

Effet de la température sur la structure fine de Eu^{2+} dans KCl et KI

Autor(en): **Moret, J.-M. / Lacroix, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **49 (1976)**

Heft 3

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114770>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Effet de la Température sur la Structure Fine de Eu^{2+} dans KCl et KI

by J.-M. Moret¹⁾ et R. Lacroix

Département de chimie physique, Université de Genève

(7. X. 1975)

Abstract. The effects of temperature variation (between 5 and 296°K) and isotropic pressure variation (between 1 and 7.5 kgf/mm²) on the fine structure parameters b_k^q of Eu^{2+} in KCl and KI has been studied by electron paramagnetic resonance. The symmetry of the center is orthorhombic (C_{2v}) and only variations of b_0^0 , b_2^0 and b_4^0 are important.

A microscopic description of b_k^q is proposed, the temperature dependence is attributed partly to lattice dilatation and partly to two local modes which are revealed by vibronic structure of optical ($f - d$) transitions of Eu^{2+} .

I. Introduction

La dépendance en température de la séparation de l'état fondamental $^8S_{7/2}$ est un sujet expérimentalement très étudié. L'intérêt de ces travaux est dû au fait que l'interprétation théorique de la séparation de l'état $^8S_{7/2}$ par le champ cristallin est un problème encore non résolu. Dans l'hamiltonien de spin qui décrit l'état fondamental, les effets du champ cristallin sont exprimés au moyen d'opérateurs de Stevens O_k^q et des paramètres de structure fine b_k^q correspondants [1]. D'une façon générale, les paramètres correspondant à des symétries cubiques varient moins avec la température que ceux correspondant à des symétries plus basses. Dans bien des cas [2–5], les mesures sont très bien décrites par des fonctions de la forme: $b(T) = c + d \coth T'/T$. Les résultats sont interprétés de différentes façons; les mécanismes proposés invoquent essentiellement l'interaction avec des modes localisés, l'interaction avec les modes du réseau et les effets de la dilatation du réseau.

Ce travail traite de la dépendance en température de la séparation des niveaux de l'état fondamental de Eu^{2+} dans KCl et KI. Dans les deux réseaux la structure locale, déjà étudiée à température ambiante [6, 7], est de symétrie C_{2v} . Les propriétés des réseaux sont bien connues et les intenses transitions optiques avec changement de configuration ($f - d$) de Eu^{2+} ont permis [8–10], par leur structure vibronique, de mettre en évidence deux modes localisés. Nous reportons ici les résultats de mesures RPE en fonction de la température et en fonction d'une compression isotrope. Des mesures optiques ont montré, pour KCl, que les vibrations localisées et les résultats RPE sont bien dus au même centre. Nous attribuons la dépendance en température

¹⁾ Nouvelle adresse: Centre Electronique Horloger SA, 2000 Neuchâtel.

des paramètres de structure fine en partie aux modes localisés et en partie à la dilatation du réseau. Une description permettant de séparer ces deux contributions est proposée.

II. Appareils et Échantillons

Les mesures RPE ont été effectuées avec un spectromètre 'Varian V-4500' travaillant en superhétérodyne dans la bande X. Pour les mesures en fonction de la température, nous utilisons une cavité TE 012 qui, placée dans un cryostat, est en équilibre thermique entre le liquide cryogénique (He ou N₂) et un corps de chauffe. Les températures sont mesurées avec des thermocouples non-calibrés de cuivre-constantan (50–300°K) et des cryostances au germanium étalonnées (en-dessous de 50°K). Les mesures sous contrainte isotrope (jusqu'à 7,5 kgf/mm²) sont faites avec une cavité TE 111 construite dans le laboratoire [11].

Les mesures optiques ont été effectuées avec un spectromètre 'Beckman DK-2A' qu'il a fallu adapter à l'analyse de spectres d'émission à la température de l'hélium liquide. Le pouvoir de résolution de cet appareil est faible (environ 5 Å à 4100 Å) mais cependant suffisant pour permettre d'observer la structure vibronique de Eu²⁺ dans KCl. Les transitions, observées en émission, sont excitées par la lumière filtrée d'une lampe au xénon à haute pression 'Osram XBF 1000 W/1'.

Les monocristaux de KCl:Eu²⁺ et KI:Eu²⁺ ont été préparés dans le laboratoire par la méthode de Bridgman–Stockbarger et par tirage (Czochralski). Les poudres de départ ont été fournies par 'BDH (Angleterre)', qualité analar et par 'Merck (Allemagne)', qualité suprapur. L'euporium est introduit sous forme métallique directement dans la poudre, sa concentration initiale est de 10⁻³ à 5 · 10⁻³.

