques montre un bon accord en général ; cet accord nous permet de conclure que l'approximation de Debye est suffisante pour décrire la relaxation à un phonon, et que l'estimation des coefficients dynamiques est raisonnable. Cependant ces coefficients dynamiques sont très sensibles aux valeurs des distances interatomiques qui peuvent changer lors de la substitution de l'ion du cristal à un ion paramagnétique. Ce changement de distances peut donc causer un certain désaccord (le temps de relaxation de l'ion Tb³⁺ varie exceptionnellement dans notre cas comme R_c¹⁴).

Notons en plus que τ est une fonction de ν_m^5 et donc une valeur précise de ν_m est souhaitable.

5. Conclusion. — Nous avons calculé dans l'approximation des grandes longueurs d'onde les coefficients de couplage dynamique dans le cadre du modèle des charges ponctuelles pour des cristaux de symétrie

C_{3h} et D_{3h}. Dans le cas de ces symétries les relations qui existent entre ces différents coefficients dynamiques et entre certains coefficients dynamiques et les coefficients statiques ont été explicités.

La connaissance des paramètres du champ cristallin statique nous a permis d'évaluer les paramètres dynamiques.

Nous avons ensuite calculé les temps de relaxation par processus direct de quelques ions terres rares dans un environnement C_{3h}.

Malgré la masse d'approximations faites, nos résultats sont en bon accord avec les temps de relaxation observés.

La distorsion du réseau due à la substitution de l'ion paramagnétique à un ion du réseau peut affecter considérablement les paramètres du champ cristallin statique et dynamique [11]. Par ailleurs, le modèle de Debye peut aussi contribuer à un éventuel désaccord. Cependant nos résultats montrent que ce modèle permet de décrire convenablement la relaxation par processus direct et que les coefficients dynamiques déduits à partir du modèle des charges ponctuelles ne s'éloignent pas trop de la réalité.

APPENDICE I

Expressions des combinaisons linéaires $Y(l, \Gamma_\alpha, a, \beta)$ d'harmoniques sphériques d'ordre l qui se transforment dans D_{3h} comme le β -ième vecteur de base de la représentation Γ_α :

$$l = 2 : Y(2, \Gamma_1) = Y_2^0 ; Y(2, \Gamma_5, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^{-1} - Y_2^1) ; Y(2, \Gamma_5, 2) = -\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_2^1 + Y_2^{-1}) ;$$

$$Y(2, \Gamma_6, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) ; Y(2, \Gamma_6, 2) = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_2^{-2} - Y_2^2) .$$

$$Y(4, \Gamma_1) = Y_4^0 ; Y(4, \Gamma_5, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_4^{-1} - Y_4^1) ; Y(4, \Gamma_5, 2) = -\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_4^{-1} + Y_4^1) ;$$

$$Y(4, \Gamma_6, a, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_4^2 + Y_4^{-2}) ; Y(4, \Gamma_6, a, 2) = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_4^{-2} - Y_4^2) ;$$

$$Y(4, \Gamma_6, b, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) ; Y(4, \Gamma_6, b, 2) = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_4^4 - Y_4^{-4}) .$$

$$\begin{aligned}
\underline{l=6} : \quad Y(6, \Gamma_1, a) &= Y_6^0; \quad Y(6, \Gamma_1, b) = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_6^6 + Y_6^{-6}); \\
Y(6, \Gamma_2) &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_6^6 - Y_6^{-6}); \\
Y(6, \Gamma_5, a, 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_6^{-1} - Y_6^1); \quad Y(6, \Gamma_5, a, 2) = -\frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_6^1 + Y_6^{-1}); \\
Y(6, \Gamma_5, b, 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_6^5 - Y_6^{-5}); \quad Y(6, \Gamma_5, b, 2) = -\frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_6^5 + Y_6^{-5}); \\
Y(6, \Gamma_6, a, 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_6^2 + Y_6^{-2}); \quad Y(6, \Gamma_6, a, 2) = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_6^{-2} - Y_6^2); \\
Y(6, \Gamma_6, b, 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_6^4 + Y_6^{-4}); \quad Y(6, \Gamma_6, b, 2) = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_6^4 - Y_6^{-4}). \\
\underline{l=8} : \quad Y(8, \Gamma_1, a) &= Y_8^0; \quad Y(8, \Gamma_1, b) = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_8^6 + Y_8^{-6}).
\end{aligned}$$

