Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 35 (1962)
Heft: VII-VIII

Artikel: Covalence et résonance paramagnétique
Autor: Lacroix, R. / Emch, G.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113289

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: 02.07.2025

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

Covalence et résonance paramagnétique

par **R. Lacroix** et **G. Emch**
(Institut de Physique théorique, Université de Genève)

(25. IV. 62)

Résumé. La théorie de l'hamiltonien de spin est généralisée de façon à permettre d'y introduire les états de transfert de charge. Le résultat de cette introduction est évalué numériquement dans le cas des ions de configuration $3\,d^3$ (Cr^{3+}, Mn^{4+}) et $3\,d^8$ (Ni^{2+}).

On montre que, dans le cas des ions Cr^{3+} et Mn^{4+}, le taux de covalence évalué à partir des résultats de la résonance paramagnétique peut être surestimé d'un facteur susceptible d'atteindre deux si on néglige le rôle des niveaux de transfert de charge. Si on tient compte des intégrales de recouvrement, l'effet est encore plus marqué.

Dans le cas de l'ion Ni^{2+}, les niveaux de transfert de charge jouent un rôle complètement négligeable.

Summary. The spin hamiltonian theory is generalized so as to allow to introduce into it the charge transfer states. The contribution of these additional terms is numerically estimated in the case of ions of $3\,d^3$ (Cr^{3+}, Mn^{4+}) and $3\,d^8$ (Ni^{2+}) configurations.

In the case of the Cr^{3+} and Mn^{4+} ions, it is shown that, by neglecting the influence of the charge transfer levels, the degree of covalency calculated from the results of the paramagnetic resonance may be overestimated by a factor as high as two. If one takes account of the overlap integrals, this effect is still more marked.

On the contrary, the charge transfer states contribute a completely negligible part in the case of the Ni^{2+} ion.

I. Généralités

La résonance magnétique électronique d'un ion paramagnétique placé dans un édifice cristallin est généralement décrite par un hamiltonien fictif, appelé «hamiltonien de spin».

C'est cet hamiltonien que nous allons examiner dans le cas d'ions du groupe du fer dont le niveau fondamental est en symétrie cubique un singulet orbital (représentation Γ_2). Plus particulièrement, nous considérerons des ions de configuration d^3 ou d^8 au centre d'un octaèdre de ligandes.

Appliquant à l'ion déjà placé dans le champ électrique cristallin la partie de l'hamiltonien réel faisant intervenir le spin:

$$\mathfrak{H} = \beta \boldsymbol{B} \cdot (\boldsymbol{L} + g_e \boldsymbol{S}) + \lambda \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S} \tag{1a}$$

on obtient au deuxième ordre de perturbation l'hamiltonien de spin

$$\mathfrak{H} = \beta \sum_{i,k} B_i (g_e \delta_{ik} - 2 \lambda \Lambda_{ik}) S_k - \lambda^2 \sum_{i,k} S_i \Lambda_{ik} S_k \tag{2a}$$

soit

$$\mathfrak{H} = \sum_{i,k} (\beta g_{ik} B_i S_k + D_{ik} S_i S_k) \tag{3}$$

où les indices i et k parcourent séparément x, y et z.

Le tenseur Λ_{ik} est de la forme:

$$\Lambda_{ik} = \sum_n \frac{\langle 0 \mid L_i \mid n \rangle \langle n \mid L_k \mid 0 \rangle}{E_n - E_0} \tag{4a}$$

où $|0\rangle$ désigne l'état fondamental et où la sommation s'étend à tous les états excités $|n\rangle$ appartenant en symétrie cubique à un niveau ${}^4\Gamma_5$. De fait, il ne peut intervenir qu'un seul niveau de ce type.

Il résulte de cette théorie une relation de proportionnalité entre les tenseurs $D_{ik} = -\lambda^2 \Lambda_{ik}$ et $g_{ik} - g_e \delta_{ik} = -2 \lambda \Lambda_{ik}$, qui prend une forme particulièrement frappante dans le cas où la symétrie cristalline est axiale. Dans ce cas, on a:

$$\mathfrak{H} = \beta [g_{\|} B_z S_z + g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y)] + D S_z^2 , \tag{5}$$

$$g_{\|} = g_e - 2 \lambda \Lambda_{\|} , \quad g_{\perp} = g_e - 2 \lambda \Lambda_{\perp} , \quad D = -\lambda^2 (\Lambda_{\|} - \Lambda_{\perp}) \tag{6a}$$

d'où il résulte la relation suivante entre le paramètre D, qui détermine la séparation des niveaux en champ magnétique nul, et l'anisotropie du facteur spectroscopique g.

$$2 D = \lambda (g_{\|} - g_{\perp}) . \tag{7a}$$

Ce modèle, purement électrostatique, ignore les liaisons partiellement covalentes qui existent entre l'ion paramagnétique et les ions voisins. Owen[1]) a pallié à cette lacune en tenant compte des liaisons σ par la méthode des orbitales moléculaires. Il a introduit les fonctions d'onde à un électron:

$$\varphi_i = \alpha \varphi_{i0} - \sqrt{1 - \alpha^2} \psi_i$$

où φ_{i0} est la fonction d'onde en absence de covalence et ψ_i la combinaison des orbitales σ des ligandes possédant les mêmes propriétés de symétrie que φ_{i0}. $(1 - \alpha^2)$ est appelé le taux de covalence σ.

Cette modification de la théorie conduit à remplacer le tenseur Λ_{ik} par $\alpha^2 \Lambda_{ik}$. Si on tient également compte dans ce modèle de la covalence π avec un taux de covalence $(1 - \beta^2)$, Λ_{ik} devient $\alpha^2 \beta^2 \Lambda_{ik}$. De toutes manières, il est aisé de voir que dans l'un et l'autre cas la relation (7a) est conservée.

Comparons maintenant les résultats de cette théorie avec les faits expérimentaux. Cette confrontation nous conduit aux conclusions suivantes:

a) L'équation (3) ou (5) est en général vérifiée à la précision des mesures.

b) $g - g_e$ est beaucoup plus petit que la valeur calculée à partir du modèle ionique. Cette réduction peut être telle que même la théorie d'Owen ne saurait en rendre compte avec une valeur raisonnable de la covalence. Par exemple, on a un facteur de réduction de 0,19 pour l'ion Mn^{4+} (configuration d^3) dans $SrTiO_3$[2]).

c) En général, la relation (7a) n'est pas vérifiée, $(g_{\parallel} - g_{\perp})$ étant plus faible que ne le laisserait prévoir la valeur mesurée de D.

d) Il peut même arriver que D ait le signe contraire de celui prédit par (6a).

En présence de ces désaccords, il serait intéressant de généraliser l'hamiltonien précédent, tout en lui conservant la forme (3). Pour cela, il est nécessaire de faire intervenir d'autres niveaux excités que ceux qui apparaissent dans le calcul ci-dessus.

Si on s'en tient au modèle ionique, même tempéré de covalence, les seuls niveaux supplémentaires entrant en ligne de compte ont une multiplicité de spin différente de celle de l'état fondamental. D'après le calcul de Bleaney et O'Brien[3]), leur contribution est insuffisante pour expliquer le désaccord. Cependant un travail très fouillé de Sugano et Peter[4]) sur le cas du chrome dans le rubis montre que l'intervention de ces niveaux, conduisant, pour le paramètre D, à la valeur $-0{,}12\ cm^{-1}$ au lieu de $+0{,}05\ cm^{-1}$, comble une notable partie de l'écart entre l'évaluation théorique et la valeur expérimentale $D = -0{,}19\ cm^{-1}$. D'autre part, cette théorie donne le bon signe pour $(g_{\parallel} - g_{\perp})$, ce qui ne serait pas le cas avec les équations (6a); par contre, elle nécessite le même taux de covalence étonnamment élevé que la théorie d'Owen.

Le problème se présenterait tout autrement si certain des niveaux excités possédaient la même multiplicité de spin que le niveau fondamental. Or, nous montrerons dans la section III que de tels niveaux apparaissent effectivement si l'on tient compte de toutes les possibilités dont est riche le modèle covalent.

Supposant dès l'abord l'existence de ces niveaux supplémentaires, nous nous donnerons comme premier objectif la construction de l'hamil-

tonien de spin ainsi généralisé, en nous limitant aux contributions diagonales dans le spin, les seules qui interviennent à notre ordre d'approximation.

II. Généralisation de l'hamiltonien fictif

Les états qui apparaissent dans une théorie covalente ne pouvant pas être reliés, comme dans le modèle ionique, à des états de l'ion central de symétrie sphérique, il convient d'examiner la forme de la contribution de l'interaction spin-orbite à l'hamiltonien pour un système dont la symétrie est celle d'un groupe ponctuel.

L'hamiltonien d'interaction spin-orbite h pour un électron étant, à un facteur près, égal à $\boldsymbol{s} \cdot (\text{grad } U \times \boldsymbol{p})$[5]), il peut s'écrire $h = \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{s}$, où $\boldsymbol{u}$ est un opérateur qui agit sur la partie spatiale de la fonction d'onde et se transforme comme un vecteur axial.

De là nous construisons l'hamiltonien d'interaction spin-orbite $\mathfrak{H}^{so}$ pour l'ensemble des électrons. On aura $\mathfrak{H}^{so} = \sum_i h^{(i)}$, la sommation étant étendue à tous les électrons, avec

$$h^{(i)} = \boldsymbol{u}^{(i)} \cdot \boldsymbol{s}^{(i)} = \sum_r u_r^{(i)} s_r^{(i)} = \sum_r h_r^{(i)}, \qquad (r = x, y, z).$$

$\mathfrak{H}^{so}$ pourra de même s'écrire

$$\mathfrak{H}^{so} = \sum_r \mathfrak{H}_r^{so} = \sum_r \left(\sum_i h_r^{(i)} \right).$$

Ayant pour objet de traiter le cas d'un ion dont l'environnement présente une symétrie assez peu éloignée de la symétrie cubique, nous considérerons tout d'abord un système de symétrie cubique (groupe O_h). Le mode de transformation de $\mathfrak{H}^{so}$ relativement à sa partie spatiale étant celui de h, donc celui de $\boldsymbol{u}$, ses trois parties $\mathfrak{H}_r^{so}$ se transforment alors comme les composantes d'une représentation Γ_4^+. Il en résulte entre autres la règle de sélection suivante: $\langle \Gamma_2^+ | \mathfrak{H}^{so} | a \rangle = 0$, à moins que $| a \rangle$ n'appartienne à une représentation Γ_5^+.