III. Résultats

III.1. Structure locale

Dans les deux réseaux KCl et KI, la structure locale étudiée est la même; elle est représentée à la Figure 1. L'ion Eu²⁺ est substitué à un ion K⁺. La compensation de charge est assurée localement par une lacune à la place du premier voisin cationique. La symétrie locale est orthorhombique et correspond au groupe ponctuel C_{2v}. Cette structure a été déduite, par S. D. Panday [6] pour KCl et F. Porret et E. Lambert [7] pour KI, de mesures RPE et par comparaison avec divers travaux effectués sur des structures du même type, notamment par G. D. Watkins [12] (LiCl, NaCl et KCl:Mn²⁺) et R. Rohrig [13] (NaCl:Eu²⁺).

III.2. Spectre RPE

Les spectres RPE, de symétrie orthorhombique, sont décrits au moyen d'un hamiltonien de spin exprimé, de façon conventionnelle [1], par des opérateurs de Stevens O_k^q et les paramètres de structure fine b_k^q correspondants:

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{B}\cdot\vec{S} + A\vec{I}\cdot\vec{S} + \frac{1}{3}(b_2^0O_2^0 + b_2^2O_2^2) + \frac{1}{60}(b_4^0O_4^0 + b_4^2O_4^2 + b_4^4O_4^4) + \frac{1}{1260}(b_6^0O_6^0 + b_6^2O_6^2 + b_6^4O_6^4 + b_6^6O_6^6). \quad (1)$$

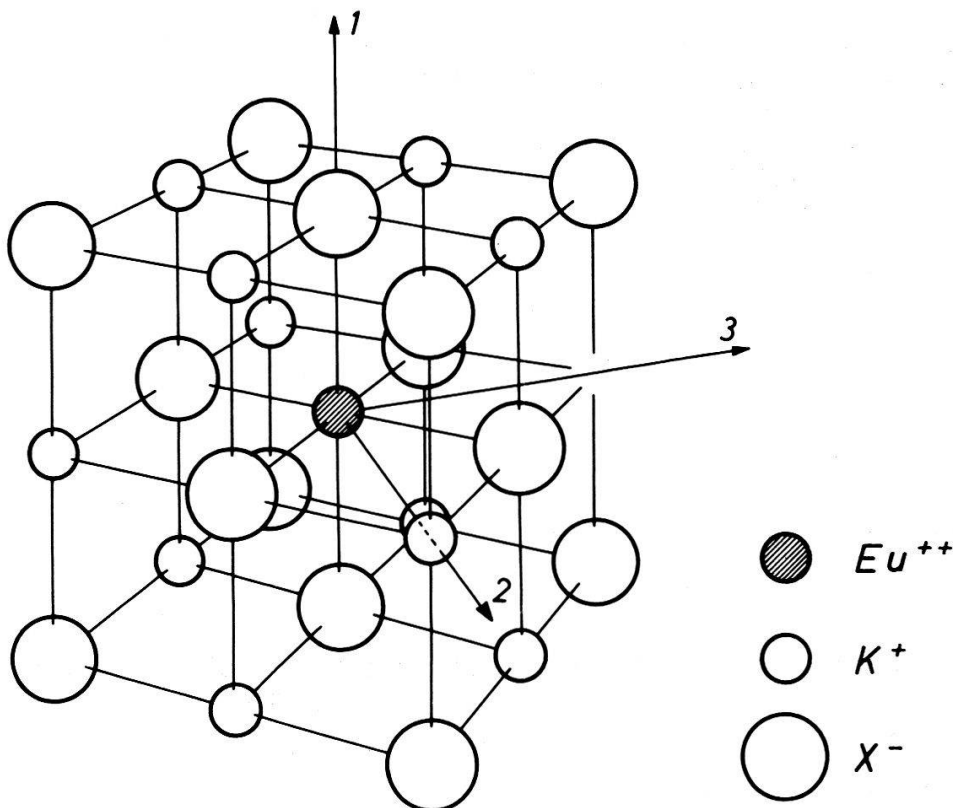


Figure 1

Structure locale de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{KI}:\text{Eu}^{2+}$. (Les ions sont représentés dans les positions qu'ils occupent dans le cristal non perturbé.)

La détermination des paramètres g , A et b_n^g a été faite à 290 et 77°K par comparaison avec des spectres calculés exactement par diagonalisation à l'ordinateur.

Variations avec la température

La dépendance de la température du spectre RPE est essentiellement décrite par une variation des paramètres b_2^0 , b_2^2 , et b_4^2 . Ces variations sont assez petites relativement aux incertitudes des valeurs des paramètres. Aussi déterminons-nous les variations des paramètres au moyen d'un programme qui minimise l'écart quadratique moyen entre

Tableau I

Paramètres de l'hamiltonien de spin pour $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$. (Unité d'énergie: 10^{-4} cm^{-1} .)

