

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 44 (1971)  
**Heft:** 2

**Artikel:** Evaluation théorique du facteur g pour les ions du groupe du fer dans l'état S  
**Autor:** Weber, J. / Lacroix, R.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-114276>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 15.01.2026

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

# Evaluation théorique du facteur $g$ pour les ions du groupe du fer dans l'état $S^1$ )

par **J. Weber** et **R. Lacroix**

Laboratoire de physico-chimie du solide, Institut de chimie physique, Université de Genève

(19 VIII 70)

*Abstract.* A theoretical evaluation of the  $g$  factor for Fe(III), Mn(II) and Cr(I) ions in MgO is done, taking into account localized states of the conduction band in the perturbation calculation. It is shown that the influence of the conduction band can be as important as that of the valence band. It is the competition of the influences of the two bands which explains the sign inversion of  $(g - 2)$  between Fe(III) and Cr(I).

## I. Introduction

La mesure expérimentale du facteur  $g$  pour des ions du groupe du fer dans l'état  $S$  et placés comme impuretés dans un site de symétrie cubique a déjà été faite pour un certain nombre de cristaux. Les valeurs obtenues sont toutes très voisines de la valeur 2,0023 qui est celle de l'électron libre, ce qui est normal puisque le moment cinétique orbital d'un état  $S$  est nul. Il est intéressant de remarquer que ces faibles écarts du  $g$  peuvent être positifs ou négatifs, c'est-à-dire que certains ions ont un facteur  $g$  supérieur à 2,0023, tandis que pour d'autres il est inférieur à cette valeur. Divers travaux ont été effectués ces dernières années afin d'expliquer ce changement de signe.

C'est ainsi que Fidone et Stevens [1] ont montré que la contribution à l'écart du  $g$  provenant du transfert de charge (passage d'un électron des ligandes voisins sur l'ion) était positive, cependant que celle résultant du transfert inverse (passage d'un électron de l'ion sur les ligandes) était négative. Watanabe [2] a ensuite vérifié en partie cette théorie, en montrant qu'au deuxième ordre de perturbation les configurations provenant d'un transfert de charge conduisent effectivement à un déplacement positif du  $g$ , ceci dans le cas de l'ion  $Fe^{3+}$  dans MgO, CaO et ZnS.

Dans cet article, nous nous proposons de calculer le facteur  $g$  pour les états  $^6S_{5/2}$  des ions  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  et  $Cr^{3+}$  placés en symétrie cubique dans MgO. Les deux points essentiels de notre travail sont les suivants. D'une part il convient de ne pas sous-estimer le rôle de la déviation du couplage Russel-Saunders, effet dû aux quadruplets. D'autre part, le changement de signe de l'écart  $\Delta g$  entre  $g$  et le  $g$  électronique lorsqu'on passe de  $Fe^{3+}$  à  $Cr^{3+}$ , qui est un résultat expérimental, doit être mis en relation avec le

<sup>1)</sup> Travail effectué dans le cadre d'une recherche subventionnée par le Fonds national suisse de la Recherche scientifique.

bilan des effets dus respectivement au transfert de charge et au transfert inverse, ce dernier devant avoir lieu avec la bande de conduction du cristal. Il était de prime abord logique de prévoir une corrélation entre le poids relatif de ces deux contributions et la décroissance monotone de l'électronégativité des ions le long de la séquence  $\text{Fe}^{3+}\text{--Mn}^{2+}\text{--Cr}^+$ , cette dernière faisant remonter les niveaux de l'ion du voisinage de la bande de valence à celui de la bande de conduction. Comme nous le verrons, cette prévision a été confirmée par les résultats obtenus, dont l'accord avec l'expérience est satisfaisant.

## II. Théorie du facteur $g$ pour des ions dans l'état $S$ , placés en symétrie cubique

### 1. Description générale du problème

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cr}^+$ , qui forment une série isoélectronique, possèdent un niveau fondamental  ${}^6S_{5/2}$  résultant de la configuration  $3d^5$ . En champ cubique, leur comportement est décrit par l'hamiltonien de spin :

$$\mathcal{H} = g \beta \vec{B} \cdot \vec{S} + \frac{a}{6} (S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) \quad (1)$$

où  $g$  est le facteur de Landé et  $a$  le paramètre du champ cristallin.

Nous ne nous intéresserons qu'à la partie Zeeman de cet hamiltonien et nous allons exposer la méthode utilisée pour évaluer le facteur  $g$ .

En symétrie sphérique, le niveau fondamental  ${}^6S_{5/2}$  est le seul sextuplet pour un ion paramagnétique de configuration  $3d^5$ ; de ce fait, le calcul de perturbation ne donne aucun effet de second ordre pour le facteur  $g$ . Seul intervient dans un tel calcul, au troisième ordre, un quadruplet  ${}^4P_{5/2}$  dont l'élément de matrice de l'interaction spin-orbite entre lui-même et le sextuplet est non nul. Toutefois le déplacement de  $g$  engendré par ce niveau est trop faible et toujours négatif, ce qui ne peut expliquer le changement de signe de  $\Delta g$  que nous avons relevé plus haut. Comme nous le verrons plus loin, on arrive à la même conclusion en traitant par un modèle covalent, dans le cas cubique, les quadruplets formés à partir d'orbitales ioniques.

Les niveaux d'énergie de l'ion paramagnétique étant par conséquent insuffisants pour expliquer à eux seuls le  $\Delta g$ , il est nécessaire d'introduire, par l'intermédiaire de la covalence, les niveaux des atomes voisins de cet ion, c'est-à-dire les bandes de valence et de conduction.

En ce qui concerne les états de transfert de charge, cela revient à considérer le complexe ion central- $(\text{O}^{2-})_6$  et la théorie des groupes nous montre alors qu'on a un certain nombre de sextuplets différents du fondamental et qui interviennent au second ordre de perturbation. Ces sextuplets résultent tous du passage d'électrons de la bande de valence sur les niveaux supérieurs de l'ion paramagnétique et donnent pratiquement tous des  $\Delta g$  positifs.

Nous appellerons états de transfert inverse ceux qui résultent de la promotion d'un électron d'une orbitale localisée en majeure partie sur l'ion central à une orbitale située surtout sur les voisins. Dans le cas de  $\text{MgO}$ , c'est l'orbitale  $3s$  de  $\text{Mg}^{2+}$  qui intervient, car son énergie la place immédiatement au-dessus des orbitales de l'ion

central. Toutefois, dans l'état fondamental, cette orbitale est vide car  $\text{MgO}$  est un isolant et elle constitue le bas de la bande de conduction. Ceci nous oblige à traiter de façon entièrement différente les états de transfert inverse, car dans ce cas l'électron excité ne peut plus être localisé sur la première couche de voisins seulement, comme c'est le cas pour les trous de la bande de valence. Cependant, nous pourrions là encore utiliser un mode de raisonnement basé sur la symétrie locale, car, du fait de sa présence, l'ion paramagnétique détruit la symétrie de translation du cristal. La méthode consiste à orthogonaliser les fonctions de symétrie correspondant aux cinq premières couches de voisins, puis à prendre des superpositions de ces fonctions pour le calcul de perturbation au second ordre. On arrive dans ce cas à des contributions négatives à  $\Delta g$  qui sont plus ou moins importantes selon l'ion considéré.

## 2. Le modèle covalent

On sait qu'en symétrie cubique la dégénérescence des cinq fonctions d'onde  $d$  est partiellement levée en trois fonctions  $\varepsilon$  formant une base de la représentation  $\Gamma_5^+$  et deux fonctions  $\gamma$  appartenant à  $\Gamma_3^+$ . La configuration fondamentale est  $\varepsilon^3 \gamma^2$  qui donne lieu à la représentation  ${}^6\Gamma_1^+$  du groupe cubique.

