

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 33 (1960)

Heft: IX

Artikel: Résonance paramagnétique de l'ion Cr^{+3} dans un monocristal de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Autor: Emch, G. / Lacroix, R.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113111>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 17.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Résonance paramagnétique de l'ion Cr^{+3} dans un monocristal de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

par G. Emch et R. Lacroix

Résumé. Le complexe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$ dilué dans un monocristal de chlorure d'aluminium hexahydraté a été étudié par la résonance paramagnétique dans la bande des 3 cm. Le système pouvant être décrit par un hamiltonien de spin, on en a déterminé expérimentalement les paramètres, soit

$$g_{\parallel} = 1,9769 \pm 0,0004 \quad g_{\parallel} - g_{\perp} = +(5 \pm 2) \cdot 10^{-4}$$

$2D = +(6,52 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Le taux de covalence a été estimé à 0,39 en utilisant le modèle de OWEN⁵).

On a expliqué théoriquement la faible valeur observée pour D d'après les données cristallines et les résultats de l'absorption optique; on a évalué dans ce but le champ électrostatique local dû aux ions Cl^- et aux dipôles H_2O , en séparant l'effet des dipôles induits et celui de la désorientation des dipôles propres due aux liaisons hydrogène.

I. Introduction

Les méthodes de la résonance paramagnétique ont été appliquées à l'étude de l'ion Cr^{+++} substitué à Al^{+++} dans un monocristal de $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, l'ion Cr^{+++} trouvant dans le chlorure d'Aluminium hexahydraté un site particulièrement adéquat en raison de la grande similitude de ce sel avec le chlorure de chrome isomorphe. Ces deux sels cristallisent en effet selon les caractéristiques suivantes¹):

Groupe spatial D_{3d}^6

Symétrie locale autour du cation C_{3i} .

Dimensions de la cellule rhomboédrique:

$$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}: \quad a = 7,85 \text{ \AA} \quad \alpha = 97^\circ$$

$$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}: \quad a = 7,95 \text{ \AA} \quad \alpha = 97^\circ$$

La figure 1 montre la cellule rhomboédrique, projetée sur un plan perpendiculaire à l'axe C_3 et passant par l'ion Cr (seules les molécules H_2O immédiatement voisines de cet ion ont été représentées).

II. Les niveaux d'énergie

Le voisinage de l'ion Cr^{+3} comprend deux enveloppes successives; l'une est constituée par 6 molécules H_2O placées aux sommets d'un octaèdre quasi régulier, l'autre par 12 ions Cl^- , environ deux fois plus éloignés de l'ion central que les molécules H_2O (voir fig. 1).