	$T = 298^\circ\text{K}^a)$	$T = 290^\circ\text{K}$	$T = 77,3^\circ\text{K}$
g	$1,994 \pm 0,002$	$1,994 \pm 0,002$	1,994
b_2^0	$218,3 \pm 3,2$	$219,8 \pm 3,0$	224,5
b_2^2	$-462,9 \pm 6,5$	$-467,3 \pm 3,0$	-489,5
b_4^0	$-1,70 \pm 0,25$	$-1,6 \pm 0,3$	-1,6
b_4^2	$-25,2 \pm 1,8$	$-23,2 \pm 2,0$	-27,4
b_4^4	$20,2 \pm 2,5$	$20,2 \pm 3,0$	20,2
b_6^0	$-0,50 \pm 0,15$	$-0,2 \pm 0,2$	-0,2
$b_6^2 + b_6^6$	$-5,9 \pm 1,5$	-5 ± 2	-5
b_6^4	$-4,6 \pm 2,5$	-4 ± 2	-4
^{151}A	$30,5 \pm 0,3$	$31,2 \pm 0,3$	31,3
^{153}A	$13,5 \pm 0,2$	—	—

^{a)} Selon Référence (6).

Tableau II
Paramètres de l'hamiltonien de spin pour KI:Eu²⁺. (Unité d'énergie: 10⁻⁴ cm⁻¹.)

	<i>T</i> ambiante ^{a)}	<i>T</i> = 291°K	<i>T</i> = 77,3°K
<i>g</i>	2,009 ± 0,010	1,993 ± 0,002	1,993
<i>g</i> _⊥	1,995 ± 0,002		
<i>b</i> ₂ ⁰	218 ± 3	214,5 ± 3,0	219,5
<i>b</i> ₂ ²	-454 ± 9	-461 ± 5	-478
<i>b</i> ₂ ⁴	-2,8 ± 1,2	-3,7 ± 1,0	-3,8
<i>b</i> ₄ ²	-67 ± 10	-69,5 ± 4,0	-79,5
<i>b</i> ₄ ⁴	60 ± 24	63 ± 5	63
<i>b</i> ₆ ⁰	—	-0,4 ± 0,2	-0,4
<i>b</i> ₆ ² + <i>b</i> ₆ ⁶	—	-5 ± 2	-5
<i>b</i> ₆ ⁴	—	0 ± 2	0
¹⁵¹ A	—	29,3 ± 0,3	29,4

^{a)} Selon Référence (7).

les transitions calculées exactement et les transitions observées. A chaque température les mêmes transitions sont utilisées. Les résultats sont représentés, en fonction de la température, sur les Figures 2, 3 et 4. Une description analytique de ces relations peut être faite par une fonction de la forme:

$$b_k^q(T) = c_k^q + d_k^q \coth \frac{T'}{T}. \quad (2)$$

Les coefficients c_k^q , d_k^q et T' sont donnés dans le Tableau III.

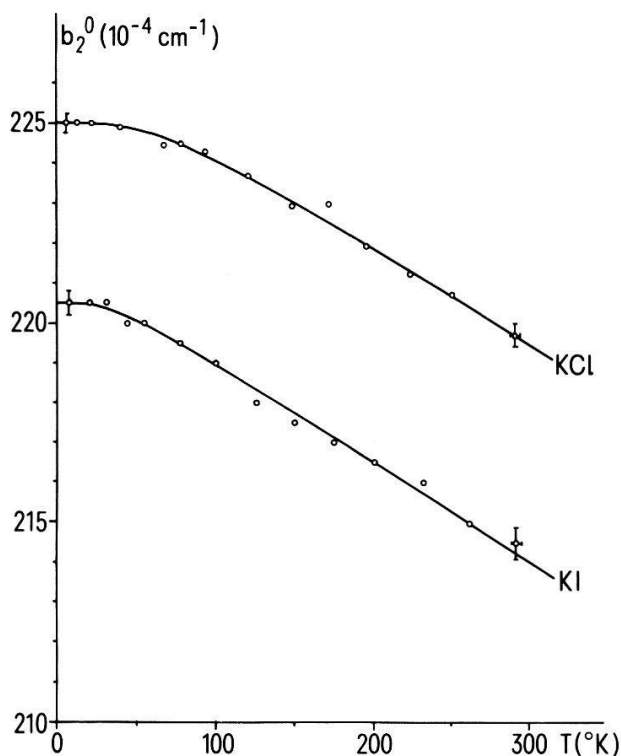


Figure 2
 b_2^0 en fonction de la température pour KCl:Eu²⁺ et KI:Eu²⁺. Les points représentent les résultats des mesures. La ligne continue correspond à la forme analytique (2) avec les coefficients du Tableau III.

