

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
ET A L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-René REGNARD

SUJET

**Effets vibroniques dans les impuretés paramagnétiques
à triplet orbital fondamental (Fe^{2+} et Co^{2+})
diluées dans des matrices cubiques**

Soutenue le 20 Juin 1975, devant la Commission d'Examen

MM. L. NÉEL

Président

Y. AYANT

E. F. BERTAUT

J. CHAPPERT

M^me T. RAY

M. F. VARRET

} *Examineurs*

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

M. Michel SOUTIF : Président
M. Gabriel CAU : Vice-président

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. ANGLAS D'AURIAU Paul	Mécanique des fluides
ARNAUD Paul	Chimie
AUBERT Guy	Physique
AYANT Yves	Physique approfondie
Mme BARBIER Marie-Jeanne	Physique expérimentale
MM. BARBIER Jean-Claude	Géologie appliquée
BARBIER Reynold	Physique nucléaire
BARON Robert	Statistiques de la cellulose
BARNOU Fernand	Statistiques
BARRA Jean-René	Clinique chirurgicale
BARRIE Joseph	Clinique de Pédiatrie et Pépériculture
BAUDOUIN André	Mathématiques Pures
Mme BERTRAND Françoise	Mathématiques Pures
MM. BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
BLANBERT Maurice	Mathématiques Pures
BOLLIER Louis	Informatique (IUT B)
BONNET Georges	Electrotechnique
BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
BONNET-EYARD Joseph	Pathologie médicale
BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
BRAYARD Yves	Géographie
CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
CALAS François	Anatomie
CARLIER Georges	Biologie végétale
CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHABAUT Claude	Mathématiques Pures
CHARACHON Robert	Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
CHATEAU Robert	Thérapeutique (Neurologie)
CHIBON Pierre	Biologie animale
CHERU André	Pharmacie chimique et chimie analytique
CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
Mme CRAVA Antoine	Mécanique
Mme DECLUS Anne-Marie	Médecine médicale
MM. DECLUS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELORMAS Pierre	Physiologie
DESPORTS Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Métallurgie
DESSAUX Georges	Physiologie animale
DOU Jacques	Mécanique appliquée
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
MM. GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GALLISSOT François	Mathématiques Pures
GALVANI Octave	Mathématiques Pures
GASTHEL Nobi	Analyse numérique
GAVED Michel	Pharmacologie
GEINDE Michel	Electroradiologie
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
JANIN Bernard	Géographie
KAHANE André	Physique générale
KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
KRATZHEIM Julien	Mécanique
KUNTZMAN Jean	Mathématiques Appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARRE Jean	Biologie végétale
LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Chirurgie générale
LATURZE Jean	Biochimie pharmacologique
LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
LEDRU Jean	Clinique médecine B
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LONGUEQUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
LOUP Jean	Géographie
Mlle LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
MALINAS Yves	Clinique obstétricale
MARTIN-MOEL Pierre	Sémiologie médicale
MAZIERE Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et Petrographie
MICOD Max	Clinique maladies infectieuses
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
MULLER Jean Michel	Thérapeutique (néphrologie)
NEEL Louis	Physique du Solide
OZENDA Paul	Botanique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
PEBAY-PEYROLA Jean-Claude	Physique
RASSAT André	Chimie systématique
RENAUD Michel	Thermodynamique
RINALDI Renaud	Physique
DE ROUGE-MONT Jacques	Neuro-chirurgie
SEIGNURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
SENDEL Philippe	Zoologie
SISILLE Robert	Construction mécanique
SOUTIF Michel	Physique générale
TANCHE Maurice	Physiologie
TRAYNARD Philippe	Chimie générale
VAILLANT François	Zoologie
VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
VAUQUIS Bernard	Calcul électronique
Mme VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M. VERAIN André	Physique
VEYRET Paul	Géographie
VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CHEEKE John	Thermodynamique
COPPENS Philip	Physique
CORCOS Gilles	Mécanique
CRIBBE Pierre	CERM
GILLESPIE John	I.S.N.
ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmacologique
Mme ALARY Josette	Chimie analytique
MM. ANGOISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
BELORIZKY Elle	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
BHREZ Jean-Pierre	Mécanique
BILLET Jean	Géographie
Mme BONNIER Jane	Chimie générale
MM. BOUCHET Yves	Anatomie
BRUGEL Lucien	Anatomie
COITE René	Energétique
DEPASSEL Roger	Physique
GAUTHIER Yves	Mécanique des Fluides
GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
GAUTRON René	Chimie
GIBON Paul	Géologie et Minéralogie
GLENET René	Chimie organique
GRUQUADE Joseph	Biochimie médicale
HACQUES Gérard	Calcul numérique
HOLLARD Daniel	Hématologie
HUSCHOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
IDELMAN Simon	Physiologie animale
JOLY Jean-René	Mathématiques pures
JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme KARANE Josette	Physique
MM. KORN Gérard	Physique
LOISELUX Jean	Physique nucléaire
LIU-DUC-Cuong	Chimie Organique
MAYNARD Roger	Physique du solide
PELMOYNT Jean	Biochimie
PERVAUX Jean-Jacques	Séologie et minéralogie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle PIERY Yvette	Physiologie animale

MM. RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
REBOC Jacques	Biologie (CUS)
REVOL Michel	Urologie
REYNAUD Jean-Charles	Chirurgie générale
RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM. ROBERT André	Chimie papetière
SARAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SAROT-REYNAUD Jean	Géologie
SIROU Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM. VIALON Pierre	Géologie
VAN OUSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM. ABLAND Pierre	Dermatologie
ABRAND Gilbert	Géographie
ABRAND Yves	Chimie
ARGE Michel	Neurochirurgie
BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme BERTEL Hélène	Pharmacodynamique
M. BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM. BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
BUSSON Roger	Physique
BUTEL Jean	Orthopédie
CHAMBEZ Edmond	Biochimie médicale
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
CHARDON Michel	Géographie
CHERADANE Hervé	Chimie papetière
CHIVERIJA Jean	Biologie appliquée (EFP)
MM. CHENARD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
COLOMB Maurice	Biochimie médicale
CORONNIER Daniel	Néphrologie
COULOMB Max	Radiologie
CROUZET Guy	Radiologie
CYROT Michel	Physique du solide
DELOBEL Claude	M.I.A.G.
DENIS Bernard	Cardiologie
DOUCE Roland	Physiologie végétale
DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme ETTERBOSSI Jacqueline	Physiologie
MM. FAURE Jacques	Médecine légale
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
GAUTHIER Robert	Chirurgie générale
GENSAUD Pierre	Botanique
GIDON Maurice	Géologie
GRIFFITHS Michel	Mathématiques Appliquées
GROS Yves	Physique (strag.)
GUITTON Jacques	Chimie
HICHER Pierre	Chimie
IVANES Marcel	Electricité
JALBERT Pierre	Histologie
KLODIE Lucien	Hématologie
KRAWONIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM. LEROY Philippe	Mathématiques
MICHE Régis	Physiologie végétale
MIGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
MARECHAL Jean	Mécanique
MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
MICHELIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme MINIER Colette	Physique
MM. NÈGRE Robert	Mécanique
NEBOZ Alain	Thermodynamique
PARAMELLE Bernard	Pneumologie
PECOUD François	Analyse (IUT B)
PEFFEN René	Médecine
PERRET Jean	Neurologie
PHILIP Xavier	Rhumatologie
RACHAIL Michel	Médecine interne
RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
RENGAUD Pierre	Pédiatrie
Mme RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM. ROBERT Jean Bernard	Chimie-Physique
ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
SHIM Jean Claude	Chimie Générale
STIEGLITZ Paul	Anatomie pathologique
STOEBER Pierre	Anatomie pathologique
VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. COLE Antony	Sciences nucléaires
FORELL César	Mécanique
MOORSANI Kishin	Physique

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM. BOST Michel	Pédiatrie
CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
FAURE Gilbert	Urologie
MALLON Jean Michel	Médecine du travail
ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : M. Louis NEEL
Vice-Présidents : MM. Jean BENOIT
Lucien BONNETAIN

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISQONNEAU Pierre	Physique du solide
BVILLE-BODIN Maurice	Electronique
CLUNES André	Radioélectricité
FELICCI Nobi	Electronique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARLAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHET René	Physique du solide
PERNET René	Sécondarismes
POLDJADOFF Michel	Electrotechnique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RADINS Michel	Automatique
ROUXEL Roland	Automatique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
COHEN Joseph	Electrotechnique
DURAND Francis	Métallurgie
FONLARD Claude	Automatique
LANCIA Roland	Electronique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADRONY Françoise	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BODOURIS Georges	Radioélectricité
BOUVARD Maurice	Génie mécanique
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOURNET Jean-Claude	Physique du solide
LACOUPE Jean-Louis	Géophysique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique fondamentale et appliquée

CHARGE DE FONCTIONS DE MAITRE DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
PIERRARD Jean-Marie	Hydraulique

Fait à Saint Martin d'Hères, OCTOBRE 1974

A ma femme Hélène

A mes parents

Le présent travail a été effectué dans le Groupe Interactions Hyperfines du Département de Recherche Fondamentale du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur NEEL, Membre de l'Institut, Prix Nobel, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur AYANT d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur de Recherches au C.N.R.S. de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur J. CHAPPERT, responsable du Groupe Interactions Hyperfines qui m'a proposé le sujet de cette thèse et m'a guidé dans sa réalisation et sa rédaction dans un climat d'amitié et de confiance totale. C'est avec plaisir que je le remercie d'avoir assuré la direction de cette étude.

Je dois beaucoup à Madame T. RAY qui m'a enseigné les bases théoriques de l'effet JAHN-TELLER dynamique et m'a constamment guidé avec autant de maîtrise que de gentillesse au cours de l'interprétation des résultats expérimentaux et du développement des analyses théoriques contenues dans ce travail.

Je suis très sensible à la présence dans ce jury d'examen de Monsieur F. VARRET, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences du Mans. Je tiens à le remercier des discussions ouvertes que nous avons eues sur ce travail et de l'aide qu'il m'a apportée pour l'utilisation des programmes d'ajustement théorique.

Tout au long de ce travail, j'ai particulièrement apprécié les conseils avisés et les encouragements amicaux de F.S. HAM. Je l'en remercie vivement en espérant que notre collaboration se poursuivra dans le futur.

Je remercie également MM. RIBEYRON et LAURANT du Laboratoire C.R.T.B.T. du C.N.R.S. GRENOBLE et MM. WEBER et DÜRR du Physikalishes Institut de STUTTGART pour leur aide efficace et leurs conseils dans le domaine de la spectroscopie infra-rouge lointain.

Je mentionnerai également les nombreux chercheurs avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer et de discuter de manière fructueuse : MM. J. PELZL, A. TRAUTWEIN, D.K. RAY, P. IMBERT, R.B. FRANKEL, Y. MERLE D'AUBIGNE, W. KEUNE, R.H. HERBER, A.M. DE GOER.

Je suis reconnaissant à H. LE GAL et A. PAUL du Service Cristal Tec du CENG pour leur aide efficace concernant l'élaboration, la coupe et le polissage des cristaux.

J'associe dans une même pensée tous mes camarades du Groupe Interactions Hyperfines qui ont contribué à la réussite de ce travail : je pense en particulier à Messieurs DAVID, JEANDEY, CHAGNON et CHAUMONT.