En particulierisant la théorie développée par Lacroix et Emch [3] au cas de la configuration  $3d^5$  et en symétrie cubique, on montre que seules interviendront au second ordre de perturbation les configurations différant de la fondamentale par un seul électron et donnant lieu à une représentation  ${}^6\Gamma_4^+$ . On effectue ensuite le calcul de perturbation en partant de l'interaction spin-orbite  $A$  dont la partie diagonale dans le spin total a la forme:

$$A = \vec{U} \cdot \vec{S} \quad (2)$$

et on arrive à l'expression suivante pour l'écart du facteur  $g$ :

$$\Delta g = -2 \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} A^{\alpha} \quad (3)$$

sommation étendue à toutes les représentations  ${}^6\Gamma_4$ , avec:

$$\kappa_{\alpha} A^{\alpha} = \frac{\langle \Gamma_1 \frac{5}{2} | L_z | \alpha \Gamma_4 z \frac{5}{2} \rangle \langle \alpha \Gamma_4 z \frac{5}{2} | U_z | \Gamma_1 \frac{5}{2} \rangle}{E_{\alpha} - E_0} \quad (4)$$

où  $E_{\alpha}$  est l'énergie du niveau excité  ${}^6\Gamma_4$ ,

$E_0$  est l'énergie du niveau fondamental  ${}^6\Gamma_1$ .

Nous allons montrer maintenant qu'en faisant intervenir les atomes voisins de l'ion paramagnétique, on peut construire un certain nombre de sextuplets  ${}^6\Gamma_4^+$  dont les contributions  $\kappa_{\alpha} A^{\alpha}$  ne sont pas nulles.

## 3. Les sextuplets du modèle covalent

Les sextuplets du modèle covalent peuvent être de deux types:

a) *Transfert de charge*, s'ils résultent du passage d'un électron de la bande de valence du cristal sur l'orbitale  $\varepsilon$  ou  $\gamma$  de l'ion central. Dans notre cas, ce sont les orbitales  $2p$  des anions  $\text{O}^{2-}$  qui constituent la bande de valence et jouent le rôle de donneur de l'électron.

b) *Transfert inverse*, s'ils résultent du passage d'un électron de l'orbitale  $\varepsilon$  ou  $\gamma$  de l'ion central sur une orbitale de la bande de conduction. Dans notre cas, ce sont les orbitales  $3s$  des cations  $\text{Mg}^{2+}$  qui constituent le bas de cette bande et jouent le rôle d'accepteur de l'électron.

Nous allons faire intervenir ici la théorie des groupes et regrouper toutes ces orbitales de manière à obtenir des fonctions de base des représentations du groupe cubique  $O_h$ .

Les anions  $\text{O}^{2-}$ , dont les orbitales  $2p$  entrent en jeu, forment la première couche de voisins autour de l'ion d'impureté et sont situés aux sommets d'un octaèdre (Fig. 1). Selon McClure [4], des combinaisons linéaires d'orbitales  $p\sigma$  engendrent les fonctions de base de  $\Gamma_1^+$ ,  $\Gamma_3^+$  et  $\Gamma_4^-$ , tandis que les orbitales  $p\pi$  engendrent les fonctions correspondantes de  $\Gamma_4^+$ ,  $\Gamma_5^+$ ,  $\Gamma_4^-$  et  $\Gamma_5^-$ . Nous ne conserverons que celles parmi ces représentations qui sont paires, car elles seules nous permettront de construire des sextuplets  ${}^6\Gamma_4^+$ . De plus, la configuration résultant du passage d'un électron de l'orbitale  $2p\sigma\Gamma_1^+$  dans l'orbitale  $4s$  de l'ion central donne lieu à deux sextuplets  ${}^6\Gamma_4^+$ , mais leur contribution à  $\Delta g$  est nulle, ce qui est toujours le cas pour les configurations résultant du passage d'un électron d'un niveau plein dans un niveau vide [23]. Enfin, l'orbitale  $2p\pi\Gamma_4^+$ , qui ne forme pas d'orbitale moléculaire avec les états  $d$  de l'ion central, donne des contributions à  $\Delta g$  complètement négligeables. Nous n'aurons donc à envisager en ce qui concerne les anions que les orbitales  $2p\sigma\Gamma_3^+$  et  $2p\pi\Gamma_5^+$  qui deviendront respectivement, dans le modèle covalent,  $\gamma_i$  et  $\varepsilon_i$ .

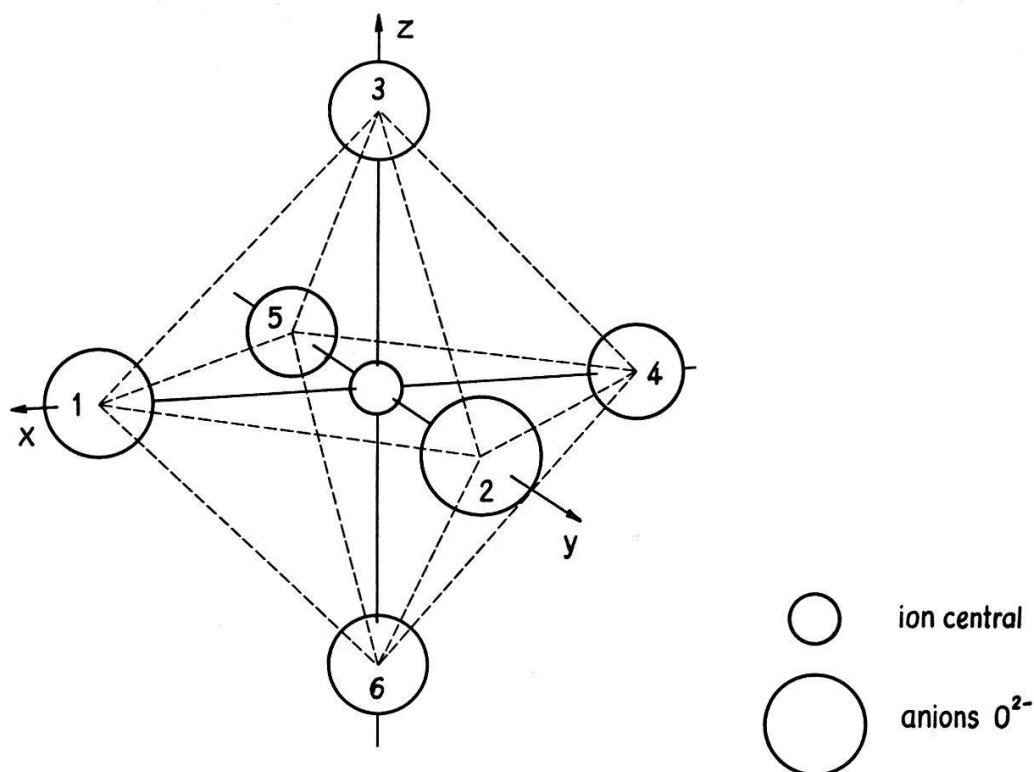


Figure 1

Les cations  $\text{Mg}^{2+}$ , dont les orbitales  $3s$  doivent être traitées de manière analogue, interviennent jusqu'à leur cinquième couche autour de l'ion central car, au contraire des orbitales  $2p$ , le recouvrement entre orbitales  $3s$  est important, d'où la nécessité

d'envisager 78 voisins. Nous nous sommes arrêtés à la cinquième couche car l'éloignement des suivantes les fait intervenir de façon très faible dans les fonctions de symétrie des cations qui contribuent de manière significative au facteur  $g$ . Ainsi, leur effet peut être tenu pour négligeable. Dans un précédent article [5], nous avons exposé la manière de regrouper selon les fonctions de base de  $O_h$  48 fonctions  $s$  disposées sur un cube, ce qui est le cas général. Nous particulariserons par la suite ce résultat à nos différentes couches de voisins et, parmi toutes les représentations qu'elles peuvent engendrer, nous ne conserverons que celles qui sont paires, pour les raisons exposées plus haut. De plus, les orbitales  $\Gamma_1^+$ ,  $\Gamma_2^+$  et  $\Gamma_4^+$  des cations seront écartées, bien qu'elles puissent participer à des états de transfert inverse  ${}^6\Gamma_4^+$  car, ne formant pas de combinaisons linéaires avec les orbitales  $3d$  de l'ion central, elles ne peuvent avoir avec l'état fondamental que des éléments de matrice de  $U_z$  extrêmement petits. Ainsi, nous n'envisagerons que les représentations  $3s\Gamma_3^+$  et  $3s\Gamma_5^+$  qui deviendront dans le modèle covalent  $\gamma_s$  et  $\varepsilon_s$ .