Comme nous avons l'intention de ne conduire notre calcul de perturbation que jusqu'au deuxième ordre et qu'il porte sur l'état fondamental Γ_2^+, seuls interviendront des états Γ_5^+.

Considérons donc une représentation Γ_5 et choisissons ses états de base, que nous noterons $| 1 \rangle$, $| 2 \rangle$ et $| 3 \rangle$, de manière à ce qu'ils ne puissent être liés à l'état fondamental Γ_2 que par $\mathfrak{H}_x^{so}$, $\mathfrak{H}_y^{so}$ et $\mathfrak{H}_z^{so}$ respectivement. Comme nous choisissons évidemment les axes $x\,y\,z$ de manière à ce qu'ils coïncident avec les axes de la symétrie vraie du système (plus basse que la symétrie cubique), les états $| 1 \rangle$, $| 2 \rangle$ et $| 3 \rangle$ seront

automatiquement états de base pour des représentations du groupe de cette symétrie.

Tenant maintenant compte du spin, nous allons exprimer les éléments de matrice de l'opérateur $\mathfrak{H}^{so}$ entre les états $|\Gamma_2 S M\rangle$ du niveau fondamental et les états $|\alpha \Gamma_5 n S M'\rangle$ d'une représentation Γ_5 de même multiplicité et qu'on distingue d'autres Γ_5 par l'indice α. L'indice n, prenant les valeurs 1, 2 ou 3, désigne les trois fonctions spatiales précisées ci-dessus.

Ecrivons tout d'abord l'élément de matrice correspondant de l'opérateur $u_r^{(i)} s_r^{(i)}$.

$$\langle \Gamma_2 S M \,|\, u_r^{(i)} s_r^{(i)} \,|\, \alpha \Gamma_5 n S M'\rangle$$
$$= \sum_{\alpha'} \langle \Gamma_2 S M \,|\, u_r^{(i)} \,|\, \alpha' \Gamma_5 n S M\rangle \langle \alpha' \Gamma_5 n S M \,|\, s_r^{(i)} \,|\, \alpha \Gamma_5 n S M'\rangle$$

où la sommation en α' porte sur les états Γ_5 de même configuration.

Nous traitons alors les élements de matrice de $\boldsymbol{s}^{(i)}$ selon la méthode développée par CONDON et SHORTLEY[6]) (op. cit. § 9[3]) en posant:

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{s}^{(i)} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{J} = \boldsymbol{S} = \sum_k \boldsymbol{s}^{(k)}$$

On a alors (éq. 9[3] 11), en tenant compte de ce que $\boldsymbol{s}^{(i)}$ commute avec les opérateurs du groupe cubique agissant sur les coordonnées spatiales:

$$\langle \alpha' \Gamma_5 n S M \,|\, s_r^{(i)} \,|\, \alpha \Gamma_5 n S M'\rangle = (\alpha' \Gamma_5 S \,\vdots\, s^{(i)} \,\vdots\, \alpha \Gamma_5 S) \langle S M \,|\, S_r \,|\, S M'\rangle$$

où $(\alpha' \Gamma_5 S \,\vdots\, s^{(i)} \,\vdots\, \alpha \Gamma_5 S)$ est diagonal en Γ_i et indépendant de n, donc invariant aux opérations du groupe cubique.

D'autre part, comme $\boldsymbol{u}^{(i)}$ commute avec $\boldsymbol{S}$, ses éléments de matrice sont indépendants de M.

$$\langle \Gamma_2 S M \,|\, u_r^{(i)} \,|\, \alpha' \Gamma_5 n S M\rangle = \langle \Gamma_2 S \,|\, u_r^{(i)} \,|\, \alpha' \Gamma_5 n S\rangle$$

d'où

$$\sum_i \langle \Gamma_2 S M \,|\, u_r^{(i)} s_r^{(i)} \,|\, \alpha \Gamma_5 n S M'\rangle$$
$$= \sum_i \sum_{\alpha'} \langle \Gamma_2 S \,|\, u_r^{(i)} \,|\, \alpha' \Gamma_5 n S\rangle (\alpha' \Gamma_5 S \,\vdots\, s^{(i)} \,\vdots\, \alpha \Gamma_5 S) \langle S M \,|\, S_r \,|\, S M'\rangle .$$

Posons alors:

$$\langle \Gamma_2 S \,|\, U_r \,|\, \alpha \Gamma_5 n S\rangle$$
$$= \sum_i \sum_{\alpha'} \langle \Gamma_2 S \,|\, u_r^{(i)} \,|\, \alpha' \Gamma_5 n S\rangle (\alpha' \Gamma_5 S \,\vdots\, s^{(i)} \,\vdots\, \alpha \Gamma_5 S) .$$

Les facteurs $(\alpha' \Gamma_5 S \mid s^{(i)} \mid \alpha \Gamma_5 S)$ étant invariants aux opérations du groupe cubique, $\langle \Gamma_2 S \mid U_r \mid \alpha \Gamma_5 n S \rangle$ est somme d'éléments se transformant tous de la même manière, c'est-à-dire comme l'élément de matrice de la composante r d'un vecteur axial, et il se transforme donc ainsi lui-même.

Nous aurons en conséquence:

$$\langle \Gamma_2 S M \mid \mathfrak{H}^{so} \mid \alpha \Gamma_5 n S M' \rangle = \sum_r \langle \Gamma_2 S \mid U_r \mid \alpha \Gamma_5 n S \rangle \langle S M \mid S_r \mid S M' \rangle$$
$$= \langle \Gamma_2 S M \mid \boldsymbol{U} \cdot \boldsymbol{S} \mid \alpha \Gamma_5 n S M' \rangle .$$

Remarquons que la démonstration précédente n'est pas limitée au cas particulier dans lequel nous l'avons établie. Fondée sur des propriétés de commutation valables pour tous les groupes ponctuels, elle nous montre que dans la quantification $|\alpha \Gamma n S M\rangle$, la partie diagonale dans le spin de l'interaction spin-orbite peut s'écrire

$$\mathfrak{H}^{so} = \boldsymbol{U} \cdot \boldsymbol{S} .$$

Il nous est encore possible de donner aux éléments de matrice de $\mathfrak{H}^{so}$ une forme plus particulière et mieux adaptée à notre propos. $\boldsymbol{U}$ et le moment cinétique orbital $\boldsymbol{L}$ ayant le même caractère tensoriel, puisqu'ils sont tous deux vecteurs axiaux, il est possible d'appliquer la théorie de KOSTER[7]) à leurs éléments de matrice correspondants. Cette théorie, généralisation du théorème de WIGNER-ECKART, montre que les matrices de deux opérateurs qui se transforment selon la même représentation d'un groupe peuvent être développées en une somme de matrices qui ne diffèrent que par un facteur numérique. Dans le cas présent, cette somme se réduit à un seul terme, comme nous le montrent les tables calculées par KOSTER et STATZ[8]) pour un opérateur se transformant comme un vecteur axial. En conséquence, les matrices de $\boldsymbol{U}$ et $\boldsymbol{L}$ entre les représentations Γ_2 et Γ_5 sont proportionnelles.

$$\langle \Gamma_2 S \mid U_r \mid \alpha \Gamma_5 n S \rangle = \varkappa_\alpha \langle \Gamma_2 S \mid L_r \mid \alpha \Gamma_5 n S \rangle$$

où la constante de proportionnalité $\varkappa_\alpha$ dépend évidemment de α, c'est-à-dire est différente suivant celle des représentations Γ_5 qui est prise en considération.

Les éléments de matrice de l'interaction spin-orbite seront alors de la forme:

$$\langle \Gamma_2 S M \mid \mathfrak{H}^{so} \mid \alpha \Gamma_5 n S M' \rangle = \varkappa_\alpha \langle \Gamma_2 S M \mid \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S} \mid \alpha \Gamma_5 n S M' \rangle . \qquad (8)$$

Il ne nous reste plus qu'à répéter les opérations développées dans la section I en utilisant l'hamiltonien:

$$\mathfrak{H} = \beta\, \boldsymbol{B} \cdot (\boldsymbol{L} + g_e \boldsymbol{S}) + \mathfrak{H}^{so}. \tag{1b}$$

Le calcul de perturbation mené jusqu'au deuxième ordre nous donne, en tenant compte de la relation (8), l'hamiltonien de spin:

$$\mathfrak{H} = \beta \sum_{ik} B_i\, (g_e\, \delta_{ik} - 2\, M_{ik})\, S_k - \sum_{ik} S_i\, N_{ik}\, S_k \tag{2b}$$

où on a

$$M_{ik} = \sum_{\alpha} \varkappa_\alpha\, \Lambda^\alpha_{ik}, \quad N_{ik} = \sum_{\alpha} \varkappa^2_\alpha\, \Lambda^\alpha_{ik} \tag{4b}$$

avec

$$\Lambda^\alpha_{ik} = \sum_n \frac{\langle \Gamma_2\, S \mid L_i \mid \alpha\, \Gamma_5\, n\, S\rangle \langle \alpha\, \Gamma_5\, n\, S \mid L_k \mid \Gamma_2\, S\rangle}{E_{\alpha n} - E_0}.$$

L'hamiltonien de spin retrouve donc bien la forme (3), mais sans que subsiste la relation de proportionnalité entre

$$D_{ik} = -\, N_{ik} \quad \text{et} \quad g_{ik} - g_e\, \delta_{ik} = -\, 2\, M_{ik}.$$

Si on considère maintenant le cas particulier d'une symétrie axiale, l'hamiltonien de spin reprend évidemment la forme (5), mais avec les relations particulières:

$$\left.\begin{aligned} & g_{\parallel} = g_e - 2 \sum_{\alpha} \varkappa_\alpha\, \Lambda^\alpha_{\parallel}, \quad g_{\perp} = g_e - 2 \sum_{\alpha} \varkappa_\alpha\, \Lambda^\alpha_{\perp}, \\ & D = -\sum_{\alpha} \varkappa^2_\alpha\, (\Lambda^\alpha_{\parallel} - \Lambda^\alpha_{\perp}). \end{aligned}\right\} \tag{6b}$$

On voit immédiatement que les termes supplémentaires qui distinguent (6b) de (6a) pourront modifier sensiblement les résultats, d'autant plus que, comme il apparaîtra plus loin, certains des $\varkappa_\alpha$ peuvent parfois être négatifs.

