Contribution quadripolaire au dichroïsme circulaire magnétique des seuils L_{II} et L_{III} des terres rares

Christian Brouder
LPSN Université de Nancy I, B.P.239 F-54506 Vandœuvre
LURE Bât. 209D, F91405 Orsay Cedex

December 19, 2002

1 Introduction

On cherche ici à déterminer quelques caractéristiques de la contribution quadripolaire au dichroïsme circulaire magnétique aux seuils L_{II} et L_{III} des terres rares. Pour vérifier les résultats obtenus, on va évaluer cette contribution de deux manières différentes : d'abord en utilisant des règles de sommes générales qui permettent de connaître l'intensité globale des contributions dichroïques, puis en utilisant les propriétés caractéristiques des états $4f$ des terres rares qui permettent d'écrire le spectres comme une somme de cinq spectres fondamentaux.

2 Règles de somme

Un calcul analogue à celui développé dans [1] permet d'obtenir l'expression suivante pour l'intégrale de la composante quadripolaire aux seuils $j = l_0 \pm 1/2$ en fonction des tenseurs de Judd [2], de la polarisation et de la direction des rayons X. Dans la formule suivante, on utilise les notations : ℓ_0 est le moment cinétique orbital du niveau de cœur, ℓ est le moment cinétique orbital du niveau final, $s = 1/2$ est le spin, $\hat{\epsilon}$ est le vecteur polarisation, $\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde, a est un nombre entier entre 0 et 4, b est un nombre entier entre 0 et 5, c prend les valeurs 0 ou 1 et $a + b + c$ est pair. Les $C_{\lambda}^{(1)}$ sont proportionnels aux harmoniques sphériques et $|\langle \ell || r^2 C^{(2)} || \ell_0 \rangle|^2$ est un élément de matrice réduit important puisqu'il détermine l'intensité relative des contributions quadripolaires et dipolaires. Finalement $|i\rangle$ est l'état initial et les $|f_j\rangle$ sont les états finals pour lesquels le trou de cœur est dans l'état j.

A cause du temps de vie considérable aux seuils L des terres rares, les quantités obtenues par ces sommes donnent une estimation réaliste de l'effet observé.

$$\begin{aligned}\sum_{f_j} |\langle f_j|\hat{\epsilon}.\mathbf{r}\ \hat{\mathrm{k}}.\mathbf{r}|i\rangle|^2 &= \frac{10}{3}|\langle \ell||r^2C^{(2)}||\ell_0\rangle|^2\left[\frac{[j]}{50[\ell_0]} - \sum_{abc}(-1)^{(\ell_0+j+s+c)}[j]\right.\\ &\left.\times\begin{Bmatrix} s & s & c\\ \ell_0 & \ell_0 & j\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} c & \ell_0 & \ell_0\\ b & \ell & \ell\\ a & 2 & 2\end{Bmatrix}[a,b,c]^{1/2}\sum_\alpha \langle i|W_\ell^{(bc)a\alpha}|i\rangle(-1)^\alpha S_{-\alpha}^{(a)}\right]\end{aligned}$$

où

$$\begin{aligned}S_{-\alpha}^{(a)} &= (-1)^a\sum_{mm'}\begin{pmatrix} 2 & a & 2\\ m & -\alpha & m'\end{pmatrix}\sum_{\lambda\lambda'\mu\mu'}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 2\\ \lambda & \mu & m\end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 2\\ \lambda' & \mu' & m'\end{pmatrix}\\ &\times C_\lambda^{(1)}(\hat{\epsilon})C_\mu^{(1)}(\hat{\mathrm{k}})C_{\lambda'}^{(1)}(\hat{\epsilon}^*)C_{\mu'}^{(1)}(\hat{\mathrm{k}})\end{aligned}$$

Les tenseurs de Judd $\langle i|W_\ell^{(bc)a\alpha}|i\rangle$ correspondent à des propriétés physiques de la couche ℓ dans l'état initial. On a par exemple pour la couche ℓ^n :

$$\begin{aligned}W_\ell^{(00)00} &= \frac{n}{\sqrt{4\ell+2}}\\ W_\ell^{(11)00} &= -\sqrt{\frac{2}{(2\ell+1)\ell(\ell+1)}}\ \sum_i \ell_i.s_i\\ W_\ell^{(10)10} &= \sqrt{\frac{3}{(4\ell+2)\ell(\ell+1)}}\ L_z\\ W_\ell^{(01)10} &= \sqrt{\frac{2}{2\ell+1}}\ S_z\\ W_\ell^{(21)10} &= -\sqrt{\frac{(2\ell+3)(2\ell-1)}{(2\ell+1)\ell(\ell+1)}}\ T_z\end{aligned}$$

Pour les règles de sommes on définit les intensités intégrées sur chaque seuil :

$$I_j = \int_j \frac{\sigma^Q(\omega)}{(\hbar\omega)^3}d(\hbar\omega) = \frac{\pi^2\alpha}{(\hbar c)^2}\sum_{f_j}|\langle f_j|\hat{\epsilon}.\mathbf{r}\ \hat{\mathrm{k}}.\mathbf{r}|i\rangle|^2.$$