En ce qui concerne les orbitales de l'ion central modifiées par l'introduction de la covalence, nous les appellerons  $\varepsilon_a$  et  $\gamma_a$ . On peut maintenant construire nos sextuplets  ${}^6\Gamma_4^+$  et on en trouve la provenance dans le tableau I où figurent entre parenthèses le nombre d'états électroniques vacants (trous) pour chaque niveau. Rappelons que dans ce langage le niveau fondamental est  ${}^6\Gamma_1(\varepsilon_l^6 \gamma_l^4 \varepsilon_a^3 \gamma_a^2 \varepsilon_s^0 \gamma_s^0)$ .

Tableau I

Configurations donnant lieu à des sextuplets  ${}^6\Gamma_4^+$ 

	$\varepsilon_l$	$\gamma_l$	$\varepsilon_a$	$\gamma_a$	$\varepsilon_s$	$\gamma_s$	SEXTUPLETS
1.	6	3(1)	4(2)	2(2)	0	0	${}^2\Gamma_3 \times {}^3\Gamma_4 \times {}^3\Gamma_2 = {}^6\Gamma_4 + {}^6\Gamma_5$
2.	5(1)	4	4(2)	2(2)	0	0	${}^2\Gamma_5 \times {}^3\Gamma_4 \times {}^3\Gamma_2 = {}^6\Gamma_1 + {}^6\Gamma_3 + {}^6\Gamma_4 + {}^6\Gamma_5$
3.	5(1)	4	3(3)	3(1)	0	0	${}^2\Gamma_5 \times {}^4\Gamma_2 \times {}^2\Gamma_3 = {}^6\Gamma_4 + {}^6\Gamma_5$
4.	6	4	2(4)	2(2)	0	1(3)	${}^3\Gamma_4 \times {}^3\Gamma_2 \times {}^2\Gamma_3 = {}^6\Gamma_4 + {}^6\Gamma_5$
5.	6	4	3(3)	1(3)	1(5)	0	${}^4\Gamma_2 \times {}^2\Gamma_3 \times {}^2\Gamma_5 = {}^6\Gamma_4 + {}^6\Gamma_5$
6.	6	4	2(2)	2(2)	1(5)	0	${}^3\Gamma_4 \times {}^3\Gamma_2 \times {}^2\Gamma_5 = {}^6\Gamma_1 + {}^6\Gamma_3 + {}^6\Gamma_4 + {}^6\Gamma_5$

### III. Les fonctions d'onde CLOA du voisinage de l'ion paramagnétique

L'oxyde de magnésium (MgO) possède un réseau cristallin de type NaCl, c'est-à-dire comprenant deux réseaux cubiques faces centrées décalés d'une demi-longueur d'arête. Dans ce cristal, l'ion paramagnétique se substitue à un cation  $\text{Mg}^{2+}$  et se place au centre d'une succession de cubes emboîtés sur lesquels se trouvent les différentes couches de voisins. Nous allons représenter dans cette partie la position de tous ces voisins et nous indiquerons la manière de regrouper leurs fonctions atomiques selon des combinaisons linéaires engendrant les fonctions de base de  $\Gamma_3^+$  et  $\Gamma_5^+$ .

#### 1. Anions $\text{O}^{2-}$

Les anions  $\text{O}^{2-}$  forment la première couche de voisins et constituent un environnement octaédrique, étant situés au centre des six faces du premier cube entourant l'impureté, soit à une distance de 2,10 Å de celle-ci selon Wyckoff [6] (Fig. 1). Nous ne ferons intervenir dans les configurations de transfert de charge que les orbitales  $2p$



de ces anions. En effet, l'électronégativité de l'orbitale  $2s$  est beaucoup plus importante et la contribution à  $\Delta g$  qui en résulte est négligeable. Toutefois, cette orbitale  $2s$  doit être prise en considération lorsqu'on cherche les niveaux d'énergie du modèle covalent, car elle joue alors un rôle relativement important.

En particulierisant à ce cas très simple la méthode décrite dans un précédent article [5] pour obtenir les fonctions de base des représentations de  $O_h$  dans le cas général de 48 fonctions situées sur un cube, on obtient les fonctions suivantes (normées en tenant compte des recouvrements entre orbitales atomiques):

$$\Gamma_3^+$$

$$\begin{aligned} |2p\sigma u\rangle &= 0,3092 [-2|pz3\rangle + 2|pz6\rangle + |px1\rangle - |px4\rangle + |py2\rangle \\ &\quad - |py5\rangle] \\ |2p\sigma v\rangle &= 0,5356 [-|px1\rangle + |px4\rangle + |py2\rangle - |py5\rangle] \end{aligned} \quad (5)$$

où la position des axes et la numérotation des ligandes sont celles indiquées sur la figure 1,  $|pxn\rangle$  représentant l'orbitale  $2p_x$  du  $n^{\text{ième}}$  atome.

$$\begin{aligned} |2su\rangle &= 0,2918 [2|2s3\rangle + 2|2s6\rangle - |2s1\rangle - |2s4\rangle - |2s2\rangle - |2s5\rangle] \\ |2sv\rangle &= 0,5054 [|2s1\rangle + |2s4\rangle - |2s2\rangle - |2s5\rangle] \end{aligned} \quad (6)$$

Les fonctions atomiques que nous avons utilisées sont celles du type Hartree-Fock calculées par R. E. Watson [7].

$$\Gamma_5^+$$

$$\begin{aligned} |2p\pi a\rangle &= 0,4635 [|py1\rangle - |py4\rangle + |px2\rangle - |px5\rangle] \\ |2p\pi b\rangle &= 0,4635 [|px3\rangle - |px6\rangle + |pz1\rangle - |pz4\rangle] \\ |2p\pi c\rangle &= 0,4635 [|pz2\rangle - |pz5\rangle + |py3\rangle - |py6\rangle] \end{aligned} \quad (7)$$

Les orbitales  $2s$  n'engendrent pas la représentation  $\Gamma_5^+$ .

## 2. Cations $Mg^{2+}$

Nous envisagerons donc cinq couches de voisins  $Mg^{2+}$  et nous donnerons pour chacune d'entre elles les combinaisons linéaires des orbitales atomiques  $3s$  engendrant les fonctions de base de  $\Gamma_3^+$  et  $\Gamma_5^+$ . Il est à noter que ces fonctions de base ont été évaluées en tenant compte des recouvrements entre orbitales atomiques qui ont été calculés à l'aide de la fonction d'onde  $3s$  du type Hartree-Fock donnée par Merts et Torrey [8].

### a) Premiers voisins

Il s'agit de 12 cations  $Mg^{2+}$  situés au milieu des arêtes d'un cube de côté  $2 \cdot 2,10 \text{ \AA}$  centré sur l'ion paramagnétique (Fig. 2). Il découle immédiatement de notre précédent article [5] que les fonctions de base qui nous intéressent sont les suivantes:

$$\Gamma_3^+$$

$$\begin{aligned} |u\rangle &= 0,2654 [2|1\rangle + 2|2\rangle + 2|3\rangle + 2|4\rangle - |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle - |8\rangle \\ &\quad - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle] \\ |v\rangle &= -0,4597 [|5\rangle + |6\rangle + |7\rangle + |8\rangle - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned}
 \Gamma_5^+ \\
 |a\rangle &= 0,5426 [|1\rangle + |3\rangle - |2\rangle - |4\rangle] \\
 |b\rangle &= 0,5426 [|5\rangle + |7\rangle - |6\rangle - |8\rangle] \\
 |c\rangle &= 0,5426 [|9\rangle + |11\rangle - |10\rangle - |12\rangle]
 \end{aligned} \tag{9}$$

où  $|n\rangle$  représente la fonction 3s du  $n$ ème atome.