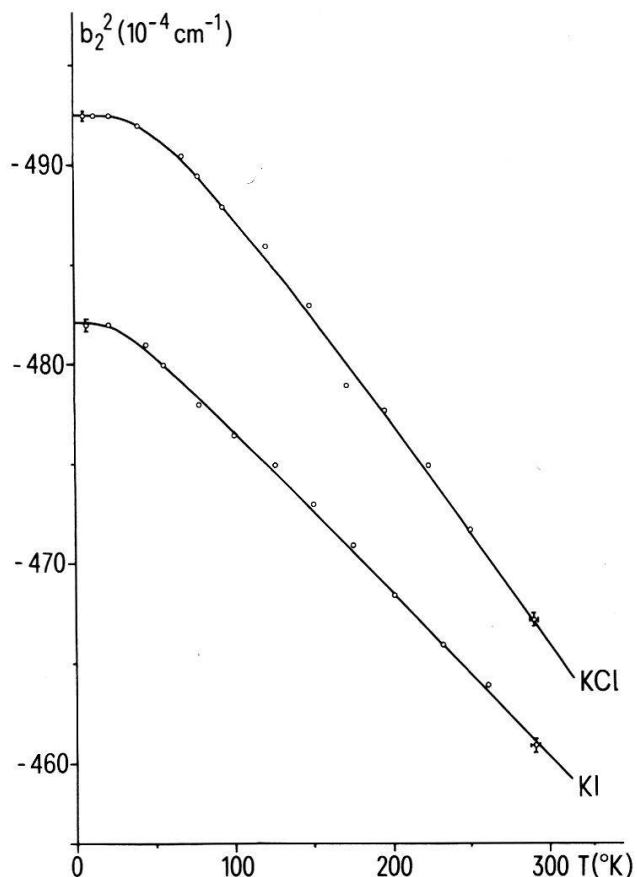


Figure 3

b_2^2 en fonction de la température pour KCl:Eu^{2+} et KI:Eu^{2+} . Les points représentent les résultats des mesures. La ligne continue correspond à la forme analytique (2) avec les coefficients du Tableau III.

Variations avec la pression

Des mesures RPE sous contraintes élastiques isotropes (jusqu'à $7,5 \text{ kgf/mm}^2$) ont également été effectuées sur KCl:Eu^{2+} et KI:Eu^{2+} . La symétrie reste C_{2v} et les résultats sont toujours décrit par l'hamiltonien [1]. Dans le domaine étudié, seules des variations linéaires de b_2^0 , b_2^2 et b_4^2 sont mesurables. On a ainsi $\Delta b_k^q = b_k^q \Delta P$, les b_k^q mesurés à 77°K étant donnés dans le Tableau IV. A la précision des mesures, les b_k^q sont indépendants de la température (entre 77°K et 300°K).

III.3. Spectres optiques et modes locaux

W. E. Bron, W. R. Heller et M. Wagner ont étudié [8–10] les transitions avec changement de configuration ($f - d$) de plusieurs terres rares bivalentes dans des halogénures alcalins, notamment celles de Eu^{2+} dans KCl et KI. A basse température ces transitions présentent une structure vibronique témoin de l'existence de deux modes localisés. Dans chaque cas la structure locale est celle représentée à la Figure 1. Cependant, afin de s'assurer que les spectres RPE et les modes localisés sont bien liés au même centre, nous avons fait les deux types de mesure sur le même cristal pour KCl:Eu^{2+} . La Figure 5 montre la structure vibronique de la large bande d'émission à 4200 \AA de Eu^{2+} dans KCl observée à 5°K . Pour KCl et KI, les nombres d'onde des deux modes de symétrie A_1 de C_{2v} ont été mesurés en émission (état fondamental) par M. Wagner et W. E. Bron [9], les valeurs obtenues sont données dans le Tableau V.

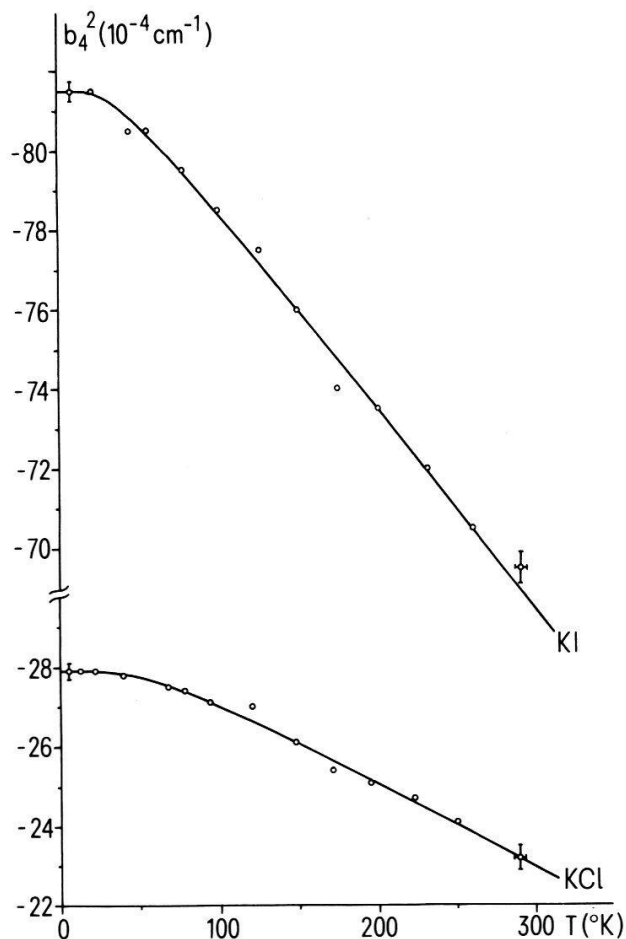


Figure 4

b_4^2 en fonction de la température pour KCl:Eu²⁺ et KI:Eu²⁺. Les points représentent les résultats des mesures. La ligne continue correspond à la forme analytique (2) avec les coefficients du Tableau III.