APPENDICE II

Relations entre les paramètres dynamiques $V_c(l, \Gamma_\alpha, a, b)$ de l'hamiltonien de couplage orbite réseau dans le cas de la symétrie D_{3h} :

$$\begin{aligned}
\underline{l=2} : \quad V(2, \Gamma_5, A) &= -\frac{\sqrt{2}}{2} V(2, \Gamma_1, A); \\
V(2, \Gamma_5, B) &= -\frac{\sqrt{2}}{42} V(2, \Gamma_1, A) - \frac{10}{21} V(2, \Gamma_1, B); \\
V(2, \Gamma_6) &= +\frac{1}{6} [\sqrt{2} V(2, \Gamma_1, A) - V(2, \Gamma_1, B)]. \\
\underline{l=4} : \quad V(4, \Gamma_5, A) &= -\sqrt{\frac{3}{5}} V(4, \Gamma_1, A); \\
V(4, \Gamma_5, B) &= \frac{1}{\sqrt{15}} [V(4, \Gamma_1, A) - 2\sqrt{2} V(4, \Gamma_1, B)]; \\
V(4, \Gamma_6, a) &= \frac{1}{\sqrt{15}} [-\sqrt{2} V(4, \Gamma_1, A) + V(4, \Gamma_1, B)]. \\
\underline{l=6} : \quad V(6, \Gamma_2) &= -\frac{3}{7}\sqrt{6} V(6, \Gamma_1, b, A); \\
V(6, \Gamma_5, a, A) &= -\frac{3}{\sqrt{14}} V(6, \Gamma_1, a, A); \\
V(6, \Gamma_5, a, B) &= \frac{1}{\sqrt{7}} \left[\frac{\sqrt{2}}{2} V(6, \Gamma_1, a, A) - 2 V(6, \Gamma_1, a, B) \right]; \\
V(6, \Gamma_5, b, A) &= -\frac{3\sqrt{2}}{14} V(6, \Gamma_1, b, A); \\
V(6, \Gamma_5, b, B) &= -\left[\frac{11}{14}\sqrt{2} V(6, \Gamma_1, b, A) + 2 V(6, \Gamma_1, b, B) \right]; \\
V(6, \Gamma_6, a) &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{7}} \left[-V(6, \Gamma_1, a, A) + \frac{1}{\sqrt{2}} V(6, \Gamma_1, a, B) \right];
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V(6, \Gamma_6, b) &= \sqrt{11} \left[\frac{2}{7} V(6, \Gamma_1, b, A) + \frac{\sqrt{2}}{2} V(6, \Gamma_1, b, B) \right]; \\
V(2, \Gamma_1, A) &= -\sqrt{3} A(2, \Gamma_1); \quad V(6, \Gamma_1, a, A) = -\frac{7\sqrt{3}}{3} A(6, \Gamma_1, a); \\
V(4, \Gamma_1, A) &= -\frac{5}{3}\sqrt{3} A(4, \Gamma_1); \quad V(6, \Gamma_1, b, A) = -\frac{7\sqrt{3}}{3} A(6, \Gamma_1, b).
\end{aligned}$$