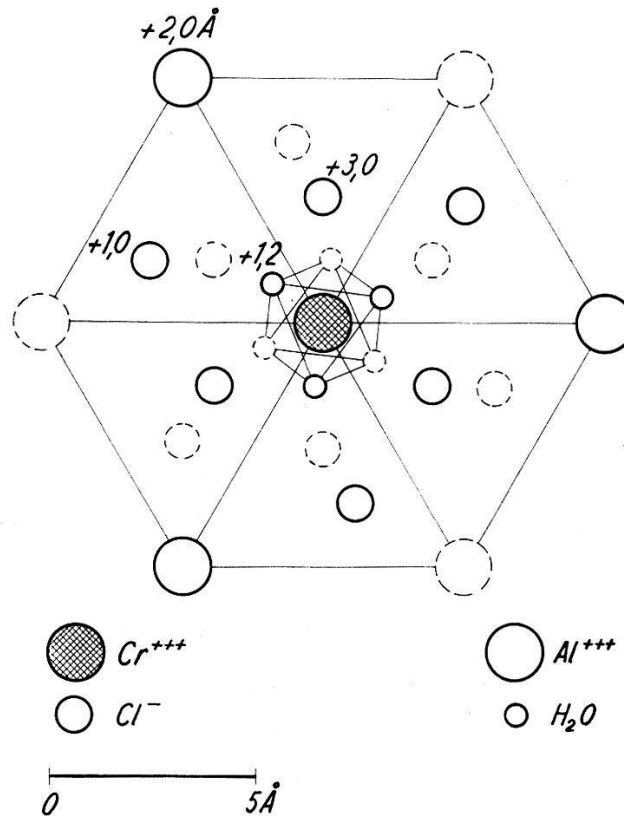


Fig. 1

Le champ électrostatique résultant pourra donc être décrit comme un champ de symétrie essentiellement cubique, perturbé par une faible composante trigonale selon l'axe C_3 .

Le niveau fondamental de l'ion libre Cr^{+3} étant un état $(3d)^3 F$, trois sous-niveaux apparaissent en champ cubique et correspondent, par ordre d'énergie croissante, aux représentations Γ_2 , Γ_5 et Γ_4 du groupe cubique; sous l'effet de la faible perturbation trigonale, les deux triplets Γ_5 et Γ_4 se décomposent tous deux en un doublet et un singulet.

On peut alors rendre compte de l'effet du champ magnétique auquel on soumet le cristal, ainsi que du couplage spin-orbite, au moyen d'un hamiltonien de spin²⁾ de la forme:

$$\mathfrak{H} = \beta [g_{\parallel} S_z B_z + g_{\perp} (S_x B_x + S_y B_y)] + D S_z^2$$

où les constantes g_{\parallel} , g_{\perp} et D sont liées par les relations

$$g_{\parallel} = g_e (1 - \lambda A_{\parallel}), \quad g_{\perp} = g_e (1 - \lambda A_{\perp}), \quad D = -\lambda^2 (A_{\parallel} - A_{\perp})$$

avec
$$A_{\parallel} = \frac{\langle 2 | L_z | 5_1 \rangle \langle 5_1 | L_z | 2 \rangle}{E'}$$

$$A_{\perp} = \frac{\langle 2 | L_x | 5_2 \rangle \langle 5_2 | L_x | 2 \rangle + \langle 2 | L_x | 5_3 \rangle \langle 5_3 | L_x | 2 \rangle}{E''}$$

où $|2\rangle$ est l'état fondamental Γ_2

$|5_i\rangle$ sont les 3 états appartenant à Γ_5 .

E' et E'' sont respectivement les énergies du singulet ($|5_1\rangle$) et du doublet ($|5_2\rangle$ et $|5_3\rangle$) issus de Γ_5 en champ trigonal, comptées à partir du niveau fondamental.

En utilisant les fonctions d'onde d'ordre zéro qui se rapportent aux états considérés³⁾, on calcule aisément que $A_{\parallel} = 4/E'$ et $A_{\perp} = 4/E''$,

d'où $g_{\parallel} = g_e (1 - 4\lambda/E')$; $g_{\perp} = g_e (1 - 4\lambda/E'')$; $D = -4\lambda^2 (E'' - E'/E'E'')$

On calcule alors les niveaux d'énergie et la position des raies d'absorption en fonction du champ magnétique par la méthode habituelle.

III. Résultats expérimentaux

Les mesures ont été effectuées à la fréquence de 9210 MHz, au moyen du spectrographe décrit par RYTER⁴⁾, le DPPH ayant été pris comme étalon avec $g_0 = 2,0037$.

Ainsi que la théorie le prévoit, on a observé 3 raies principales ($|\Delta m| = 1$) accompagnées chacune de 4 pics équidistants, beaucoup moins intenses, dus à la structure hyperfine (liée à la présence de ^{53}Cr dont le spin nucléaire vaut $3/2$), ces pics étant plus ou moins noyés dans la largeur de la raie principale qu'ils encadrent.

La mesure de la position des 3 raies du spectre pour $\theta = 0$, ainsi que de celle de la raie centrale pour $\theta = \pi/2$, permet de calculer avec le plus de sûreté, les paramètres qui interviennent dans l'hamiltonien.

