L'hamiltonien de spin de Koster et Statz : cas de Fe (III) en symétrie cubique

L'hamiltonien de Spin de Koster et Statz: cas de Fe (III) en symétrie cubique[1])

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

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

(19 VIII 70)

Abstract. It is shown that the additional constants of the spin-Hamiltonian due to Koster and Statz appear only from the fourth order of the perturbation calculation in the case of the Fe(III) ion. Hence they are experimentally negligible.

Comme il est bien connu, l'hamiltonien de spin est constitué de deux termes: $\mathcal{H}_s = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_M$, où $\mathcal{H}_c$ est indépendant du champ magnétique $\vec{H}$ et exprime le clivage des niveaux en champ nul, alors que $\mathcal{H}_M$ est linéaire et homogène selon les composantes de $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$.

Koster et Statz [1, 2] ont montré que l'expression habituelle $\mathcal{H}_M = \beta \sum_{ik} g_{ik} B_i S_k$ est insuffisante et doit, en toute généralité, être remplacée par une expression plus complète, dérivée de la théorie des groupes, et faisant intervenir un nombre plus grand de constantes.

En particulier, ces auteurs [1] ont calculé $\mathcal{H}_M$ pour un ion de configuration $3d^5\ ^6S$ (par exemple Fe^{3+}) en symétrie cubique. Désireux d'évaluer l'ordre de grandeur des constantes qui interviennent dans cet hamiltonien, nous allons rappeler leurs résultats.

Les états $|5/2\, M\rangle$ du terme ^6S forment la base d'une représentation $D_{5/2}$ du groupe des rotations qui se réduit, en symétrie cubique, selon les représentations Γ_7 et Γ_8. La transformation unitaire qui exprime cette réduction s'écrit:

$$\Gamma_7 \begin{cases} |r\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{6}} \left(\left| -\dfrac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{5} \left| \dfrac{3}{2} \right\rangle \right) \\[2ex] |s\rangle = -\dfrac{1}{\sqrt{6}} \left(\left| \dfrac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{5} \left| -\dfrac{3}{2} \right\rangle \right) \end{cases}$$

$$\Gamma_8 \begin{cases} |d\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{6}} \left(\sqrt{5} \left| \dfrac{5}{2} \right\rangle + \left| -\dfrac{3}{2} \right\rangle \right) \\[2ex] |e\rangle = \left| -\dfrac{1}{2} \right\rangle \\[2ex] |f\rangle = \left| \dfrac{1}{2} \right\rangle \\[2ex] |g\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{6}} \left(\sqrt{5} \left| -\dfrac{5}{2} \right\rangle + \left| \dfrac{3}{2} \right\rangle \right) \end{cases}$$

[1]) Travail effectué dans le cadre d'une recherche subventionnée par le Fonds national suisse de la Recherche scientifique.

où on a noté $|M\rangle$ pour $|5/2\,M\rangle$. Ces états seront, par la suite, notés $|t\,\tau\rangle$, où t symbolise les représentations Γ_7 ou Γ_8 et τ signifie l'une des lettres r, s, d, e, f ou g.

Dans la base des états propres de Γ_7 et Γ_8, Koster et Statz ont obtenu pour la matrice de $\mathcal{H}_M$, lorsque $\vec{B}$ est parallèle à l'axe z, la forme:

$$\mathcal{H}_M = \beta\, B \left[\begin{array}{cccc|cc} -g_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & g_4 \\ 0 & -g_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g_1 & g_4 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & g_4 & g_3 & 0 \\ g_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & -g_3 \end{array}\right] \begin{array}{c} d \\ e \\ f \\ g \\ r \\ s\,. \end{array}$$

D'autre part, ils ont exprimé ce même opérateur au moyen de l'opérateur équivalent:

$$\mathcal{H}_M = g\,\beta\,B\,S_z + \beta\,B\,(g_0^3\,A_z^3 + g_0^5\,A_z^5 + g_4^5\,B_z^5)$$

avec

$$A_z^3 = S_z^3 - \frac{1}{5}\,[3\,S\,(S+1) - 1]\,S_z\,,$$

$$A_z^5 = 63\,S_z^5 - [70\,S\,(S+1) - 105]\,S_z^3 + [15\,S^2\,(S+1)^2 - 50\,S\,(S+1) + 12]\,S_z$$

$$B_z^5 = \sqrt{35}\,\{6\,[S_z\,(S_x^4 + S_y^4) + (S_x^4 + S_y^4)\,S_z] + 9\,S_z^5 + 3\,[6\,S\,(S+1) - 5]\,S_z^3 \\ - 3\,S\,(S+1)\,[3\,S\,(S+1) - 2]\,S_z\}\,.$$

Cette forme a l'avantage de faire apparaître clairement l'hamiltonien habituel $g\,\beta\,B\,S_z$ et les constantes supplémentaires g_0^3, g_0^5 et g_4^5.