APPENDICE III

Expressions des paramètres $V_c(l, \Gamma_a, a, b)$ de l'hamiltonien de couplage orbite réseau dans le cas de la symétrie D_{3h} [10]. n_c est le nombre de charges de la couche :

$$\begin{aligned}
V_c(2, \Gamma_1, A) &= -\frac{4\pi e' r^2}{5 R^3} n_c \sqrt{3} Y(2, \Gamma_1, \theta_0, \varphi_0); \\
V_c(2, \Gamma_1, B) &= -\frac{4\pi e' r^2}{5 R^3} n_c \frac{1}{7} \sqrt{\frac{3}{2}} [2 Y(2, \Gamma_1) + 4\sqrt{5} Y(4, \Gamma_1)]; \\
V_c(2, \Gamma_5, A) &= \frac{4\pi e' r^2}{5 R^3} n_c \sqrt{\frac{3}{2}} Y(2, \Gamma_1, \theta_0, \varphi_0); \\
V_c(2, \Gamma_5, B) &= \frac{4\pi e' r^2}{5 R^3} \frac{n_c}{14} \left[-\sqrt{6} Y(2, \Gamma_1) + 8 \sqrt{\frac{10}{3}} Y(4, \Gamma_1) \right]; \\
V_c(2, \Gamma_6) &= \frac{4\pi e' r^2}{5 R^3} n_c \frac{\sqrt{6}}{7} \left[Y(2, \Gamma_1) - \frac{\sqrt{5}}{3} Y(4, \Gamma_1) \right]; \\
V_c(4, \Gamma_1, A) &= -\frac{4\pi e' r^4}{9 R^5} \frac{5}{3} \sqrt{3} n_c Y(4, \Gamma_1); \\
V_c(4, \Gamma_1, B) &= -\frac{4\pi e' r^4}{9 R^5} \frac{n_c}{33} \frac{10\sqrt{6}}{3} \left[Y(4, \Gamma_1) + \frac{27}{2\sqrt{13}} Y(6, \Gamma_1, a) \right]; \\
V_c(4, \Gamma_5, A) &= \frac{4\pi e' r^4}{9 R^5} \sqrt{5} n_c Y(4, \Gamma_1); \\
V_c(4, \Gamma_5, B) &= \frac{4\pi e' r^4}{9 R^5} n_c \frac{\sqrt{5}}{11} \left[-Y(4, \Gamma_1) + \frac{36}{\sqrt{13}} Y(6, \Gamma_1, a) \right]; \\
V_c(4, \Gamma_6, a) &= \frac{4\pi e' r^4}{9 R^5} \frac{3n_c}{11} \left[\sqrt{10} Y(4, \Gamma_1) - 3 \sqrt{\frac{10}{13}} Y(6, \Gamma_1, a) \right]; \\
V_c(4, \Gamma_6, b) &= -\frac{4\pi e' r^4}{9 R^5} \frac{n_c}{\sqrt{11 \times 13}} \frac{9\sqrt{15}}{3} Y(6, \Gamma_1, b); \\
V_c(6, \Gamma_1, a, A) &= -\frac{4\pi e' r^6}{13 R^7} \frac{7\sqrt{3}}{3} \frac{r^6}{R^7} n_c Y(6, \Gamma_1, a); \\
V_c(6, \Gamma_1, a, B) &= -\frac{4\pi e' r^6}{13 R^7} \frac{7}{15} \sqrt{6} n_c \left[Y(6, \Gamma_1, a) + 4 \sqrt{\frac{13}{17}} Y(6, \Gamma_1, a) \right]; \\
V_c(6, \Gamma_1, b, A) &= -\frac{4\pi e' r^6}{13 R^7} \frac{7\sqrt{3}}{3} n_c Y(6, \Gamma_1, b); \\
V_c(6, \Gamma_1, b, B) &= \frac{4\pi e' r^6}{13 R^7} \frac{\sqrt{3}}{15} n_c \left[11 \sqrt{2} Y(6, \Gamma_1, b) - 13 \sqrt{\frac{14}{17}} Y(8, \Gamma_1, b) \right]; \\
V_c(6, \Gamma_2) &= \frac{4\pi e' r^6}{13 R^7} \frac{6n_c}{\sqrt{2}} Y(6, \Gamma_1, b); \\
V_c(6, \Gamma_5, a, A) &= \frac{4\pi e' r^6}{13 R^7} n_c \sqrt{\frac{21}{2}} Y(6, \Gamma_1, a); \\
V_c(6, \Gamma_5, a, B) &= \frac{4\pi e' r^6}{13 R^7} \frac{n_c}{30} \left[-\sqrt{42} Y(6, \Gamma_1, a) + 16 \sqrt{\frac{2 \times 13 \times 21}{17}} \times Y(8, \Gamma_1, a) \right];
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_c(6, \Gamma_5, b, A) &= \frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} n_c \sqrt{\frac{3}{2}} Y(6, \Gamma_1, b); \\
V_c(6, \Gamma_5, b, B) &= \frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} n_c \left[\frac{11 \sqrt{6}}{30} Y(6, \Gamma_1, b) + \frac{26}{15} \sqrt{\frac{42}{17}} Y(8, \Gamma_1, b) \right]; \\
V_c(6, \Gamma_6, a) &= \frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} \frac{2}{15} \sqrt{105} n_c \left[Y(6, \Gamma_1, a) - \sqrt{\frac{13}{17}} Y(8, \Gamma_1, a) \right]; \\
V_c(6, \Gamma_6, b) &= \frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} n_c \frac{\sqrt{33}}{15} \left[Y(6, \Gamma_1, b) - 13 \sqrt{\frac{7}{17}} Y(8, \Gamma_1, b) \right].
\end{aligned}$$