On obtient ainsi:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 1,9769 \pm 0,0004 \\ 2D &= (6,52 \pm 0,01) 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ g_{\parallel} - g_{\perp} &= + (5 \pm 2) 10^{-4} \end{aligned}$$

en utilisant la formule

$$g_{\parallel} - g_{\perp} = g_{\parallel} [1 - B_{\parallel}/B_{\perp} (1 + (3/4)d^2 + (75/64)d^4 + \dots)]$$

où on pose $d = D/h\nu$

et où on appelle B_{\parallel} et B_{\perp} la position de la raie centrale du spectre avec le champ magnétique respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe cristallin.

La position des raies du spectre des isotopes pairs en fonction de l'angle θ compris entre la direction du champ magnétique et l'axe trigonal est représentée sur la figure 2. Les points expérimentaux y sont comparés avec les courbes calculées à partir des paramètres de l'hamiltonien donnés ci-dessus.

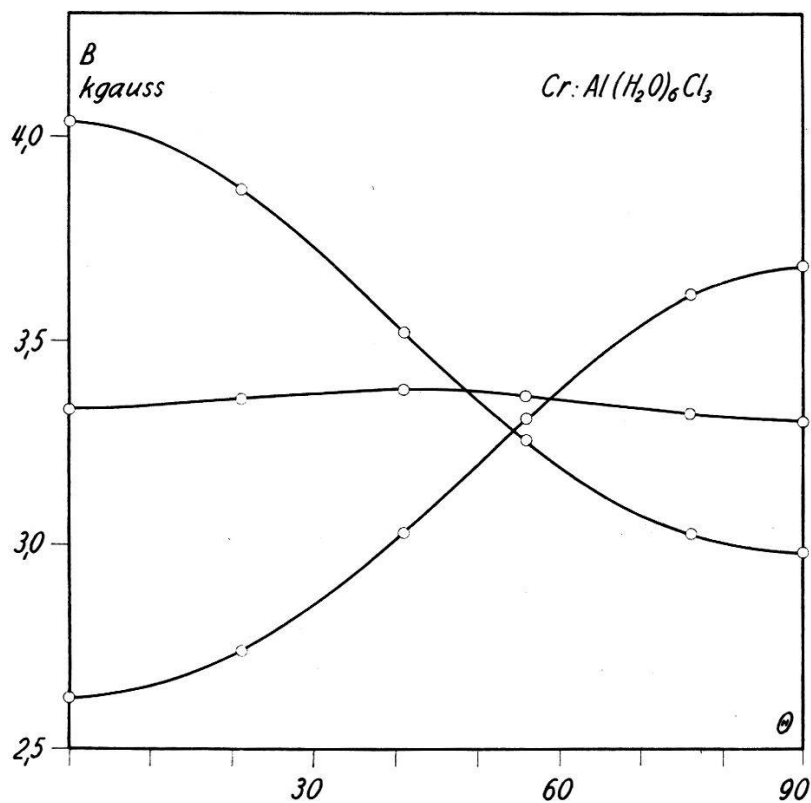


Fig. 2

IV. Covalence. Remarque sur l'anisotropie. Signe de D

Si, suivant OWEN⁵⁾, on tient compte de ce que les liaisons entre l'ion Cr^{+3} et l'octaèdre des 6 molécules H_2O immédiatement voisines sont partiellement covalentes (liaison σ), les relations donnant g_{\parallel} et g_{\perp} et D restent valables si on remplace le tenseur \mathcal{A} par $a^2\mathcal{A}$, où $(1 - a^2)$ mesure le taux de covalence. On a alors:

$$g_{\parallel} = g_e (1 - 4 a^2 \lambda/E')$$

$$g_{\perp} = g_e (1 - 4 a^2 \lambda/E'')$$

$$D = -4 a^2 \lambda^2 (E'' - E')/E' E''.$$

On peut alors calculer a^2 d'après la valeur de g :