Les deux formes de l'hamiltonien sont reliées par les équations suivantes:

$$g = -\frac{22}{105}\,g_1 + \frac{2}{35}\,g_2 + \frac{2}{21}\,g_3 - \frac{16\sqrt{5}}{105}\,g_4$$

$$g_0^3 = -\frac{8}{81}\,g_1 - \frac{2}{27}\,g_2 - \frac{10}{81}\,g_3 + \frac{\sqrt{5}}{81}\,g_4$$

$$g_0^5 = -\frac{1}{2268}\,g_1 + \frac{1}{378}\,g_2 - \frac{13}{11340}\,g_3 + \frac{1}{567\sqrt{5}}\,g_4$$

$$g_4^5 = -\frac{1}{36\sqrt{35}}\,g_1 + \frac{1}{36\sqrt{35}}\,g_3 + \frac{1}{45\sqrt{7}}\,g_4\,.$$

Le problème que nous nous sommes posé est, comme nous l'avons dit, l'évaluation de l'importance numérique des constantes supplémentaires g_0^3, g_0^5 et g_4^5. Notre calcul sera fondé sur la méthode des perturbations. Nous prendrons pour hamiltonien non perturbé $\mathcal{H}_0$ tous les termes qui ne contribuent pas à lever la dégénérescence du niveau fondamental ${}^6S$ (en symétrie cubique ${}^6\Gamma_1$) et ne participent donc pas directement à $\mathcal{H}_s$. Nous aurons ainsi:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \Lambda + \mathcal{H}_B$$

où Λ est l'interaction spin-orbite et $\mathcal{H}_B = \beta\,B\,(L_z + g_e\,S_z)$ l'hamiltonien Zeeman, et où on laisse de côté l'interaction spin-spin, dont les contributions sont négligeables vis à vis de celles de Λ. Le calcul de perturbation sera poussé jusqu'au quatrième ordre.

Premier ordre

Nous allons exprimer la contribution du premier ordre dans les deux bases, $|M\rangle$ et $|t\,\tau\rangle$.

$$\langle M\,|\,\mathcal{H}_M\,|\,M\rangle_1 = g_e\,\beta\,B\,\langle {}^6\Gamma_1\,M\,|\,S_z\,|\,{}^6\Gamma_1\,M\rangle = g_e\,\beta\,B\,M$$

$$\langle t\,\tau\,|\,\mathcal{H}_M\,|\,t\,\tau\rangle_1 = \langle {}^6\Gamma_1\,t\,\tau\,|\,\mathcal{H}_B\,|\,{}^6\Gamma_1\,t\,\tau\rangle = g_e\,\beta\,B\,\langle {}^6\Gamma_1\,t\,\tau\,|\,S_z\,|\,{}^6\Gamma_1\,t\,\tau\rangle\,.$$

Deuxième ordre

La contribution du deuxième ordre aux éléments de matrice de $\mathcal{H}_M$ peut aisément être évaluée dans la base des états $|M\rangle$.

$\mathcal{H}_B$ étant diagonal en S, seuls interviendront des sextuplets. D'autre part, Λ est somme d'opérateurs à un électron $\vec{u}_i \cdot \vec{s}_i$ dont la partie orbitale, vecteur axial, se transforme comme la représentation Γ_4^+. En conséquence, seuls auront des éléments de matrice avec ${}^6\Gamma_1$ les termes ${}^6\Gamma_4$.

Comme l'opérateur $\vec{S}$ est diagonal selon la représentation de la partie orbitale des fonctions d'onde, il n'aura pas d'éléments de matrice entre l'état fondamental ${}^6\Gamma_1$ et les termes ${}^6\Gamma_4$. La partie en $\vec{L}$ de $\mathcal{H}_B$ sera donc seule à intervenir.