Tableau III

Coefficients de la forme analytique (2) de $b_k^g(T)$ pour KCl:Eu²⁺ et KI:Eu²⁺. (c_k^g et d_k^g sont exprimés en 10^{-4} cm^{-1} et T' en °K.)

	KCl:Eu ²⁺	KI:Eu ²⁺
c_2^0	227,2	221,7
d_2^0	-2,20	-1,20
T'	88,2	47,4
c_2^2	-500,6	-485,3
d_2^2	8,06	3,21
T'	71,6	39,1
c_4^2	-29,6	-83,9
d_4^2	1,73	2,41
T'	80,0	47,4

Tableau IV

Paramètres $b_k^{\prime g} = \Delta b_k^g / \Delta P$ pour KCl:Eu²⁺ et KI:Eu²⁺, $T = 77,3^\circ\text{K}$. (Unité: $10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ mm}^2 \text{ kgf}^{-1}$.)

	KCl:Eu ²⁺	KI:Eu ²⁺
$b_2^{\prime 0}$	$0,27 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,03$
$b_2^{\prime 2}$	$0,73 \pm 0,04$	$1,03 \pm 0,05$
$b_4^{\prime 2}$	$0,10 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$

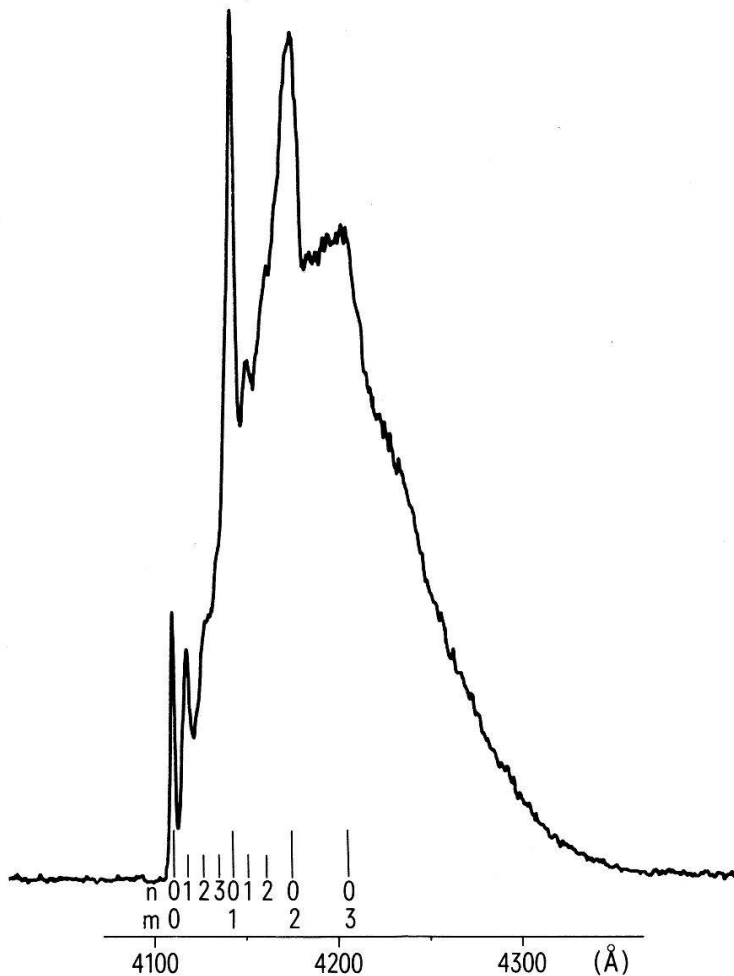


Figure 5

Structure vibronique de la bande d'émission à 4200 Å de Eu^{2+} dans KCl, $T = 5^\circ\text{K}$.

Pour KCl, les nombres d'onde ω_1 et ω_2 sont situés respectivement dans le haut et le bas du spectre phononique du réseau [14]; les modes correspondant sont pseudo-localisés. Pour KI, ω_1 tombe dans l'intervalle entre les branches acoustique et optique [15], ω_2 est situé dans le bas de la branche acoustique; les modes correspondant sont respectivement localisé et pseudo-localisé.