#### b) Seconds voisins

Les seconds voisins  $\text{Mg}^{2+}$  sont disposés aux sommets d'un octaèdre, à distance  $2 \cdot 2,10 \text{ \AA}$  de l'ion paramagnétique (Fig. 3). Des deux représentations qui nous intéressent, seule  $\Gamma_3^+$  est engendrée par ces six cations et ses fonctions de base sont les suivantes:

$$\begin{aligned}
 |u\rangle &= 0,2913 [2|3\rangle + 2|6\rangle - |1\rangle - |4\rangle - |2\rangle - |5\rangle] \\
 |v\rangle &= 0,5045 [|1\rangle + |4\rangle - |2\rangle - |5\rangle]
 \end{aligned} \tag{10}$$

#### c) Troisièmes voisins

Les troisièmes voisins sont au nombre de 24. Ils sont situés en carré sur chaque face d'un cube de côté  $4 \cdot 2,10 \text{ \AA}$  centré sur l'ion d'impureté (Fig. 4). Leurs fonctions 3s engendrent une fois la représentation  $\Gamma_3^+$  et deux fois  $\Gamma_5^+$ . Les fonctions de base sont les suivantes, en notant  $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle$  celles de la première représentation  $\Gamma_5^+$  et  $|a'\rangle, |b'\rangle, |c'\rangle$  celles de la seconde:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_3^+ \\
 |u\rangle &= 0,1547 [2|17\rangle + 2|18\rangle + 2|19\rangle + 2|20\rangle + 2|21\rangle + 2|22\rangle + 2|23\rangle \\
 &\quad + 2|24\rangle - |1\rangle - |2\rangle - |3\rangle - |4\rangle - |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle - |8\rangle \\
 &\quad - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle - |13\rangle - |14\rangle - |15\rangle - |16\rangle] \\
 |v\rangle &= 0,2679 [|1\rangle - |2\rangle - |3\rangle + |4\rangle + |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle + |8\rangle + |9\rangle \\
 &\quad - |10\rangle - |11\rangle + |12\rangle + |13\rangle - |14\rangle - |15\rangle + |16\rangle]
 \end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
 \Gamma_5^+ \\
 |a\rangle &= 0,2209 [|1\rangle + |2\rangle - |3\rangle - |4\rangle + |5\rangle + |6\rangle - |7\rangle - |8\rangle + |9\rangle \\
 &\quad + |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle + |13\rangle + |14\rangle - |15\rangle - |16\rangle] \\
 |b\rangle &= 0,2209 [|1\rangle - |9\rangle - |21\rangle + |22\rangle + |12\rangle - |4\rangle - |18\rangle + |17\rangle \\
 &\quad + |8\rangle - |16\rangle - |24\rangle + |23\rangle + |13\rangle - |5\rangle - |19\rangle + |20\rangle] \\
 |c\rangle &= 0,2209 [|2\rangle + |17\rangle - |20\rangle - |7\rangle + |15\rangle + |24\rangle - |21\rangle - |10\rangle \\
 &\quad + |3\rangle + |18\rangle - |19\rangle - |6\rangle + |14\rangle + |23\rangle - |22\rangle - |11\rangle] \\
 |a'\rangle &= 0,3837 [|17\rangle - |18\rangle + |19\rangle - |20\rangle + |21\rangle - |22\rangle + |23\rangle - |24\rangle] \\
 |b'\rangle &= 0,3837 [|2\rangle - |10\rangle + |11\rangle - |3\rangle + |7\rangle - |15\rangle + |14\rangle - |6\rangle] \\
 |c'\rangle &= 0,3837 [|1\rangle - |8\rangle + |16\rangle - |9\rangle + |4\rangle - |5\rangle + |13\rangle - |12\rangle]
 \end{aligned} \tag{12}$$

(13)



d) *Quatrièmes voisins*

Les quatrièmes voisins sont au nombre de 12. Ils occupent des positions identiques à celles des premiers voisins (Fig. 5), mais sur un cube de côté  $4 \cdot 2,10 \text{ \AA}$ . Ils engendrent les fonctions de base suivantes:

$$\begin{aligned} \Gamma_3^+ \\ |u\rangle &= 0,2043 [2|1\rangle + 2|2\rangle + 2|3\rangle + 2|4\rangle - |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle - |8\rangle \\ &\quad - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle] \\ |v\rangle &= 0,3539 [|5\rangle + |6\rangle + |7\rangle + |8\rangle - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle] \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_5^+ \\ |a\rangle &= 0,5 [|1\rangle + |3\rangle - |2\rangle - |4\rangle] \\ |b\rangle &= 0,5 [|5\rangle + |7\rangle - |6\rangle - |8\rangle] \\ |c\rangle &= 0,5 [|9\rangle + |11\rangle - |10\rangle - |12\rangle] \end{aligned} \quad (15)$$

e) *Cinquièmes voisins*

Il y a 24 cinquièmes voisins situés sur les faces d'un cube de côté  $6 \cdot 2,10 \text{ \AA}$ , ainsi que l'indique la figure 6. Ils engendrent deux fois la représentation  $\Gamma_3^+$  et une fois  $\Gamma_5^+$ ; on en trouve à la suite les fonctions de base.

$$\begin{aligned} \Gamma_3^+ \\ |u\rangle &= 0,3395 [|1\rangle + |5\rangle + |9\rangle + |13\rangle + |3\rangle + |7\rangle + |11\rangle + |15\rangle - |2\rangle \\ &\quad - |4\rangle - |6\rangle - |8\rangle - |10\rangle - |12\rangle - |14\rangle - |16\rangle] \\ |v\rangle &= 0,1960 [2|17\rangle + 2|19\rangle - 2|18\rangle - 2|20\rangle + 2|21\rangle + 2|23\rangle - 2|22\rangle \\ &\quad - 2|24\rangle - |2\rangle - |4\rangle + |6\rangle + |8\rangle - |10\rangle - |12\rangle + |14\rangle \\ &\quad + |16\rangle + |1\rangle + |3\rangle - |5\rangle - |7\rangle + |9\rangle + |11\rangle - |13\rangle - |15\rangle] \\ |u'\rangle &= 0,1136 [2|17\rangle + 2|18\rangle + 2|19\rangle + 2|20\rangle + 2|21\rangle + 2|22\rangle + 2|23\rangle \\ &\quad + 2|24\rangle - |1\rangle - |2\rangle - |3\rangle - |4\rangle - |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle - |8\rangle \\ &\quad - |9\rangle - |10\rangle - |11\rangle - |12\rangle - |13\rangle - |14\rangle - |15\rangle - |16\rangle] \\ |v'\rangle &= 0,1967 [|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle - |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle - |8\rangle + |9\rangle + |10\rangle \\ &\quad + |11\rangle + |12\rangle - |13\rangle - |14\rangle - |15\rangle - |16\rangle] \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_5^+ \\ |a\rangle &= 0,3668 [|4\rangle + |6\rangle - |8\rangle - |10\rangle + |12\rangle + |14\rangle - |16\rangle - |2\rangle] \\ |b\rangle &= 0,3668 [|1\rangle + |17\rangle - |19\rangle - |9\rangle + |11\rangle + |23\rangle - |21\rangle - |3\rangle] \\ |c\rangle &= 0,3668 [|18\rangle + |5\rangle - |7\rangle - |22\rangle + |24\rangle + |15\rangle - |13\rangle - |20\rangle] \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_5^+ \\ |a\rangle &= 0,3668 [|4\rangle + |6\rangle - |8\rangle - |10\rangle + |12\rangle + |14\rangle - |16\rangle - |2\rangle] \\ |b\rangle &= 0,3668 [|1\rangle + |17\rangle - |19\rangle - |9\rangle + |11\rangle + |23\rangle - |21\rangle - |3\rangle] \\ |c\rangle &= 0,3668 [|18\rangle + |5\rangle - |7\rangle - |22\rangle + |24\rangle + |15\rangle - |13\rangle - |20\rangle] \end{aligned} \quad (18)$$