Enfin, on peut montrer [3] qu'entre des états de même spin, Λ peut être remplacé par l'opérateur équivalent $\Lambda = \vec{U} \cdot \vec{S}$. Supposant le champ $\vec{B}$ orienté selon l'axe z, on trouve alors pour la contribution du deuxième ordre:

$$\langle M\,|\,\mathcal{H}_M\,|\,M\rangle_2 = -\beta\,B\,M \sum_{\alpha} \frac{\langle {}^6\Gamma_1\,M\,|\,U_z\,|\,\alpha\,{}^6\Gamma_4\,z\,M\rangle\,\langle \alpha\,{}^6\Gamma_4\,z\,M\,|\,L_z\,|\,{}^6\Gamma_1\,M\rangle}{E_\alpha - E_0}\,.$$

Les éléments de matrice de la sommation étant indépendants de M, $\langle M\,|\,\mathcal{H}_M\,|\,M\rangle_2$ est proportionnel à M, c'est-à-dire au terme du premier ordre $\langle M\,|\,\mathcal{H}_M\,|\,M\rangle_1$. En conséquence, le deuxième ordre modifie le facteur g, mais n'apporte aucune contribution aux constantes supplémentaires g_0^3, g_0^5 et g_4^5.

Troisième ordre

L'interaction spin-orbite n'étant pas diagonale dans le spin, il peut intervenir au troisième ordre non seulement des sextuplets, mais aussi des quadruplets et des octuplets, ce qui rend malaisé le calcul dans la base $|M\rangle$; nous utiliserons donc la base $|t\,\tau\rangle$. En revanche, les règles de sélection déjà citées limitent aux représentations Γ_4 les termes prenant part à la perturbation du troisième ordre.

Les seules représentations irréductibles auxquelles nous avons affaire dans cette étape du calcul étant Γ_1 et Γ_4, il convient de faire la remarque suivante: la fonction de base de Γ_1 se transforme comme celle de la représentation D_0 du groupe des rotations, alors que les fonctions de base de Γ_4 se transforment comme celles de D_1. En conséquence, lorsque nous effectuerons le produit direct des fonctions de spin et d'orbite, nous pourrons d'abord réduire la représentation produit selon le groupe des rotations, puis passer au groupe cubique. Les termes ${}^{2S+1}\Gamma_4$ seront donc réduits d'abord en états $|^{2S+1}\Gamma_4\, J\, M\rangle$, puis en états $|^{2S+1}\Gamma_4\, J\, t\,\tau\rangle$. Comme l'interaction spin-orbite répond à la règle de sélection $\Delta J = 0$, seuls les états $|^{2S+1}\Gamma_4\, 5/2\, t\,\tau\rangle$ auront des éléments de matrice de Λ avec les états $|^6\Gamma_1\, t\,\tau\rangle$ du niveau fondamental. Bien entendu, Λ est aussi diagonal en t et τ.

De plus, comme les éléments de matrice $\langle J\, M\, |\Lambda|\, J\, M\rangle$ sont indépendants de M, tous les éléments $\langle ^{2S+1}\Gamma_4\, 5/2\, t\,\tau\, |\Lambda|\, ^6\Gamma_1\, t\,\tau\rangle$ seront indépendants de t et τ. En particulier, on aura:

$$\langle ^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, s\, |\Lambda|\, ^6\Gamma_1\, s\rangle = \langle ^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, d\, |\Lambda|\, ^6\Gamma_1\, d\rangle\,.$$

Les contributions à $\langle t\,\tau\, |\mathcal{H}_M|\, t'\,\tau'\rangle_3$ seront de trois types:

a) $$\beta\, B \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \langle \alpha\, ^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, t\,\tau\, |\, L_z + g_e\, S_z |\, \beta\, ^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, t'\,\tau'\rangle$$

où

$$P_{\alpha\beta} = \frac{\langle ^6\Gamma_1\, s\, |\Lambda|\, \alpha\, ^{2S+1}\Gamma_4\, s\rangle\, \langle \beta\, ^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, s\, |\Lambda|\, ^6\Gamma_1\, s\rangle}{(E_\alpha - E_0)\,(E_\beta - E_0)}$$