Pour l'instant, il nous reste d'abord à établir qu'il existe effectivement dans le modèle covalent plusieurs niveaux Γ_5 de multiplicité maximum et qu'ils ont des $\varkappa_\alpha$ différents.

III. Les états du modèle covalent

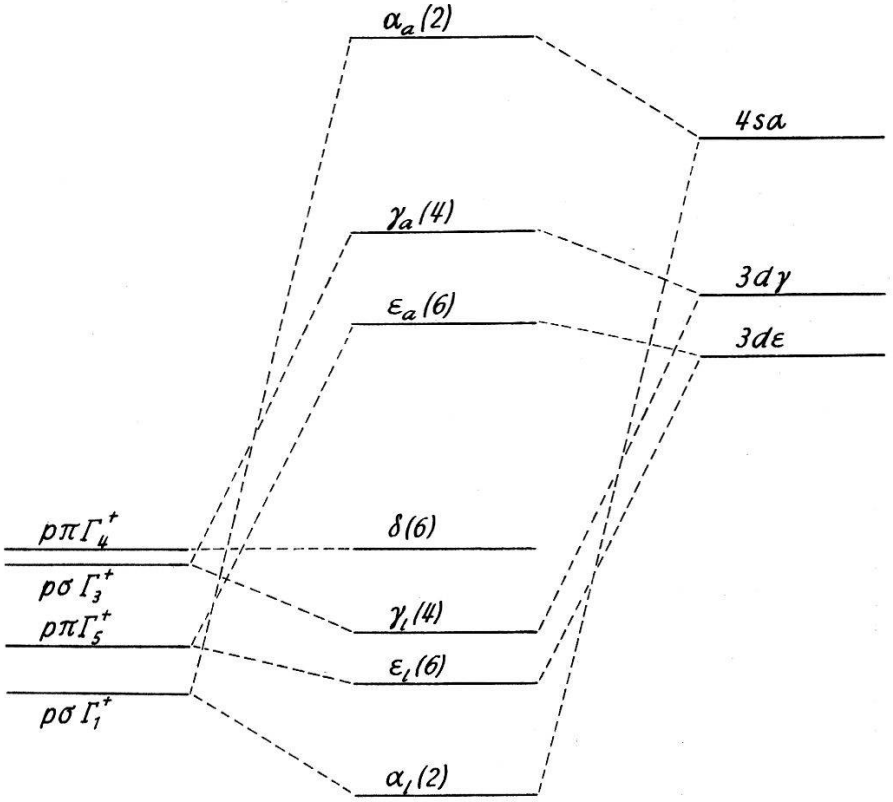
Comme nous l'avons dit au début, nous considérons un ion de configuration d^3 ou d^8 placé au centre d'un octaèdre de ligandes. La symétrie est alors celle du groupe cubique holoédrique O_h.

Les cinq fonctions d'ondes d de l'ion se subdivisent pour cette symétrie en trois fonctions $d\varepsilon$ qui sous-tendent une représentation Γ_5^+ et deux fonctions $d\gamma$ correspondant à une représentation Γ_3^+.

Quant aux ligandes, dont nous ne ferons intervenir que les orbitales p de la dernière couche électronique, nous pouvons également en regrouper les orbitales $p\sigma$ et $p\pi$ en fonctions formant base de représentations de O_h[9]):

$$\sum p\sigma = \Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^- , \quad \sum p\pi = \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+ + \Gamma_4^- + \Gamma_5^- .$$

Nous aurons ainsi la possibilité de combinaisons invariantes à O_h formant des liaisons σ entre les orbitales $d\gamma$ et la représentation Γ_3^+ issue des orbitales $p\sigma$; de même des liaisons π peuvent s'établir grâce aux électrons $d\varepsilon$ et à la représentation Γ_5^+ construite à partir des orbitales $p\pi$.



Position vraisemblable des niveaux d'énergie correspondant aux orbitales paires. Entre parenthèses le nombre d'occupation maximum de chaque niveau

Les électrons d de l'ion central seront donc impliqués dans des orbitales liantes et antiliantes $\gamma(\sigma, \Gamma_3^+)$ et $\varepsilon(\pi, \Gamma_5^+)$. Si on tient compte du spin, nous aurons quatre orbitales liantes γ_l et quatre antiliantes γ_a de même que six orbitales liantes ε_l et six antiliantes ε_a. Nous avons représenté sur la figure toutes les orbitales paires provenant des électrons p des ligandes

et des électrons d ou s de l'ion central. La position relative des niveaux d'énergie est celle qui nous a paru vraisemblable dans le cas de l'ion Cr^{3+} dans le rubis [cf. McCLURE[9]), p. 445 et 488].

Remarquons que les états du modèle ionique correspondent dans le modèle covalent aux configurations pour lesquelles les orbitales liantes sont toutes occupées. Les configurations qui nous apporteront quelque chose de nouveau seront donc celles où subsistent des places libres dans ces orbitales, c'est-à-dire les niveaux de transfert de charge.

A. *Ions de configuration d^3*

Le niveau fondamental ${}^4\Gamma_2^+$ appartient à la configuration ε_a^3 dont il est le seul quadruplet. Ce niveau n'est lié par un élément de matrice de $\mathfrak{H}^{so}$ qu'à des niveaux Γ_5^+ appartenant à une configuration ne différant de ε_a^3 que par un seul électron. Comme nous l'avons dit dans la section II, nous ne nous intéresserons qu'aux quadruplets.

Tableau 1

Configurations pour un ion d^3. Entre parenthèses, nombre de «trous»

Nombre d'électrons						Nombre de niveaux ${}^4\Gamma_5$	Ordre de grandeur de l'énergie
ε_l	γ_l	δ	ε_a	γ_a	α_a		
6	4	6	*3*	0	0		0
6	4	6	*2*	*1*	0	1	$E(\gamma_a)-E(\varepsilon_a)$
6	4	*5(1)*	*4(2)*	0	0	1	$E(\varepsilon_a)-E(\delta)$
6	*3(1)*	6	*4(2)*	0	0	1	$E(\varepsilon_a)-E(\gamma_l)$
5(1)	4	6	*4(2)*	0	0	1	$E(\varepsilon_a)-E(\varepsilon_l)$
6	4	*5(1)*	*3(3)*	*1(3)*	0	8	$E(\gamma_a)-E(\delta)$
6	*3(1)*	6	*3(3)*	*1(3)*	0	4	$E(\gamma_a)-E(\gamma_l)$
5(1)	4	6	*3(3)*	*1(3)*	0	8	$E(\gamma_a)-E(\varepsilon_l)$
6	4	*5(1)*	*3(3)*	0	*1(1)*	5	$E(\alpha_a)-E(\delta)$
6	*3(1)*	6	*3(3)*	0	*1(1)*	2	$E(\alpha_a)-E(\gamma_l)$
5(1)	4	6	*3(3)*	0	*1(1)*	3	$E(\alpha_a)-E(\varepsilon_l)$

Nous allons établir le tableau des configurations donnant lieu à de tels niveaux ${}^4\Gamma_5^+$ (tableau 1). Nous n'y ferons pas figurer les électrons α_l, car ils n'ont aucune part à ces configurations.

Le tableau 1 pourrait nous donner à penser que le nombre de niveaux ${}^4\Gamma_5$ supplémentaires intervenant dans le problème est de 33. Une analyse plus approfondie va nous montrer qu'en réalité il n'en est rien. En effet, la configuration $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^3\,\delta^6\varepsilon_a^3\,\gamma_a$ diffère de la configuration fondamentale $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^4\,\delta^6\varepsilon_a^3$ par le passage d'un électron de la couche γ_l à la couche γ_a. Si

on veut avoir entre deux de leurs fonctions d'onde respectives un élément de matrice de $\mathfrak{H}^{so}$, opérateur à un électron, il faut qu'elles ne diffèrent que par ce seul électron; en conséquence, les trois électrons ε_a doivent être dans le même état pour les deux fonctions. Il en résulte pour les représentations ${}^4\Gamma_5$ la condition d'être le produit ${}^4\Gamma_2(\varepsilon_a^3) \times \Gamma_4\,(\gamma_l^3\,\gamma_a)$. Or, la configuration $\gamma_l^3\,\gamma_a$ ne comporte pas de représentation Γ_4. Aucun des quatre états ${}^4\Gamma_5$ de $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^3\,\delta^6\varepsilon_a^3\,\gamma_a$ n'intervient donc dans le problème. Pour la même raison, les niveaux ${}^4\Gamma_5$ des configurations $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^3\,\delta^6\varepsilon_a^3\,\alpha_a$ et $\varepsilon_l^5\,\gamma_l^4\,\delta^6\varepsilon_a^3\,\alpha_a$ seront également hors de jeu.

De manière toute semblable, nous aurons pour la configuration $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^4\,\delta^5\varepsilon_a^3\,\gamma_a$ la relation nécessaire ${}^4\Gamma_5 = {}^4\Gamma_2(\varepsilon_a^3) \times \Gamma_4(\delta^5\gamma_a)$. Dans ce cas, il existe les deux représentations ${}^1\Gamma_4(\delta^5\gamma_a)$ et ${}^3\Gamma_4(\delta^5\gamma_a)$ qui y satisfont. Nous montrerons en appendice que le premier cas conduit à des éléments de matrice $\langle {}^4\Gamma_5 \,|\, \mathfrak{H}^{so} \,|\, {}^4\Gamma_2\rangle$ nuls et le second à des éléments $\langle {}^4\Gamma_5 \,|\, \boldsymbol{L} \,|\, {}^4\Gamma_2\rangle$ nuls. Le premier des ${}^4\Gamma_5$ ne joue donc aucun rôle, alors que le deuxième ne contribue qu'au tenseur N_{ik} de l'équation (2b), mais pas à M_{ik} et, par conséquent, n'exerce aucune influence sur le tenseur g_{ik}. L'examen des configurations $\varepsilon_l^5\,\gamma_l^4\,\delta^6\varepsilon_a^3\,\gamma_a$ et $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^4\,\delta^5\varepsilon_a^3\,\alpha_a$ conduit à une conclusion en tout point semblable.

En résumé, nous aurons, dans le calcul du tenseur g_{ik}, intervention de trois niveaux ${}^4\Gamma_5$ supplémentaires, alors que trois autres s'y adjoindront pour contribuer au tenseur N_{ik}.