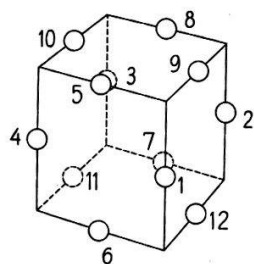


Figure 2

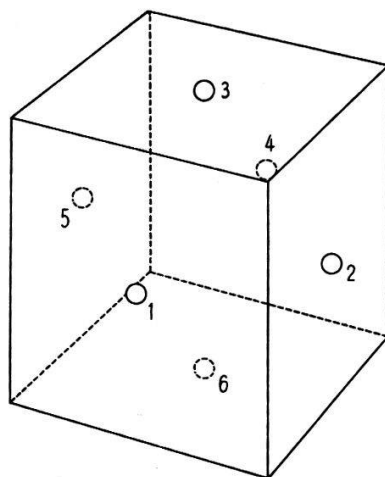


Figure 3

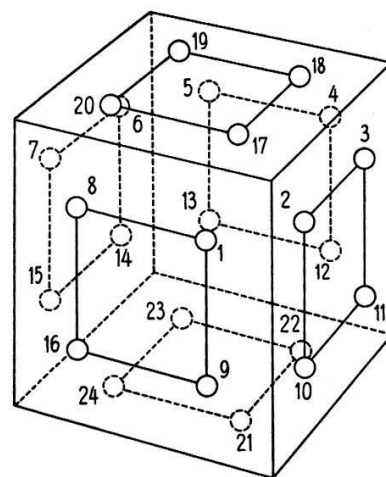


Figure 4

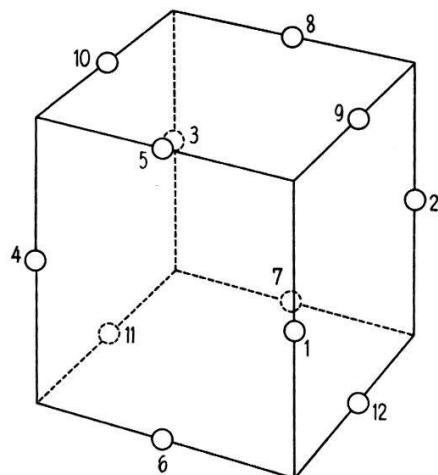


Figure 5

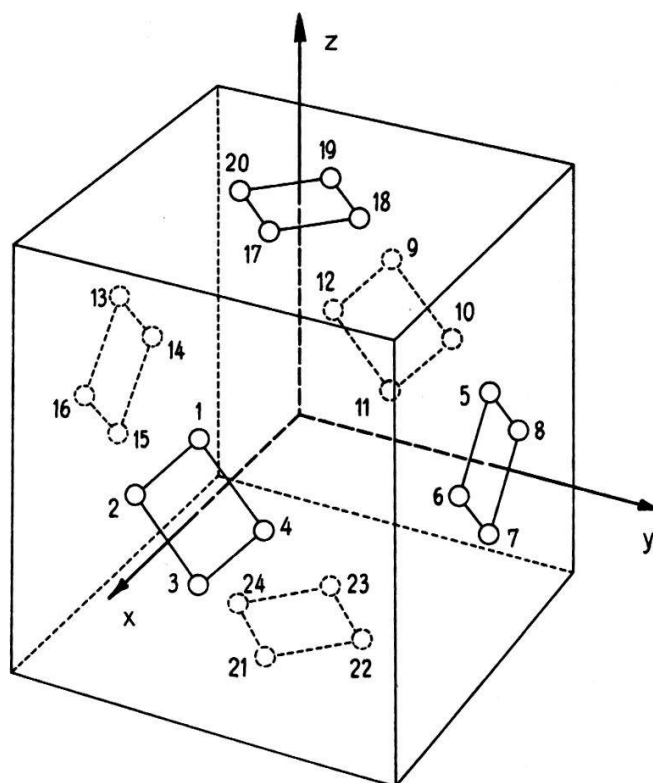


Figure 6

#### IV. Charge effective des ions du groupe du fer dans MgO

Avant de passer au calcul du facteur  $g$ , il convient de déterminer la charge effective des ions du groupe du fer dans MgO à l'aide d'un calcul auto-cohérent utilisant la méthode de Wolfsberg et Helmholz [9] pour obtenir les fonctions d'onde OM-CLOA, ainsi que celle de Mulliken [10] qui permet de connaître la population électronique d'une fonction d'onde OM-CLOA. Nous négligerons dans ce calcul le rôle des cations  $\text{Mg}^{2+}$ , car, à cause de la faible covalence entre eux et l'ion central, ils n'interviennent que de manière relativement faible dans l'OM-CLOA située en majeure partie sur l'ion et ne peuvent ainsi modifier sensiblement la charge centrale. On

montre ainsi que la charge positive de l'ion central est abaissée, ce qui est normal puisque du fait de la forte covalence entre l'ion central et les ligandes  $O^{2-}$ , les électrons qui remplissent les orbitales liantes sont partiellement présents sur l'ion central.

La technique que nous avons utilisée consiste à partir de fonctions CLOA, où les orbitales  $3d$  correspondent à une charge donnée de l'ion central, à les orthogonaliser symétriquement selon la méthode de Löwdin [11] et à chercher les OM par la méthode Wolfsberg-Helmholz. Puis, à partir de ces OM, on calcule la charge de l'ion central en utilisant les formules (19), tirées de l'article de Mulliken, et le calcul auto-cohérent est arrêté lorsqu'on retrouve la charge de départ.

$$\begin{aligned} \text{charge de Cr:} & \quad -4 + \bar{N}(\gamma_a; 3d \gamma_{Cr}) + \bar{N}(\varepsilon_a; 3d \varepsilon_{Cr}), \\ \text{charge de Mn:} & \quad -3 + \bar{N}(\gamma_a; 3d \gamma_{Mn}) + \bar{N}(\varepsilon_a; 3d \varepsilon_{Mn}), \\ \text{charge de Fe:} & \quad -2 + \bar{N}(\gamma_a; 3d \gamma_{Fe}) + \bar{N}(\varepsilon_a; 3d \varepsilon_{Fe}) \end{aligned} \quad (19)$$

où  $\bar{N}(\gamma_a; 3d \gamma)$  et  $\bar{N}(\varepsilon_a; 3d \varepsilon)$  représentent la charge respective due aux trous dans les orbitales antiliantes  $\gamma_a$  et  $\varepsilon_a$ .

En ce qui concerne l'ion central, nous en avons déduit sa fonction d'onde  $3d$  d'un article de Richardson, Nieuwpoort, Powell et Edgell [12], au besoin par interpolation linéaire. Enfin, les valeurs des constantes  $k$  de Wolfsberg-Helmholz ont été fixées comme suit:

$$\begin{aligned} k_{3d\gamma, 2p\sigma} &= 2,15 \\ k_{3d\gamma, 2s} &= 1,67 \\ k_{3d\varepsilon, 2p\pi} &= 1,40 \\ k_{2p\sigma, 2s} &= k_{2s, 2s} = k_{2p\sigma, 2p\sigma} = k_{2p\pi, 2p\pi} = 1,0 \end{aligned} \quad (20)$$

les trois premières ont été évaluées en utilisant un article de Shulman et Sugano [13]; les quatre dernières valeurs de  $k$  sont égales à 1,0, car nous tiendrons compte du rôle de la covalence entre ions  $O^{2-}$  sur l'énergie des niveaux  $2s$ ,  $2p\sigma$  et  $2p\pi$  par le choix des électronégativités de ces niveaux (voir calcul de  $g$ ).

On peut alors mener le calcul auto-cohérent en envisageant séparément les représentations  $\Gamma_3^+$  et  $\Gamma_5^+$ . Dans le premier cas, on fait intervenir la fonction  $3d$  de l'ion central et les orbitales de symétrie  $2p$  et  $2s$  des ligandes  $O^{2-}$ , qui sont données plus haut. Dans le second cas, seules interviennent les orbitales  $3d$  de l'ion et  $2p$  des  $O^{2-}$ . Nous verrons en détail dans la partie consacrée au calcul de la déviation  $\Delta g$  la valeur des électronégativités de ces orbitales, aussi donnerons nous sans autre les résultats obtenus par la méthode auto-cohérente:

Fe(III): charge + 2,3 (au lieu de + 3,0)

Mn(II): charge + 1,85 (au lieu de + 2,0)

Cr(I): charge + 1,0 (inchangée).

On remarque que la correction de charge va en décroissant le long de la séquence Fe-Mn-Cr, ce qui est normal car l'écart d'énergie entre le niveau  $3d$  de l'ion et la bande de valence va en augmentant le long de cette séquence.