Les sommes théoriques sont obtenues avec la même formule, à ceci près que les intensités sont décomposées en $I_j^{(a)}$ où a est le rang du tenseur. Le dichroïsme circulaire magnétique est donné par la somme des composantes $I_j^{(1)}$ et $I_j^{(3)}$. On note $I^{(a)}$ la somme de $I_j^{(a)}$ sur les deux seuils. En utilisant les règles de sélection liées aux tenseurs de Judd, on comprend pourquoi il est impossible de mesurer la dépendance angulaire quadripolaire aux seuils L du gadolinium ($I_j^{(3)} = 0$). Pour le cas des terres rares, on peut calculer les tenseurs de Judd en prenant l'état fondamental donné par les règles de Hund $|LSJM\rangle$ avec $J = |L - S|$ pour les terres rares légères et $J = L + S$ pour les terres rares lourdes. De plus on considère que la terre rare est magnétiquement saturée : $M = -J$. Grâce aux formules données dans [2] et aux coefficients de parentage fractionnels des terres rares [3], on obtient les résultats suivants.

Elément	$r^0_{L_{II}}$	$r^0_{L_{III}}$	$r^1_{L_{II}}$	$r^3_{L_{II}}$	$r^1_{L_{III}}$	$r^3_{L_{III}}$
La^{3+} $(4f^0)$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	0	0	0
Ce^{3+} $(4f^1)$	$\frac{35}{117}$	$\frac{82}{117}$	$\frac{1}{5}$	$-\frac{1}{5}$	$\frac{11}{574}$	$\frac{2}{287}$
Pr^{3+} $(4f^2)$	$\frac{5}{18}$	$\frac{13}{18}$	$\frac{344}{1125}$	$\frac{442}{4125}$	$\frac{196}{2925}$	$-\frac{34}{825}$
Nd^{3+} $(4f^3)$	$\frac{26}{99}$	$\frac{73}{99}$	$\frac{558}{1573}$	$\frac{3479}{20449}$	$\frac{963}{8833}$	$\frac{3626}{114829}$
Sm^{3+} $(4f^5)$	$\frac{7}{27}$	$\frac{20}{27}$	$\frac{113}{441}$	$-\frac{221}{3087}$	$\frac{157}{1260}$	$\frac{221}{8820}$
Eu^{3+} $(4f^6)$	$\frac{5}{18}$	$\frac{13}{18}$	0	0	0	0
Gd^{3+} $(4f^7)$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$-\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{6}$	0
Tb^{3+} $(4f^8)$	$\frac{5}{18}$	$\frac{13}{18}$	$-\frac{1}{15}$	$-\frac{2}{5}$	$\frac{10}{39}$	$-\frac{1}{13}$
Dy^{3+} $(4f^9)$	$\frac{2}{9}$	$\frac{7}{9}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{13}{35}$	$-\frac{1}{35}$
Ho^{3+} $(4f^{10})$	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{7}{15}$	$\frac{7}{10}$	$\frac{38}{75}$	$\frac{4}{25}$
Er^{3+} $(4f^{11})$	$\frac{1}{9}$	$\frac{8}{9}$	$\frac{11}{15}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{79}{120}$	$\frac{3}{10}$
Tm^{3+} $(4f^{12})$	$\frac{1}{18}$	$\frac{17}{18}$	1	-1	$\frac{14}{17}$	$\frac{1}{17}$
Yb^{3+} $(4f^{13})$	0	1			1	-1

où $r_j^0 = I_j^{(0)}/I^{(0)}$, $r_j^1 = I_j^{(1)}/I_j^{(0)}$ et $r_j^3 = I_j^{(3)}/I_j^{(0)}$. Ce tableau permet d'obtenir les intensités absolues en utilisant le fait que

$$I^{(0)} = \frac{\pi^2\alpha}{(\hbar c)^2} \left|\langle\ell||r^2C^{(2)}||\ell_0\rangle\right|^2 \frac{4\ell+2-n}{15(2\ell+1)}$$

L'intensité absolue du dichroïsme est donc $2(r_j^1 + r_j^3)r_j^0 I^{(0)}$. Comme on l'a montré en [4], la composante r_j^1 varie en température comme le moment magnétique, alors que la composante r_j^3 décroît plus vite.

3 Décomposition en spectres élémentaires

Pour les terres rares, il est possible d'aller plus loin que la règle de somme en décomposant le spectre expérimental en une somme de spectres élementaires, ainsi que cela a été fait dans [5] and [6]. On obtient alors la section efficace d'absorption quadripolaire sous la forme :

$$\begin{aligned}\sigma^Q(\omega) &= \pi^2\alpha\hbar\omega\frac{10}{3}k^2\sum_a(2a+1)\sum_{J'}\begin{Bmatrix}2 & 2 & a\\ J & J & J'\end{Bmatrix}|\langle J'||r^2C^{(2)}||J\rangle|^2(-1)^{J+J'}\\ &\quad\times\delta(E_{J'}-E_i-\hbar\omega)\sqrt{\frac{(2J-a)!}{(2J+a+1)!}}\sum_\alpha\langle i|T_\alpha^{(a)}|i\rangle(-1)^\alpha S_{-\alpha}^{(a)}\end{aligned}$$

Cette formule, où J est le moment cinétique de l'état initial de la terre rare, permet de connaître la façon dont les spectres quadripolaires dépendent de l'angle, de la température et de l'état magnétique de l'échantillon. Un exemple de ces spectres élémentaires est donné dans la figure 1. Dans cette figure, ordonnées sont rapportées au saut au seuil expérimental donné dans les tables [7]. Les spectres de dichroïsme sont la différence des spectres obtenus avec les polarisations gauche et droite, et on a distingué les composantes $a = 1$ et $a = 3$.