Les trois configurations $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^4\,\delta^5\varepsilon_a^4$, $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^3\,\delta^6\,\varepsilon_a^4$ et $\varepsilon_l^5\,\gamma_l^4\,\delta^6\varepsilon_a^4$ dont le niveau ${}^4\Gamma_5$ contribue au facteur g ont ceci en commun qu'elles sont formées de couches plus qu'à demi-pleines et qu'on peut donc les considérer comme des configurations formées de trous, soit respectivement $\bar{\delta}\bar{\varepsilon}_a^2$, $\bar{\gamma}_l\,\bar{\varepsilon}_a^2$ et $\bar{\varepsilon}_l\,\bar{\varepsilon}_a^2$. Il va en résulter que, pour les trois représentations ${}^4\Gamma_5$ correspondantes, le facteur $\varkappa_\alpha$ introduit dans l'équation (8) sera négatif, alors qu'il est positif ($\varkappa \cong \lambda$) pour le niveau ${}^4\Gamma_5$ habituel, appartenant à la configuration $\varepsilon_a^2\,\gamma_a$.

On voit donc que la contribution à $\Delta g = (g_e - g)$ due aux niveaux de transfert de charge est de signe opposé à celle dont on tient compte habituellement. Il en résulte, pour des taux de covalence σ et π fixés, une réduction considérable de Δg par rapport à la valeur calculée à partir de la théorie d'Owen.

En d'autres termes, les taux de covalence qu'il convient d'introduire pour rendre compte du Δg expérimental seront fortement réduits par rapport à ceux qu'exige la théorie d'Owen.

Utilisant des formules que nous établirons en appendice, nous avons calculé les taux de covalence σ et π dans le cas de l'ion Cr^{3+} dans le rubis, pour lequel on a[10]) $g = 1{,}986$, soit $\Delta g_{exp} = 0{,}4\,\Delta g_{ion}$, où Δg_{ion} est le Δg théorique calculé avec l'équation (6a).

Ce calcul fait intervenir en paramètres les constantes d'interaction spin-orbite ζ_{3d} de Cr^{3+} et ζ_{2p} de O^{2-}, les intégrales de recouvrement des orbitales $d\gamma$ et $p\sigma$, et $d\varepsilon$ et $p\pi$, ainsi que la position des quatre niveaux ${}^4\Gamma_5$. Nous avons tiré des tables *Atomic energy levels*[11]) les valeurs $\zeta_{3d} = 275\ \mathrm{cm}^{-1}$ et $\zeta_{2p} = 85\ \mathrm{cm}^{-1}$. Cette dernière estimation a été obtenue par une extrapolation à partir des spectres de OI et OIII et des atomes et ions isoélectroniques de Ne, Na, Mg et Al.

Quant aux intégrales de recouvrement, nous les avons évaluées au moyen des tables calculées par JAFFÉ et DOAK[12])[13]) pour des fonctions de Slater, ce qui nous a donné les valeurs

$$S(d\gamma, p\sigma) = 0{,}22 \quad \text{et} \quad S(d\varepsilon, p\pi) = 0{,}16\,.$$

Nous avons d'autre part représenté sur la figure les énergies des différentes orbitales, qui ont été estimées à:

$$E(\gamma_a) - E(\varepsilon_a) = 18.000\ \mathrm{cm}^{-1}, \qquad E(\varepsilon_a) - E(\delta) = 45.000\ \mathrm{cm}^{-1},$$

$$E(\varepsilon_a) - E(\gamma_l) = 60.000\ \mathrm{cm}^{-1}, \qquad E(\varepsilon_a) - E(\varepsilon_l) = 70.000\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Seules les deux premières différences d'énergie correspondent à des transitions observées [McCLURE[9]), p. 488]. Négligeant la répulsion interélectronique, nous avons pris ces valeurs pour l'énergie des niveaux ${}^4\Gamma_5$ correspondants.

Enfin, comme nous n'avons qu'une donnée expérimentale, Δg, pour déterminer les paramètres α et β qui caractérisent la covalence σ et π, nous avons, après examen des intégrales de recouvrement et des niveaux introduit la relation $\sqrt{(1-\alpha^2)/(1-\beta^2)} = 1{,}5$. Cette relation est, à vrai dire, assez arbitraire, mais permet de fixer les idées et n'influe guère sur les conclusions que nous tirerons des résultats numériques.

Nous avons rassemblé dans le tableau 2 les valeurs de α et β, des taux de covalence $T_\sigma = 1 - \alpha^2$ et $T_\pi = 1 - \beta^2$, ainsi que de P_σ et P_π, probabilités de présence sur les ligandes des électrons γ_a et ε_a. Ces données ont été calculées dans quatre cas:

0: Théorie d'OWEN.

I: Présente théorie, mais en négligeant, comme l'a fait OWEN, la contribution des ligandes aux matrices de $\boldsymbol{L}$ et $\mathfrak{H}^{so}$, ainsi que le recouvrement des fonctions d'onde de l'ion central avec celles des ligandes.

II: Présente théorie, en ne négligeant que le recouvrement.

III: Présente théorie, en ne négligeant ni l'une, ni l'autre.

Remarque. On a négligé dans tous les cas le recouvrement mutuel des fonctions d'onde des ligandes.

Comme on peut le remarquer, dans le cas III T et P sont différents, car, même s'il n'y a pas de covalence, les fonctions d'onde sont une combinaison d'orbitales de l'ion central et des ligandes. Cette distinction serait particulièrement importante si, au lieu d'ions oxygène, on avait des ligandes possédant un moment nucléaire, car ce serait alors P qui interviendrait dans le calcul de la structure super-hyperfine.

Tableau 2

	α	β	T_σ	P_σ	T_π	P_π
0	0,715	0,885	0,49		0,22	
I	0,78	0,91	0,39		0,17	
II	0,84	0,93	0,29		0,13	
III	0,89	0,955	0,21	0,30	0,09	0,17

Comme second exemple, nous avons traité de la même manière le cas encore plus remarquable de l'ion Mn^{4+} dans $SrTiO_3$, pour lequel[2]) $\Delta g_{exp} = 0{,}19\, \Delta g_{ion}$. Dans ce cas, les paramètres ont été estimés à:

$$\zeta_{3d} = 400\ \mathrm{cm}^{-1}, \quad S\,(d\gamma, p\,\sigma) = 0{,}18, \quad S\,(d\varepsilon, p\,\pi) = 0{,}10,$$

$$E(\gamma_a) - E(\varepsilon_a) = 24.000\ \mathrm{cm}^{-1}, \quad E(\varepsilon_a) - E(\delta) = 30.000\ \mathrm{cm}^{-1},$$

$$E(\varepsilon_a) - E(\gamma_l) = 45.000\ \mathrm{cm}^{-1}, \quad E(\varepsilon_a) - E(\varepsilon_l) = 50.000\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

La première de ces différences d'énergie est connue expérimentalement[2]) et la deuxième a été estimée à partir du cas de Cr^{3+} en comparant avec le spectre de transfert de charge d'ions isoélectroniques de configuration $4\,d^n$. En particulier, on trouve[14]) le rapport 1,5 pour la fréquence de la première raie des complexes $4\,d^3 = MoCl_6^{-3}$ et $TcCl_6^{-2}$ *).

Nous avons de plus posé $\sqrt{(1-\alpha^2)/(1-\beta^2)} = 1{,}8$.

Tableau 3

	α	β	T_σ	P_σ	T_π	P_π
0	0,50	0,875	0,75		0,23	
I	0,71	0,92	0,50		0,15	
II	0,78	0,94	0,39		0,12	
III	0,815	0,945	0,33	0,38	0,10	0,15

*) Après rédaction de cet article, nous avons reçu communication par M. S. Geschwind[17]) d'un prétirage sur la résonance magnétique et le spectre optique de l'ion Mn^{4+} dans le corindon. Il résulte en particulier de ce travail que le spectre de transfert de charge de Mn^{4+} est situé 15000 cm^{-1} plus bas que celui de Cr^{3+} dans le corindon également, ce qui confirme notre estimation.

Les résultats des tableaux 2 et 3, fondés sur des données dont certaines sont approximatives, voire hypothétiques, n'ont pas la prétention d'être une évaluation absolument exacte de la covalence. Néanmoins la confrontation des lignes 0 et III de l'un et l'autre tableau montre avec évidence que le taux de covalence tel qu'on l'évalue habituellement est fortement surestimé, parfois même de plus du double.

L'importance des niveaux de transfert de charge apparaît clairement si on examine en détail la contribution de chacun d'eux à Δg. Faisons-le dans un cas particulier, la ligne III du tableau 3. Le cristal est cubique et le tenseur Λ_{ik} n'a qu'une composante indépendante, Λ.

Les valeurs précises utilisées pour le calcul sont: $\alpha = 0{,}816$, $\beta = 0{,}947$,

$$
\begin{aligned}
{}^4\Gamma_5\,(\varepsilon_a^2\,\gamma_a) \quad & 2\,\varkappa\,\Lambda = \quad 0{,}416\,\Delta g_{ion}\,,\\
{}^4\Gamma_5\,(\bar{\delta}\,\bar{\varepsilon}_a^2) \quad & 2\,\varkappa\,\Lambda = -\,0{,}004\,\Delta g_{ion}\,,\\
{}^4\Gamma_5\,(\bar{\gamma}_l\,\bar{\varepsilon}_a^2) \quad & 2\,\varkappa\,\Lambda = -\,0{,}213\,\Delta g_{ion}\,,\\
{}^4\Gamma_5\,(\bar{\varepsilon}_l\,\bar{\varepsilon}_a^2) \quad & 2\,\varkappa\,\Lambda = -\,0{,}009\,\Delta g_{ion}\,,\\
\Delta g = 2\sum \varkappa_\alpha\,\Lambda^\alpha = \quad & 0{,}190\,\Delta g_{ion}\,.
\end{aligned}
$$

On voit que l'intervention des trois états de transfert de charge réduit Δg par un facteur $0{,}190/0{,}416 = 1/2{,}2$.

S'il est relativement aisé d'évaluer la partie isotrope du tenseur Δg, il est par contre beaucoup plus compliqué de calculer l'ordre de grandeur de la contribution des niveaux de transfert de charge à l'anisotropie de g, ainsi qu'à la constante D de l'hamiltonien de spin. Il n'est, en effet, guère possible de connaître expérimentalement la séparation des niveaux pairs de transfert de charge due à la symétrie axiale et une évaluation théorique nous paraît, pour l'instant, assez hasardeuse. C'est pourquoi nous laisserons de côté cet aspect du problème.