b) $$\beta\, B \sum_{\alpha} Q_\alpha \left[[\langle ^6\Gamma_1\, t\,\tau\, |L_z|\, \alpha\, ^6\Gamma_4 \frac{5}{2}\, t'\,\tau'\rangle + \langle \alpha\, ^6\Gamma_4 \frac{5}{2}\, t\,\tau\, |L_z|\, ^6\Gamma_1\, t'\,\tau'\rangle \right]$$

où

$$Q_\alpha = \sum_{\beta} \frac{\langle ^6\Gamma_1\, s\, |\Lambda|\, \beta\, ^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, s\rangle\, \langle \beta\, ^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, s\, |\Lambda|\, \alpha\, ^6\Gamma_4 \frac{5}{2}\, s\rangle}{(E_\alpha - E_0)\,(E_\beta - E_0)}$$

c) $$-g_e\, \beta\, B \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha} \langle ^6\Gamma_1\, t\,\tau\, |S_z|\, ^6\Gamma_1\, t\,\tau\rangle\,.$$

Pour évaluer les éléments de matrice de L_z et S_z, nous allons utiliser le théorème de Wigner-Eckart. Si T_k^q est un opérateur tensoriel, on aura, dans la base $|^{2S+1}\Gamma_4\, J\, M\rangle$:

$$\langle \alpha\, ^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, M\, |T_k^q|\, \beta\, ^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, M'\rangle =$$
$$\langle \alpha\, ^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2} \,\|\, T_k \,\|\, \beta\, ^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\rangle \left\langle \frac{5}{2}\, \frac{5}{2}\; M\; -M' \,\middle|\, \frac{5}{2}\, \frac{5}{2}\; k\; -q\right\rangle\,.$$

La réduction de $D_{5/2}$ selon les représentations cubiques s'exprime par la relation:

$$|^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, t\,\tau\rangle = \sum_M |^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, M\rangle \left\langle \frac{5}{2}\, M\, \middle|\, \frac{5}{2}\, t\,\tau\right\rangle\,.$$

Les coefficients $\langle 5/2\, M\, |\, 5/2\, t\,\tau\rangle$ sont évidemment indépendants de la nature de la représentation $D_{5/2}$ et seront donc les mêmes que ceux de la réduction de $D_{5/2}$ provenant du terme $^6\Gamma_1$ dont la table est donnée au début de cet article.

Les éléments de matrice de T_k^q prennent alors la forme suivante dans la nouvelle base:

$$\langle \alpha\, {}^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, t\, \tau \mid T_k^q \mid \beta\, {}^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, t'\, \tau' \rangle =$$

$$\langle \alpha\, {}^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2} \| T_k \| \beta\, {}^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2} \rangle \sum_{M,M'} \langle \frac{5}{2}\, t\, \tau \mid \frac{5}{2}\, M \rangle \langle \frac{5}{2}\, M' \mid \frac{5}{2}\, t'\, \tau' \rangle \times \langle \frac{5}{2} \frac{5}{2}\, M\, -M' \mid \frac{5}{2} \frac{5}{2}\, k\, -q \rangle$$

Cette relation est également valable si on remplace un des Γ_4 ou les deux par des ${}^6\Gamma_1$, la sommation restant inchangée puisque indépendante de l'origine de la représentation $D_{5/2}$.

Comme $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont tous deux vecteurs axiaux, donc opérateurs tensoriels de même nature, on aura les relations de proportionnalité:

$$\frac{\langle \alpha\, {}^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, t\, \tau \mid L_z \mid \beta\, {}^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, t'\, \tau' \rangle}{\langle {}^6\Gamma_1\, t\, \tau \mid S_z \mid {}^6\Gamma_1\, t'\, \tau' \rangle} = \frac{\langle \alpha\, {}^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2} \| L_z \| \beta\, {}^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2} \rangle}{\langle {}^6\Gamma_1 \| S_z \| {}^6\Gamma_1 \rangle} = R_{\alpha\beta}\,.$$

Ce qui implique que la matrice de L_z est diagonale en t et τ comme l'est celle de S_z.