Enfin je remercie vivement Madame DENYS qui a assumé avec une grande compétence la tâche délicate de dactylographier ce mémoire et Messieurs NOEL et FERRIERE d'en avoir assuré la reproduction.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PARTIE THEORIQUE</u>	
<u>CHAPITRE I : PROBLEME DES IMPURETES : INTERACTION IMPURETE-RESEAU</u>	
1. Introduction	9
2. Cas statique	
2.1. Modèle du champ cristallin	11
2.2. Modèle du complexe moléculaire	16
3. Cas dynamique - Nature des états vibroniques	18
4. Dégénérescence orbitale et Effet Jahn-Teller	24
5. Couplage Jahn-Teller pour les états triplets orbitaux	
5.1. Cas du couplage vibronique avec seulement le mode E_g	28
5.2. Cas du couplage vibronique avec le mode T_{2g}	32
5.3. Cas du couplage vibronique avec les deux modes E_g et T_{2g}	33
<u>CHAPITRE II : ETUDE THEORIQUE DE L'EFFET JAHN-TELLER DYNAMIQUE DANS LES TRIPLETS ORBITAUX FONDAMENTAL ${}^4T_{1g}$ ET EXCITE ${}^4T_{2g}$ DE L'ION Co^{2+} DANS MgO</u>	
1. Introduction	39
2. Echec de la théorie du champ cristallin	40
3. Interaction vibronique dans le triplet orbital fondamental ${}^4T_{1g}$	43
4. Interaction vibronique dans le triplet orbital excité ${}^4T_{2g}$	50
5. Conclusion	50

	Pages
ANNEXE : Publication II,1	1-12
<u>CHAPITRE III</u> : ANALYSE THEORIQUE DES INTERACTIONS QUADRUPOLAIRES ET MAGNETIQUES HYPERFINES DU Fe^{2+} DILUE DANS DES MATRICES CUBIQUES	
1. Introduction	53
2. Théorie de HAM	
2.1. Interaction quadrupolaire induite par les contraintes	55
2.2. Interaction quadrupolaire induite par un champ magnétique extérieur	65
3. Analyse théorique des interactions quadrupolaire et magnétique hyperfines induites par un champ magnétique extérieur dans le cas d'une interaction vibronique importante	69
ANNEXE 1 : Interaction quadrupolaire ΔE_Q et champ magnétique hyperfine H_{hf} induits par un champ magnétique extérieur en spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe	1-5

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV : CADRE EXPERIMENTAL

1. Spectrométrie Mössbauer	
1.1. Caractéristiques de l'effet Mössbauer sur le ^{57}Fe	86
1.2. Spectromètre Mössbauer	90
1.3. Acquisition et traitement des données	94
1.4. Préparation des échantillons	95
1.5. Cryogénie	100
1.6. Expériences sous champ magnétique extérieur	103
2. Spectroscopie infra-rouge lointain	
2.1. Spectromètre	107
2.2. Cryogénie	108

	Pages
2.3. Echantillons utilisés	108
2.4. Analyse des données	109
<u>CHAPITRE V : ETATS DE CHARGE MULTIPLES DU FER DANS MgO, CaO,</u>	
<u>KMgF₃ ET CaF₂</u>	
1. Observation d'états de charge multiples du fer	111
2. Identification et caractérisation de ces états de charge multiples du fer	114
3. Calibration du déplacement isomérique du ⁵⁷ Fer	117
4. Covalence des complexes fer - ligandes étudiés	132
ANNEXE : PUBLICATIONS V, 1, 2 et 3	1-17
<u>CHAPITRE VI : ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES SYSTEMES</u>	
<u>MgO : Fe²⁺, KMgF₃ : Fe²⁺ ET CaO : Fe²⁺ PAR</u>	
<u>SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER ET INFRA-ROUGE LOINTAIN</u>	
1. Introduction	141
2. Résultats expérimentaux de spectroscopie Mössbauer et infra-rouge lointain obtenus pour les systèmes KMgF ₃ : Fe ²⁺ et CaO : Fe ²⁺	
2.1. Introduction	142
2.2. Mesure du couplage spin-orbite de KMgF ₃ : Fe ²⁺ et CaO : Fe ²⁺ par spectroscopie infra-rouge lointain	145
2.2.1. Etude du système KMgF ₃ : Fe ²⁺ par spectroscopie infra-rouge lointain	146
2.2.2. Etude préliminaire du système CaO : Fe ²⁺ par spectroscopie infra-rouge lointain	148
2.3. Résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer sur les interactions quadrupolaires et magnétiques hyperfines de KMgF ₃ : Fe ²⁺ et CaO : Fe ²⁺	
2.3.1. Interaction quadrupolaire induite par les contraintes	149

	Pages
2.3.2. Interaction quadrupolaire induite par un champ magnétique extérieur	153
2.3.3. Interaction magnétique hyperfine induite par le champ extérieur	169
3. Discussion	176
3.1. Comparaison des résultats expérimentaux et de l'analyse théorique du chapitre III,3	
3.1.1. Cas de KMgF_3 : Fe^{2+}	178
3.1.2. Cas de CaO : Fe^{2+}	180
3.2. Calcul des facteurs de réduction	185
3.3. Discussion sur les valeurs des facteurs de réduction	189
3.4. Origine des différents types de couplage vibronique	192
ANNEXE 1 : Cas de CaO : Fe^{1+}	1-4
ANNEXE 2 : Publications VI,1, 2, 3, 4 et 5	1-21
<u>CHAPITRE VII</u> : CONCLUSION ET PERSPECTIVES	201

I N T R O D U C T I O N

Depuis de nombreuses années l'étude des mécanismes d'interaction entre une impureté et un réseau hôte a été l'objet d'un intérêt croissant de la part des physiciens. En particulier ceux-ci cherchent à discerner l'influence respective de la covalence et de l'effet Jahn-Teller (couplage de l'orbitale électronique 3d avec les modes de vibration) sur la réduction des observables électroniques. En effet les propriétés des systèmes électroniques ayant des états orbitaux dégénérés ou presque dégénérés peuvent être profondément modifiées par leur couplage aux vibrations du réseau. Schématiquement deux possibilités se présentent selon la force de ce couplage. Si ce couplage est suffisamment fort, il apparaît une distorsion spontanée abaissant la symétrie locale et levant ainsi la dégénérescence électronique. Cette tendance, propre aux états électroniques dégénérés des molécules ou des défauts cristallins fut soulignée pour la première fois par Jahn et Teller en 1936 et baptisée effet Jahn-Teller (statique).

Dans le cas d'une interaction faible cependant, au lieu d'une distorsion spontanée, un couplage dynamique se crée entre les mouvements des électrons et les modes de vibration du réseau sans aucun abaissement de symétrie. Dans ce cas les états "vibroniques" (vibrationnel + électronique) résultants du système couplé ont des propriétés liées, mais en général différentes de celles du système électronique originel (c'est-à-dire celui où l'on néglige le mouvement vibrationnel). Ces effets appelés Jahn-Teller dynamiques ou vibroniques mettent en jeu soit les vibrations du réseau "de point zéro" à basse température ou les vibrations activées thermiquement à plus haute température. En fait d'autres critères gouvernent l'observation d'un effet Jahn-Teller statique ou dynamique : d'une part l'activation thermique qui peut permettre une réorientation du complexe (passage d'un effet Jahn-Teller statique existant à basse température à un effet dynamique par augmentation de la température) et d'autre part la fréquence

d'observation fonction de la technique utilisée (fréquence de mesure comparée à la fréquence de réorientation du complexe) [1]. Ces deux aspects de l'effet Jahn-Teller (statique et dynamique) ont été étudiés intensivement en particulier par résonance paramagnétique électronique et par spectroscopie optique et une partie du travail réalisé dans ce domaine a été consacrée à l'étude des triplets orbitaux d'ions paramagnétiques dilués dans des cristaux diamagnétiques.

Ce n'est qu'en 1965 cependant que HAM, dans un article capital [2] souligna l'importance que pouvait prendre l'effet Jahn-Teller dynamique dans les triplets orbitaux (systèmes $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$, $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$, $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$) par le fait que celui-ci produisait des effets attribués jusqu'à ce jour à la covalence. Il attribua l'absence d'observation expérimentale de tels effets à l'ignorance de la forme selon laquelle ils se manifestaient dans le régime Jahn-Teller dynamique. Peu après les résultats expérimentaux obtenus en R.P.E. par LOW et WEGER [3], en infra-rouge lointain par WONG [4] et en spectrométrie Mössbauer par LEIDER et PIPKORN [5] et CHAPPERT et Coll. [6] apportèrent des éléments nouveaux et intéressants pour la compréhension des propriétés électroniques du Fe^{2+} dans une matrice cubique ionique. Ces travaux furent discutés en détail par HAM, SCHWARZ et O'BRIEN [7] qui développèrent une analyse théorique pour rendre compte de la réduction des observables électroniques dans ce système en traitant l'interaction Jahn-Teller (J.T.) par une méthode de perturbation (approximation de couplage vibronique faible). L'interaction J.T. dynamique a ici pour effet de destabiliser en énergie les niveaux électroniques pour donner lieu à un jeu de niveaux vibroniques d'énergie différente dont le niveau vibronique orbital fondamental est un triplet de caractère T_{2g} . Il en résulte une réduction du paramètre de couplage spin-orbite 2λ et du facteur de Landé g du Fe^{2+} définis alors à l'intérieur du triplet vibronique fondamental T_{2g} .

Mais à ce stade de nombreux points restaient inexpliqués comme, par exemple, l'observation d'une seule transition électronique en spectroscopie infra-rouge lointain. D'autre part les seuls résultats sur le système $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$ dans lequel on prévoyait un effet J.T. dynamique peu important n'apportaient pas des connaissances suffisantes et précises sur la nature, le type dominant et la force du couplage J.T. dynamique dans les états triplets orbitaux. C'est à ce stade que le présent travail a été entrepris. L'ion Fe^{2+}

a été introduit dans d'autres matrices telles que KMgF_3 et CaO , pour lesquelles on peut s'attendre à un couplage Jahn-Teller plus important que dans MgO . Notre premier objectif est d'essayer de séparer la part des effets de covalence de celle du couplage J.T. dynamique dans la réduction orbitale des observables électroniques : facteur de Landé et couplage spin-orbite. Notre deuxième objectif consiste à obtenir le maximum d'informations sur la force et le type dominant du couplage vibronique (en symétrie octaédrique, l'orbitale 3d ne peut se coupler qu'aux modes de vibration E_g et T_{2g} du complexe moléculaire). Le modèle du complexe moléculaire qui traite le problème du couplage impureté-réseau localement semble être en général bien adapté au traitement de ces systèmes.

Nous avons donc entrepris une étude expérimentale étendue de ce problème du Fe^{2+} à l'aide de la spectroscopie infra-rouge lointain et de la spectroscopie Mössbauer. Cette dernière est un outil de choix de par la variété des informations qu'apporte la mesure des interactions hyperfines suivantes :

- (1) interaction monopolaire (déplacement isomérique)
- (2) interaction quadrupolaire induite par les contraintes à basse température (en champ nul).
- (3) interaction quadrupolaire induite par un champ magnétique extérieur H
- (4) interaction magnétique hyperfine induite par H

Il est bien connu que les valeurs du déplacement isomérique relatif aux différents états de charge du fer dans les matrices considérées permettent d'estimer l'importance de la covalence. Mais en plus une calibration du déplacement isomérique peut être obtenue si l'on sait calculer le changement de densité électronique au noyau lorsque l'état de charge varie. Un autre volet important, celui du couplage vibronique avec les modes E_g et T_{2g} du complexe peut être abordé grâce à l'étude de l'interaction quadrupolaire induite par un champ magnétique, orienté successivement dans les directions [100] et [111] des cristaux cubiques. En complément de la théorie de HAM, valable dans le cas d'une interaction vibronique peu importante, l'interprétation de nos résultats nous a amené à développer une analyse théorique qui s'applique au cas où l'interaction vibronique est

importante, c'est-à-dire lorsque les niveaux spin-orbite excités sont proches du niveau spin-orbite fondamental T_{5g} . Utilisée en tant que méthode complémentaire, la spectroscopie infra-rouge lointain permet par ailleurs une mesure directe de l'écartement des niveaux spin-orbite fondamental et premier excités du Fe^{2+} et donc de connaître la force du couplage vibronique.

Parallèlement à l'étude précédente à dominante expérimentale, nous avons étudié sur le plan théorique l'effet Jahn-Teller dynamique dans les triplets orbitaux fondamental ${}^4T_{1g}$ et excité ${}^4T_{2g}$ de l'ion Co^{2+} dans MgO en utilisant le modèle du complexe moléculaire. En effet le modèle du champ cristallin ne peut pas expliquer les valeurs du clivage spin-orbite et de l'effet Zeeman obtenues pour ces niveaux. Cette étude présente une singularité intéressante : nous examinons deux niveaux triplets ${}^4T_{1g}$ et ${}^4T_{2g}$ du même ion pour lesquels l'importance relative de l'énergie Jahn-Teller (E_{JT}) et de l'interaction spin-orbite diffère très nettement. Nous proposons une solution numérique du problème pour le niveau ${}^4T_{1g}$, et nous utilisons directement la théorie de HAM (méthode de perturbation) pour le niveau ${}^4T_{2g}$.

Aussi bien dans le cas du Fe^{2+} que du Co^{2+} , il nous apparaît que la théorie du champ cristallin statique n'explique pas de façon satisfaisante les résultats expérimentaux disponibles. Nous voulons essayer de comprendre comment se manifestent les interactions vibroniques dans les différentes mesures effectuées, comment elles modifient les observables électroniques et quelles sont les conséquences essentielles de la force et du type dominant du couplage vibronique sur ces observables. Avant d'étudier des problèmes plus délicats, tels que les mécanismes de relaxation dans ces systèmes, il faut tout d'abord connaître parfaitement les caractéristiques du couplage vibronique.