$$a^2 = (g_e - g) E / 8 \lambda$$

Or, des mesures spectroscopiques permettent de mesurer λ , constante de couplage spin-orbite pour l'ion libre et E , séparation entre Γ_2 et Γ_5 (connue par absorption optique), qui peut être confondue avec E' et E'' pour ce calcul. On a ici:

$$\lambda = 91 \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

$$E = 17500 \text{ cm}^{-1} \quad (7) \quad \text{d'où}$$

$$a^2 = 0,61.$$

On remarquera encore que la relation $(g_{\parallel} - g_{\perp}) \lambda = 2 D$ ne dépend pas de a^2 . L'anisotropie $g_{\parallel} - g_{\perp}$ donnée par cette formule est $7 \cdot 10^{-4}$, en accord avec l'expérience. On peut donc affirmer que $D > 0$, pour autant que la validité de l'hamiltonien de spin soit vérifiée, ce qui est très probable vu le faible champ cristallin.

V. Evaluation de l'effet du champ cristallin sur la séparation du niveau ${}^4\Gamma_5$

En calculant explicitement l'effet du champ cristallin trigonal sur le niveau Γ_5 , on peut estimer théoriquement l'ordre de grandeur de D , au moyen de la formule:

$$D = -4 \lambda^2 (E'' - E') / E' E'' \cong - (E'' - E') (2 \lambda / E)^2$$

Les n charges disposées autour de l'ion Cr^{+++} soumettront les électrons optiques de celui-ci à un potentiel:

$$V_c(r, \theta, \varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_k^q r^k Y_k^q(\theta, \varphi) = \sum_k \sum_q V_k^q$$

où les A_k^q dépendent de la répartition des charges par la relation

$$A_k^q = \sum_{i=1}^n e_i Y_k^q(\theta_i, \varphi_i) / (2k+1) r_i^{k+1} \epsilon_0$$

Comme $V_c \gg \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$, les états de base Γ_5 seront des combinaisons linéaires des états $|L M_L\rangle$.

On calcule les éléments de matrice du champ cristallin en s'aidant du théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle L M_L | V_k^q | L' M_L' \rangle = \frac{(-1)^{L+M_L-k+q}}{(2k+1)^{1/2}} \langle L || V_k || L' \rangle (L L' - M_L M_L' | L L' k - q)$$

où $(L L' M_L M_L' | L L' k - q)$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan.

Il suffit alors de calculer la valeur d'un seul de ces éléments de matrice en partant des fonctions à un électron :

$$\langle n l m | V_k^q | n' l' m' \rangle = A_k^q \int_0^\infty dr f_{nl}(r) f_{n'l'}(r) r^k \oint d\Omega \bar{Y}_l^m(\theta, \varphi) Y_k^q(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi)$$

On peut encore écrire

$$\oint d\Omega \bar{Y}_l^m Y_k^q Y_{l'}^{m'} = c_k(lml'm') \cdot (2k + 1/4 \pi)^{1/2}$$

les coefficients c_k étant tabulés⁸⁾.

On remarque encore que les coefficients de Clebsch-Gordan ne pouvant être différents de zéro que si $k \leq l + l'$, il n'est pas nécessaire de développer V_c plus loin que les termes en $k = l + l' = 4$ pour des électrons d .

Six charges identiques, disposées aux sommets d'un octaèdre déformé selon l'axe C_3 après avoir tourné d'un angle quelconque autour de celui-ci, engendrent un potentiel dont la partie trigonale (qui seule nous intéresse ici) peut s'écrire :

$$V_t = A_2^0 r^2 Y_2^0 + A_4^0 r^4 Y_4^0 + A_4^3 r^4 (Y_4^{-3} + Y_4^3)$$

avec

$$A_2^0 = (e_0/4 \pi \epsilon_0) (6 \sqrt{\pi}/\sqrt{5}) (3 \cos^2 \theta_0 - 1)/r_0^3$$