B. *Ions de configuration d^8*

Le niveau fondamental ${}^3\Gamma_2^+$ appartient à la configuration γ_a^2 et il ne peut être lié par l'interaction spin-orbite $\mathfrak{H}^{so}$ qu'à des niveaux Γ_5^+ dont la configuration ne diffère de γ_a^2 que par un électron. Ne nous intéressant qu'aux triplets ${}^3\Gamma_5$, nous allons établir le tableau des configurations dont ils peuvent provenir. Les électrons α_l et γ_l n'y figurent pas, car ils n'y jouent aucun rôle.

Des considérations analogues à celles que nous avons faites dans le cas d'un ion d^3 impliquent que les niveaux ${}^3\Gamma_5$ des configurations $\varepsilon_l^6\,\delta^6\,\varepsilon_a^5\,\gamma_a^2\,\alpha_a$ et $\varepsilon_l^5\,\delta^6\,\varepsilon_a^6\,\gamma_a^2\,\alpha_a$ n'interviennent pas dans le problème. Quant aux trois

représentations $^3\Gamma_5$ de $\varepsilon_l^6\,\delta^5\,\varepsilon_a^6\,\gamma_a^2\,\alpha_a$, aucune n'a d'influence sur le tenseur M_{ik}, donc sur g_{ik} et une seule contribue à N_{ik}.

Nous aurons donc trois niveaux $^3\Gamma_5$ jouant un rôle dans l'établissement du facteur g, tous trois appartenant à des configurations pouvant être considérées comme formées de trous: $\bar{\gamma}_a\,\bar{\varepsilon}_a$, $\bar{\gamma}_a\,\bar{\delta}$ et $\bar{\gamma}_a\,\bar{\varepsilon}_l$. Seul le premier est pris en considération dans la théorie habituelle.

Tableau 4

Configurations pour un ion d^8. Entre parenthèses, nombre des «trous»

Nombre d'électrons					Nombre de niveaux $^3\Gamma_5$	Ordre de grandeur de l'énergie
ε_l	δ	ε_a	γ_a	α_a		
6	6	6	*2(2)*	0		
6	6	*5(1)*	*3(1)*	0	1	$E(\gamma_a)-E(\varepsilon_a)$
6	*5(1)*	6	*3(1)*	0	1	$E(\gamma_a)-E(\delta)$
5(1)	6	6	*3(1)*	0	1	$E(\gamma_a)-E(\varepsilon_l)$
6	6	*5(1)*	*2(2)*	*1(1)*	2	$E(\alpha_a)-E(\varepsilon_a)$
6	*5(1)*	6	*2(2)*	*1(1)*	3	$E(\alpha_a)-E(\delta)$
5(1)	6	6	*2(2)*	*1(1)*	2	$E(\alpha_a)-E(\varepsilon_l)$

Contrairement au cas d^3, les contributions des deux niveaux supplémentaires au tenseur g présentent un facteur $\varkappa_\alpha$ de même signe (négatif) que celui dont on tient compte habituellement, ce qui tend à augmenter l'écart $\Delta g = g - g_e$. On peut donc s'attendre, ici, à ce que l'introduction des niveaux de transfert de charge augmente la covalence évaluée à partir de la valeur expérimentale de Δg. C'est bien ce qui se passe, mais, comme le montre le tableau 5, cette contribution est si faible qu'elle est plus que compensée par la participation des ligandes aux matrices de $\boldsymbol{L}$ et $\mathfrak{H}^{so}$ et par l'intervention du recouvrement des fonctions d'onde.

Tableau 5

	α	β	T_σ	P_σ	T_π	P_π
0	0,89	0,975	0,21		0,05	
I	0,885	0,975	0,22		0,05	
II	0,905	0,98	0,18		0,04	
III	0,915	0,98	0,16	0,21	0,04	0,06

Nous avons pris comme exemple numérique le cas de l'ion Ni^{2+} dans MgO. Les mesures tant magnétiques qu'optiques effectuées par Low[15]) donnent le rapport $\Delta g_{exp} = 0{,}75\,\Delta g_{ion}$.

Les paramètres nécessaires à une comparaison avec la théorie ont été estimés à:

$$\zeta_{3d} = 645 \text{ cm}^{-1}, \quad S(d\gamma, p\,\sigma) = 0{,}085, \quad S(d\varepsilon, p\,\pi) = 0{,}042,$$

$$E(\gamma_a) - E(\varepsilon_a) = 9600 \text{ cm}^{-1},$$

$$E(\gamma_a) - E(\delta) = 50.000 \text{ cm}^{-1},$$

$$E(\gamma_a) - E(\varepsilon_l) = 70.000 \text{ cm}^{-1}.$$

Nous avons encore posé $\sqrt{(1-\alpha^2)/(1-\beta^2)} = 2$.

Alors que $E(\gamma_a) - E(\varepsilon_a)$ est connu expérimentalement[15]), les deux autres différences d'énergie ont été estimées, faute d'éléments solides, d'une manière toute intuitive. Cela n'a néanmoins que peu d'importance, car une variation du simple au double de ces derniers paramètres n'influerait que d'environ 1% sur Δg.

Nous avons fait figurer les résultats de notre calcul dans le tableau 5 selon la même disposition que pour les cas précédents.

La comparaison entre les lignes 0 et III du tableau 5 nous indique qu'ici aussi le taux de covalence est surestimé, mais seulement d'environ 20%.

IV. Conclusions

Les évaluations numériques dont nous avons donné les résultats dans les pages qui précèdent montrent avec évidence qu'on peut être conduit à une estimation manifestement exagérée du taux de covalence si on tient compte de celle-ci selon un modèle trop simplifié, par exemple en se contentant d'un facteur de réduction orbitale. Il nous est apparu qu'il convenait de ne pas négliger le rôle de la partie de la fonction d'onde attachée aux ligandes, ni celui des intégrales de recouvrement. Cependant, dans le cas des ions de configuration $3\,d^3$, une erreur encore plus importante s'introduit si on néglige les états de transfert de charge.

Il est intéressant de remarquer que, si les corrections que nous avons introduites sont essentielles pour l'évaluation de la covalence, celles qui interviennent dans le travail déjà cité[4]) de SUGANO et PETER jouent un rôle tout aussi important sur l'anisotropie du tenseur g et sur le paramètre D du champ cristallin. Aussi est-il permis de penser qu'un accord encore plus serré entre théorie et expérience résulterait d'une analyse où seraient combinées les deux méthodes.

L'effet considérable de la covalence, et de la manière dont on en tient compte, sur le facteur g des ions $3\,d^3$ et, à un degré moindre, sur celui des ions $3\,d^8$ nous permet d'inférer qu'il convient d'être très prudent lorsqu'on évalue la covalence d'un complexe paramagnétique à partir du facteur g de sa résonance électronique. C'est pourquoi il est certainement d'un

égal intérêt d'appliquer les méthodes que nous venons d'exposer aux ions des autres configurations $3\,d^n$. Pour notre part, nous avons d'ores et déjà entrepris une telle étude sur la configuration $3\,d^5$.

Nous tenons à exprimer nos remerciements au Prof. M. PETER, au Dr C. K. JØRGENSEN et au Dr K. A. MÜLLER, qui nous ont communiqué leurs travaux avant publication et avec qui nous avons eu d'utiles discussions.

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une recherche appuyée par le Fonds national suisse de la recherche scientifique, que nous remercions ici.

Appendice

A. *Fonctions d'onde*

Nous allons, dans cet appendice, indiquer les méthodes utilisées dans les calculs numériques dont les résultats précèdent.

Il convient tout d'abord d'établir la forme des fonctions d'onde dont nous aurons besoin. Nous employerons des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (méthode LCAO). En particulier, les combinaisons des orbitales p des ligandes présentant les propriétés de symétrie requises pour servir de bases aux représentations Γ_1^+, Γ_3^+ (orbitales σ) et Γ_4^+, Γ_5^+ (orbitales π) sont les suivantes:

$$\Gamma_1^+: \quad |p\,\sigma\,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}\{-|p\,x\,1\rangle + |p\,x\,4\rangle - |p\,y\,2\rangle + |p\,y\,5\rangle - |p\,z\,3\rangle + |p\,z\,6\rangle\},$$

$$\Gamma_3^+: \quad |p\,\sigma\,u\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}}\{-2\,|p\,z\,3\rangle + 2\,|p\,z\,6\rangle + |p\,x\,1\rangle - |p\,x\,4\rangle + |p\,y\,2\rangle - |p\,y\,5\rangle\},$$

$$|p\,\sigma\,v\rangle = \frac{1}{2}\{-|p\,x\,1\rangle + |p\,x\,4\rangle + |p\,y\,2\rangle - |p\,y\,5\rangle\},$$

$$\Gamma_4^+: \quad |p\,\pi\,z\rangle = \frac{1}{2}\{|p\,y\,1\rangle - |p\,y\,4\rangle - |p\,x\,2\rangle + |p\,x\,5\rangle\},$$

$$|p\,\pi\,y\rangle = \frac{1}{2}\{|p\,x\,3\rangle - |p\,x\,6\rangle - |p\,z\,1\rangle + |p\,z\,4\rangle\},$$

$$|p\,\pi\,x\rangle = \frac{1}{2}\{|p\,z\,2\rangle - |p\,z\,5\rangle - |p\,y\,3\rangle + |p\,y\,6\rangle\},$$

$$\Gamma_5^+: \quad |p\,\pi\,a\rangle = \frac{1}{2}\{|p\,y\,1\rangle - |p\,y\,4\rangle + |p\,x\,2\rangle - |p\,x\,5\rangle\},$$

$$|p\,\pi\,b\rangle = \frac{1}{2}\{|p\,x\,3\rangle - |p\,x\,6\rangle + |p\,z\,1\rangle - |p\,z\,4\rangle\},$$

$$|p\,\pi\,c\rangle = \frac{1}{2}\{|p\,z\,2\rangle - |p\,z\,5\rangle + |p\,y\,3\rangle - |p\,y\,6\rangle\}$$

où nous avons noté $|u\rangle$ et $|v\rangle$ les fonctions qui se transforment comme $1/\sqrt{3}\ (3z^2 - r^2)$ et $(x^2 - y^2)$. Les états $|x\rangle$, $|y\rangle$ et $|z\rangle$ se transforment comme les variables correspondantes, alors que les états $|a\rangle$, $|b\rangle$ et $|c\rangle$ se transforment respectivement comme $x\,y$, $z\,x$ et $y\,z$. Les notations pour les états p des ligandes sont celles utilisées par STEVENS[16]). Le nombre en troisième place indique la position du ligande, qui a pour coordonnées le vecteur $\boldsymbol{a}^{(\nu)}$.

$$\boldsymbol{a}^{(1)} = (a, 0, 0)\,, \qquad \boldsymbol{a}^{(2)} = (0, a, 0)\,, \qquad \boldsymbol{a}^{(3)} = (0, 0, a)\,,$$

$$\boldsymbol{a}^{(4)} = (-a, 0, 0)\,, \qquad \boldsymbol{a}^{(5)} = (0, -a, 0)\,, \qquad \boldsymbol{a}^{(6)} = (0, 0, -a)\,.$$

Passons maintenant aux combinaisons liantes et antiliantes des fonctions d'onde de l'ion central avec celles des ligandes.