Le problème étant maintenant posé, nous avons choisi pour sa présentation de réunir dans cette thèse les publications essentielles auxquelles il a donné lieu et auxquelles nous avons contribué. Cependant nous allons essayer dans ce qui suit d'en donner un aperçu global. Pour certains aspects nous présenterons des compléments qui n'apparaissent généralement pas dans les publications et pour d'autres nous essaierons dans un souci de pédagogie de donner une formulation moins générale que dans les articles.

Nous avons adopté le plan suivant : après l'introduction, nous présentons dans le premier chapitre les bases nécessaires à la compréhension du problème des impuretés 3d dans des matrices cubiques. Le couplage impureté 3d-réseau y est abordé d'abord sous un angle assez général, puis orienté essentiellement vers l'étude des états triplets électroniques (Fe^{2+} et Co^{2+}).

Au deuxième chapitre seront exposées les lignes essentielles de l'analyse théorique développée pour rendre compte des interactions vibroniques présentes dans le système $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$. Nous développons ici tout particulièrement l'analyse numérique proposée dans le cas du triplet fondamental ${}^4\text{T}_{1g}$.

Le troisième chapitre est consacré à l'analyse théorique des interactions quadrupolaires et magnétiques hyperfines du Fe^{2+} dans les matrices cubiques. Dans un premier temps, nous explicitons le modèle proposé par HAM et, compte tenu de ses limitations vis-à-vis des systèmes étudiés, nous proposons un modèle adapté au cas d'une interaction vibronique importante ($\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$, $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$).

Dans le quatrième chapitre, nous exposerons la mise en oeuvre des différentes techniques et la préparation des échantillons.

Puis nous présenterons dans le cinquième chapitre l'étude des états de charge multiples du fer dans les matrices MgO , CaO , KMgF_3 et CaF_2 et dégagerons les conclusions essentielles que l'on peut tirer d'une part sur la calibration du déplacement isomérique du ${}^{57}\text{Fe}$, d'autre part sur l'évolution de la covalence dans les différentes matrices.

Ensuite dans le sixième chapitre seront exposés les résultats expérimentaux obtenus sur le Fe^{2+} dans KMgF_3 et CaO par spectrométrie Mössbauer et infra-rouge lointain. Cette partie concerne essentiellement les réductions vibroniques que subissent les différents paramètres électroniques du Fe^{2+} . Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous discuterons l'ensemble des résultats expérimentaux précédents à la lumière des analyses formulées au chapitre III. En annexe de ce chapitre VI, nous mentionnerons quelques résultats intéressants obtenus par spectrométrie Mössbauer sur le système $\text{CaO} : \text{Fe}^{1+}$ et interprétés récemment par T. et D.K. RAY.

En conclusion nous essaierons de dégager les perspectives que la présente étude ouvre selon nous.

Les articles importants qui font partie de la présente thèse seront placés à la fin du chapitre auquel ils sont liés. Nous en donnons la liste ci-dessous :

Chapitre II

II.1. Dynamical Jahn-Teller effects in the ground ${}^4T_{1g}$ and the excited ${}^4T_{2g}$ orbital triplets of Co^{2+} ion in a MgO crystal. par T. RAY et J.R. REGNARD Physical Review B, 9, 2110 (1974).

Chapitre V

V.1. Réévaluation de la calibration du déplacement isomérique de ${}^{57}Fe$ par J. CHAPPERT, J.R. REGNARD et J. DANON Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de PARIS 272, 1070 (1971).

V.2. Isomer shift calibrations using multivalent states of ${}^{57}Fe$ in $KMgF_3$ par A. TRAUTWEIN, J.R. REGNARD, F.E. HARRIS and Y. MAEDA Physical Review B 7, 947 (1973).

V.3. Isomer shift of multiple charge states of Iron in CaO and CaF_2 . par J.R. REGNARD et J. PELZL Physica Status Solidi 56, 281 (1973).

Chapitre VI

VI.1. Evidence of equal Jahn-Teller coupling to E_g and T_{2g} modes in $KMgF_3$: Fe^{2+} from far infrared studies par T. RAY, J.R. REGNARD, J.M. LAURANT et A. RIBEYRON Solid State Communications 13, 1959 (1973).

VI.2. Electronic Properties of Fe^{2+} in cubic $KMgF_3$ from Mössbauer Spectroscopy par R.B. FRANKEL, J. CHAPPERT, J.R. REGNARD, A. MISETICH et C.R. ABELEDO Physical Review 5, 2469 (1972).

VI.3. Mössbauer Study of cubic iron-doped $KMgF_3$ in the presence of a magnetic field. par J.R. REGNARD Journal de Physique Colloque C6 pages 181-183 (1974).

VI.4. Mössbauer Study of ^{57}Fe in doped CaO Crystals par J.R. REGNARD Solid State Communications 12, 207 (1973).

VI.5. Mössbauer and far infrared evidence for a dominant E_g vibronic coupling in CaO : Fe^{2+} par J.R. REGNARD, J. CHAPPERT et A. RIBEYRON Solid State Communications 15, 1539 (1974).

R E F E R E N C E S

- [1] F.S. HAM
"Jahn-Teller Effects in Electron Paramagnetic Resonance Spectra"
pages 5-7 Report n° 68-C-246, G.E. SCHENECTADY - NEW YORK (1968)

- [2] F.S. HAM
Phys. Rev. 138, 1727 (1965)

- [3] W. LOW et M. WEGER
Phys. Rev. 118, 1130 (1960)

- [4] J.Y. WONG
Phys. Rev. 168, 337 (1968)

- [5] H.R. LEIDER et D.N. PIPKORN
Phys. Rev. 165, 494 (1968)

- [6] J. CHAPPERT, R.B. FRANKEL, A. MISETICH et N.A. BLUM
Phys. Rev. 179, 578 (1969)

- [7] F.S. HAM, W.M. SCHWARZ et M.C.M. O'BRIEN
Phys. Rev. 185, 548 (1969)

CHAPITRE I

PROBLEME DES IMPURETES : INTERACTION IMPURETE-RESEAU

1. INTRODUCTION

Le problème des impuretés de la première série de transition se rattache au problème de la description et de la localisation des électrons 3d qui est lui-même directement lié au problème de l'interaction impureté-réseau. Les deux principaux types d'interaction de l'impureté avec la matrice sont d'une part, la covalence due au mélange des orbitales remplies des ligandes avec les orbitales vides de l'ion central et d'autre part le couplage de l'orbitale électronique 3d avec les mouvements des noyaux des ligandes proche voisins (interaction orbite-réseau). On peut se demander si l'impureté joue un rôle sur les propriétés du réseau hôte : Ceci est peu probable dans notre cas car la concentration d'impureté étant faible (500-5000 ppm), nous sommes dans la situation d'impuretés isolées (pas d'effet de paires). On peut simplement s'attendre à une nouvelle distribution de la densité d'état des fréquences dans le spectre de phonons du cristal hôte.

Par contre le réseau hôte peut modifier de façon très importante les propriétés de l'impureté. Ainsi les distances ion métal-ligande, la maille cristallographique, la symétrie du site substitutionnel... jouent un rôle primordial sur les propriétés électroniques de l'impureté.

Pour traiter le problème de l'interaction impureté-réseau, on introduit la notion de "complexe moléculaire" comprenant l'impureté centrale et les ligandes premiers voisins. Pour rendre compte à la fois des problèmes de covalence et d'interaction orbite-réseau, la cellule fondamentale est donc constituée par ce complexe moléculaire. Ceci revient à approximer les

propriétés de la matrice au niveau de l'impureté par la première "carcasse" de ligandes. Dans ce modèle de complexe moléculaire le couplage des états électroniques de l'impureté se fait avec certains modes de vibration du complexe donnant lieu à un effet Jahn-Teller statique ou dynamique. Les deux types d'interaction déjà cités (covalence + effet Jahn-Teller) agissent dans le sens d'une réduction de la partie orbitale des observables électroniques (facteur de Landé g et paramètre d'interaction spin-orbite 2λ) et l'observation rend donc compte d'une conjugaison de ces deux effets.

Lorsqu'on introduit des ions de la première série de transition (couche d partiellement remplie) dans des cristaux diamagnétiques, leur état de valence après substitution peut être soit identique ou soit différent de l'état de charge stable de la matrice. Dans le deuxième cas, il apparaît une compensation de charge qui peut se faire localement ou à grande distance. Excepté le cas d'une compensation de charge locale, l'impureté ionique se trouve dans le même groupe de symétrie ponctuel que celui du site de substitution originel. Cependant il existe toujours dans les matrices cristallines une distribution aléatoire du champ de contrainte dont peuvent résulter un abaissement de symétrie au site de l'impureté et des conséquences importantes pour des ions Jahn-Teller (fortement couplés au réseau). En ce qui concerne le problème de localisation des électrons d , nous allons nous limiter d'abord au cas statique où nous allons exposer succinctement le modèle des électrons localisés traité par la théorie du champ cristallin et les modifications nécessaires à apporter à cette théorie pour tenir compte de la délocalisation d'électrons de l'impureté (introduction du complexe moléculaire). Nous passerons ensuite au cas dynamique où l'on va examiner le succès de ce modèle du complexe moléculaire pour rendre compte de l'interaction "vibronique", c'est-à-dire l'interaction Jahn-Teller*.

* "vibronique" = (vibr)ationnel + électr(onique)
Couplage électrons-noyaux noyaux des ligandes électrons d de l'impureté

2. CAS STATIQUE

2.1. Modèle du champ cristallin

Dans ce modèle, les fonctions d'onde des électrons d sont déterminées uniquement par la symétrie du groupe ponctuel au site de l'impureté. Les électrons de l'impureté sont considérés comme complètement localisés et sujets au champ électrostatique créé par les ligandes voisins. Aucun mélange ou recouvrement n'est envisagé entre les orbitales de l'ion central et des ligandes. Donc chaque électron d "ressent" le même potentiel, solution de l'équation de Laplace $\nabla^2 V = 0$:

$$V_c = \sum_i \sum_{\ell, m} A_{\ell}^m r_i^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (I,1)$$

Le potentiel cristallin V_c peut donc se développer en séries d'harmoniques sphériques normalisées Y_{ℓ}^m . La première sommation concerne les i électrons de l'impureté.

On doit ajouter ce potentiel à l'hamiltonien de l'ion libre. La valeur des coefficients A_{ℓ}^m est fixée par la disposition des noyaux autour du site de l'impureté et peut être obtenue par un calcul de charges ponctuelles. Ils peuvent être aussi déterminés expérimentalement. Comme le potentiel du champ cristallin V_c est invariant dans les opérations de symétrie du groupe ponctuel, il appartient à la représentation identité de ce groupe. En conséquence le nombre des paramètres A_{ℓ}^m indépendants est réduit. Pour un électron d en symétrie cubique, V_c s'écrit [1] [2] :

$$\begin{aligned} V_c &= \sum_i A_4^0 r_i^4 (Y_4^0(\theta_i, \varphi_i) + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4})) \\ &= D \sum_i (x_i^4 + y_i^4 + z_i^4 - \frac{3}{5} r_i^4) \quad \text{où } r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 \end{aligned} \quad (I,2)$$

Dans l'ion libre les 5 orbitales d sont dégénérées, mais dans ce potentiel cristallin elles sont séparées en un groupe de 3 orbitales t_{2g} et un groupe de deux orbitales e_g dont les énergies correspondantes sont :

$$E_{t_{2g}} = - 4 Dq \quad \text{et} \quad E_{e_g} = 6 Dq$$

où D, la constante de potentiel cristallin est introduite comme indiqué dans l'équation (I,2) et q est l'intégrale radiale donnée par :

$$q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle e \quad \text{avec} \quad \langle r^4 \rangle = \int |\psi_{3d}|^2 r^4 r^2 dr \quad (I,3)$$

Dq est un paramètre déterminé par l'expérience. Dans un complexe du type ML_6 , la quantité Dq est positive. Les formes des orbitales e_g ou t_{2g} sont bien connues : les orbitales e_g sont dirigées directement vers les ligandes, tandis que les orbitales t_{2g} vers les vides entre les ligandes.