IV. Interprétation des Résultats

Pour les systèmes $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{KI}:\text{Eu}^{2+}$ nous avons déterminé la dépendance en température des paramètres de structure fine b_k^g et l'influence des déformations isotropes du réseau sur ces paramètres. D'autre part, dans ces systèmes étudiés par RPE, la mise en évidence de modes localisés apporte une information supplémentaire

Tableau V

Nombres d'onde des modes localisés dans $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{KI}:\text{Eu}^{2+}$ d'après les spectres d'émission (état fondamental) selon Référence [9]. (Unité: cm^{-1} .)

	KCl: Eu^{2+}	KI: Eu^{2+}
ω_1	196 ± 4	79 ± 4
ω_2	45 ± 4	19 ± 4

sur des propriétés locales. Nous proposons, pour interpréter la dépendance en température des b_k^q , une description microscopique qui ne considère que la dilatation du réseau et les modes locaux.

IV.1. Description des b_k^q

Admettons que les b_k^q , observés à une fréquence de l'ordre de 10^{10} s^{-1} , sont les moyennes de valeurs instantanées β_k^q et que, pour un système donné, β_k^q est uniquement fonction des positions \vec{r}_i des N ions i du cristal:

$$b_k^q = \bar{\beta}_k^q(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N). \quad (3)$$

Les positions des ions dépendent du temps. Soit $\vec{R}_i(t)$ le déplacement de l'ion i par rapport à sa position moyenne \vec{r}_{i0} à pression et température nulles, $\vec{R}_i(t) = \vec{r}_i(t) - \vec{r}_{i0}$. L'introduction comme hypothèse, d'un découplage total des modes localisés par rapport au réseau permet de décomposer chaque déplacement \vec{R}_i : $\vec{R}_i = \vec{R}'_i + \vec{R}''_i$, \vec{R}'_i étant le déplacement qu'aurait l'ion i en l'absence de mode localisé et \vec{R}''_i le déplacement de l'ion i dû uniquement aux modes localisés. Seuls les n ions ($i = 1$ à n) qui participent aux vibrations locales ont des déplacements \vec{R}''_i non nuls. $\beta_k^q(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ peut être développé au voisinage de \vec{r}_{i0} selon les composantes $R_{i\alpha}$ des déplacements \vec{R}_i . Au premier ordre, les contributions de \vec{R}' et \vec{R}'' sont séparables et b_k^q s'écrit:

$$b_k^q = \beta_k^q(r_{10}, \dots, r_{N0}) + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \beta_k^q}{\partial r_{i\alpha}} \overline{R'_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \beta_k^q}{\partial r_{i\alpha}} \overline{R''_{i\alpha}}. \quad (4)$$

La première double somme de (4) représente la contribution à la variation de b_k^q induite par le réseau. Localement les $\vec{R}'_{i\alpha}$ ont la symétrie C_{2v} alors qu'à grande distance de l'euporium ils ont la symétrie cubique du réseau. Cependant tous les $\vec{R}'_{i\alpha}$ peuvent être considérés, en première approximation, comme proportionnels aux variations de volume du réseau. La seconde double somme de (4) représente la contribution des modes localisés, elle peut être exprimée au moyen des modes normaux Q_s :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \beta_k^q}{\partial r_{i\alpha}} \overline{R''_{i\alpha}} = \sum_s \frac{\partial \beta_k^q}{\partial Q_s} \overline{Q_s}.$$

Au premier ordre, les modes localisés ne contribuent, comme ceux du réseau, que par leur anharmonicité. Pour un potentiel faiblement anharmonique $aQ^2 + bQ^3$ on a:

$$\overline{Q_s} = \frac{-3b\hbar}{2m^2\omega_s^3} \left(\coth \frac{\hbar\omega_s}{2kT} - 1 \right).$$

Alors (4) s'écrit:

$$b_k^q = \beta_k^q(\vec{r}_{10}, \dots, \vec{r}_{N0}) + \alpha_k^q \frac{V(P, T) - V(O, O)}{V(O, O)} + \sum_s d_{k(s)}^q \left(\coth \frac{\hbar\omega_s}{2kT} - 1 \right).$$

On peut particulariser cette expression, à pression P constante on a:

$$b_k^q(P, T) = a_k^q(P) + \alpha_k^q \frac{V(P, T) - V(P, O)}{V(O, O)} + \sum_s d_{k(s)}^q \coth \frac{\hbar\omega_s}{2kT} \quad (5)$$

et, à température T constante en admettant que les vibrations localisées ne sont pas affectées par les variations de pression on a :

$$b_k^q(P, T) = b_k^q(O, T) + \alpha_k^q \frac{V(P, T) - V(O, T)}{V(O, O)} \quad (6a)$$

et

$$b_k^q = \frac{\Delta b_k^q(P, T)}{\Delta P} = -\alpha_k^q K(T) \quad (6b)$$

où $K(T)$ est la compressibilité.