## V. Calcul du facteur $g$

### a) Orthogonalisation symétrique des voisins $Mg^{2+}$

Le rôle des voisins  $Mg^{2+}$ , ainsi que nous l'avons exposé au début de cet article, est fondamental. Toutefois, la manière d'en tenir compte est assez délicate, car le niveau  $3s$  de  $Mg^{2+}$  est situé dans la bande de conduction et l'électron qui s'y trouve promu ne peut être localisé avec certitude sur la première couche de voisins. Nous utiliserons un modèle de symétrie locale, en envisageant pour chacune des cinq couches de voisins la CLOA de symétrie correspondante construite plus haut. Nous orthogonaliserons ensuite symétriquement pour chaque représentation ( $\Gamma_3^+$  et  $\Gamma_5^+$ ) ces différentes CLOA, en partant de leur matrice  $\Delta$  de recouvrement de groupe.

#### Représentation $\Gamma_3^+$

$$\Delta = \begin{array}{ccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5a & 5b \\ \left[ \begin{array}{cccccc} 1,0 & -0,404 & -0,391 & 0,286 & -0,096 & -0,100 \\ & 1,0 & 0,523 & -0,114 & 0,424 & 0,005 \\ & & 1,0 & -0,370 & 0,435 & 0,043 \\ & & & 1,0 & -0,179 & -0,368 \\ & & & & 1,0 & 0,008 \\ & & & & & 1,0 \end{array} \right] & \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5a \\ 5b \end{array} \end{array} \quad (21)$$

où 1, 2, 3, 4, 5 numérotent les couches successives de voisins, 5a se rapportant aux fonctions (16) et 5b aux fonctions (17), puisqu'il y a deux représentations  $\Gamma_3^+$  engendrées par la cinquième couche de voisins.

L'orthogonalisation symétrique, exposée par Löwdin, consiste à calculer la matrice  $\Delta^{-1/2}$  dont les colonnes contiennent les composantes des fonctions orthogonales dans la base des fonctions 1, 2, 3, 4, 5a et 5b. On obtient:

$$\Delta^{-1/2} = \begin{array}{ccccc} & \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} & \text{V} & \text{VI} \\ \left[ \begin{array}{cccccc} 1,128 & 0,205 & 0,149 & -0,121 & -0,073 & 0,022 \\ 0,205 & 1,225 & -0,254 & -0,067 & -0,203 & -0,001 \\ 0,149 & -0,254 & 1,266 & 0,201 & -0,194 & 0,040 \\ -0,121 & -0,067 & 0,201 & 1,146 & 0,060 & 0,213 \\ -0,073 & -0,203 & -0,194 & 0,060 & 1,131 & 0,012 \\ 0,022 & -0,001 & 0,040 & 0,213 & 0,012 & 1,060 \end{array} \right] & \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5a \\ 5b \end{array} \end{array} \quad (22)$$

On a ainsi 6 CLOA orthogonalisées symétriquement, numérotées de I à VI, mais nous n'utiliserons que les trois premières pour la suite du calcul car les trois dernières ont des recouvrements trop faibles avec l'ion central pour jouer un rôle sur  $\Delta g$ .

#### Représentation $\Gamma_5^+$

$$\Delta = \begin{array}{ccccc} & 1 & 3a & 3b & 4 & 5 \\ \left[ \begin{array}{ccccc} 1,0 & 0,460 & 0,103 & 0,287 & 0,113 \\ & 1,0 & 0,328 & 0,470 & 0,345 \\ & & 1,0 & 0,040 & 0,020 \\ & & & 1,0 & 0,390 \\ & & & & 1,0 \end{array} \right] & \begin{array}{l} 1 \\ 3a \\ 3b \\ 4 \\ 5 \end{array} \end{array} \quad (23)$$

Remarquons qu'il y a dans ce cas 5 CLOA puisque les deuxièmes voisins ne donnent pas lieu à une représentation  $\Gamma_5^+$ , cependant que 3a correspond aux fonctions (13) et 3b aux fonctions (14) des troisièmes voisins, ceux-ci engendrant deux représentations  $\Gamma_5^+$ . Les résultats de l'orthogonalisation symétrique s'écrivent:

$$\Delta^{-1/2} = \begin{array}{ccccc} & \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} & \text{V} \\ \left[ \begin{array}{ccccc} 1,104 & -0,254 & 0,006 & -0,086 & 0,025 \\ -0,254 & 1,269 & -0,209 & -0,233 & -0,156 \\ 0,006 & -0,209 & 1,051 & 0,043 & 0,030 \\ -0,086 & -0,233 & 0,043 & 1,152 & -0,177 \\ 0,025 & -0,156 & 0,030 & -0,177 & 1,089 \end{array} \right] & \begin{array}{l} 1 \\ 3a \\ 3b \\ 4 \\ 5 \end{array} \end{array} \quad (24)$$

Dans la suite du calcul, nous n'utiliserons que les fonctions I, II et III, le rôle des deux autres étant négligeable.

### b) Resultats

Nous sommes maintenant à même de construire les OM en utilisant la méthode Wolfsberg-Helmholz; dans chaque cas (Fe, Mn, Cr), les représentations  $\Gamma_3^+$  et  $\Gamma_5^+$  seront traitées séparément.

Les valeurs de  $k$  faisant intervenir les orbitales 3s des voisins  $\text{Mg}^{2+}$  ont été choisies comme suit:

$$k_{3d\gamma,3s} = 2,15 \text{ (par analogie avec } k_{3d\gamma,2p\sigma} \text{),}$$

$$k_{3d\epsilon,3s} = 2,0,$$

$$k_{2p\sigma,3s} = k_{2s,3s} = k_{2p\pi,3s} = k_{3s,3s} = 1,0.$$

Il est à remarquer que toutes les valeurs de  $k$  pour deux orbitales d'atomes du cristal hôte ont été fixées à 1,0, car les électronégativités de ces orbitales (que l'on trouvera à la suite) sont des données expérimentales et contiennent déjà l'effet de covalence entre paires de fonctions atomiques de MgO.

En ce qui concerne ces électronégativités, Jørgensen [14] estime à 9 eV celle de l'orbitale 3d de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . De plus, nous avons évalué à 11 eV l'électronégativité de l'orbitale 2p $\sigma$  et à 13 eV celle de 2p $\pi$ , ce qui assure l'accord avec l'ordre des orbitales moléculaires données par McClure [4]. Pour le niveau 2s de  $\text{O}^{2-}$ , une extrapolation à partir des tables de Moore [15] permet d'évaluer son énergie d'ionisation à 28 eV. Enfin, d'après un article de Yamashita [16] traitant de la bande de conduction dans MgO, nous avons évalué à 1 eV l'électronégativité du niveau 3s des cations  $\text{Mg}^{2+}$ . Pour l'orbitale 3d des deux autres ions du groupe du Fer, nous avons choisi 5,6 eV pour  $\text{Mn}^{1,85+}$  et 3,5 eV pour  $\text{Cr}^+$ .

A partir de ces valeurs et des matrices correspondantes, on trouve toutes les OM du modèle covalent ainsi que leurs énergies en utilisant un programme spécialement écrit pour la calculatrice CDC 3800. La figure 7 représente schématiquement les niveaux d'énergie de ces OM pour les trois cas Fe-Mn-Cr et il est intéressant d'observer le déplacement, de la bande de valence vers celle de conduction, de l'énergie des orbitales de l'ion central, ce qui met en évidence dans chaque cas l'importance respective de ces deux bandes.