Lorsqu'on passe d'un système à un électron à un système à plusieurs électrons, on peut aborder le problème d'analyse soit par la limite champ cristallin fort $V_c > \frac{e^2}{r_{ij}}$ [3], soit par la limite champ cristallin faible

$V_c < \frac{e^2}{r_{ij}}$ [4] ($\frac{e^2}{r_{ij}}$ étant l'interaction coulombienne entre les électrons). Pour

l'approximation champ fort, une solution complète du problème comprenant à la fois les énergies coulombiennes et du champ cristallin met en jeu trois paramètres : les deux paramètres de Racah B et C (intégrales radiales inter-électroniques) et l'énergie du champ cristallin Dq. De telles solutions ont été données par TANABE et SUGANO [3]. Les complexes des ions de la première série de transition se situent eux entre les deux cas limites : potentiel cristallin de force intermédiaire. Nous avons représenté dans la figure 1, les états de plus basse énergie pour les ions 3d situés dans un potentiel octaédrique de force intermédiaire. Les ions de configuration électronique d^1 , d^6 et d^7 , d^4 et d^9 , d^3 , d^8 et d^5 , ont respectivement un état fondamental orbital triplement dégénéré, doublement dégénéré et non dégénéré. Sur cette figure, la nomenclature des états totaux par les orbitales individuelles de chaque électron d telle que $t_{2g}^n e_g^{N-n}$ (cas de N électrons d - Dans la limite champ fort $Dq \gg \frac{e^2}{r_{ij}}$, n est entier) est conforme au cas de champ cristallin fort. Le remplissage des électrons dans les orbitales t_{2g} et e_g se fait en cherchant à minimiser l'énergie de champ cristallin, tout en respectant la première règle de HUND. La notation "champ fort" est très utile pour avoir une idée de la nature de la liaison entre électrons d et électrons des ligandes, et dans le cas dynamique pour avoir une idée de la force du

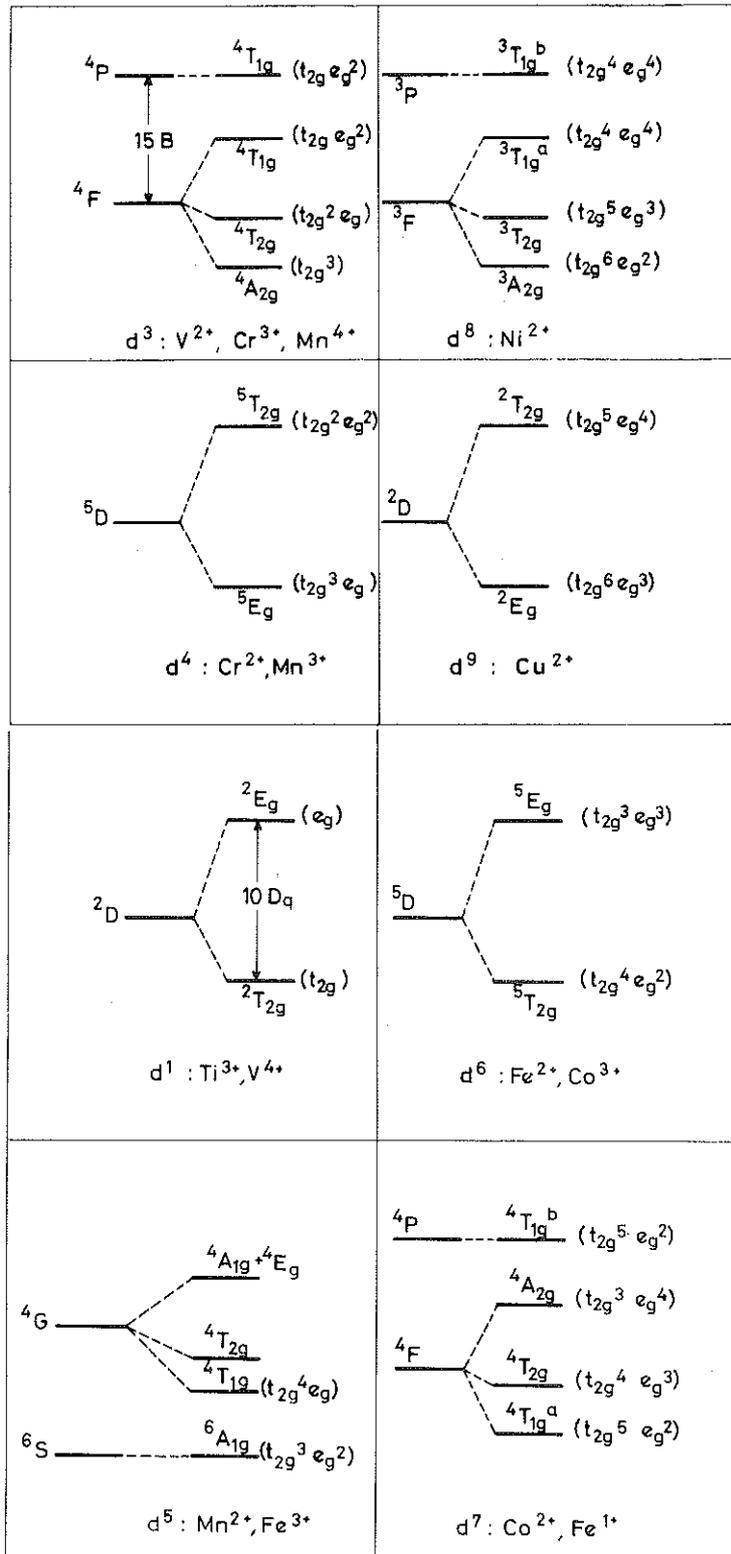


Figure 1 : CLIVAGE DES ETATS DES CONFIGURATIONS $3d^n$
EN CHAMP OCTAEDRIQUE

couplage Jahn-Teller. Par exemple dans le cas du Co^{2+} , le couplage orbite-réseau (Jahn-Teller) est plus fort avec le niveau orbital excité ${}^4T_{2g} (t_{2g}^4 e_g^3)$ qu'avec le niveau fondamental ${}^4T_{1g} (t_{2g}^5 e_g^2)$ parce que pour cette orbitale, il y a plus d'électrons de caractère e_g (liaison dirigée vers les ligandes). Dans les ions à état orbital fondamental non dégénéré, le couplage Jahn-Teller est nul, mais il est possible d'étudier dans ce cas le couplage de l'état excité avec les phonons [5] [6].

La validité de la théorie du champ cristallin peut être mise en doute pour les raisons suivantes :

(1) Les transitions spectrales ont été très étudiées expérimentalement pour les ions 3d et l'on sait depuis un certain temps que les séparations entre les termes des ions libres se modifient de façon très sensible lorsque ces ions sont introduits dans une matrice [2]. Le tableau I,1 montre une série de données pour quelques uns de ces ions dans la matrice cubique MgO. B et C sont les paramètres de Racah (intégrales radiales interélectroniques). L'indice 0 précise leur valeur pour l'ion libre.

Impureté	B_0 (cm^{-1})	C_0 (cm^{-1})	B (cm^{-1})	C (cm^{-1})	B/B_0	C/C_0	Dq (cm^{-1})	Z_{eff}
V^{3+}	867	3134	485		0,55		1707	- 5,9
Cr^{3+}	830	3430	688	3095	0,83	0,90	2270	- 14,2
Mn^{2+}	960	3325	786	3210	0,82	0,97	1000	- 4,89
Co^{2+}	1115	4366	845	3803	0,76	0,87	960	- 7,08
Ni^{2+}	1084	4831	867		0,80		860	- 7,72

T A B L E A U I,1

Résultats expérimentaux tirés des spectres d'absorption optique de quelques ions du groupe des métaux de transition

B_0 et C_0 sont les valeurs pour l'ion libre
des paramètres de Racah B et C

On voit très nettement sur cette table que ces fonctions interélectroniques diminuent de 10 à 40 % lorsque l'ion est introduit dans la matrice.

(2) Le paramètre Dq déterminé par les expériences de spectroscopie visible ou infra-rouge peut être utilisé pour calculer la charge Z_{eff} sur les ligandes premiers voisins dans l'approximation du modèle de charges ponctuelles. On voit nettement sur le tableau I,1 que la valeur absolue de Z_{eff} est bien plus grande que 2, sa valeur normale pour l'ion oxygène.

(3) Le paramètre de couplage spin-orbite λ est nettement modifié lorsque les ions 3d sont introduits dans une matrice. Le tableau I,2 illustre la modification de λ par rapport à sa valeur pour l'ion libre dans une matrice telle que MgO [2].

ION	λ_o (cm^{-1})	λ (cm^{-1})	λ/λ_o
Cr ³⁺	91	63	0,69
Fe ²⁺	- 100	- 52,5	0,52
Co ²⁺	- 178	- 134	0,75
Ni ²⁺	- 324	- 243	0,75

T A B L E A U I,2

Données expérimentales représentant le paramètre de couplage spin-orbite λ de quelques ions 3d dans MgO

λ_o est le paramètre de couplage spin-orbite pour l'ion libre

Compte tenu des réductions des paramètres de Racah B et C, et du couplage spin-orbite λ , il est évident que la théorie du champ cristallin dans sa forme la plus simple c'est-à-dire en supposant un modèle ionique pour l'interaction impureté-ligande n'est pas valable. On a donc dû étendre cette théorie du champ cristallin à la théorie du champ de ligandes. L'idée du complexe moléculaire formée par l'impureté et les ligandes proche voisins fut donc ainsi introduite.

2.2. Modèle du complexe moléculaire

Dans ce modèle, la méthode LCAO (linear combination of atomic orbitals) est utilisée pour construire les orbitales du complexe moléculaire tout entier. On peut les construire en effectuant une combinaison linéaire entre les orbitales de l'ion central M et celles des ligandes L qui appartiennent à la même représentation irréductible du groupe considéré :

$$\Psi_{M.O.}(\Gamma) = a_M \Psi_M(\Gamma) + b_L \sum_{i=1 \text{ à } 6} a_L \Psi_L(\Gamma) \quad (I,4)$$

Pour un électron "d" en symétrie octaédrique, l'orbitale Ψ_M appartient aux représentations e_g ou t_{2g} . Les combinaisons linéaires des orbitales P_X , P_Y et P_Z des six ligandes premiers voisins appartenant à la même représentation donnent des orbitales de type σ et Π . Dans le tableau I,3 nous présentons les combinaisons d'orbitales moléculaires possibles pour un complexe XY_6 en symétrie cubique O_h .

Symétrie	Ion central	Orbitales des ligandes de type σ	Orbitales des ligandes de type Π
e_g	d_{Z^2}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(2Z_6 - 2Z_3 - X_4 + X_1 - Y_5 + Y_2)$	
	$d_{X^2 - Y^2}$	$\frac{1}{2}(Y_2 - Y_5 + X_4 - X_1)$	
t_{2g}	d_{YZ}		$\frac{1}{2}(Y_3 - Y_6 + Z_2 - Z_5)$
	d_{ZX}		$\frac{1}{2}(X_3 - X_6 + Z_1 - Z_4)$
	d_{XY}		$\frac{1}{2}(X_2 - X_5 + Y_1 - Y_4)$

T A B L E A U I,3

Combinaisons d'orbitales moléculaires possibles en symétrie cubique O_h
pour un complexe ML_6

X, Y, Z représentent les orbitales P_X , P_Y , P_Z des ligandes

Les six ligandes sont placés à égale distance sur chacun des axes X, Y et Z : 1 et 4 sur l'axe X, 2 et 5 sur l'axe Y, 3 et 6 sur l'axe Z avec le plus petit nombre du côté positif de l'axe ([2], page 392 et suivantes). Les coefficients de mélange a_M et b_L sont déterminés par la méthode du calcul variationnel. Les deux solutions obtenues par cette méthode donnent les orbitales liantes (b) et antiliantes (a). La figure 2 montre la nouvelle interprétation de Dq dans la théorie des orbitales moléculaires : $10 Dq$ doit être interprétée comme la différence énergétique entre le niveau de l'orbitale antiliante e_g^a et le niveau t_{2g} .

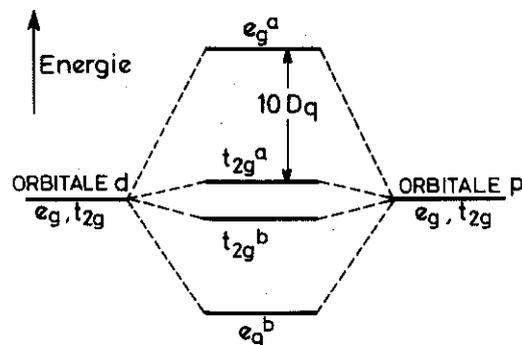


Figure 2 : SCHEMA DE LIAISON DES ORBITALES d DE L'ION MÉTAL ET DES ORBITALES p DES LIGANDES POUR UN COMPLEXE OCTAÉDRIQUE.

La liaison des orbitales Π qui ne pointent pas vers l'ion central est en général beaucoup plus faible que celle des orbitales σ et le niveau fondamental possède donc plus de caractère Π . L'essence de cette théorie consiste donc à expliquer les différents niveaux obtenus en construisant les véritables orbitales moléculaires du complexe. Un travail intensif et poussé a été réalisé dans ce domaine par SHULMAN et SUGANO [7] et aussi par WATSON et FREEMAN [8]. Ces travaux détaillés n'ont malgré tout pas clarifié quelques points particuliers. Par exemple on peut rendre compte de la réduction du paramètre spin-orbite λ par un transfert de charge d'électrons d vers les ligandes, mais les calculs de SHULMAN et SUGANO ne donnent que 3 % de

réduction pour la liaison Π et 12 % de réduction pour la liaison σ . L'état fondamental possède plus de caractère Π , donc la réduction de λ reste inexpliquée même dans le traitement LCAOMO.