APPENDICE IV

Expressions des combinaisons linéaires $Y(l, \Gamma_\alpha, a)$ d'harmoniques sphériques d'ordre l qui se transforment dans C_{3h} comme le β -ième vecteur de base de la représentation Γ_α :

$$\begin{aligned}
\underline{l=2} : & \quad Y(2, \Gamma_1) = Y_2^0; \\
& \quad Y(2, \Gamma_2) = Y_2^{-2}; \quad Y(2, \Gamma_3) = Y_2^2; \\
& \quad Y(2, \Gamma_5) = Y_2^1; \quad Y(2, \Gamma_6) = Y_2^{-1}. \\
\underline{l=4} : & \quad Y(4, \Gamma_1) = Y_4^0; \\
& \quad Y(4, \Gamma_2, a) = Y_4^4; \quad Y(4, \Gamma_2, b) = Y_4^{-2}; \\
& \quad Y(4, \Gamma_3, a) = Y_4^{-4}; \quad Y(4, \Gamma_3, b) = Y_4^2; \\
& \quad Y(4, \Gamma_5) = Y_4^1; \quad Y(4, \Gamma_6) = Y_4^{-1}. \\
\underline{l=6} : & \quad Y(6, \Gamma_1, a) = Y_6^0; \quad Y(6, \Gamma_1, b) = Y_6^6; \quad Y(6, \Gamma_1, c) = Y_6^{-6}; \\
& \quad Y(6, \Gamma_2, a) = Y_6^4; \quad Y(6, \Gamma_2, b) = Y_6^{-2}; \\
& \quad Y(6, \Gamma_3, a) = Y_6^{-4}; \quad Y(6, \Gamma_3, b) = Y_6^2; \\
& \quad Y(6, \Gamma_5, a) = Y_6^1; \quad Y(6, \Gamma_5, b) = Y_6^{-5}; \\
& \quad Y(6, \Gamma_6, a) = Y_6^{-1}; \quad Y(6, \Gamma_6, b) = Y_6^5. \\
\underline{l=8} : & \quad Y(8, \Gamma_1, a) = Y_8^0; \quad Y(8, \Gamma_1, b) = Y_8^8; \quad Y(8, \Gamma_1, c) = Y_8^{-6}.
\end{aligned}$$