$$A_4^0 = (e_0/4 \pi \epsilon_0) (\sqrt{\pi}/2) (35 \cos^4 \theta_0 - 30 \cos^2 \theta_0$$

$$+ 3 + 7 \sqrt{2} \sin^3 \theta_0 \cos \theta_0 \cos 3 \varphi_0)/r_0^5$$

$$A_4^3 = -i (e_0/4 \pi \epsilon_0) (35 \pi)^{1/2} (\sin^3 \theta_0 \cos \theta_0 \sin 3 \varphi_0)/r_0^5$$

où $(r_0, \theta_0; \varphi_0)$ sont les coordonnées d'une quelconque des 3 charges situées au-dessus de l'ion Cr^{+++} . θ_0 et φ_0 sont comptés à partir des axes x, y, z (fig. 3) sur lesquels on construit les fonctions d'onde cubique qui servent de base aux éléments de matrice de V_t .

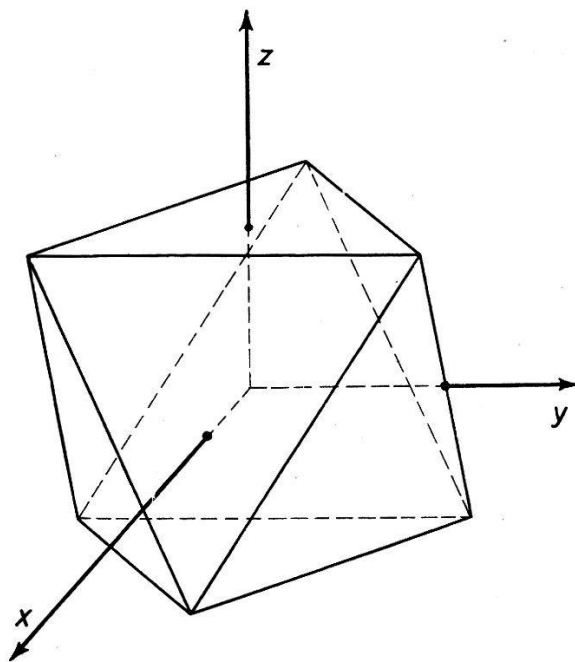


Fig. 3

Les fonctions propres des états Γ_5 étant³⁾

$$|5_1\rangle = (1/2)^{1/2} (Y_3^3 + Y_3^{-3})$$

$$|5_2\rangle = (1/6)^{1/2} Y_3^2 - (5/6)^{1/2} Y_3^{-1}$$

$$|5_3\rangle = (1/6)^{1/2} Y_3^{-2} + (5/6)^{1/2} Y_3^1$$

on obtient, en calculant les éléments de matrice par la méthode indiquée:

$$(E'' - E') = (3\sqrt{5}/28\sqrt{\pi}) eA_2^0 \langle r^2 \rangle + (5/21\sqrt{\pi}) eA_4^0 \langle r^4 \rangle$$

où $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$ valent respectivement 1,40 et 4,03 unités atomiques (voir appendice).

En calculant alors l'effet des 12 ions Cl^- , on trouve:

$$E'' - E' = + 110 \text{ cm}^{-1}$$

D'autre part, ANDRESS et CARPENTER¹⁾ font remarquer que chacune des molécules d'eau entourant l'ion paramagnétique se trouve à égale distance des deux ions Cl^- les plus proches et que l'angle $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^-$ vaut 107° , ce qui suggère fortement une orientation de la molécule H_2O en direction de ces deux charges Cl^- (liaisons hydrogène). Pour tenir compte de la direction particulière des dipôles propres des molécules d'eau, on a calculé l'effet dû à 12 charges disposées aux sommets de deux octaèdres emboîtés très voisins.