3. CAS DYNAMIQUE - NATURE DES ETATS VIBRONIQUES

Nous allons maintenant traiter le cas dynamique en retenant l'idée du complexe moléculaire.

Si l'on tient compte du mouvement des noyaux, le potentiel cristallin vu par les électrons d de l'impureté dans le système moléculaire peut s'exprimer en fonction des coordonnées de déplacement des noyaux. Le potentiel instantané V vu par un électron dans un réseau (cristallin ou moléculaire) formé de noyaux peut être divisé en deux parties : une partie statique $V_0(q)$ qui est fonction seulement de la position moyenne des noyaux et une partie dynamique $V(q, Q)$ qui dépend des déplacements Q des noyaux à partir de leur position d'équilibre. Nous supposons que $V(q, Q)$ peut se développer en puissances des déplacements de noyau Q :

$$V = V_0(q) + \sum_{i,\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{i\alpha}} \right) Q_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{i\alpha} \partial Q_{j\beta}} \right) Q_{i\alpha} Q_{j\beta} + \dots \quad (I,5)$$

où i et j désignent les noyaux, α et β les directions cartésiennes du déplacement. Cette description de V n'est pas très commode dans la pratique, car les coordonnées nucléaires cartésiennes $Q_{i\alpha}$ ne se transforment pas de façon simple dans les opérations du groupe de symétrie du système. Il est possible de choisir des combinaisons linéaires des $Q_{i\alpha}$ qui se transforment selon les représentations irréductibles du groupe considéré : on les appelle les coordonnées collectives ou normales Q_K . Alors le potentiel dynamique instantané peut alors s'écrire :

$$V_{\text{dyn}} = V(q_0) + \sum_K \left(\frac{\partial V}{\partial Q_K} \right) Q_K + \frac{1}{2} \sum_{K,L} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_K \partial Q_L} \right) Q_K Q_L + \dots \quad (I,6)$$

Le premier terme de ce développement $V(q_0)$ est le potentiel cristallin statique V_c que nous avons déjà considéré auparavant. La deuxième partie représente le couplage orbite-réseau \mathcal{H}_{o-l} . Q_K sont des coordonnées de déplacement nucléaire adaptées à la symétrie du groupe ponctuel du complexe

moléculaire. Par exemple, en symétrie octaédrique dans le cas d'un complexe ML_6 , si X_i, Y_i, Z_i représentent les déplacements d'un atome par rapport à l'arrangement octaédrique idéal ($X_i = x_i - x_i^0, Y_i = y_i - y_i^0 \dots$), on introduit à la place des X_i, Y_i, Z_i de nouvelles variables qui seront des coordonnées normales pour le complexe ML_6 non dégénéré. Les six premières de ces coordonnées adaptées à la symétrie octaédrique sont de type pair ou symétrique* :

Symétrie A_{1g}

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} [X_1 - X_4 + Y_2 - Y_5 + Z_3 - Z_6]$$

Symétrie E_g

$$Q_2 = Q_\epsilon = \frac{1}{2} [X_1 - X_4 - Y_2 + Y_5]$$

$$Q_3 = Q_\theta = \frac{1}{\sqrt{12}} [2Z_3 - 2Z_6 + X_4 - X_1 + Y_5 - Y_2]$$

Symétrie T_{2g}

$$Q_4 = Q_\xi = \frac{1}{2} [Z_2 - Z_5 + Y_3 - Y_6]$$

$$Q_5 = Q_\eta = \frac{1}{2} [X_3 - X_6 + Z_1 - Z_4]$$

$$Q_6 = Q_\zeta = \frac{1}{2} [Y_1 - Y_4 + X_2 - X_5]$$

(1,7)

Les modes correspondant à ces coordonnées collectives (ou normales) sont représentés sur la figure 3.

* Les représentations irréductibles appartenant au groupe de symétrie cubique A_{1g}, E_g, T_{2g} en notation de Mulliken correspondent respectivement à Γ_{1g}, Γ_{3g} et Γ_{5g} en notation de Bethe. $Q_i = 1$ à 6 et $Q_\theta, Q_\epsilon, Q_\xi \dots$ se rapportent respectivement aux notations de VAN VLECK [9] et de HAM [10].

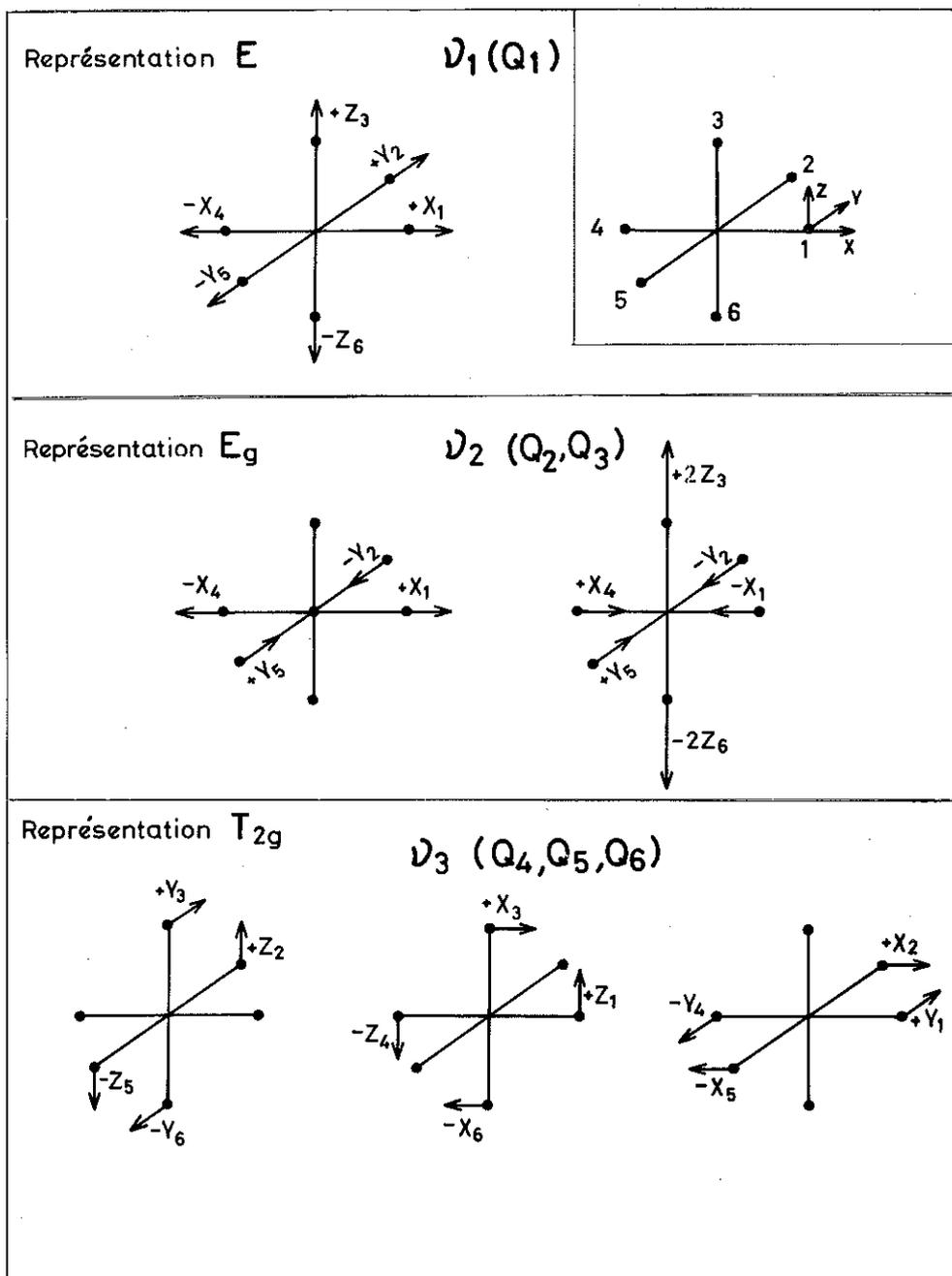


Figure 3 : Modes pairs de distorsion d'un octaèdre, classifiés par les représentations irréductibles appartenant au groupe de symétrie du cube (Notation de Mulliken). Les ions ligands numérotés de 1 à 6 ont pour position d'équilibre respectivement $(R,0,0)$, $(0,R,0)$, $(0,0,R)$, $(-R,0,0)$, $(0,-R,0)$ et $(0,0,-R)$. Le déplacement de l'ion n est représenté par (X_n, Y_n, Z_n) .

Nous verrons que seulement 2 modes de vibration du complexe moléculaire appelés E_g (bidimensionnel - déformation tétragonale) et T_{2g} (tridimensionnel - déformation trigonale) peuvent se coupler à l'orbitale électronique. Q_2 et Q_3 sont les deux coordonnées normales correspondant aux deux composantes des modes de vibration de symétrie E_g . Q_4, Q_5, Q_6 sont les coordonnées normales correspondant aux trois composantes des modes de vibration de symétrie T_{2g} . Il est clair sur la figure 3 que Q_2 et Q_3 sont liées à une déformation tétragonale de l'octaèdre, c'est-à-dire du complexe, tandis que Q_4, Q_5, Q_6 le sont à une déformation trigonale du complexe.

Dans le développement en série de V_{dyn} (I,6) le premier terme $\frac{\partial V}{\partial Q_K}$ décroît très rapidement avec la distance électron-noyau si bien que le modèle tenant compte seulement de la contribution des plus proches voisins pour V_{dyn} est satisfaisant pour un complexe ML_6 . Considérons maintenant l'hamiltonien total du complexe isolé :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{el.}} + \mathcal{H}_{\text{nucl.}} + \mathcal{H}_{\text{dyn.}}$$

où

$$\mathcal{H}_{\text{el.}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q_i)$$

$$\mathcal{H}_{\text{nucl.}} = \sum_K \frac{P_K^2}{2\mu_K} + V(Q_K)$$

$$\mathcal{H}_{\text{dyn.}} = V(q_i, Q_K) = V_c + \mathcal{H}_{\text{o-l}} \quad (\text{I,8})$$

$\mathcal{H}_{\text{el.}}$ et $\mathcal{H}_{\text{nucl.}}$ sont des hamiltoniens interélectroniques et internucléaires purs. P_K est l'opérateur quantité de mouvement conjugué de l'opérateur Q_K . μ_K est la masse effective associée au mode normal K de fréquence ω_K (cette masse effective est équivalente à la masse d'un ion ligande dans le cas d'un complexe ML_6). En considérant l'hamiltonien nucléaire $\mathcal{H}_{\text{nucl.}}$ seul, dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, c'est-à-dire en négligeant les termes d'ordre supérieur au terme quadratique dans $V(Q_K)$, on obtient :

$$\mathcal{H}_{\text{nucl.}} = \sum_K \left(\frac{P_K^2}{2\mu_K} + \frac{1}{2} \mu_K \omega_K^2 Q_K^2 \right) \quad (\text{I,9})$$

Les fonctions propres de cet hamiltonien peuvent s'écrire sous la forme $\chi_v = \prod_K \chi_{vK}$. Les fonctions χ sont des fonctions de l'oscillateur harmonique. v est le nombre quantique de vibration nucléaire de la molécule ou du complexe et évidemment $v \equiv n_1, n_2 \dots n_k$ où $n_1, n_2 \dots$ sont les nombres quantiques de vibration des oscillateurs indépendants associés aux différents modes Q_K . L'énergie associée à un mode Q_K de fréquence ω_K s'écrit :

$$E = \sum_K \hbar \omega_K \left(n_K + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{I}, 10)$$

La fréquence ω_K est associée à un mode de vibration particulier du complexe moléculaire isolé*.

Si nous revenons à l'hamiltonien du système moléculaire (électron-noyaux), on peut montrer en tenant compte de l'approximation adiabatique (où l'on suppose que les électrons suivent instantanément les mouvements des noyaux), que les fonctions propres du système total sont données par les fonctions de BORN-OPPENHEIMER [10] :

$$\Psi(q, Q) = \varphi_n(q, Q) \chi_v(n, Q) \quad (\text{I}, 11)$$

où φ_n sont les fonctions électroniques obtenues dans les conditions de réseau "gelé" et χ_v les fonctions de l'oscillateur nucléaire défini auparavant. On peut montrer que cette approximation est valable seulement quand les fonctions d'ondes électroniques φ_n sont non dégénérées et plus précisément quand l'écart entre deux niveaux d'énergie $E(\varphi_m) - E(\varphi_n)$ est bien plus grand que l'énergie de vibration $\hbar \omega_K$, c'est-à-dire lorsque la distance énergétique entre les niveaux électroniques du système couplés aux modes Q_K , est beaucoup plus grande que l'énergie des phonons. Lorsque les fonctions φ_n sont dégénérées et lorsque $E(\varphi_m) - E(\varphi_n) - \hbar \omega_K \sim 0$, l'approximation

* En réalité le spectre de phonons dans un cristal s'étend sur un certain intervalle de fréquences. Néanmoins le modèle du complexe moléculaire avec une fréquence effective pour chaque mode Q_K a bien expliqué jusqu'à maintenant les résultats expérimentaux disponibles.