APPENDICE V

Relations entre les paramètres dynamiques $V_c(l, \Gamma_\alpha, a, b)$ de l'hamiltonien de couplage orbite réseau dans le cas de la symétrie C_{3h} :

$$\begin{aligned}
\underline{l=2} : & \quad V(2, \Gamma_1, B) = 0; \\
& \quad V(2, \Gamma_2) = \frac{1}{6} [V(2, \Gamma_1, C) - \sqrt{2} V(2, \Gamma_1, A)]; \\
& \quad V(2, \Gamma_3) = V(2, \Gamma_2); \\
& \quad V(2, \Gamma_5, A) = \frac{\sqrt{2}}{2} V(2, \Gamma_1, A); \\
& \quad V(2, \Gamma_5, B) = \frac{1}{6} \left[4 V(2, \Gamma_1, C) - \frac{\sqrt{2}}{2} V(2, \Gamma_1, A) \right]; \\
& \quad V(2, \Gamma_6, A) = \frac{\sqrt{2}}{2} V(2, \Gamma_5, A); \\
& \quad V(2, \Gamma_6, B) = V(2, \Gamma_5, B). \\
\underline{l=4} : & \quad V(4, \Gamma_1, B) = 0; \\
& \quad V(4, \Gamma_2, b) = \frac{1}{\sqrt{15}} [V(4, \Gamma_1, C) - \sqrt{2} V(4, \Gamma_1, A)]; \\
& \quad V(4, \Gamma_3, b) = V(4, \Gamma_2, b);
\end{aligned}$$

$$V(4, \Gamma_5, A) = \sqrt{\frac{3}{5}} V(4, \Gamma_1, A);$$

$$V(4, \Gamma_6, A) = V(4, \Gamma_5, A);$$

$$V(4, \Gamma_5, B) = \frac{1}{\sqrt{15}} [2\sqrt{2} V(4, \Gamma_1, C) - V(4, \Gamma_1, A)];$$

$$V(4, \Gamma_6, B) = V(4, \Gamma_5, B).$$

$$l = 6 : V(6, \Gamma_1, a, B) = 0;$$

$$V(6, \Gamma_1, b, B) = -\frac{9\sqrt{2}}{7\sqrt{3}} V(6, \Gamma_1, b, A);$$

$$V(6, \Gamma_1, b, B) = \frac{9\sqrt{2}}{7\sqrt{3}} V(6, \Gamma_1, c, A);$$

$$V(6, \Gamma_2, a) = \sqrt{11} \left[V(6, \Gamma_1, b, C) + \frac{2\sqrt{2}}{7} V(6, \Gamma_1, b, A) \right];$$

$$V(6, \Gamma_3, a) = \sqrt{11} \left[V(6, \Gamma_1, c, C) + \frac{2\sqrt{2}}{7} V(6, \Gamma_1, c, A) \right];$$

$$V(6, \Gamma_2, b) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{10}{7}} [V(6, \Gamma_1, a, C) - \sqrt{2} V(6, \Gamma_1, a, A)];$$

$$V(6, \Gamma_3, b) = V(6, \Gamma_2, b);$$

$$V(6, \Gamma_5, a, A) = \frac{3}{\sqrt{14}} V(6, \Gamma_1, a, A);$$

$$V(6, \Gamma_6, a, A) = V(6, \Gamma_5, a, A);$$

$$V(6, \Gamma_5, a, B) = \frac{1}{\sqrt{7}} \left[2 V(6, \Gamma_1, a, C) - \frac{1}{\sqrt{2}} V(6, \Gamma_1, a, A) \right];$$

$$V(6, \Gamma_6, a, B) = V(6, \Gamma_5, a, B);$$

$$V(6, \Gamma_5, b, A) = \frac{3}{7} V(6, \Gamma_1, c, A);$$

$$V(6, \Gamma_6, b, A) = \frac{3}{7} V(6, \Gamma_1, b, A);$$

$$V(6, \Gamma_5, b, B) = 2\sqrt{2} V(6, \Gamma_1, c, C) + \frac{11}{7} V(6, \Gamma_1, c, A);$$