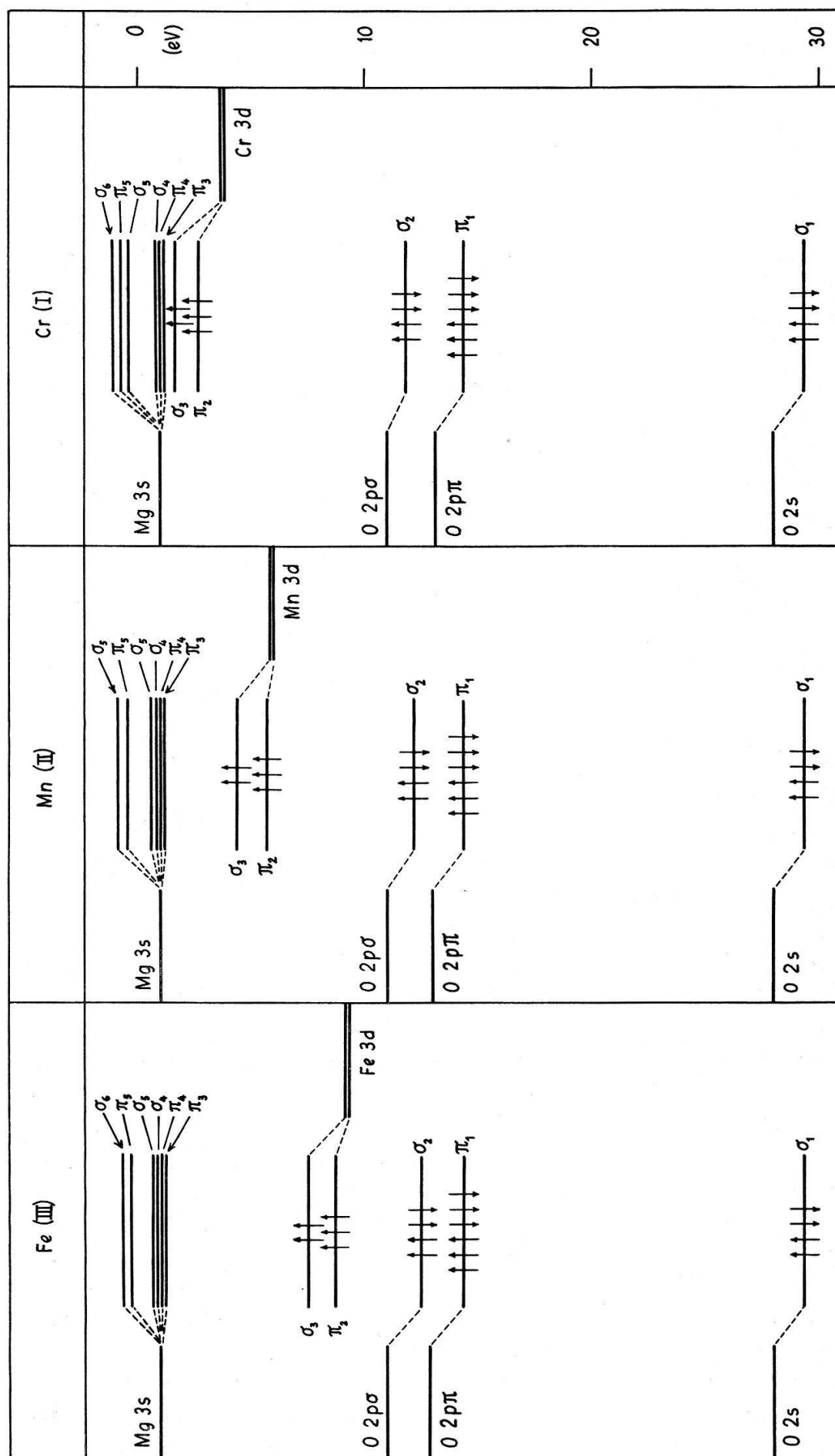


Figure 7 Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires.



Quant aux OM, elles nous permettent de calculer, à l'aide de l'expression (4), au deuxième ordre de perturbation, les contributions à  $\Delta g$  provenant des différentes configurations. Toutefois, il nous faut auparavant évaluer les corrections au facteur  $g$  de nature relativiste. De plus, pour être sûrs de ne rien négliger, nous tiendrons encore compte du troisième ordre de perturbation.

En ce qui concerne les corrections relativistes, nous avons utilisé un article de Childs et Goodman [17] qui ont mesuré  $g$  pour les états  ${}^6S(3d^5 4s^2)$  de MnI et  ${}^7S(3d^5 4s)$  de CrI et ont observé de faibles déplacements  $\Delta g$  négatifs. Nous en avons soustrait l'effet de la déviation du couplage Russel-Saunders, due aux termes  ${}^4P$  pour Mn et  ${}^5P$  pour Cr, ce qui nous a donné la correction purement relativiste. Utilisant les résultats de l'article de Judd et Lindgren [18], nous avons évalué le rapport des corrections de ces atomes avec celles des ions qui nous concernent. Les valeurs suivantes ont été obtenues pour les facteurs  $g$  corrigés des seuls effets relativistes et diamagnétiques:

$$Fe^{2,3+}: \quad g = 2,00165 ,$$

$$Mn^{1,85+}: \quad g = 2,00176 ,$$

$$Cr^+: \quad g = 2,00192 .$$

Le calcul de la contribution du deuxième ordre au  $\Delta g$ , contribution due aux sextuplets, comporte de nombreux résultats intermédiaires, dont les plus importants sont donnés en Appendice. Seules sont données dans le tableau II les valeurs des contributions  $2 \kappa_{\alpha} A^{\alpha}$  au  $\Delta g$  de chaque configuration  $\alpha$  du tableau I. La numérotation des configurations se rapporte d'ailleurs à celle de ce dernier tableau.

Tableau II

Contribution de chaque sextuplet à  $\Delta g$ 

Conf.	Fe <sup>2,3+</sup>	Mn <sup>1,85+</sup>	Cr <sup>+</sup>
1	-0,00352	-0,00062	-0,00026
2	0,0	0,0	0,0
3	-0,00020	-0,00004	0,0
4	+0,00008	+0,00038	+0,00446
5	0,0	0,0	-0,00036
6	0,0	0,0	0,0
Total $\Delta g_2 =$	+0,00364	+0,00028	-0,00384

Quant aux contributions au troisième ordre de la perturbation, elles ont été évaluées à partir de l'équation suivante, établie dans l'article précédent [19] où est donnée la signification des symboles.

$$\Delta g_3 = g_e \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha} (S_{\alpha} - 1) + \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} R_{\alpha\beta} + 2 \sum_{\alpha} Q_{\alpha} T_{\alpha} . \quad (25)$$

Nous avons obtenu les résultats suivants, que nous écrivons en deux parties. La première, résultant des seuls quadruplets ioniques, exprime la déviation du couplage Russel-Saunders, alors que la seconde est d'origine purement covalente.

$$\text{Fe}^{2,3+}: \Delta g_3 = -0,00047 - 0,00006 = -0,00053 ,$$

$$\text{Mn}^{1,85+}: \Delta g_3 = -0,00033 - 0,00001_3 = -0,00034 ,$$

$$\text{Cr}^+: \Delta g_3 = -0,00023 - 0,00000_4 = -0,00023 .$$

Tableau III

Valeurs de  $g$  calculées et expérimentales

Ion	$g$ calculé avec les cations	$g$ calculé sans les cations	$g$ expérimental
$\text{Fe}^{2,3+}$	2,0048	2,0068	$2,0037 \pm 0,0007^{\text{a}}$
$\text{Mn}^{1,85+}$	2,0017	2,0023	$2,0014 \pm 0,0005^{\text{b}}$
$\text{Cr}^+$	1,9978	2,0020	$1,998 \pm 0,001^{\text{c}}$

a) Valeur donnée par Low [20].

b) Valeur donnée par Low [21].

c) Valeur donnée par Welber [22] pour l'ion  $\text{Cr}^+$  dans  $\text{NaCl}$  (mais vraisemblablement très voisine dans  $\text{MgO}$ ).

On peut voir dans le tableau III les valeurs de  $g$  calculées dans le présent article, celles que l'on obtiendrait si on ne tenait pas compte des cations  $\text{Mg}^{2+}$  et celles données par l'expérience. On remarque que l'accord avec l'expérience est satisfaisant, mais seulement si l'on tient compte des cations  $\text{Mg}^{2+}$ .

Nous tenons à remercier M. N. Spoonley, qui a eu l'obligeance de nous permettre d'utiliser la calculatrice CDC 6600 du CERN. Nous sommes également reconnaissants au personnel du Centre Cantonal d'Informatique de Genève qui assure l'exploitation de la calculatrice CDC 3800 sur laquelle la majorité des calculs ont été faits, ainsi qu'à M. J.-M. Moret, qui a réalisé les figures de cette publication.

## APPENDICE

Nous avons vu que le déplacement du facteur  $g$  engendré par les sextuplets, tant de transfert de charge que de transfert inverse, s'évalue à l'aide des expressions (3) et (4), cette dernière nécessitant le calcul des éléments de matrice de  $L_z$  et  $U_z$  entre la fonction de base du niveau fondamental d'une part et la fonction  $|z\rangle$  de chaque sextuplet  ${}^6T_4$  d'autre part.