BORN-OPPENHEIMER n'est plus valable. Dans ce cas on doit exprimer les fonctions du système moléculaire par une combinaison linéaire de fonctions BORN-OPPENHEIMER* :

$$\Psi_m = \sum_n a_{mn} \varphi_n(q, Q) \chi_v(n, Q) \quad (I, 12)$$

Il faut noter que c'est l'énergie cinétique des noyaux qui est responsable de ce mélange des fonctions BORN-OPPENHEIMER. a_{mn} est toujours une matrice carrée donc l'état vibronique (vibrationnel + électronique) Ψ_m aura le même ordre de dégénérescence que l'état électronique φ_n . Ainsi le fait d'introduire l'interaction vibronique laisse inchangée la dégénérescence globale d'un niveau. Les éléments de matrice d'un opérateur électronique $\theta(q)$ entre les nouvelles fonctions vibroniques de la forme

$\Psi_m = \sum_n a_{mn} \varphi_n(q, Q) \chi_v(n, Q)$ ont une dépendance beaucoup plus compliquée dans les propriétés de $\chi(n, Q)$ que celle rencontrée dans le cas simple où l'approximation de BORN-OPPENHEIMER est valable.

Ainsi lorsqu'on mesure dans un tel système une observable électronique, cette observable aura une valeur différente de celle obtenue pour des états électroniques purs :

$$\langle \Psi_m | \theta(q) | \varphi_n \rangle = \sum_{mp} a_{mp} a_{nr} \langle \varphi_p(q, Q) | \theta(q) | \varphi_r(q, Q) \rangle \langle \chi(p, Q) | \chi(r, Q) \rangle \quad (I, 13)$$

Les coefficients de mélange a_{mp} ... et aussi le recouvrement des fonctions nucléaires vibrationnelles $\langle \chi(p, Q) | \chi(r, Q) \rangle$ seront responsables de la réduction de l'observable électronique considérée. Nous verrons plus tard que les interactions vibroniques tendent à diminuer l'énergie du système, ce qui a pour effet de diminuer le couplage spin-orbite, le facteur de Landé g ... Ce point a été mis en évidence pour la première fois par HAM [11]. Cette réduction de l'opérateur électronique (g , couplage spin-orbite) est une des preuves les plus convaincantes de l'existence de l'interaction vibronique connue sous le nom d'effet Jahn-Teller dynamique.

* On peut montrer que pour que l'approximation adiabatique soit valable, un opérateur du type :

$$\Lambda_{mn} = \hbar^2 \sum_K \frac{1}{\mu_K} \left[\langle \varphi_m | \frac{\partial \varphi_n}{\partial Q_K} \rangle \frac{\partial}{\partial Q_K} + \langle \varphi_m | \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial Q_K^2} \rangle \right]$$

doit être nul.

4. DEGENERESCENCE ORBITALE ET EFFET JAHN-TELLER

Dans les ions du groupe des métaux de transition, on trouve des configurations électroniques d^1 , d^2 , d^4 , d^6 , d^7 et d^9 en symétrie octaédrique dont le niveau fondamental dégénéré peut se coupler de façon plus ou moins importante aux phonons. Sur le tableau I,4, nous avons porté pour ces différentes configurations, des précisions sur la force du couplage Jahn-Teller, ainsi que quelques exemples physiques qui illustrent chaque cas.

Configuration ionique	Terme fondamental	Couplage Jahn-Teller dans le terme fondamental	Quelques exemples physiques
d^1	${}^2T_{2g}(t_{2g})$	faible	$MgO:Ti^{3+}; Al_2O_3:V^{4+}; Al_2O_3:Ti^{3+}$
d^2	${}^3T_{1g}(t_{2g}^2)$	intermédiaire	$MgO:V^{3+}; Al_2O_3:V^{3+}$
d^3	${}^4A_{2g}(t_{2g}^3)$	0	$MgO:V^{2+}; MgO:Cr^{3+}; MgO:Mn^{4+}$
d^4	${}^5E_g(t_{2g}^3e_g)$	fort	$MgO:Cr^{2+}; MgO:Mn^{3+}$
d^5	${}^6A_{1g}(t_{2g}^3e_g^2)$	0	Mn^{2+}, Fe^{3+} dans diff. cristaux
d^6	${}^5T_{2g}(t_{2g}^4e_g^2)$	intermédiaire	$MgO:Fe^{2+}, CaO:Fe^{2+}, KMgF_3:Fe^{2+}$
d^7	${}^4T_{1g}(t_{2g}^5e_g^2)$	faible	$MgO:Fe^+; MgO:Co^{2+}$
d^8	${}^3A_{2g}(t_{2g}^6e_g^2)$	0	$MgO : Ni^{2+}$
d^9	${}^2E_g(t_{2g}^6e_g^3)$	fort	$MgO : Cu^{2+}; CaO:Cu^{2+}$ $ZnSiF_6 \cdot 6(H_2O):Cu^{2+}$

T A B L E A U I,4

Couplage Jahn-Teller dans les niveaux fondamentaux
des différentes configurations électroniques
du groupe des métaux de transition

L'hamiltonien total du système $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el.}(q_i) + \mathcal{H}_{nucl.}(Q_K) + V(q_i, Q_K)$ peut être représenté dans l'espace des états électroniques i et j par l'hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H}_{vib}(ij) = E_0 \delta_{ij} + \left[\sum_K \langle i | \frac{\partial V}{\partial Q_K} | j \rangle Q_K + \text{ordre supérieur} \right] + \sum_K \left[\frac{P_K^2}{2\mu_K} + \frac{1}{2} \mu_K \omega_K^2 Q_K^2 \right] \delta_{ij} \quad (I,14)$$

où E_0 est l'énergie de l'état électronique dégénéré. Le terme dépendant linéairement de la coordonnée nucléaire Q_K conduira à une instabilité de la molécule ou du complexe possédant les états électroniques dégénérés. C'est ce qu'exprime le théorème bien connu de Jahn et Teller [12] : "Si des états électroniques $|i\rangle$ et $|j\rangle$ sont deux composantes de la même représentation irréductible Γ_α , alors $M_{ij}(K) = \langle i | \frac{\partial V}{\partial Q_K} | j \rangle Q_K$ est différent de zéro seulement lorsque Q_K appartient à une représentation contenue dans le produit symétrique $[\Gamma_\alpha \times \Gamma_\alpha]$ ".

En d'autres termes, les états électroniques auront une interaction vibronique ou Jahn-Teller avec seulement les modes de vibration de la molécule contenus dans le produit $[\Gamma_\alpha \times \Gamma_\alpha]$.

Ce théorème fondamental de JAHN et TELLER (1937) est surtout connu sous la forme suivante : "Si une molécule ou un défaut cristallin possède une dégénérescence orbitale électronique lorsque les noyaux sont dans une configuration symétrique, alors la molécule ou le défaut est instable par rapport à au moins un déplacement asymétrique des noyaux, qui lève la dégénérescence orbitale. La seule exception à cette règle est la molécule linéaire".

Prenons pour illustrer ce théorème un exemple concret : celui des configurations d^4 et d^9 (Cu^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{3+} ...) qui ont un niveau fondamental E_g doublement dégénéré en symétrie octaédrique : puisque $[E_g \times E_g] = A_{1g} + E_g$ (produit direct symétrique), le seul mode effectif dans l'interaction orbite-réseau (ou vibronique) pour une orbitale électronique doublement dégénérée est le mode E_g de la molécule ML_6 .

Le mode A_{1g} est trivial parce qu'il représente la configuration totalement symétrique $Q = 0$, qu'on suppose être la configuration d'équilibre. En conséquence du théorème de Jahn et Teller, les deux niveaux qui étaient dégénérés à $Q = 0$ avec une énergie E_0 vont se scinder en deux niveaux d'énergie E_+ et E_- qui varient linéairement avec la distorsion Q . La force de rappel proportionnelle à Q^2 va conduire le système à se stabiliser à une distorsion Q_0 comme représenté sur la figure 4.

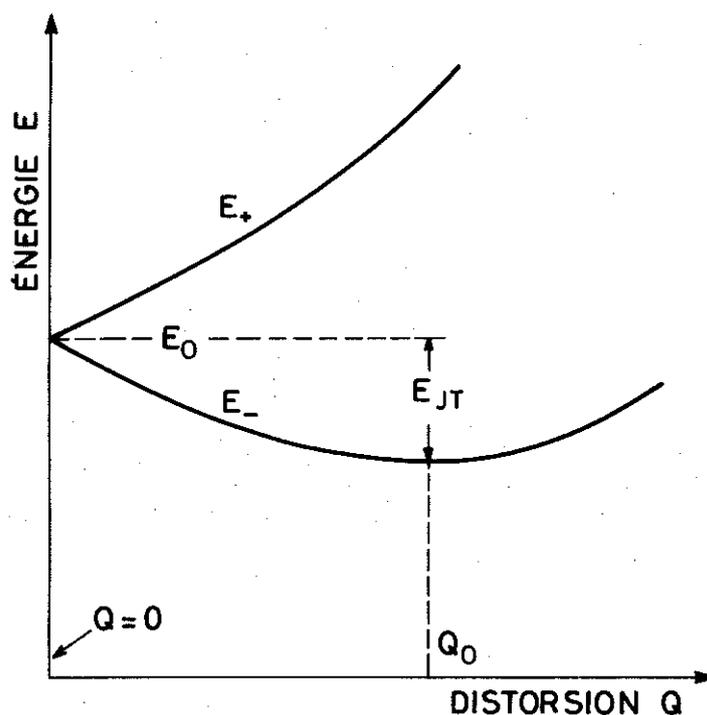


Figure 4 : ÉNERGIE DU SYSTÈME JAHN-TELLER EN FONCTION DE LA DISTORSION DU COMPLEXE OCTAÉDRIQUE DANS LE CAS D'UN NIVEAU FONDAMENTAL DOUBLEMENT DÉGÉNÉRÉ.

Ainsi l'énergie du système ou de la molécule s'abaisse de E_0 à $E_0 - E_{JT}$ (E_{JT} étant définie comme étant l'énergie Jahn-Teller) en se déformant en une configuration de symétrie plus basse que sa configuration originelle. Jahn et Teller ont prouvé ce point essentiel purement à partir d'arguments de symétrie. Donc sauf pour la moléculaire linéaire, il existe toujours un mode de vibration asymétrique disponible avec lequel les orbitales électroniques

dégénérées peuvent interagir, causant ainsi une distorsion qui entraîne la levée de dégénérescence électronique. Si le couplage vibronique est suffisamment fort (cas de doublets orbitaux), une distorsion spontanée abaissant la symétrie et levant la dégénérescence apparaît donc : effet Jahn-Teller statique. Dans la situation inverse sous certaines conditions, au lieu d'une distorsion spontanée, le couplage entre l'orbitale électronique et les mouvements des noyaux (vibrationnel) s'établit sans aucun abaissement de symétrie. Les états "vibroniques" résultants du système couplé ont des propriétés qui bien que liées au système électronique d'origine (sans mouvement vibrationnel) en diffèrent généralement. De tels "effets Jahn-Teller dynamiques" peuvent mettre en jeu soit le "mouvement de point zéro" du réseau à basse température, soit le mouvement activé thermiquement à plus haute température. L'effet Jahn-Teller (statique et dynamique) a été étudié de façon intensive pendant les dix dernières années et les différents cas liés à l'un ou à l'autre de ces deux aspects sont décrits par HAM [13] et ENGLMAN [14]. Dans ce travail, nous nous sommes essentiellement intéressés aux triplets orbitaux : Fe^{2+} (couplage intermédiaire) et Co^{2+} (couplage faible). Dans ce cas le couplage Jahn-Teller n'est pas suffisamment fort pour causer une distorsion spontanée, mais sans nul doute dans les systèmes $MgO : Fe^{2+}$, $CaO : Fe^{2+}$ et $KMgF_3 : Fe^{2+}$ l'effet Jahn-Teller dynamique réduit de façon substantielle le couplage spin-orbite, le facteur de Landé et modifie les paramètres qui décrivent le couplage du triplet fondamental à diverses perturbations.