1. Sans recouvrement.

Nous n'écrirons qu'une fonction d'onde par représentation.

$$\begin{aligned}
\gamma_a\colon &\quad |u\rangle = \alpha\,|du\rangle - \sqrt{1-\alpha^2}\,|p\,\sigma\,u\rangle\,,\\
\gamma_l\colon &\quad |u'\rangle = \sqrt{1-\alpha^2}\,|du\rangle + \alpha\,|p\,\sigma\,u\rangle\,,\\
\varepsilon_a\colon &\quad |a\rangle = \beta\,|da\rangle - \sqrt{1-\beta^2}\,|p\,\pi\,a\rangle\,,\\
\varepsilon_l\colon &\quad |a'\rangle = \sqrt{1-\beta^2}\,|da\rangle + \beta\,|p\,\pi\,a\rangle\,.
\end{aligned}$$

2. Avec recouvrement.

Nous notons $\Sigma_\sigma = 2\,S\,(d\gamma, p\,\sigma)$ et $\Sigma_\pi = 2\,S\,(d\varepsilon, p\,\pi)$, les intégrales de recouvrement de groupe.

Avant de faire intervenir la covalence, il faut orthonormaliser nos fonctions de départ. Nous aurons pour la représentation Γ_3^+:

$$\begin{aligned}
|u_0\rangle &= \xi\,|du\rangle + \eta\,|p\,\sigma\,u\rangle\,,\\
|u_0'\rangle &= \eta\,|du\rangle + \xi\,|p\,\sigma\,u\rangle
\end{aligned}$$

où

$$\xi = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\Sigma_\sigma}} + \frac{1}{\sqrt{1+\Sigma_\sigma}}\right) \quad \text{et} \quad \eta = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\Sigma_\sigma}} - \frac{1}{\sqrt{1+\Sigma_\sigma}}\right).$$

Les fonctions de Γ_5^+ sont de la même forme, en remplaçant Σ_σ par Σ_π.

$$\begin{aligned}
|a_0\rangle &= \xi'\,|da\rangle + \eta'\,|p\,\pi\,a\rangle\,,\\
|a_0'\rangle &= \eta'\,|da\rangle + \xi'\,|p\,\pi\,a\rangle\,.
\end{aligned}$$

En présence de covalence, les combinaisons adéquates seront alors:

$$\gamma_a\colon\ |u\rangle = \alpha\,|u_0\rangle - \sqrt{1-\alpha^2}\,|u_0'\rangle\,, \qquad \varepsilon_a\colon\ |a\rangle = \beta\,|a_0\rangle - \sqrt{1-\beta^2}\,|a_0'\rangle\,,$$

$$\gamma_l\colon\ |u'\rangle = \sqrt{1-\alpha^2}\,|u_0\rangle + \alpha\,|u_0'\rangle\,, \qquad \varepsilon_l\colon\ |a'\rangle = \sqrt{1-\beta^2}\,|a_0\rangle + \beta\,|a_0'\rangle\,.$$

B. *Eléments de matrice entre états atomiques*

Le calcul de la partie isotrope du tenseur g_{ik} ne fait intervenir que l'approximation cubique de l'environnement cristallin. A cette approximation, le tenseur Λ_{ik} est sphérique et ne possède qu'une composante indépendante, $\Lambda = \Lambda_{ii}$. Il nous suffit donc de calculer Λ_{zz}. Les seuls opérateurs à un électron dont les éléments de matrice nous intéressent sont alors l_z et u_z.

Nous donnons ci-dessous quelques exemples de l'action des opérateurs l_z et u_z sur les fonctions atomiques.

$$l_z\,|db\rangle = i\,|dc\rangle\,, \qquad l_z\,|dv\rangle = 2\,i\,|da\rangle\,.$$

Si on fait agir l_z sur les états des ligandes, il faut tenir compte du déplacement de l'origine des fonctions d'onde [cf. STEVENS[16])]. Si on agit sur le $\nu^{ème}$ ligande, on a:

$$\boldsymbol{l} = (\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}) = (\boldsymbol{r}^{(\nu)} \times \boldsymbol{p}) + (\boldsymbol{a}^{(\nu)} \times \boldsymbol{p}) = \boldsymbol{l}^{(\nu)} + (\boldsymbol{a}^{(\nu)} \times \boldsymbol{p})$$

où $\boldsymbol{r}^{(\nu)}$ est le rayon vecteur à partir du noyau du ligande.

$$l_z\,|p\,x\,3\rangle = i\,|p\,y\,3\rangle\,,$$

$$l_z\,|p\,x\,1\rangle = l_z^{(1)}\,|p\,x\,1\rangle + a\,p_y\,|p\,x\,1\rangle = i\,|p\,y\,1\rangle + a\,p_y\,|p\,x\,1\rangle\,,$$

$$l_z\,|p\,x\,4\rangle = l_z^{(4)}\,|p\,x\,4\rangle - a\,p_y\,|p\,x\,4\rangle = i\,|p\,y\,4\rangle - a\,p_y\,|p\,x\,4\rangle\,.$$

Quant aux éléments de matrice mixtes, ils sont de la forme:

$$\langle db\,|\,l_z\,|\,p\,z\,2\rangle = -\langle p\,z\,2\,|\,l_z\,|\,db\rangle = -\,i\,\langle p\,z\,2\,|\,dc\rangle = -\,i\,S\,(d\varepsilon, p\,\pi)\,,$$

$$\langle dv\,|\,l_z\,|\,p\,y\,1\rangle = -\langle p\,y\,1\,|\,l_z\,|\,dv\rangle = -\,2\,i\,\langle p\,y\,1\,|\,da\rangle = -\,2\,i\,S\,(d\varepsilon, p\,\pi)\,,$$

$$\langle da\,|\,l_z\,|\,p\,x\,1\rangle = -\langle p\,x\,1\,|\,l_z\,|\,da\rangle = 2\,i\,\langle p\,x\,1\,|\,dv\rangle = -\,2\,i\,S\,(d\gamma, p\,\sigma)\,.$$

Les éléments de u_z peuvent être approximés de la façon suivante:

$$\boldsymbol{u} = C\,(\mathrm{grad}\,U \times \boldsymbol{p}) = C\left\{(\mathrm{grad}\,U_0 \times \boldsymbol{p}) + \sum_\nu (\mathrm{grad}\,U_\nu \times \boldsymbol{p})\right\}$$

$$= \xi(r)\,(\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}) + \sum_\nu \xi_\nu(r^{(\nu)})\,(\boldsymbol{r}^{(\nu)} \times \boldsymbol{p})$$

où on considère le potentiel électrostatique comme la superposition de potentiels sphériques dus à l'ion central (U_0) et aux ligandes (U_ν).

$$u_z = \xi(r)\, l_z + \sum_\nu \xi_\nu(r^{(\nu)})\, l_z^{(\nu)} .$$

Les fonctions $\xi(r)$ sont approximativement proportionnelles à $1/r^3$ et ne sont ainsi importantes qu'au voisinage de l'origine, ce qui fait que les intégrales à deux centres où elles interviennent sont négligeables. Pratiquement, il n'y aura donc pas de matrice mixte pour u_z.

Quant aux autres éléments, nous aurons, par exemple, pour un ion $3\,d^n$ entouré de ligandes $2\,p^6$.

$$\langle dc \,|\, u_z \,|\, db\rangle = \langle dc \,|\, \xi(r)\, l_z \,|\, db\rangle = \zeta_{3d} \langle dc \,|\, l_z \,|\, db\rangle = i\, \zeta_{3d} ,$$

$$\langle p\, y\, 1 \,|\, u_z \,|\, p\, x\, 1\rangle = \langle p\, y\, 1 \,|\, \xi_1(r^{(1)})\, l_z^{(1)} \,|\, p\, x\, 1\rangle = \zeta_{2p} \langle p\, y \,|\, l_z \,|\, p\, x\rangle = i\, \zeta_{2p}$$

où ζ_{3d} et ζ_{2p} sont respectivement les constantes d'interaction spin-orbite pour un électron $3\,d$ de l'ion central et pour un électron $2\,p$ des ligandes.

C. *Eléments de matrice entre états d'un électron*

Ici encore, nous donnerons seulement quelques exemples des éléments de matrice intervenant dans le calcul de l'hamiltonien de spin.