$$V(6, \Gamma_6, b, B) = 2\sqrt{2} V(6, \Gamma_1, b, C) + \frac{11}{7} V(6, \Gamma_1, b, A).$$

$$V(2, \Gamma_1, A) = -\sqrt{3} A(2, \Gamma_1);$$

$$V(4, \Gamma_1, A) = -\frac{5\sqrt{3}}{3} A(4, \Gamma_1);$$

$$V(6, \Gamma_1, a, A) = -\frac{7\sqrt{3}}{3} A(6, \Gamma_1, a);$$

$$V(6, \Gamma_1, b, A) = -\frac{7\sqrt{3}}{3} A(6, \Gamma_1, c);$$

$$V(6, \Gamma_1, c, A) = -\frac{7\sqrt{3}}{3} A(6, \Gamma_1, b).$$

APPENDICE VI

Expressions des coefficients de couplage de l'hamiltonien orbite réseau dans le cas de la symétrie C_{3h} .
 n_c est le nombre de charges de la couche :

$$V_c(2, \Gamma_1, A) = -\frac{4\pi e' r^2}{5 R^3} n_c \sqrt{3} Y(2, \Gamma_1);$$

$$\begin{aligned}
V_c(2, \Gamma_1, B) &= 0; \\
V_c(2, \Gamma_1, C) &= -\frac{4\pi e'}{5} \frac{r^2}{R^3} \frac{n_c \sqrt{6}}{7} [Y(2, \Gamma_1) + 2\sqrt{5} Y(4, \Gamma_1)]; \\
V_c(2, \Gamma_2) &= \frac{4\pi e'}{5} \frac{r^2}{R^3} \frac{n_c \sqrt{6}}{7} \left[Y(2, \Gamma_1) - \frac{\sqrt{5}}{3} Y(4, \Gamma_1) \right]; \\
V_c(2, \Gamma_3) &= V_c(2, \Gamma_2); \\
V_c(2, \Gamma_5, A) &= -\frac{4\pi e'}{5} \frac{r^2}{R^3} n_c \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} Y(2, \Gamma_1); \\
V_c(2, \Gamma_5, B) &= \frac{4\pi e'}{5} \frac{r^2}{R^3} \frac{n_c}{7} \sqrt{\frac{3}{2}} \left[Y(2, \Gamma_1) - \frac{8}{3} \sqrt{5} Y(4, \Gamma_1) \right]; \\
V_c(2, \Gamma_6, A) &= V_c(2, \Gamma_5, A); \\
V_c(2, \Gamma_6, B) &= V_c(2, \Gamma_5, B); \\
V_c(4, \Gamma_1, A) &= -\frac{4\pi e'}{9} \frac{r^4}{R^5} \frac{5\sqrt{3}}{3} n_c Y(4, \Gamma_1); \\
V_c(4, \Gamma_1, B) &= 0; \\
V_c(4, \Gamma_1, C) &= -\frac{4\pi e'}{9} \frac{r^4}{R^5} \frac{10\sqrt{6}}{33} n_c \left[Y(4, \Gamma_1) + \frac{27}{2\sqrt{13}} Y(6, \Gamma_1, a) \right]; \\
V_c(4, \Gamma_2, a) &= -\frac{4\pi e'}{9} \frac{r^4}{R^5} 9 n_c \sqrt{\frac{30}{11 \times 13}} Y(6, \Gamma_1, c); \\
V_c(4, \Gamma_2, b) &= \frac{4\pi e'}{9} \frac{r^4}{R^5} n_c \frac{3\sqrt{10}}{11} \left[Y(4, \Gamma_1) - \frac{3}{\sqrt{13}} Y(6, \Gamma_1, a) \right]; \\
V_c(4, \Gamma_3, a) &= -\frac{4\pi e'}{9} \frac{r^4}{R^5} 9 n_c \sqrt{\frac{30}{11 \times 13}} Y(6, \Gamma_1, b); \\
V_c(4, \Gamma_3, b) &= V_c(4, \Gamma_2, b); \\
V_c(4, \Gamma_5, A) &= -\frac{4\pi e'}{9} \frac{r^4}{R^5} n_c \sqrt{5} Y(4, \Gamma_1); \\
V_c(4, \Gamma_5, B) &= \frac{4\pi e'}{9} \frac{r^4}{R^5} \frac{n_c \sqrt{5}}{11} \left[Y(4, \Gamma_1) - \frac{3 \times 12}{\sqrt{13}} Y(6, \Gamma_1, a) \right]; \\
V_c(4, \Gamma_6, A) &= V_c(4, \Gamma_5, A); \\
V_c(4, \Gamma_6, B) &= V_c(4, \Gamma_5, B); \\
V_c(6, \Gamma_1, a, A) &= -\frac{4\pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} \frac{7\sqrt{3}}{3} n_c Y(6, \Gamma_1, a); \\
V_c(6, \Gamma_1, a, B) &= 0; \\