Nous adopterons les notations suivantes:

$u$  et  $v$  pour les fonctions de base de  $\gamma_a$ ,

$a$ ,  $b$  et  $c$  pour les fonctions de base de  $\varepsilon_a$ ,

$u'$  et  $v'$  pour les fonctions de base de  $\gamma_l$ ,

$a'$ ,  $b'$  et  $c'$  pour les fonctions de base de  $\varepsilon_l$ ,

$u''$  et  $v''$  pour les fonctions de base de  $\gamma_s$ ,

$a''$ ,  $b''$  et  $c''$  pour les fonctions de base de  $\varepsilon_s$ ,

les conventions étant celles de l'article précédent [19].

Les fonctions de base  $|z\rangle$  de nos six sextuplets sont les suivantes, la numérotation des configurations étant celle du tableau I.

1.  $|z\rangle = |b^+ c^+ u^+ v^+ v'\rangle$
2.  $|z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |u^+ v^+ c^+ a^+ c'\rangle - |u^+ v^+ a^+ b^+ b'\rangle \right]$
3.  $|z\rangle = |a^+ b^+ c^+ u^+ a'\rangle$

les symboles  $a, b, c, u, v, a', b', c', v'$  représentant des trous.

4.  $|z\rangle = |u^+ v^+ b^+ c^+ v''\rangle$
5.  $|z\rangle = |a^+ b^+ c^+ u^+ a''\rangle$
6.  $|z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |u^+ v^+ c^+ a^+ c''\rangle - |u^+ v^+ a^+ b^+ b''\rangle \right]$

les symboles  $a, b, c, u, v, a'', b'', c'', v''$  représentant ici des électrons.

Dès lors, en partant de la fonction  $|0\rangle = |a^+ b^+ c^+ u^+ v^+\rangle$  pour le sextuplet fondamental  ${}^6T_1$ , on peut facilement ramener les éléments de matrice  $\langle 0 | L_z | z \rangle$  et  $\langle 0 | U_z | z \rangle$  à des éléments calculés entre fonctions à un électron (ou un trou), et on obtient, en envisageant successivement chaque configuration:

1.  $\langle 0 | L_z | z \rangle = \langle a^+ b^+ c^+ u^+ v^+ | \sum_i l_{iz} | v' b^+ c^+ u^+ v^+ \rangle = \langle a | l_z | v' \rangle$
- $\langle 0 | U_z S_z | z \rangle = \langle a^+ b^+ c^+ u^+ v^+ | \sum_i u_{iz} s_{iz} | v' b^+ c^+ u^+ v^+ \rangle = \langle a^+ | u_z s_z | v' \rangle$

donc

$$\frac{5}{2} \langle 0 | U_z | z \rangle = \frac{1}{2} \langle a | u_z | v' \rangle$$

et

$$\langle 0 | U_z | z \rangle = \frac{1}{5} \langle a | u_z | v' \rangle$$

on obtient de la même manière:

2.  $\langle 0 | L_z | z \rangle = \sqrt{2} \langle b | l_z | c' \rangle$
- $\langle 0 | U_z | z \rangle = \frac{\sqrt{2}}{5} \langle b | u_z | c' \rangle$
3.  $\langle 0 | L_z | z \rangle = \langle a' | l_z | v \rangle$
- $\langle 0 | U_z | z \rangle = \frac{1}{5} \langle a' | u_z | v \rangle$

$$4. \quad \langle 0 | L_z | z \rangle = \langle a | l_z | v'' \rangle$$

$$\langle 0 | U_z | z \rangle = \frac{1}{5} \langle a | u_z | v'' \rangle$$

$$5. \quad \langle 0 | L_z | z \rangle = \langle a'' | l_z | v \rangle$$

$$\langle 0 | U_z | z \rangle = \frac{1}{5} \langle a'' | u_z | v \rangle$$

$$6. \quad \langle 0 | L_z | z \rangle = \sqrt{2} \langle b | l_z | c'' \rangle$$

$$\langle 0 | U_z | z \rangle = \frac{\sqrt{2}}{5} \langle b | u_z | c'' \rangle$$

Il est à remarquer que les symboles  $a, b, c, u, v, a', c', v', a'', c''$  et  $v''$  représentent en fait des OM obtenues par la méthode Wolfsberg-Helmholz.

C'est ainsi que le calcul de  $\langle a | l_z | v' \rangle$  par exemple, se ramène au calcul de 30 éléments de matrice entre OA, qui peuvent se classer en deux catégories:

a) l'une au moins des deux OA appartient à l'ion central et l'élément de matrice correspondant peut être réduit à un recouvrement de groupe, après action de  $l_z$  [3].

b) Aucune des deux OA n'appartient à l'ion central. Dans ce cas, il faut tenir compte de la délocalisation des fonctions d'onde et il apparaît des éléments de matrice de  $p_x$  ou  $p_y$ . Ces derniers peuvent être ramenés à des intégrales en coordonnées ellipsoïdales qui ont été résolues littéralement et évaluées à l'aide de programmes spécialement écrits pour la calculatrice CDC 3800.

Quant aux éléments de matrice de  $u_z$ , ils se ramènent de la même manière au calcul d'éléments de matrice entre OA, mais le problème est dans ce cas grandement simplifié par le fait qu'on peut négliger tous les éléments de matrice mixtes, ainsi que l'ont montré Lacroix et Emch [3]. Les seuls éléments non nuls s'évaluent facilement à l'aide des valeurs des constantes d'interaction spin-orbite suivantes, les  $\zeta_{3d}$  ayant été choisis par interpolation d'après McClure [4] et  $\zeta_{2p}$  par extrapolation d'après Moore [15]:

$$\text{Fe}^{2,3+}: \quad \zeta_{3d} = 420 \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{Mn}^{1,85+}: \quad \zeta_{3d} = 300 \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{Cr}^{+}: \quad \zeta_{3d} = 200 \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{O}^{2-}: \quad \zeta_{2p} = 85 \text{ cm}^{-1}.$$

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. FIDONE et K. W. H. STEVENS, Proc. Phys. Soc. (London) 73, 116 (1959).
- [2] H. WATANABE, J. Chem. Phys. Solids 25, 1471 (1964).
- [3] R. LACROIX et G. EMCH, Helv. phys. Acta 35, 592 (1962).
- [4] D. S. MCCLURE, Solid State Phys. 9, 399 (1959).
- [5] R. LACROIX et J. WEBER, C.R. Soc. phys. hist. nat. Genève 5 (1970), à paraître.
- [6] R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, Vol. I (Interscience Publishers, New York).

- [7] R. E. WATSON, Phys. Rev. *111*, 1108 (1958).
- [8] A. L. MERTS et M. D. TORREY, J. Chem. Phys. *39*, 694 (1963).
- [9] M. WOLFSBERG et L. HELMHOLZ, J. Chem. Phys. *20*, 837 (1952).
- [10] R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. *23*, 1833 (1955).
- [11] P. O. LÖWDIN, J. appl. Phys. *33*, 251 (1962).
- [12] J. W. RICHARDSON, W. C. NIEUWPOORT, R. R. POWELL et W. F. EDGELL, J. Chem. Phys. *36*, 1057 (1962).
- [13] R. G. SHULMAN et S. SUGANO, Phys. Rev. *130*, 506 (1963).
- [14] C. K. JØRGENSEN, Abstract of Lecture to the Symposium on Ligand Field Theory, CERIC-P3 (1961).
- [15] C. E. MOORE, *Atomic Energy Levels*, U.S. Natl. Bur. Standards Circ. 467 (1952).
- [16] J. YAMASHITA, Phys. Rev. *111*, 733 (1958).
- [17] W. J. CHILDS et L. S. GOODMAN, Phys. Rev. *140*, 447 (1965).
- [18] B. R. JUDD et L. LINDGREN, Phys. Rev. *122*, 1802 (1961).
- [19] R. LACROIX et J. WEBER, *Helv. phys. Acta* *44*, 172 (1971).
- [20] W. LOW, Phys. Rev. *105*, 792 (1957).
- [21] W. LOW, Proc. Phys. Soc. (London) *B69*, 1169 (1956).
- [22] B. WELBER, Phys. Rev. *138*, 1481 (1965).
- [23] R. LACROIX et J. WEBER, C.R. Soc. phys. hist. nat. Genève *5* 218 (1970).