3.1 Dépendance angulaire

Dans la décomposition en spectres élémentaires comme dans la règle de somme, la dépendance angulaire est entièrement contenue dans le tenseur $S_\alpha^{(a)}$. Pour une poudre, et dans un repère où l'axe $0z$ est le long du moment $4f$ moyen, les seules composantes utiles sont :

$$\begin{aligned}S_0^{(0)} &= \frac{1}{10\sqrt{5}}\\ S_0^{(1)} &= \frac{i(\hat\epsilon\times\hat\epsilon^*)_z}{10\sqrt{30}} = -\frac{\cos\theta\sin 2\chi}{10\sqrt{30}}\\ S_0^{(3)} &= -\frac{i(\hat\epsilon\times\hat\epsilon^*)_z(5k_z^2-3)}{10\sqrt{70}} = \frac{(5\cos^3\theta-3\cos\theta)\sin 2\chi}{10\sqrt{70}}\end{aligned}$$

où θ est l'angle entre le moment magnétique et la direction des rayons X, et χ détermine la polarisation du rayonnement par $\hat{\epsilon}.\mathbf{r} = x\cos\chi - iy\sin\chi$. Avec ces formules on peut calculer la dépendance angulaire des contributions quadripolaires quelles que soient la direction et la polarisation du rayonnement.

3.2 Dépendance en température

La manière dont le spectre évolue en fonction de l'état initial de la terre rare (température, aimantation, etc...) est donnée par la valeur moyenne des tenseurs $\langle i|T_{\alpha}^{(a)}|i\rangle$. Ceux qui sont utiles pour des spectres sur poudres sont [8]:

$$\begin{aligned} T_0^{(0)} &= 1 \\ T_0^{(1)} &= 2J_z \\ T_0^{(3)} &= 4(5J_z^2 - 3\mathrm{J}^2 + 1)J_z \end{aligned}$$

A cause du théorème de Wigner-Eckart, tous les tenseurs de rang 1 sont proportionnels, donc l'intensité du spectre de rang 1 est proportionnelle au moment magnétique. En revanche la dépendance en température du spectre de rang 3 ne correspond à aucune quantité physique familière. En revanche, la connaissance des paramètres de champ cristallin et d'échange doivent permettre de calculer cette dépendance en température.

4 Conclusion

Ce calcul de la contribution quadripolaire au dichroïsme circulaire magnétique dans les rayons X a pour but de déterminer dans quel cas il est possible de le détecter expérimentalement. On a vu que seul le spectre correspondant au tenseur de rang 3 a une dépendance en température et en angle différente du dipolaire, c'est donc ce spectre qui révèle la présence du quadripolaire. Si on passe en revue les tentatives qui ont été faites jusqu'à présent pour mesurer cette composante quadripolaire, on voit qu'elles ont toujours échoué, soit parce que le terme de rang 3 est petit pour la terre rare choisie (c'est le cas du Gadolinium), soit parce que l'expérience a été faite trop près de la température de Curie. Du point de vue théorique, le problème le plus important qui demeure pour pouvoir comparer avec l'expérience est de déterminer la position en énergie du spectres quadripolaire par rapport au spectre dipolaire et de savoir si l'élément de matrice réduit $|\langle\ell||r^2C^{(2)}||\ell_0\rangle|$ est évalué avec precision.

References

[1] P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli and Xindong Wang *Phys. Rev. Lett.* **70** 694 (1993).

[2] B.R. Judd *Second Quantization and Atomic Spectroscopy* The Johns Hopkins Press, Baltimore, 1967, p.32-36.

[3] C.W. Nielson and G.F. Koster *Spectroscopic Coefficients for the p^n, d^n, and f^n Configurations* The M.I.T. Press, Cambridge, 1963.

[4] *X-Ray Absorption Fine Structure* S.S. Hasnain ed., Ellis Horwood, New York, 1991 p.106-108.

[5] B.T. Thole and G. van der Laan *Phys. Rev. B* **44** 12424 (1991).

[6] J.-Ph. Schillé, J.-P. Kappler, Ph. Sainctavit, Ch. Cartier dit Moulin, Ch. Brouder and G. Krill *Phys. Rev. B* **48** 9491 (1993).

[7] E.B. Saloman, J.H. Hubbell and J.H. Scofield *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **38** 1 (1988).

[8] L.C. Biedenharn and J.D. Louck *Angular Momentum in Quantum Physics* Addison-Wesley, London, 1981.