On aura de même:

$$\frac{\langle \alpha\, {}^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, t\, \tau \mid S_z \mid \alpha\, {}^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2}\, t\, \tau \rangle}{\langle {}^6\Gamma_1\, t\, \tau \mid S_z \mid {}^6\Gamma_1\, t\, \tau \rangle} = \frac{\langle \alpha\, {}^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2} \| S_z \| \alpha\, {}^{2S+1}\Gamma_4 \frac{5}{2} \rangle}{\langle {}^6\Gamma_1 \| S_z \| {}^6\Gamma_1 \rangle} = S_\alpha\,,$$

$$\frac{\langle \alpha\, {}^6\Gamma_4 \frac{5}{2}\, t\, \tau \mid L_z \mid {}^6\Gamma_1\, t\, \tau \rangle}{\langle {}^6\Gamma_1\, t\, \tau \mid S_z \mid {}^6\Gamma_1\, t\, \tau \rangle} = \frac{\langle \alpha\, {}^6\Gamma_4 \frac{5}{2} \| L_z \| {}^6\Gamma_1 \rangle}{\langle {}^6\Gamma_1 \| S_z \| {}^6\Gamma_1 \rangle} = T_\alpha\,.$$

Se rappelant que $\langle t\, \tau \mid \mathcal{H}_M \mid t\, \tau \rangle_1 = g_e\, \beta\, B\, \langle {}^6\Gamma_1\, t\, \tau \mid S_z \mid {}^6\Gamma_1\, t\, \tau \rangle$, on obtient pour la contribution du troisième ordre:

$$\langle t\, \tau \mid \mathcal{H}_M \mid t\, \tau \rangle_3 = \langle t\, \tau \mid \mathcal{H}_M \mid t\, \tau \rangle_1 \left[\sum_\alpha P_{\alpha\alpha} (S_\alpha - 1) + \frac{1}{g_e} \Big(\sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} R_{\alpha\beta} + 2 \sum_\alpha Q_\alpha T_\alpha \Big) \right].$$

On voit donc que le terme du troisième ordre est exactement proportionnel à celui du premier. En conséquence, il modifie le facteur g, mais ne contribue en rien aux constantes supplémentaires g_0^3, g_0^5 et g_4^5.

Quatrième ordre

Le terme $\langle t\, \tau \mid \mathcal{H}_M \mid t'\, \tau' \rangle_4$ se compose de cinq sommes. Trois d'entre elles contiennent les éléments de matrice $\langle {}^6\Gamma_1\, t\, \tau \mid S_z \mid {}^6\Gamma_1\, t\, \tau \rangle$ ou $\langle {}^6\Gamma_4\, 5/2\, t\, \tau \mid L_z \mid {}^6\Gamma_1\, t\, \tau \rangle$ et apportent donc à $\langle t\,\tau \mid \mathcal{H}_M \mid t'\,\tau'\rangle_4$ une contribution proportionnelle à $\langle t\,\tau \mid \mathcal{H}_M \mid t\,\tau\rangle_1$. Ainsi elles modifient g, mais ne prennent aucune part à la formation des constantes g_0^3, g_0^5 et g_4^5.

Les deux sommes restantes sont respectivement de la forme:

$$\text{a)}\quad - \sum_{\alpha\beta\gamma k} \frac{P_{\alpha\beta}}{(E_\gamma - E_0)} \Big[\langle \alpha\ {}^{2S+1}\Gamma_4\ \tfrac{5}{2}\ t\,\tau\,|\Lambda|\,\gamma\ {}^{2S'+1}\Gamma_l\ k\,t\,\tau\rangle \times$$
$$\langle \gamma\ {}^{2S'+1}\Gamma_l\ k\,t\,\tau \mid \mathcal{H}_B \mid \beta\ {}^{2S'+1}\Gamma_4\ \tfrac{5}{2}\ t'\,\tau'\rangle + \langle \alpha\ {}^{2S+1}\Gamma_4\ \tfrac{5}{2}\ t\,\tau \mid \mathcal{H}_B \mid \gamma\ {}^{2S+1}\Gamma_l\ k\,t'\,\tau'\rangle \times$$
$$\langle \gamma\ {}^{2S+1}\Gamma_l\ k\ t'\,\tau'\ |\Lambda|\ \beta\ {}^{2S'+1}\Gamma_4\ \tfrac{5}{2}\ t'\,\tau'\rangle\Big]$$

$$\text{b)}\quad -2\,\beta\,B \sum_{\alpha J} U_{\alpha J}\,\langle \alpha\ {}^6\Gamma_4\ J\ t\,\tau \mid L_z \mid {}^6\Gamma_1\ t'\,\tau'\rangle$$