Avec ce modèle, le comportement en fonction de la température est le même pour tous les b_k^q , il est déterminé par celui de $K(T)$. La précision des mesures sous contrainte isotrope n'est pas suffisante pour permettre la vérification de cette propriété; pour KCl et KI la compressibilité varie respectivement de 10 et 6% entre 4.2 et 300°K [16].

Notre description microscopique satisfait évidemment la relation thermodynamique générale proposée par W. M. Walsh, J. Jeener et N. Bloembergen [17]:

$$\left(\frac{\partial b_k^q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial b_k^q}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial b_k^q}{\partial T}\right)_V \quad (7)$$

valable si, à P constante, b_k^q n'est fonction que de la température T et du volume V du cristal. La décomposition en termes implicite et explicite est respectée; en effet, on a pour le terme implicite la partie induite par le réseau:

$$\left(\frac{\partial b_k^q}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha_k^q}{V(O, O)} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

et pour le terme explicite les contributions des vibrations localisées (les contributions explicites des modes non localisés sont négligées, le développement de β_k^q étant limité au premier ordre):

$$\left(\frac{\partial b_k^q}{\partial T}\right)_V = \sum_s d_{k(s)}^q \frac{d}{dT} \coth \frac{\hbar \omega_s}{2kT}.$$

Nous avons appliqué ce modèle à la description de b_0^q , b_2^q et b_4^q pour l'euporium dans KCl et KI. Les mesures sous pression isotrope déterminent par (6b) les coefficients α_k^q donnés dans le Tableau VI, les compressibilités K étant tirées du travail de M. H. Norwood et C. V. Briscoe [16]. La contribution du réseau à la dépendance en température est alors fixée par la relation (5), la dilatation en volume pouvant être tirée du travail de B. Yates et C. H. Panter [18]. La comparaison des mesures en fonction de la température avec la forme proposée par la relation (5) permet de déterminer les coefficients $d_{k(s)}^q$ caractérisant les contributions des deux modes localisés et les constantes a_k^q (Tableau VI).

Les diverses contributions à la dépendance en température des b_k^q , explicitées par ce modèle, sont comparées dans le Tableau VII où sont reportées les différentes contributions aux variations des paramètres $\Delta b_k^q / \Delta T$ à température ambiante (domaine presque linéaire).

Tableau VI

Paramètres de la relation (5) décrivant b_2^0 , b_2^2 et b_4^2 en fonction de la température pour KCl:Eu²⁺ et KI:Eu²⁺. (Unité: 10⁻⁴ cm⁻¹.)

	KCl:Eu ²⁺	KI:Eu ²⁺
α_2^0	-530 ± 60	-404 ± 50
$d_{2(1)}^0$	-4,6 ± 0,8	-3,0 ± 1,0
$d_{2(2)}^0$	-0,1 ± 0,1	0,4 ± 0,4
a_2^0	220,3 ± 4,0	217,9 ± 4,0
α_2^2	-1440 ± 80	-1340 ± 50
$d_{2(1)}^2$	28,1 ± 3,0	15,3 ± 2,0
$d_{2(2)}^2$	2,7 ± 0,5	-0,3 ± 0,4
a_2^2	-543,3 ± 6,0	-497,1 ± 7,0
α_4^2	-197 ± 40	-195 ± 30
$d_{4(1)}^2$	4,0 ± 0,8	3,6 ± 0,6
$d_{4(2)}^2$	0,5 ± 0,2	0,1 ± 0,2
a_4^2	-32,4 ± 3,0	-85,2 ± 5,0

De ces résultats on peut relever les points suivants:

- la contribution aux variations $\Delta b_k^q/\Delta T$ du réseau et celle des deux modes localisés sont du même ordre de grandeur mais de signe contraire (leur rapport varie entre -0,34 et -2,1).
- la contribution du mode à fréquence élevée ω_1 est plus importante à chaque variation $\Delta b_k^q/\Delta T$ que celle de l'autre mode.
- les systèmes KCl:Eu²⁺ et KI:Eu²⁺ se comportent de façon très semblable, notamment en ce qui concerne l'influence du mode ω_1 respectivement pseudo-localisé et localisé.

Il serait cependant imprudent de tirer du modèle des conclusions plus précises car la description utilisée n'est qu'une approche simplifiée du problème. En effet, les principaux points qui limitent la validité du modèle sont le fait de considérer les modes locaux comme totalement découplés du réseau et surtout d'avoir limité au premier ordre le développement de β_k^q dans les déplacements. Malheureusement, l'introduction

Tableau VII

Contributions du réseau, des modes ω_1 et ω_2 ensemble du mode ω_1 et du mode ω_2 aux variations des paramètres $\Delta b_k^q/\Delta T$ à température ambiante (selon relation (7)). (Unité: 10⁻⁴ cm⁻¹ degré⁻¹.)