V_c(6, \Gamma_1, a, C) &= -\frac{4\pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} \frac{7\sqrt{6}}{15} n_c \left[Y(6, \Gamma_1, a) + 4 \sqrt{\frac{13}{17}} Y(8, \Gamma_1, a) \right]; \\
V_c(6, \Gamma_1, b, A) &= -\frac{4\pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} n_c \frac{7\sqrt{3}}{3} Y(6, \Gamma_1, c); \\
V_c(6, \Gamma_1, b, B) &= \frac{4\pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} n_c 3\sqrt{2} Y(6, \Gamma_1, c); \\
V_c(6, \Gamma_1, b, C) &= \frac{4\pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} \frac{\sqrt{6}}{15} n_c \left[11 Y(6, \Gamma_1, c) - 13 \sqrt{\frac{7}{17}} Y(8, \Gamma_1, c) \right]; \\
V_c(6, \Gamma_1, c, A) &= -\frac{4\pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} \frac{7\sqrt{3}}{3} n_c Y(6, \Gamma_1, b); \\
V_c(6, \Gamma_1, c, B) &= -\frac{4\pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} n_c 3\sqrt{2} Y(6, \Gamma_1, b);
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_c(6, \Gamma_1, c, C) &= \frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} \frac{\sqrt{6}}{15} n_c \left[11 Y(6, \Gamma_1, b) - 13 \sqrt{\frac{7}{17}} Y(8, \Gamma_1, b) \right]; \\
V_c(6, \Gamma_2, a) &= \frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} \frac{\sqrt{66}}{15} n_c \left[Y(6, \Gamma_1, c) - 13 \sqrt{\frac{7}{17}} Y(8, \Gamma_1, c) \right]; \\
V_c(6, \Gamma_3, a) &= \frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} \frac{\sqrt{66}}{15} n_c \left[Y(6, \Gamma_1, b) - 13 \sqrt{\frac{7}{17}} Y(8, \Gamma_1, b) \right]; \\
V_c(6, \Gamma_2, b) &= \frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} 2 \sqrt{\frac{7}{15}} n_c \left[Y(6, \Gamma_1, a) - \sqrt{\frac{13}{17}} Y(8, \Gamma_1, a) \right]; \\
V_c(6, \Gamma_3, b) &= V_c(6, \Gamma_2, b); \\
V_c(6, \Gamma_5, a, A) &= -\frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} \sqrt{\frac{21}{2}} n_c Y(6, \Gamma_1, a); \\
V_c(6, \Gamma_6, a, A) &= V_c(6, \Gamma_5, a, A); \\
V_c(6, \Gamma_5, a, B) &= \frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} \frac{\sqrt{42}}{30} n_c \left[Y(6, \Gamma_1, a) - 16 \sqrt{\frac{13}{17}} Y(8, \Gamma_1, a) \right]; \\
V_c(6, \Gamma_6, a, B) &= V_c(6, \Gamma_5, a, B); \\
V_c(6, \Gamma_5, b, A) &= -\frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} n_c \sqrt{3} Y(6, \Gamma_1, b); \\
V_c(6, \Gamma_5, b, B) &= -\frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} n_c \left[\frac{11 \sqrt{3}}{15} Y(6, \Gamma_1, b) + \frac{13 \times 4}{15} \sqrt{\frac{21}{17}} Y(8, \Gamma_1, b) \right]; \\
V_c(6, \Gamma_6, b, A) &= -\frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} n_c \sqrt{3} Y(6, \Gamma_1, c); \\
V_c(6, \Gamma_6, b, B) &= -\frac{4 \pi e'}{13} \frac{r^6}{R^7} n_c \left[\frac{11 \sqrt{3}}{15} Y(6, \Gamma_1, c) + \frac{13 \times 4}{15} \sqrt{\frac{21}{17}} Y(8, \Gamma_1, c) \right].
\end{aligned}$$