En notant Δ_p la contribution à $E'' - E'$ due aux dipôles des molécules d'eau et en projetant le dipôle \mathbf{p} sur le système local d'axes orthogonaux ($[\mathbf{r}]$, $[\Theta]$, $[\varphi]$) de la figure 4, on a

$$\Delta_p = \frac{1}{e_0} \left(\frac{\partial \Delta}{\partial r} p_r + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta}{\partial \theta} p_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi} p_\varphi \right)_{\substack{r=r_0 \\ \theta=\theta_0 \\ \varphi=\varphi_0=0}}$$

où Δ peut être mis sous la forme :

$$\Delta = e_0 A (3 \cos^2 \theta - 1) / r^3 + e_0 B (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 7 \sqrt{2} \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\varphi) / r^5$$

avec

$$A = (9/14) (e/4 \pi \epsilon_0) \langle r^2 \rangle$$

$$B = (5/42) (e/4 \pi \epsilon_0) \langle r^4 \rangle$$

On remarque en développant que $\left(\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} = 0$, d'où

$$\begin{aligned} \Delta_p = & - p_r [3 A (3 \cos^2 \theta_0 - 1) / r_0^4 + 5 B (35 \cos^4 \theta_0 \\ & - 30 \cos^2 \theta_0 + 3 + 7 \sqrt{2} \sin^3 \theta_0 \cos \theta_0) / r_0^6] \\ & - p_\theta [6 A \cos \theta_0 \sin \theta_0 / r_0^4 + B \{140 \cos^3 \theta_0 \sin \theta_0 \\ & - 60 \cos \theta_0 \sin \theta_0 - 7 \sqrt{2} \sin^2 \theta_0 (3 \cos^2 \theta_0 - \sin^2 \theta_0)\} / r_0^6] \end{aligned}$$

En raison de la cause même de l'orientation des dipôles propres, chacun d'eux doit pointer vers le milieu de la distance qui sépare les deux Cl^- les plus voisins; si on désigne ce point par (R, Θ, Φ) , on aura :

$$\begin{aligned} \Delta_p = & p [2 \sqrt{2} (3 + q) A / r_0^4 - 6 \sqrt{2} (5 + q) B / r_0^6] \delta \theta \\ & - p 2 \sqrt{2} q (A / r_0^4 - 3 B / r_0^6) \delta \Theta + p (2/3) q (A / r_0^4 - 3 B / r_0^6) \Phi^2 \end{aligned}$$

$$\text{avec} \quad \delta \Theta = \Theta - \theta_{00} \quad \delta \theta = \theta_0 - \theta_{00} \quad q = R/R - r_0$$

où θ_{00} est l'angle pour lequel l'octaèdre H_2O est régulier (ces angles sont exprimés en radians).

En introduisant alors dans l'équation les valeurs $\delta \Theta \cong 3^\circ$ et $\Phi \cong 12^\circ$ tirées du travail de ANDRESS et CARPENTER, on obtient pour la séparation Δ_{p0} due aux dipôles propres, l'expression :

$$\Delta_{p0} = -200 \text{ cm}^{-1} + 180 \cdot \delta \theta \text{ cm}^{-1},$$

où $\delta \theta$ est mesuré en degrés.

Le champ électrique local étant considérable, on doit s'attendre à avoir un moment dipolaire induit important; celui-ci sera dirigé selon $[\mathbf{r}]$ en raison de la proximité de l'ion Cr^{+++} dont la charge est élevée; on aura alors pour cette contribution $\Phi = \varphi_0 = 0$ et $\delta\Theta = \delta\theta$. Pour connaître l'ordre de grandeur du moment dipolaire induit, on utilisera la séparation $\Gamma_2 - \Gamma_5$ (en champ cubique) donnée par

$$E = p \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \right) (25/3) \langle r^4 \rangle / r_0^6$$

La valeur qu'on déduira de cette équation pour le dipôle induit sera une valeur apparente, car on ne tient pas compte de la contribution de la covalence à la séparation des niveaux $\Gamma_2 - \Gamma_5$.