5. COUPLAGE JAHN-TELLER POUR LES ETATS TRIPLETS ORBITAUX

Le traitement du couplage Jahn-Teller dans les états triplets orbitaux s'applique aux triplets électroniques T_{2g} ($d^6 = Fe^{2+}$, $d^1 = Ti^{3+}$) et T_{1g} ($V^{3+} = d^2$, $Co^{2+} = d^7$) en symétrie octaédrique. Le produit direct symétrique des représentations T_{1g} et T_{2g} s'écrit sous la forme :

$$[T_{1g} \times T_{1g}] = [T_{2g} \times T_{2g}] = E_g + T_{2g} + A_{1g}$$

Le triplet orbital est donc couplé vibroniquement à la fois aux modes de vibration E_g et T_{2g} du complexe octaédrique. Ceci rend l'étude générale de tels systèmes compliqués. Heureusement les calculs de charges ponctuelles et les expériences de contrainte uniaxiale ont montré que pour un

certain nombre d'ions en symétrie octaédrique (MgO : V³⁺, MgO : Co²⁺...) le couplage orbite-réseau est beaucoup plus fort avec le mode E_g qu'avec le mode T_{2g}. Dans le premier cas que nous allons examiner, nous négligerons donc le mode T_{2g}.

5.1. Cas du couplage vibronique avec seulement le mode E_g

Le couplage Jahn-Teller du triplet orbital électronique au mode de vibration E_g de composantes Q_θ et Q_ε (formule (I,7)) est donné par l'hamiltonien vibronique du système :

$$\mathcal{H}_{\text{vib}} = E_0 \mathcal{J} + V_E (Q_\theta \varepsilon_\theta + Q_\epsilon \varepsilon_\epsilon) + \frac{1}{2\mu_E} (P_\theta^2 + P_\epsilon^2) + \frac{1}{2} \mu_E \omega_E^2 (Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2) \quad (\text{I,15})$$

P_θ, P_ε étant les opérateurs quantité de mouvement conjugués des opérateurs Q_θ et Q_ε (coordonnées normales des composantes du mode E_g). V_E proportionnel à $\frac{\partial V}{\partial Q_K}$ représente le paramètre de couplage orbite-réseau. \mathcal{J} est la matrice unité 3 x 3, et ε_θ et ε_ε sont deux opérateurs électroniques standards appartenant à la représentation E obtenus en écrivant leur forme matricielle dans la base des 3 états électroniques Γ_{5g}¹, Γ_{5g}², Γ_{5g}³ du triplet orbital [10] :

$$\varepsilon_\theta = \begin{bmatrix} +\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & +\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \varepsilon_\epsilon = \begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I,16})$$

Les matrices ε_θ et ε_ε étant diagonales, l'hamiltonien vibronique \mathcal{H}_{vib} (formule I,15) ne mélange pas les états Γ_{5g}¹, Γ_{5g}², Γ_{5g}³ quels que soient Q_θ et Q_ε. Les trois états orbitaux précédemment dégénérés avec E = E₀ à Q_θ = Q_ε = 0 sont alors clivés par l'interaction orbite-réseau et sont représentés par trois surfaces d'énergie qui sont trois paraboloïdes disjoints [10] (figure 5) correspondant à Γ_{5g}¹, Γ_{5g}², Γ_{5g}³ avec leur minima aux cotes :

Q_θ	Q_ϵ	E_{JT}
$-\frac{1}{2} \alpha$	$+\frac{\sqrt{3}}{2} \alpha$	$-\frac{V_E^2}{2\mu\omega^2}$
$-\frac{1}{2} \alpha$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \alpha$	"
α	0	"

où $\alpha = \frac{V_E}{\mu \omega^2}$.

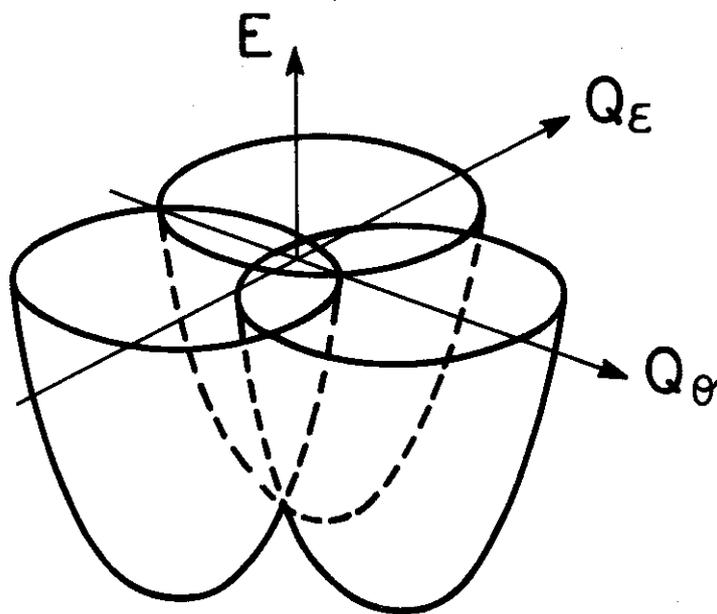


Figure 5 : Surfaces d'énergie résultant de l'interaction vibronique d'un état triplet orbital (électronique) avec seulement les modes vibrationnels de symétrie E_g : Q_θ et Q_ϵ . Les surfaces obtenues sont trois paraboloïdes disjoints dont les coordonnées des minima sont présentées plus haut.

Les trois minima correspondent aux trois distorsions tétraogonales énergétiquement équivalentes le long des axes X, Y et Z du cube. Ce sont les trois configurations équivalentes stables énergétiquement de l'effet Jahn-Teller statique. L'énergie Jahn-Teller s'écrit sous la forme :

$$E_{JT} = \frac{V_E^2}{2 \mu \omega_E^2}$$
 D'après la formule (I,12) les états propres vibroniques sont donnés par l'expression :

$$\Psi_{i,n_\theta n_\epsilon} = \varphi_i \chi_{n_\theta}(i, Q_\theta) \cdot \chi_{n_\epsilon}(i, Q_\epsilon) \quad (I,17)$$

où $\chi_{n_\theta}(i, Q_\theta)$ et $\chi_{n_\epsilon}(i, Q_\epsilon)$ sont les fonctions de l'oscillateur harmonique dont la position d'équilibre est déplacée de l'origine dans les axes Q_θ, Q_ϵ . L'état vibronique fondamental est trois fois dégénéré comme l'état électronique φ_i . Les états vibroniques excités ont la même partie électronique φ_i , mais des fonctions nucléaires χ_{n_θ} et χ_{n_ϵ} avec des nombres d'excitation n_θ et n_ϵ de plus en plus grands avec pour énergie correspondante:

$$E_{i,n_\theta,n_\epsilon} = E_0 - E_{JT} + (n_\theta + n_\epsilon + 1) \hbar \omega_E \quad (I,18)$$

où $n_\theta, n_\epsilon = 1, 2, 3 \dots$

Le fait que la dégénérescence d'ordre 3 soit maintenue pour l'état vibronique et que les fonctions propres soient de bonnes fonctions Born-Oppenheimer est due à la forme diagonale des matrices ϵ_θ et ϵ_ϵ .

Le cas de l'état orbital triplement dégénéré serait un très bon exemple de distorsion Jahn-Teller statique s'il n'existait aucun mécanisme capable de mélanger ces niveaux, permettant ainsi aux électrons de passer d'un puits de potentiel à l'autre. Dans le cas d'un état orbital doublement dégénéré [10], le mélange entre états vibroniques ou l'orientation d'un puits à un autre est dû à l'énergie cinétique nucléaire : le mélange est possible lorsque l'énergie cinétique nucléaire est de l'ordre de grandeur de l'énergie Jahn-Teller (J.T.). Le passage de l'effet J.T. statique à l'effet J.T. dynamique peut être induit par une augmentation de la température. Le cas du triplet orbital dégénéré est très différent du précédent parce que dans ce

cas ce n'est pas l'énergie cinétique des noyaux qui mélange les trois états B.O., mais le couplage spin-orbite qui même très petit est responsable du passage des électrons d'un puits à l'autre. Ainsi en général, dans le cas d'états triplement dégénérés, on n'observe pas d'effet J.T. statique, mais toujours des manifestations de l'effet J.T. dynamique.

Maintenant si on considère les opérateurs électroniques de différentes symétries dans l'état vibronique fondamental, on peut définir des facteurs de réduction $K(E_g)$, $K(T_{2g})$, $K(T_{1g})$ qui reflètent la réduction d'une observable électronique par le couplage orbite-réseau [10] [13] (formule I,13). Ces facteurs de réduction $K(E_g)$ (ou K_E), $K(T_{2g})$ (ou K_T), $K(T_{1g})$ (ou K_L) encore connus sous le nom de facteurs de HAM représentent la réduction de tout opérateur de symétrie E_g , T_{2g} , T_{1g} pris entre les états vibroniques fondamentaux. Dans le cas d'un état triplet vibronique fondamental Γ_{5g} , on peut les définir à partir des opérateurs électroniques standards de HAM par les éléments de matrice suivants [13] :

$$\begin{aligned} K_E &= - \langle \Gamma_{5g}^3 | \epsilon_\theta | \Gamma_{5g}^3 \rangle \\ K_T &= - \langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{J}_\zeta | \Gamma_{5g}^2 \rangle \quad \text{où } \mathcal{J}_\zeta = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ K_L &= i \langle \Gamma_{5g}^1 | L_Z | \Gamma_{5g}^2 \rangle \end{aligned} \quad (I,19)$$

Lorsque le couplage de l'état triplet orbital a lieu avec seulement les modes de symétrie E_g , les facteurs de réduction correspondant aux différents types d'opérateurs ont été calculés par HAM :

$$\begin{aligned} K(E_g) &= 1 \\ K(T_{1g}) &= K(T_{2g}) = \exp \left(- \frac{3}{2} \frac{E_{JT}}{\hbar \omega_E} \right) \end{aligned} \quad (I,20)$$

* opérateurs de type E_g | opérateurs de type T_{2g} | opérateurs de type T_{1g}

$3L_Z^2 - L(L+1)$	$L_Y L_Z + L_Z L_Y$	L_X
$L_X^2 - L_Y^2$	$L_Z L_X + L_X L_Z$	L_Y
	$L_X L_Y + L_Y L_X$	L_Z

Les opérateurs électroniques se transformant comme E (et évidemment A_1) ne sont donc pas affectés par un couplage J.T. avec seulement les modes E_g , tandis que les opérateurs se transformant comme T_1 et T_2 subissent une réduction "dynamique". Ceci montre que \vec{L} subit une réduction qui dépend de l'importance relative de E_{JT} et $\hbar \omega_E$ qui peut être considérable lorsque E_{JT} est grand : cette réduction de L s'accompagne d'une réduction du facteur de Landé g et de l'interaction spin-orbite λ ($g' = K(T_{1g}) g$; $\lambda' = K(T_{1g}) \lambda$). Dans le cas limite $E_{JT} \gg \hbar \omega_E$, le moment angulaire est complètement bloqué et le cas dynamique s'approche du cas d'effet J.T. statique.

Comme dans notre cas d'états triplement dégénérés, l'interaction spin-orbite est responsable du mélange des états vibroniques (qui autrement sont orthogonaux), le traitement théorique utilisé dépend beaucoup de son ordre de grandeur. Par exemple dans le cas où l'interaction spin-orbite est inférieure à l'interaction vibronique $\lambda LS < E_{JT}, \hbar \omega_E$, le problème peut se traiter par la méthode de perturbation : le système $MgO : V^{3+}$ en est un exemple typique [15]. Par contre dans le cas du niveau fondamental T_{1g} du système $MgO : Co^{2+}$ où λLS est du même ordre de grandeur que $\hbar \omega_E$, la méthode de perturbation n'est pas applicable et une solution numérique complète du problème est nécessaire (chapitre II de cette Thèse). Pour le niveau excité T_{2g} de ce système où le couplage vibronique est important (réduction orbitale de 80 %), on peut appliquer la méthode de perturbation.