où

$$U_{\alpha J} = \frac{1}{(E_\alpha - E_0)\ (E_\beta - E_0)\ (E_\gamma - E_0)} \sum_{\beta\gamma k} \langle {}^6\Gamma_1\ t\,\tau\ |\Lambda|\ \beta\ {}^{2S+1}\Gamma_4\ \tfrac{5}{2}\ t\,\tau\rangle \times$$
$$\langle \beta\ {}^{2S+1}\Gamma_4\ \tfrac{5}{2}\ t\,\tau\ |\Lambda|\ \gamma\ {}^{2S'+1}\Gamma_l\ k\,t\,\tau\rangle\,\langle \gamma\ {}^{2S'+1}\Gamma_l\ k\,t\,\tau\ |\Lambda|\ \alpha\ {}^6\Gamma_4\ J\ t\,\tau\rangle\,.$$

Cependant, les états excités résultant d'un transfert de charge n'apportent qu'une faible contribution relativement à celle des états d'origine ionique, c'est pourquoi nous ne conserverons que l'apport de ces derniers, qui sont tous des quadruplets. Dans cette approximation, le terme b) disparaît et la somme de a) ne porte que sur des quadruplets. Les termes ${}^{2S'+1}\Gamma_l$ seront alors ${}^4\Gamma_3$, ${}^4\Gamma_4$ ou ${}^4\Gamma_5$, les seuls ayant un élément de matrice de Λ avec des états $|{}^4\Gamma_4\,5/2\rangle$, ${}^4\Gamma_2$ étant exclu par les règles de sélection du groupe cubique et ${}^4\Gamma_1$ par la règle $\Delta J = 0$. De plus, la contribution des ${}^4\Gamma_4$ peut être laissée de côté, car elle est proportionnelle à $\langle t\,\tau \mid \mathcal{H}_M \mid t\,\tau\rangle_1$.

Tout le calcul se faisant selon les états réduits $|t\,\tau\rangle$, nous allons expliciter cette réduction. Cependant, il convient de remarquer que la réduction de ${}^4\Gamma_4$ et ${}^4\Gamma_5$ fait apparaître deux représentations Γ_8. Nous avons donc, dans ces deux cas, un degré de liberté dans le choix des fonctions d'onde.

Pour ${}^4\Gamma_4$, nous allons expliciter le choix déjà annoncé d'états $|{}^4\Gamma_4\,5/2\,t\,\tau\rangle$ correspondant à la réduction intermédiaire selon les représentations irréductibles du groupe des rotations. Dans le cas de ${}^4\Gamma_5$, nous allons choisir les fonctions de base des deux représentations Γ_8 de façon à ce que l'une d'entre elles n'ait pas d'élément de matrice de Λ avec un état $|{}^4\Gamma_4\,5/2\,t\,\tau\rangle$ et nous ne conserverons donc que l'autre.

Les fonctions réduites dont nous avons besoin pour notre calcul sont les suivantes:

$$|{}^4\Gamma_3\,s\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|u\ -\tfrac{3}{2}\rangle - |v\ \tfrac{1}{2}\rangle\right)$$
$$|{}^4\Gamma_3\,d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|u\ -\tfrac{3}{2}\rangle + |v\ \tfrac{1}{2}\rangle\right)$$
$$|{}^4\Gamma_3\,e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|u\ -\tfrac{1}{2}\rangle - |v\ \tfrac{3}{2}\rangle\right)$$

où u et v représentent les états de base de Γ_3 se transformant comme $1/\sqrt{3}\,(2\,z^2 - x^2 - y^2)$ et $(x^2 - y^2)$.

$$|^4\Gamma_4' s\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}} \left[2 \left| z \; -\frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{3} \left(\left| x - \frac{1}{2} \right\rangle - i \left| y \; -\frac{1}{2} \right\rangle \right) + \left(\left| x \; \frac{3}{2} \right\rangle + i \left| y \; \frac{3}{2} \right\rangle \right) \right]$$

$$|^4\Gamma_4 d\rangle = \frac{1}{2\sqrt{15}} \left[2 \left| z \; -\frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{3} \left(\left| x - \frac{1}{2} \right\rangle - i \left| y - \frac{1}{2} \right\rangle \right) - 5 \left(\left| x \; \frac{3}{2} \right\rangle + i \left| y \; \frac{3}{2} \right\rangle \right) \right]$$

$$|^4\Gamma_4 e\rangle = \frac{1}{2\sqrt{5}} \left[2\sqrt{3} \left| z \; -\frac{1}{2} \right\rangle - \left(\left| x \; -\frac{3}{2} \right\rangle + i \left| y - \frac{3}{2} \right\rangle \right) + \sqrt{3} \left(\left| x \; \frac{1}{2} \right\rangle - i \left| y \; \frac{1}{2} \right\rangle \right) \right]$$

où x, y et z représentent les trois états de base de Γ_4.