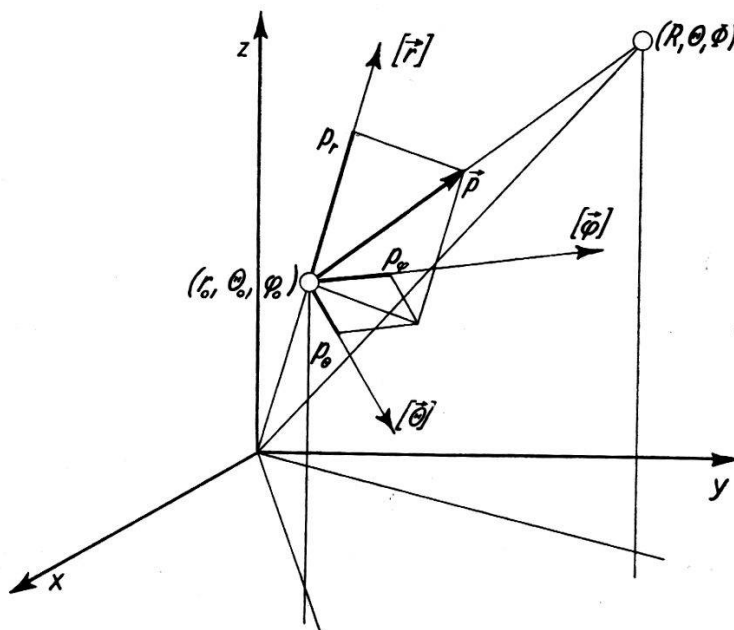


Fig. 4

Les mesures d'absorption optique⁷⁾ donnent $E = 17,500 \text{ cm}^{-1}$. On peut alors calculer la contribution du dipôle induit et on trouve:

$$\Delta_{p \text{ ind.}} = + 675 \cdot \delta\theta \text{ cm}^{-1}$$

La séparation totale est alors donnée par

$$\Delta \cong - 100 \text{ cm}^{-1} + 850 \cdot \delta\theta \text{ cm}^{-1}$$

avec $\delta\theta$ exprimé en degrés.

On peut alors comparer ce résultat avec la valeur qu'on déduit de la valeur expérimentale de D , soit

$$\Delta = - D (E/2\lambda)^2 = - 300 \text{ cm}^{-1}$$

VI. Conclusions

En comparant les deux valeurs obtenues pour la séparation du niveau ${}^4\Gamma_5$ on voit que l'ordre de grandeur est le même et qu'on peut faire coïncider les deux valeurs en supposant une très légère déformation de l'octaèdre H_2O telle que $\delta\theta = -15'$.

On remarque alors que les trois effets envisagés – effet direct des ions Cl^- , orientation des dipôles et déformation de l'octaèdre H_2O – sont du même ordre de grandeur et peuvent agir en sens opposé, ce qui explique la faiblesse relative du champ trigonal (observé par son effet indirect sur le niveau fondamental Γ_2).

Le modèle employé pour cette évaluation ne tient pas compte de la covalence, ce qui peut modifier quelque peu les résultats obtenus, sans en changer notablement le caractère, ni l'ordre de grandeur.

Enfin, la méthode par laquelle on a déterminé le signe de D d'après les mesures de résonance est liée à la cohérence interne de l'hamiltonien de spin que des expériences effectuées en champ axial plus intense ont permis de mettre en doute.

Il semble toutefois, qu'en raison de la faible valeur de D observée, le cas étudié ici peut se situer dans le domaine où l'hamiltonien de spin est encore valable dans toutes ces conséquences.

En terminant, les auteurs tiennent à remercier le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique, dont l'appui matériel a permis de réaliser cette recherche.