1. Sans recouvrement.

$$\langle a \,|\, l_z \,|\, v\rangle = i\left(2\,\alpha\,\beta - \sqrt{1-\alpha^2}\,\sqrt{1-\beta^2}\right),$$

$$\langle a \,|\, u_z \,|\, v\rangle = i\left(2\,\alpha\,\beta\,\zeta_{3d} - \sqrt{1-\alpha^2}\,\sqrt{1-\beta^2}\,\zeta_{2p}\right),$$

$$\langle a \,|\, l_z \,|\, v'\rangle = i\left(2\,\beta\sqrt{1-\alpha^2} + \alpha\sqrt{1-\beta^2}\right),$$

$$\langle a \,|\, u_z \,|\, v'\rangle = i\left(2\,\beta\sqrt{1-\alpha^2}\,\zeta_{3d} + \alpha\sqrt{1-\beta^2}\,\zeta_{2p}\right),$$

$$\langle c \,|\, l_z \,|\, b'\rangle = \frac{i}{2}\,\beta\sqrt{1-\beta^2},$$

$$\langle c \,|\, u_z \,|\, b'\rangle = i\,\beta\sqrt{1-\beta^2}\left(\zeta_{3d} - \frac{1}{2}\,\zeta_{2p}\right),$$

$$\langle c \,|\, l_z \,|\, y'\rangle = -\frac{i}{2}\sqrt{1-\beta^2},$$

$$\langle c \,|\, u_z \,|\, y'\rangle = -\frac{i}{2}\sqrt{1-\beta^2}\,\zeta_{2p}.$$

2. Avec recouvrement.

Posons:

$$A = 2\,\xi\,\xi' - \eta\,\eta' + 2\,\Sigma_\sigma\,\eta\,\xi' + 2\,\Sigma_\pi\,\xi\,\eta',$$

$$B = 2\,\eta\,\eta' - \xi\,\xi' + 2\,\Sigma_\sigma\,\xi\,\eta' + 2\,\Sigma_\pi\,\eta\,\xi',$$

$$C = 2\,\xi\,\eta' - \eta\,\xi' + 2\,\Sigma_\sigma\,\eta\,\eta' + 2\,\Sigma_\pi\,\xi\,\xi',$$

$$D = 2\,\eta\,\xi' - \xi\,\eta' + 2\,\Sigma_\sigma\,\xi\,\xi' + 2\,\Sigma_\pi\,\eta\,\eta',$$

$$A' = 2\,\xi\,\xi' - R\,\eta\,\eta',$$

$$B' = 2\,\eta\,\eta' - R\,\xi\,\xi',$$

$$C' = 2\,\xi\,\eta' - R\,\eta\,\xi',$$

$$D' = 2\,\eta\,\xi' - R\,\xi\,\eta'$$

où

$$R = \frac{\zeta_{2p}}{\zeta_{3d}}.$$

On aura alors:

$$\langle a\,|\,l_z\,|\,v\rangle$$
$$= i\left[A\,\alpha\,\beta + B\sqrt{1-\alpha^2}\,\sqrt{1-\beta^2} - C\,\alpha\sqrt{1-\beta^2} - D\beta\sqrt{1-\alpha^2}\right],$$

$$\langle a\,|\,u_z\,|\,v\rangle$$
$$= i\,\zeta_{3d}\left[A'\,\alpha\,\beta + B'\sqrt{1-\alpha^2}\,\sqrt{1-\beta^2} - C'\,\alpha\sqrt{1-\beta^2} - D'\beta\sqrt{1-\alpha^2}\right],$$

$$\langle a\,|\,l_z\,|\,v'\rangle$$
$$= i\left[D\alpha\,\beta - C\sqrt{1-\alpha^2}\,\sqrt{1-\beta^2} - B\,\alpha\sqrt{1-\beta^2} + A\,\beta\sqrt{1-\alpha^2}\right],$$

$$\langle a\,|\,u_z\,|\,v'\rangle$$
$$= i\,\zeta_{3d}\left[D'\alpha\,\beta - C'\sqrt{1-\alpha^2}\,\sqrt{1-\beta^2} - B'\,\alpha\sqrt{1-\beta^2} + A'\,\beta\sqrt{1-\alpha^2}\right],$$

$$\langle c\,|\,l_z\,|\,b'\rangle = \frac{i}{2}\left[\beta\sqrt{1-\beta^2}\,(\xi'^2 - \eta'^2) + \xi'\,\eta'\right],$$

$$\langle c\,|\,u_z\,|\,b'\rangle = i\,\zeta_{3d}\left[\beta\sqrt{1-\beta^2}\,(\xi'^2 - \eta'^2)\left(1 - \frac{1}{2}R\right) - \xi'\,\eta'\left(1 + \frac{1}{2}R\right)\right],$$

$$\langle c\,|\,l_z\,|\,y'\rangle = \frac{i}{2}\left(\beta\,\eta' - \sqrt{1-\beta^2}\,\xi'\right),$$

$$\langle c\,|\,u_z\,|\,y'\rangle = \frac{i}{2}\left(\beta\,\eta' - \sqrt{1-\beta^2}\,\xi'\right)\zeta_{2p}.$$

D. *Eléments de matrice de L_z et U_z pour un ion 3 d^3*

Les éléments de matrice de L_z et U_z étant indépendants du nombre quantique M, nous les calculerons entre des états de M maximum, soit $M = 3/2$. De plus, pour chaque représentation ${}^4\Gamma_5$ nous n'écrirons que l'état se transformant comme $x\,y$, car c'est le seul qui intervient dans le calcul de $\Lambda_{z\,z}$.

Les fonctions sont des produits antisymétrisés de fonctions à un électron. Les symboles pour un électron représentent un électron ou un trou suivant que la configuration est formée des uns ou des autres.

Configuration ε_a^3 ou $\bar{\varepsilon}_a^3$

$$ {}^4\Gamma_2: \quad |0\rangle = |\overset{+}{a}\,\overset{+}{b}\,\overset{+}{c}\rangle \quad \text{état fondamental}. $$

Configuration $\varepsilon_a^2\,\gamma_a$

$$ {}^4\Gamma_5^1: \quad |A_1\rangle = |\overset{+}{b}\,\overset{+}{c}\,\overset{+}{v}\rangle. $$

Configuration $\bar{\varepsilon}_a^2\,\bar{\gamma}_l$

$$ {}^4\Gamma_5^2: \quad |A_2\rangle = |\overset{+}{b}\,\overset{+}{c}\,\overset{+}{v}'\rangle. $$

Configuration $\bar{\varepsilon}_a^2\,\bar{\varepsilon}_l$

$$ {}^4\Gamma_5^3: \quad |A_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\overset{+}{a}\,\overset{+}{b}\,\overset{+}{b}'\rangle - |\overset{+}{c}\,\overset{+}{a}\,\overset{+}{c}'\rangle\}. $$

Configuration $\bar{\varepsilon}_a^2\,\bar{\delta}$

$$ {}^4\Gamma_5^4: \quad |A_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\overset{+}{a}\,\overset{+}{b}\,\overset{+}{y}'\rangle + |\overset{+}{c}\,\overset{+}{a}\,\overset{+}{x}'\rangle\}, $$

$$ \langle 0\,|\,L_z\,|\,A_1\rangle = \left\langle \overset{+}{a}\,\overset{+}{b}\,\overset{+}{c}\,\middle|\,\sum_i l_{i\,z}\,\middle|\,\overset{+}{b}\,\overset{+}{c}\,\overset{+}{v}\right\rangle = \langle a\,|\,l_z\,|\,v\rangle, $$

$$ \langle 0\,|\,U_z\,S_z\,|\,A_1\rangle = \left\langle \overset{+}{a}\,\overset{+}{b}\,\overset{+}{c}\,\middle|\,\sum_i u_{i\,z}\,s_{i\,z}\,\middle|\,\overset{+}{b}\,\overset{+}{c}\,\overset{+}{v}\right\rangle = \langle \overset{+}{a}\,|\,u_z\,s_z\,|\,\overset{+}{v}\rangle, $$

$$ \frac{3}{2}\langle 0\,|\,U_z\,|\,A_1\rangle = \frac{1}{2}\langle \overset{+}{a}\,|\,u_z\,|\,\overset{+}{v}\rangle, $$

$$ \langle 0\,|\,U_z\,|\,A_1\rangle = \frac{1}{3}\langle a\,|\,u_z\,|\,v\rangle, $$

$$\langle 0 \mid L_z \mid A_2 \rangle = \langle a \mid l_z \mid v' \rangle ,$$

$$\langle 0 \mid U_z \mid A_2 \rangle = -\frac{1}{3} \langle a \mid u_z \mid v' \rangle .$$

Le signe (−), à la dernière ligne, provient de ce qu'on a affaire à une configuration formée de trous.

$$\langle 0 \mid L_z \mid A_3 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle c \mid l_z \mid b' \rangle - \langle b \mid l_z \mid c' \rangle] ,$$

$$\langle 0 \mid U_z \mid A_3 \rangle = -\frac{1}{3\sqrt{2}} [\langle c \mid u_z \mid b' \rangle - \langle b \mid u_z \mid c' \rangle] ,$$

$$\langle 0 \mid L_z \mid A_4 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle c \mid l_z \mid y' \rangle + \langle b \mid l_z \mid x' \rangle] ,$$

$$\langle 0 \mid U_z \mid A_4 \rangle = -\frac{1}{3\sqrt{2}} [\langle c \mid u_z \mid y' \rangle + \langle b \mid u_z \mid x' \rangle] .$$

E. *Contributions à l'hamiltonien de spin*

Il nous est maintenant loisible de calculer les constantes $\varkappa_\alpha$ et $\Lambda^\alpha_{zz} = \Lambda^\alpha$ qui contribuent au facteur g.

$$g = g_e - 2 \sum_\alpha \varkappa_\alpha \Lambda^\alpha .$$

1. Sans recouvrement.

$$\varkappa_1 \Lambda^1 = \frac{\lambda}{E_1 - E_0} \times \left(2\alpha\beta - R\sqrt{1-\alpha^2}\sqrt{1-\beta^2}\right)\left(2\alpha\beta - \sqrt{1-\alpha^2}\sqrt{1-\beta^2}\right),$$

$$\varkappa_2 \Lambda^2 = -\frac{\lambda}{E_2 - E_0} \times \left(2\beta\sqrt{1-\alpha^2} + R\alpha\sqrt{1-\beta^2}\right)\left(2\beta\sqrt{1-\alpha^2} + \alpha\sqrt{1-\beta^2}\right),$$

$$\varkappa_3 \Lambda^3 = -\frac{\lambda}{E_3 - E_0}\left(1 - \frac{R}{2}\right)\beta^2 (1-\beta^2) ,$$

$$\varkappa_4 \Lambda^4 = -\frac{\lambda}{E_4 - E_0}\frac{R}{2}(1-\beta^2)$$

où $R = \zeta_{2p}/\zeta_{3d}$ et où λ, constante d'interaction spin-orbite pour le niveau fondamental ^4F, vaut $\lambda = (1/3)\ \zeta_{3d}$.