$$|^4\Gamma_5' s\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}} \left[2 \left| a \; \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{3} \left(\left| c \; \frac{3}{2} \right\rangle - i \left| b \; \frac{3}{2} \right\rangle \right) + \left(\left| c \; -\frac{1}{2} \right\rangle + i \left| b \; -\frac{1}{2} \right\rangle \right) \right]$$

$$|^4\Gamma_5 d\rangle = \frac{1}{2\sqrt{87}} \left[14 \left| a \; \frac{1}{2} \right\rangle + 5\sqrt{3} \left(\left| c \; \frac{3}{2} \right\rangle - i \left| b \; \frac{3}{2} \right\rangle \right) + \left(\left| c \; -\frac{1}{2} \right\rangle + i \left| b \; -\frac{1}{2} \right\rangle \right) \right]$$

$$|^4\Gamma_5 e\rangle = \frac{1}{2\sqrt{29}} \left[2\sqrt{3} \left| a \; \frac{3}{2} \right\rangle + 5 \left(\left| c \; \frac{1}{2} \right\rangle + i \left| b \; \frac{1}{2} \right\rangle \right) - 3\sqrt{3} \left(\left| c \; -\frac{3}{2} \right\rangle - i \left| b \; -\frac{3}{2} \right\rangle \right) \right]$$

où a, b et c représentent les trois états de base de Γ_5 se transformant comme xy, zx et yz.

Appliquant au calcul des éléments de matrice de Λ et de L_z le théorème de Wigner-Eckart étendu par Statz [4] aux groupes ponctuels, on obtient les résultats suivants:

$$\langle \alpha \, ^4\Gamma_4 \, s \, |\Lambda| \, \gamma \, ^4\Gamma_3 \, s \rangle = - \; 3 \sqrt{\frac{3}{2}} \; i \, A(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha \, ^4\Gamma_4 \, d \, |\Lambda| \, \gamma \, ^4\Gamma_3 \, d \rangle = \langle \alpha \, ^4\Gamma_4 \frac{5}{2} \, e \; |\Lambda| \, \gamma \, ^4\Gamma_3 \, e \rangle = 3 \sqrt{\frac{3}{10}} \; i \, A(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha \, ^4\Gamma_4 \, s \; |L_z| \; \gamma \, ^4\Gamma_3 \, s \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \; i \, B(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha\, {}^4\Gamma_4\, d \mid L_z \mid \gamma\, {}^4\Gamma_3\, d \rangle = -\sqrt{\frac{2}{15}}\; i\, B(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha\, {}^4\Gamma_4\, e \mid L_z \mid \gamma\, {}^4\Gamma_3\, e \rangle = -\sqrt{\frac{6}{5}}\; i\, B(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha\, {}^4\Gamma_4\, s \mid L_z \mid \gamma\, {}^4\Gamma_3\, d \rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}}\; i\, B(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha\, {}^4\Gamma_4\, d \mid L_z \mid \gamma\, {}^4\Gamma_3\, s \rangle = \sqrt{\frac{2}{15}}\; i\, B(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha\, {}^4\Gamma_4\, s \mid \Lambda \mid \gamma\, {}^4\Gamma_5\, s \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2}\, C(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha\, {}^4\Gamma_4\, d \mid \Lambda \mid \gamma\, {}^4\Gamma_5\, d \rangle = \langle \alpha\, {}^4\Gamma_4\, e \mid \Lambda \mid \gamma\, {}^4\Gamma_5\, e \rangle = \frac{\sqrt{87}}{2\sqrt{5}}\, C(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha\, {}^4\Gamma_4\, s \mid L_z \mid \gamma\, {}^4\Gamma_5\, s \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\, D(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha\, {}^4\Gamma_4\, d \mid L_z \mid \gamma\, {}^4\Gamma_5\, d \rangle = \frac{13}{\sqrt{435}}\, D(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha\, {}^4\Gamma_4\, e \mid L_z \mid \gamma\, {}^4\Gamma_5\, e \rangle = \sqrt{\frac{3}{145}}\, D(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha\, {}^4\Gamma_4\, s \mid L_z \mid \gamma\, {}^4\Gamma_5\, d \rangle = -\frac{2}{\sqrt{87}}\, D(\alpha, \gamma)$$