Institut de Physique, Université de Genève

Appendice

Le calcul de D d'après les paramètres cristallins fait intervenir

$$\langle r^2 \rangle = \int r^2 dr f^2(r) r^2 \quad \text{et} \quad \langle r^4 \rangle = \int r^2 dr f^2(r) r^4$$

où $f(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde pour les électrons $3d$ du Cr^{+3} ; or, à notre connaissance, ces fonctions n'ont pas encore fait l'objet d'une publication, bien que $f(r)$, calculée par la méthode du champ auto-cohérent avec échange, soit connue pour plusieurs ions de structure électronique $(3d)^3 {}^4F$; en effet, HARTREE⁹⁾¹⁰⁾ donne $f(r)$ pour $\text{Ti}^+ V^{+2}$ et Mn^{+4} , qui encadrent donc Cr^{+3} et pour lesquels, on peut estimer par intégration graphique $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$ (Tab. 1).

	Z	r^2	r^4	σ_2	σ_4
Ti^+	22	3,56	31,85	16,05	16,7
V^{+2}	23	2,02	8,98	15,1	15,7
Cr^{+3}	24	1,40	4,03	14,5	15,1
Mn^{+4}	25	1,094	2,38	14,3	14,8

On voit immédiatement que la dépendance en Z est beaucoup trop rapide pour qu'on puisse songer à interpoler valablement entre ces valeurs. En prenant l'approximation du modèle hydrogénoïde, on peut calculer $\langle r^k \rangle$ à partir de nl et Z^* où $Z^* = Z - \sigma$, σ étant la « constante » d'écran. Inversement, connaissant $\langle r^k \rangle$ on peut en tirer le σ correspondant. On remarque alors que pour un ion donné, la valeur qu'on doit attribuer à σ dépend de k ; de plus σ_k varie continûment le long d'une série iso-électronique, ainsi que JØRGENSEN l'a relevé¹¹⁾ à partir d'évaluations de la constante d'interaction spin-orbite. Partant des fonctions de HARTREE, on a calculé $\langle r^k \rangle$ puis σ_k pour Ti^{+2} et Mn^{+4} . Remarquant que σ_k varie peu en fonction de Z , on a été fondé à interpoler les valeurs précédemment obtenues pour en tirer celles qui correspondent au Cr^{+3} . En réutilisant alors les formules du cas hydrogénoïde, on pouvait alors avoir $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$ avec une sécurité suffisante.

Ces résultats, ainsi que les différentes valeurs qui interviennent dans ce calcul sont rapportés dans le tableau précédent (où $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$ sont exprimés en unités atomiques).

Bibliographie

- 1) K. R. ANDRESS et C. CARPENTER, *Z. Krist.* 87, 446 (1934).
- 2) A. ABRAGAM et M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. A* 205, 135 (1951).
- 3) B. BLEANEY et K. W. H. STEVENS, *Rep. Prog. Phys.* 16, 108 (1953).
- 4) Ch. RYTER, *HPA* 30, 353 (1957).
- 5) J. OWEN, *Proc. Roy. Soc. A* 227, 183 (1954-55).
- 6) Atomic Energy Levels, US. National Bureau of Standard Circular, Vol. 7 (1949) et Vol. 2 (1952).
- 7) R. TSCHUCHIDA et M. KOBAYASHI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 13, 471 (1938).
- 8) E. U. CONDON et G. H. SHORTLEY, *Theory of Atomic Spectra* (Cambridge 1951), p. 179.
- 9) D. R. HARTREE, *Calculation of Atomic Structure* (N. Y. 1957), p. 173.
- 10) D. R. HARTREE, *J. Opt. Soc. Amer.* 45, 350 (1956).
- 11) C. K. JØRGENSEN, *J. Inorg. et Nucl. Chem.* 7, 301 (1955).

Berichtigung

zu *Helvetica Physica Acta* 33, 697 (1960), Arbeit von H. ROHRER,
fünftunterste Zeile: lies Kopplungskonstante α statt Kopplungskonstante K

viertunterste Zeile: lies $T_c(\alpha)$ statt $T_c(K)$

zu *Helvetica Physica Acta*, 33, 773 (1960), Arbeit von RES JOST.

Der letzte Satz auf p. 779 sollte auf Zeile 5 («als neuer Fall») durch die Formel auf p. 778 oben abgeschlossen werden.