	KCl:Eu ²⁺	KI:Eu ²⁺
$\Delta b_2^0/\Delta T$ (réseau)	-0,058 ± 0,006	-0,050 ± 0,005
$\Delta b_2^0/\Delta T$ (modes ω_1 et ω_2)	0,033 ± 0,008	0,024 ± 0,007
$\Delta b_2^0/\Delta T$ (mode ω_1)	0,030 ± 0,006	0,052 ± 0,017
$\Delta b_2^0/\Delta T$ (mode ω_2)	0,003 ± 0,002	-0,028 ± 0,024
$\Delta b_2^2/\Delta T$ (réseau)	-0,16 ± 0,01	-0,17 ± 0,01
$\Delta b_2^2/\Delta T$ (modes ω_1 et ω_2)	0,27 ± 0,02	0,24 ± 0,02
$\Delta b_2^2/\Delta T$ (mode ω_1)	0,19 ± 0,02	0,26 ± 0,02
$\Delta b_2^2/\Delta T$ (mode ω_2)	0,06 ± 0,01	-0,02 ± 0,03
$\Delta b_4^2/\Delta T$ (réseau)	-0,022 ± 0,004	-0,024 ± 0,004
$\Delta b_4^2/\Delta T$ (modes ω_1 et ω_2)	0,042 ± 0,005	0,071 ± 0,004
$\Delta b_4^2/\Delta T$ (mode ω_1)	0,027 ± 0,005	0,063 ± 0,010
$\Delta b_4^2/\Delta T$ (mode ω_2)	0,015 ± 0,006	0,008 ± 0,014

de termes d'ordre supérieur rend le problème insoluble faute d'être accessible à l'expérience.

D'autre part, la précision des mesures n'est pas suffisante pour que la forme de courbe $b_k^g(P, T)$ donnée par la relation (5) soit un test valable pour le modèle. On peut remarquer, d'une façon générale, que l'utilisation de formes en $\coth T'/T$ pour représenter la variation avec la température des paramètres de structure fine demande une certaine prudence. L'ajustement des points expérimentaux avec une telle courbe ne prouve pas l'existence d'une vibration localisée. En effet, cette forme de courbe, caractéristique d'un oscillateur linéaire, décrit souvent en très bonne approximation des variations dont l'origine est de nature différente; c'est par exemple le cas pour des propriétés qui résultent de l'ensemble des modes du réseau. Au cours de ce travail nous avons pu constater que les constantes de rigidité c_{11} et les dilatations volumiques de KCl et KI sont bien décrites, dans le domaine considéré, par des fonctions en $\coth T'/T$.

Remerciements

Nous tenons à remercier le Professeur H. Bill pour les discussions constructives et les conseils qu'il nous a donnés et M. J.-M. de Siebenthal qui a fait par tirage les cristaux de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ utilisés pour les mesures optiques. Nos remerciements vont également au Fonds national suisse de la recherche scientifique dont l'appui matériel a permis la réalisation de cette étude.

RÉFÉRENCES

- [1] H. A. BUCKMASTER et Y. H. SHING, *Phys. stat. sol. (a)* 12, 325 (1972).
- [2] G. PFISTER, W. DREYBRODT et W. ASMUS, *Phys. stat. sol.* 36, 351 (1969).
- [3] V. KOCH, *Phys. stat. sol. (b)* 47, 543 (1971).
- [4] W. URBAN, J. LUGER, R. MELCHERS et G. MULLER-VOGT, *Phys. stat. sol. (b)* 52, K113 (1972).
- [5] T. BUCH, B. CLERJAUD, B. LAMBERT et P. KOVACS, *Phys. Rev.* B7, 184 (1973).
- [6] S. D. PANDAY, *J. Chem. Phys.* 47, 3094 (1967).
- [7] F. PORRET et E. LAMBERT, *Helv. Phys Acta* 40, 267 (1967).
- [8] W. E. BRON et W. R. HELLER, *Phys. Rev.* 136, A1433 (1964).
- [9] M. WAGNER et W. E. BRON, *Phys. Rev.* 139, A223 (1965).
- [10] W. E. BRON et M. WAGNER, *Phys. Rev.* 139, A233 (1965).
- [11] J.-M. MORET et H. BILL, à publier.
- [12] G. D. WATKINS, *Phys. Rev.* 113, 79 (1959).
- [13] R. ROHRIG, *Phys. Letters* 16, 20 (1965).
- [14] G. RAUNIO et S. ROLANDSON, *Phys. Rev.* B2, 2098 (1970).
- [15] G. DOLLING, R. A. COWLEY, C. SCHITTENHELM et I. M. THORSON, *Phys. Rev.* 147, 577 (1966).
- [16] M. H. NORWOOD et C. V. BRISCOE, *Phys. Rev.* 112, 45 (1958).
- [17] W. M. WALSH JR., J. JEENER et N. BLOEMBERGEN, *Phys. Rev.* 139, A1338 (1965).
- [18] B. YATES et C. H. PANTER, *Proc. Phys. Soc.* 80, 373 (1962).