Bibliographie

- [1] ABRAGAM et BLEANEY, B., *Résonance paramagnétique électronique des ions de transition* (Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires).
- [2] DE L. KRONIG, R., *Physica* **6** (1939) 33.
- [3] VAN VLECK, J. H., *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 72.
- [4] ORBACH, R., *Proc. R. Soc. A* **264** (1961) 458.
- [5] MANENKOV, A. A. et ORBACH, R., *Spin lattice relaxation in ionic solids* (Harper and Row Publishers, N. Y.) 1966.
- [6] GESCHWIND, S., *Electron paramagnetic Resonance* (Plenum-Press) 1972.
- [7] SCOTT, P. L. et JEFFRIES, C. D., *Phys. Rev.* **127** (1962) 32.
- [8] HUANG, C. Y., *Phys. Rev.* **A139** (1965) 241.
- [9] BORCHI, E., DE GENNARO, S. et MANCINI, M., *Nuovo Cimento* **56 B** (1968) 352.
- [10] BORCHI, E., DE GENNARO, S. et MANCINI, M., *Nuovo Cimento* **61 B** (1969) 241.
- [11] BORG, M., thèse n° 3333 A.O. C.N.R.S. Université de Grenoble (1970).
- [12] BUISSON, R. et BORG, M., *Phys. Rev.* **1 B** (1970) 3577.
- [13] LARSON, G. H. et JEFFRIES, C. D., *Phys. Rev.* **141** (1966) 461.
- [14] LARSON, G. H. et JEFFRIES, C. D., *Phys. Rev.* **145** (1966) 311.
- [15] MIKKELSON et STAPLETON, *Phys. Rev.* **140 A** (1965) 1968.
- [16] KOSTER, G., DIMMOCK, J., WHEELER, R., STATZ, H., *Properties of the thirty two point groups* (M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts) 1963.
- [17] PETRACHÈNE, M. et TRIFONOV, E., *Applications de la théorie des groupes à la mécanique quantique* (Masson et Cie) 1970.
- [18] ZACHARIASEN, J. *Chem. Phys.* **16** (1948) 254.
- [19] KETELAAR, J. A. A., *Physica* **4** (1937) 619.
- [20] FITZWATER et RUNDLE, *Z. Krist.* **112** (1959) 362.
- [21] GRUBER, J. B. et SATTEN, R. A., *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1455.
- [22] ERATH, J. *Chem. Phys.* **34** (1961) 1985.
- [23] EISENSTEIN, J. *Chem. Phys.* **39** (1963) 2128.
- [24] HÜFNER, S., *Z. Phys.* **169** (1962) 457.
- [25] THOMAS, SINGH et DIEKE, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 2180.
- [26] STEVENS, K. W. H., *Proc. Phys. Soc.* **A65** (1952) 209.
- [27] BIRGENEAU, R. J., *Can. J. Phys.* **45** (1967) 3761.
- [28] VAN VLECK, J. H., *Phys. Rev.* **57** (1940) 426.