2. Avec recouvrement.

$$\varkappa_1 \Lambda^1 = \frac{\lambda}{E_1 - E_0}$$
$$\times \left(A' \alpha \beta + B' \sqrt{1-\alpha^2}\sqrt{1-\beta^2} - C' \alpha \sqrt{1-\beta^2} - D'\beta \sqrt{1-\alpha^2}\right)$$
$$\times \left(A \alpha \beta + B \sqrt{1-\alpha^2}\sqrt{1-\beta^2} - C \alpha \sqrt{1-\beta^2} - D\beta \sqrt{1-\alpha^2}\right),$$

$$\varkappa_2 \Lambda^2 = -\frac{\lambda}{E_2 - E_0}$$
$$\times \left(D'\alpha \beta - C' \sqrt{1-\alpha^2}\sqrt{1-\beta^2} - B' \alpha \sqrt{1-\beta^2} + A' \beta \sqrt{1-\alpha^2}\right)$$
$$\times \left(D\alpha \beta - C \sqrt{1-\alpha^2}\sqrt{1-\beta^2} - B \alpha \sqrt{1-\beta^2} + A \beta \sqrt{1-\alpha^2}\right),$$

$$\varkappa_3 \Lambda^3 = -\frac{\lambda}{E_3 - E_0}\left[\beta \sqrt{1-\beta^2}\,(\xi'^2 - \eta'^2)\left(1 - \frac{R}{2}\right) - \xi' \eta' \left(1 + \frac{R}{2}\right)\right]$$
$$\times \left[\beta \sqrt{1-\beta^2}\,(\xi'^2 - \eta'^2) + \xi' \eta'\right],$$

$$\varkappa_4 \Lambda^4 = -\frac{\lambda}{E_4 - E_0}\,\frac{R}{2}\left(\sqrt{1-\beta^2}\,\xi' - \beta \eta'\right)^2.$$

F. *Etats de $3d^3$ ne contribuant pas à g_{ik}*

Nous traiterons comme exemple une seule des trois configurations qui contribuent à N_{ik}, mais pas à M_{ik}, la configuration $\bar{\varepsilon}_a^3\, \bar{\gamma}_a^3\, \bar{\delta}$.

Configuration fondamentale $\bar{\varepsilon}_a^3\, \bar{\gamma}_a^4$

$$^4\Gamma_2: \quad |0\rangle = |\overset{+}{a}\, \overset{+}{b}\, \overset{+}{c}\, \overset{+}{u}\, \overset{+}{v}\, \bar{u}\, \bar{v}\rangle.$$

Configuration $\bar{\varepsilon}_a^3\, \bar{\gamma}_a^3\, \bar{\delta}$

$$^4\Gamma_5^5 \text{ provient de } {}^4\Gamma_2(\bar{\varepsilon}_a^3) \times {}^1\Gamma_4\,(\bar{\gamma}_a^3\, \bar{\delta}),$$

$$|A_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\overset{+}{a}\, \overset{+}{b}\, \overset{+}{c}\, u\, \overset{+}{v}\, \bar{v}\, \bar{z}'\rangle + |\overset{+}{a}\, \overset{+}{b}\, \overset{+}{c}\, \overset{+}{v}\, \bar{u}\, \bar{v}\, \overset{+}{z}'\rangle\}.$$

$$^4\Gamma_5^6 \text{ provient de } {}^4\Gamma_2(\bar{\varepsilon}_a^3) \times {}^3\Gamma_4\,(\bar{\gamma}_a^3\, \bar{\delta}),$$

$$|A_6\rangle = \frac{1}{\sqrt{30}}\{3\,[|\overset{+}{a}\, \overset{+}{b}\, \overset{+}{c}\, \overset{+}{u}\, \overset{+}{v}\, \bar{v}\, \bar{z}'\rangle - |\overset{+}{a}\, \overset{+}{b}\, \overset{+}{c}\, \overset{+}{v}\, \bar{u}\, \bar{v}\, \overset{+}{z}'\rangle]$$
$$- 2\,[|\overset{+}{a}\, \overset{+}{b}\, \bar{c}\, \overset{+}{u}\, \overset{+}{v}\, \bar{v}\, \overset{+}{z}'\rangle + |\overset{+}{a}\, \bar{b}\, \overset{+}{c}\, \overset{+}{u}\, \overset{+}{v}\, \bar{v}\, \overset{+}{z}'\rangle + |\bar{a}\, \overset{+}{b}\, \overset{+}{c}\, \overset{+}{u}\, \overset{+}{v}\, \bar{v}\, \overset{+}{z}'\rangle]\},$$

$$\langle 0 \mid L_z \mid A_5 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[- \langle \bar{u} \mid l_z \mid \bar{z}' \rangle - \langle \overset{+}{u} \mid l_z \mid \overset{+}{z}' \rangle \right],$$

$$\langle 0 \mid U_z \mid A_5 \rangle = - \frac{1}{3\sqrt{2}} \left[\langle \bar{u} \mid u_z \mid \bar{z}' \rangle - \langle \overset{+}{u} \mid u_z \mid z' \rangle \right] = 0 .$$

Les contributions de $\mid A_5 \rangle$ à M_{zz} et à N_{zz}, respectivement proportionnelles à $\langle 0 \mid L_z \mid A_5 \rangle \langle A_5 \mid U_z \mid 0 \rangle$ et à $\langle 0 \mid U_z \mid A_5 \rangle \langle A_5 \mid U_z \mid 0 \rangle$ sont toutes deux nulles.

$$\langle 0 \mid L_z \mid A_6 \rangle = \frac{3}{\sqrt{30}} \left[- \langle \bar{u} \mid l_z \mid \bar{z}' \rangle + \langle \overset{+}{u} \mid l_z \mid \overset{+}{z}' \rangle \right] = 0 ,$$

$$\langle 0 \mid U_z \mid A_6 \rangle = - \frac{1}{\sqrt{30}} \left[\langle \bar{u} \mid u_z \mid \bar{z}' \rangle + \langle \overset{+}{u} \mid u_z \mid \overset{+}{z}' \rangle \right] .$$

La contribution à M_{zz}, contenant $\langle 0 \mid L_z \mid A_6 \rangle$, est nulle, alors que celle à N_{zz} ne l'est pas.

G. *Contributions à l'hamiltonien de spin pour un ion $3\,d^8$*

Configuration $\bar{\gamma}_a^2$

$$^4\Gamma_2 : \quad \mid 0 \rangle = \mid \overset{+}{u}\, \overset{+}{v} \rangle .$$

Configuration $\bar{\gamma}_a\, \bar{\varepsilon}_a$

$$^4\Gamma_5^1 : \quad \mid A_1 \rangle = \mid \overset{+}{u}\, \overset{+}{a} \rangle .$$

Configuration $\bar{\gamma}_a\, \bar{\varepsilon}_l$

$$^4\Gamma_5^2 : \quad \mid A_2 \rangle = \mid \overset{+}{u}\, \overset{+}{a}' \rangle .$$

Configuration $\bar{\gamma}_a\, \bar{\delta}$

$$^4\Gamma_5^3 : \quad \mid A_3 \rangle = \mid \overset{+}{v}\, \overset{+}{z}' \rangle .$$

1. Sans recouvrement.

$$\varkappa_1 \Lambda^1 = - \frac{\lambda}{E_1 - E_0} \times \left(2\,\alpha\,\beta - R\sqrt{1-\alpha^2}\,\sqrt{1-\beta^2} \right) \left(2\,\alpha\,\beta - \sqrt{1-\alpha^2}\,\sqrt{1-\beta^2} \right),$$

$$\varkappa_2 \Lambda^2 = - \frac{\lambda}{E_2 - E_0} \times \left(2\,\alpha\sqrt{1-\beta^2} + R\,\beta\sqrt{1-\alpha^2} \right) \left(2\,\alpha\sqrt{1-\beta^2} + \beta\sqrt{1-\alpha^2} \right),$$

$$\varkappa_3 \Lambda^3 = - \frac{\lambda}{E_3 - E_0} \frac{R}{3} (1 - \alpha^2) .$$

2. Avec recouvrement.

$$\varkappa_1 \Lambda^1 = -\frac{\lambda}{E_1 - E_0}$$
$$\times \left(A' \alpha \beta + B' \sqrt{1-\alpha^2}\sqrt{1-\beta^2} - C' \alpha \sqrt{1-\beta^2} - D' \beta \sqrt{1-\alpha^2}\right)$$
$$\times \left(A \alpha \beta + B \sqrt{1-\alpha^2}\sqrt{1-\beta^2} - C \alpha \sqrt{1-\beta^2} - D \beta \sqrt{1-\alpha^2}\right),$$
$$\varkappa_2 \Lambda^2 = -\frac{\lambda}{E_2 - E_0}$$
$$\times \left(C' \alpha \beta - D' \sqrt{1-\alpha^2}\sqrt{1-\beta^2} + A' \alpha \sqrt{1-\beta^2} - B' \beta \sqrt{1-\alpha^2}\right)$$
$$\times \left(C \alpha \beta - D \sqrt{1-\alpha^2}\sqrt{1-\beta^2} + A \alpha \sqrt{1-\beta^2} - B \beta \sqrt{1-\alpha^2}\right),$$
$$\varkappa_3 \Lambda^3 = -\frac{\lambda}{E_3 - E_0} \frac{R}{3} \left(\sqrt{1-\alpha^2}\, \xi - \alpha \eta\right)^2.$$

Le calcul amenant à ces résultats est en tout point semblable à celui développé dans le cas de la configuration $3d^3$.

Bibliographie

1) J. Owen, Proc. Roy. Soc. *A 227*, 183 (1955).
2) K. A. Müller, Phys. Rev. Letters *2*, 341 (1959).
3) B. Bleaney et M. C. M. O'Brien, Proc. Phys. Soc. *B 69*, 1216 (1956).
4) S. Sugano et M. Peter, Phys. Rev. *122*, 381 (1961).
5) L. I. Schiff, Quantum Mechanics (McGraw Hill, Londres 1955), p. 333.
6) E. U. Condon et G. H. Shortley, Theory of Atomic Spectra (Cambridge 1951).
7) G. F. Koster, Phys. Rev. *109*, 227 (1958).
8) H. Statz et G. F. Koster, Phys. Rev. *115*, 1568 (1959).
9) D. S. McClure, Solid State Phys. *9*, 399 (1959).
10) A. A. Manenkov et A. M. Prokhorov, Soviet Phys. – J.E.T.P. *1*, 611 (1955).
11) C. E. Moore, Atomic Energy Levels, U. S. Natl. Bur. Standards Circ. *467*, Vol. II (1952).
12) H. H. Jaffé et G. O. Doak, J. Chem. Phys. *21*, 196 (1953).
13) H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. *21*, 258 (1953).
14) C. K. Jørgensen, non publié.
15) W. Low, Phys. Rev. *109*, 247 (1958).
16) K. W. H. Stevens, Proc. Roy. Soc. *A 219*, 542 (1953).
17) S. Geschwind, P. Kisliuk, M. P. Klein, J. P. Remeika et D. L. Wood, prétirage dont nous remercions M. S. Geschwind.