$$\langle \alpha\, {}^4\Gamma_4\, d \mid L_z \mid \gamma\, {}^4\Gamma_5\, s \rangle = -\frac{2}{\sqrt{15}}\, D(\alpha, \gamma) \quad .$$

Posons:

$$G_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} \frac{A(\alpha, \gamma)\; B(\beta, \gamma) + B(\alpha, \gamma)\; A(\beta, \gamma)}{E(\gamma\, {}^4\Gamma_3) - E_0}$$

$$H_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} \frac{C(\alpha, \gamma)\; D(\beta, \gamma) + D(\alpha, \gamma)\; C(\beta, \gamma)}{E(\gamma\, {}^4\Gamma_5) - E_0}$$

$$G = \sum_{\alpha,\beta} P_{\alpha\beta}\, G_{\alpha\beta} \qquad H = \sum_{\alpha,\beta} P_{\alpha\beta}\, H_{\alpha\beta}\,.$$

On obtient alors pour la contribution du quadrième ordre de perturbation aux constantes g_k:

$$g_1 = -\langle d \mid L_z \mid d \rangle_4 = -\frac{3}{5}\, G + \frac{13}{10}\, H$$

$$g_2 = -\langle e \mid L_z \mid e \rangle_4 = -\frac{9}{5}\, G + \frac{3}{10}\, H$$

$$g_3 = -\langle s \mid L_z \mid s \rangle_4 = -3\, G + \frac{1}{2}\, H$$

$$g_4 = \langle s \mid L_z \mid d \rangle_4 = \frac{3}{\sqrt{5}}\, G + \frac{1}{\sqrt{5}}\, H \quad .$$

Passant par les relations linéaires reliant les g_k avec g, g_0^3, g_0^5 et g_4^5, on trouve:

$$\Delta g = -\frac{9}{25}(2\,G + H)$$

$$g_0^3 = \frac{1}{5}(3\,G - H)$$

$$g_0^5 = 0$$

$$g_4^5 = 0\ .$$

On constate que le quatrième ordre de perturbation ne contribue pas à g_0^5 et g_4^5. Ce résultat est tout à fait logique et pouvait être prévu. En effet, tous les éléments de matrice de notre calcul de perturbation appartiennent à des opérateurs dont la partie orbitale se transforme selon la représentation D_1 du groupe des rotations. D'autre part, g_0^5 et g_4^5 font partie de la base d'une représentation D_5. Comme il faut au moins le produit de cinq représentations D_1 pour qu'apparaisse une représentation D_5, il est évident qu'on n'aura aucune contribution à g_0^5 et g_4^5 avant le cinquième ordre.

Nous avons évalué G et H dans le cas de Fe(III) placé dans un cristal de MgO. Les fonctions d'onde utilisées pour le calcul des éléments de matrice de L_z et Λ sont celles du modèle covalent que nous avons développé [5]. Nous avons obtenu les résultats suivants:

$$G = 0{,}643 \cdot 10^{-6}\,, \qquad H = -2{,}139 \cdot 10^{-6}\,, \qquad g_0^3 = 8{,}1 \cdot 10^{-7}\,.$$

Nous voyons que, dans le cas du fer trivalent, les constantes additionnelles de Koster et Statz sont extrêmement faibles, ce qui explique pourquoi l'hamiltonien de spin habituel suffit à la description des résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. F. Koster et H. Statz, Phys. Rev. *113*, 445 (1959).
[2] H. Statz et G. F. Koster, Phys. Rev. *115*, 1568 (1959).
[3] R. Lacroix et G. Emch, Helv. phys. Acta *35*, 592 (1962).
[4] G. F. Koster, Phys. Rev. *109*, 227 (1958).
[5] J. Weber et R. Lacroix, Helv. phys. Acta *44*, 181 (1971).