5.2. Cas du couplage vibronique avec le mode T_{2g}

Un état triplet orbital couplé à un jeu de modes vibrationnels Q_ξ, Q_η, Q_ζ (voir formule I,7) appartenant à la représentation T_2 est représenté par l'hamiltonien vibronique :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V_T [Q_\xi J_\xi + Q_\eta J_\eta + Q_\zeta J_\zeta] \quad (I,21)$$

où V_T est la constante de couplage orbite-réseau et

$$\mathcal{H}_0 = E_0 + \frac{1}{2\mu} [P_\xi^2 + P_\eta^2 + P_\zeta^2 + \mu^2 \omega^2 (Q_\xi^2 + Q_\eta^2 + Q_\zeta^2)]$$

Les surfaces d'énergie dans l'espace des 3 coordonnées Q_ξ, Q_η, Q_ζ qui décrivent l'effet J.T. statique sont difficiles à représenter : il y a quatre

configurations stables qui représentent les distorsions de symétrie trigonale. L'énergie Jahn-Teller est $E_{JT} = \frac{2}{3} \frac{V_T^2}{\mu \omega_T}$. Dans ce cas la situation est compliquée et aucune solution analytique simple ne peut être donnée du fait que les opérateurs standards électroniques J_ξ, J_η, J_ζ appartenant à la représentation T_2 ne sont pas diagonaux. Pour n'importe quelle valeur du coefficient de couplage V_T , l'état fondamental vibronique est un triplet appartenant à la même représentation T_1 ou T_2 que l'état triplet d'origine. Parmi les premiers états vibroniques excités donnés par $T_{2g} \times T_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$, A_{1g} est l'état de plus basse énergie. Dans le cas d'un couplage fort aux modes T_{2g} , les facteurs de réduction ont été évalués numériquement par CANER et ENGLMAN [16] et comparés aux expressions appropriées au couplage faible obtenues par HAM après extrapolation :

$$K(E_g) \simeq K(T_{1g}) \simeq \exp \left[-\frac{9}{4} \frac{E_{JT}}{\hbar \omega} \right]$$

$$K(T_{2g}) \simeq \frac{1}{3} \left\{ 2 + \exp \left[-\frac{9}{4} \frac{E_{JT}}{\hbar \omega} \right] \right\} \quad (I, 22)$$

Dans ce cas tous les opérateurs électroniques (sauf A_1) subissent une réduction dynamique partielle. Dans la limite du couplage fort, les opérateurs électroniques appartenant aux représentations T_1 ou E sont complètement réduits tandis que ceux appartenant à T_2 tendent vers une valeur asymptotique $K(T_{2g}) = \frac{2}{3}$.

5.3. Cas du couplage vibronique avec les deux modes E_g et T_{2g}

Lorsque le couplage J.T du triplet électronique se fait à la fois avec les modes E_g et T_{2g} , OPIK et PRYCE [17] et LIEHR ont montré que les configurations stables de l'effet J.T. statique sont soit des distorsions purement tétraogonales d'énergie J.T. $E_{JT} = \frac{V_E^2}{2 \mu \omega}$, soit des distorsions purement trigonales d'énergie J.T. $E_{JT} = \frac{2}{3} \frac{V_T^2}{\mu \omega}$. L'obtention de l'une ou l'autre de ces deux situations dépend de l'importance relative du couplage à chaque type de mode donné par les valeurs relatives de l'énergie J.T.. Les facteurs de réduction tendront vers les facteurs appropriés du couplage dominant : pour un couplage dominant de l'état triplet électronique avec les modes de type E_g , $K_E > K_T$ et avec les modes T_{2g} , $K_T > K_E$. Il est

évident que le problème général d'un état triplet en symétrie cubique est extrêmement compliqué et ne peut se résoudre qu'en faisant des suppositions restrictives quant à la grandeur des différents paramètres mis en jeu.

Cependant récemment Mary O'BRIEN [19] a développé une théorie dans un cas particulier de couplage du triplet aux deux modes E_g et T_{2g} : celui d'un couplage égal d'un état P avec les deux modes E_g et T_{2g} (cas du centre F^+ dans CaO). Dans ce cas de couplage égal, c'est-à-dire $E_{JT}(E_g) = E_{JT}(T_{2g})$ et $\omega_{E_g} = \omega_{T_{2g}}$, l'hamiltonien vibronique s'écrit sous la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{vib}} = E_0 \mathcal{J} + \frac{1}{2\mu} (P_\theta^2 + P_\epsilon^2 + P_\xi^2 + P_\eta^2 + P_\zeta^2) \mathcal{J} + \frac{1}{2} \mu \omega_E^2 (Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2 + Q_\xi^2 + Q_\eta^2 + Q_\zeta^2) \mathcal{J} + \sqrt{\frac{2}{3}} V_E \sum_m (-1)^m \rho_m^m Q_2^{-m} \quad (\text{I,23})$$

L'interaction vibronique possède la symétrie sphérique. Le couplage J.T. se fait donc entre un état électronique trois fois dégénéré et un état vibrationnel cinq fois dégénéré. Dans ce cas l'état fondamental est évidemment le triplet orbital vibronique ${}^5T_{2g}$. Les résultats essentiels obtenus pour les facteurs de réduction dans ce cas de couplage égal sont :

$$K(E_g) = K(T_{2g})$$

et

$$5K(E_g) = 3K(T_{1g}) + 2$$

(I,24)

Ceci n'est pas directement applicable aux impuretés paramagnétiques 3d, car il faut dans ce cas faire intervenir l'interaction spin-orbite.

Dans le cas où $V_E \gg V_T$, une analyse récente de Bersuker [20] montre qu'en général le niveau fondamental est T_{2g} avec pour premiers niveaux excités A_{1g} , E_g , $2T_{1g}$ et $2T_{2g}$.

Dans le cas des systèmes étudiés $MgO : Fe^{2+}$, $KMgF_3 : Fe^{2+}$ et $CaO : Fe^{2+}$, le couplage vibronique se fait à la fois avec les modes E_g et T_{2g} du complexe. Comme nous le verrons plus tard, l'interaction vibronique augmente de $MgO : Fe^{2+}$ à $KMgF_3 : Fe^{2+}$ puis à $CaO : Fe^{2+}$ en accord avec les réductions correspondantes des facteurs de Landé $g = 3,43 \rightarrow 3,37 \rightarrow 3,30$ et

de l'interaction spin-orbite $2\lambda = 105 \rightarrow 46,5 \rightarrow 30 \text{ cm}^{-1}$. Le problème du système $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$ se rapproche de celui traité par M. O'BRIEN : couplage égal du triplet orbital T_{2g} du Fe^{2+} avec les modes E_g et T_{2g} du complexe moléculaire.

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'interaction vibronique pour les impuretés paramagnétiques dans les cristaux diamagnétiques par le modèle du complexe moléculaire qui semble s'appliquer avec succès à de nombreux exemples. Le problème de l'effet Jahn-Teller dynamique qui reste à expliquer est la relation qui existe entre les modes de vibration du complexe moléculaire et les vibrations du réseau qui sont en fait des ondes planes.

R E F E R E N C E S

- [1] C. BALHAUSEN
Introduction to Ligand Field Theory
Mc. GRAW HILL Book Company, Inc. (1962).
- [2] A. ABRAGAM et B. BLEANEY
Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions. Chap. VII
CLARENDON PRESS OXFORD (1970).
- [3] Y. TANABE
Prog. Theor. Phys. Osaka. Suppl. n° 14 p. 17 (1960);
S. SUGANO
J. Phys. Soc. Japan 9, 753 (1954).
- [4] J.H. VAN VLECK
J. Chem. Phys. 3, 807 (1935);
W. MOFFITT et C.J. BALHAUSEN
Ann. Rev. Phys. Chem. 7, 107 (1956).
- [5] M.D. STURGE
Phys. Rev. B1, 1005 (1970).
- [6] M.Y. CHEN et D.S. MC CLURE
Bull. Am. Phys. Soc. 14, 79 (1969).
- [7] R.G. SHULMAN et S. SUGANO
Phys. Rev. 130, 506 (1963);
S. SUGANO et R.G. SHULMAN
Phys. Rev. 130, 517 (1963).
- [8] R.E. WATSON and A.J. FREEMAN
Phys. Rev. 134, A 1526 (1964).

- [9] J.H. VAN VLECK
dans Spin-Lattice Relaxation in Ionic Solids edited by
A.A. MANENKOV et R. ORBACH, p. 33, (1966).
- [10] F.S. HAM
Jahn-Teller effects in Electron Paramagnetic Resonance Spectra.
Report n° 68-C-246, G.E. SCHENECTADY (1968).
- [11] F.S. HAM
Phys. Rev. 138, A 1727 (1965).
- [12] H.A. JAHN et E. TELLER
Phys. Rev. 49, 874 (1936);
mêmes auteurs Proc. Roy. Soc. (London) A 161, 220 (1937).
- [13] F.S. HAM
dans Electron Paramagnetic Resonance ed. par GESCWIND Plenum Press
New York (1971).
- [14] R. ENGLMAN
The Jahn-Teller effect in Molecules and Crystals
WILEY, NEW YORK (1972).
- [15] T. RAY
Phys. Rev. B 5, 1758 (1972).
- [16] M. CANER et R. ENGLMAN
J. Chem. Phys. 44, 4054 (1966).
- [17] U. OPIK et M.H. PRYCE
Proc. Roy. Soc. (London) A 238, 425 (1957).
- [18] A.D. LIEHR
J. Phys. Chem. 67, 389 (1963).
- [19] M.C.M. O'BRIEN
J. Phys. C 4, 2524 (1971).

20 I.B. BERSUKER et B.G. VEKHTER

FIZ. TVERD. TELA, 5, 2432 - traduction anglaise dans SOVIET PHYSICS -
Solid State 5, 1772 (1964); Phys. Stat. Sol. 16, 63 (1966).

C H A P I T R E I I

ETUDE THEORIQUE DE L'EFFET JAHN-TELLER DYNAMIQUE
DANS LES TRIPLETS ORBITAUX FONDAMENTAL ${}^4T_{1g}$
ET EXCITE ${}^4T_{2g}$ DE L'ION Co^{2+} DANS MgO

(en annexe, publication II,1)

1. INTRODUCTION

L'étude de l'effet J.T. dynamique dans les triplets orbitaux d'ions paramagnétiques dilués dans des cristaux cubiques a suscité un grand intérêt dans des travaux récents confirmant par là même l'importance de l'effet J.T. dynamique soulignée par HAM. Dans le système étudié $MgO : Co^{2+}$ les résultats expérimentaux disponibles concernant les multiplets s.o. des niveaux orbitaux fondamental T_{1g} et premier excité T_{2g} [références 4, 5, 18, 20 de la publication II,1] indiquent une réduction orbitale beaucoup plus importante pour T_{2g} (80 %) que pour T_{1g} (25 %). L'ensemble de ces résultats expérimentaux ne peut s'expliquer par la théorie du champ cristallin classique, surtout en ce qui concerne le niveau orbital excité ${}^4T_{2g}$. Compte tenu de ceci nous avons étudié l'importance des interactions vibroniques à la fois dans le niveau orbital fondamental ${}^4T_{1g}$ et dans le niveau excité ${}^4T_{2g}$ de l'ion Co^{2+} en impureté dans MgO . Les bases théoriques nécessaires à la compréhension de ce travail sur les triplets orbitaux du Co^{2+} ont été développées dans le chapitre précédent. L'essentiel du présent chapitre est constitué par notre article intitulé "Effets Jahn-Teller dynamiques dans les triplets orbitaux fondamental ${}^4T_{1g}$ et excité ${}^4T_{2g}$ de l'ion Co^{2+} dans MgO ". Nous allons cependant reprendre dans ses grandes lignes notre travail sur le Co^{2+} en essayant d'y apporter des compléments utiles. Les numéros des

références utilisées ici seront consistants avec ceux de l'article situé à la fin de ce chapitre.

Nous avons utilisé pour ce problème le modèle du complexe moléculaire où l'on considère l'effet d'un seul mode de vibration localisé de fréquence définie dans l'interaction orbite-réseau (vibronique) de l'impureté ionique. Comme les précédentes études de l'effet J.T. dynamique, celle-ci a pour but d'évaluer l'énergie J.T. E_{JT} et la fréquence effective ω du mode de vibration du complexe qui interagit avec l'orbitale électronique de l'impureté. Aussi l'étude des interactions vibroniques dans les niveaux orbitaux T_{1g}^4 et T_{2g}^4 du Co^{2+} dans MgO doit permettre de savoir si la fréquence effective de vibration du complexe varie de façon sensible avec l'état orbital électronique avec lequel il interagit.

2. ECHEC DE LA THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

L'ion Co^{2+} possède une configuration électronique $3d^7$ et un terme fondamental $^4F(L = 3, S = \frac{3}{2})$. En symétrie octaédrique ce terme se clive en un triplet orbital fondamental $^4T_{1g}$ et deux niveaux orbitaux excités : un triplet $^4T_{2g}$ et un singulet $^4A_{2g}$ (voir figure 1). Le terme 4P qui se situe 12500 cm^{-1} au-dessus du terme fondamental 4F donne en symétrie octaédrique un niveau $^4T_{1g}$ et il en résulte un mélange entre les deux triplets $^4T_{1g}$. Le Tableau II,1 donne les états des triplets fondamental $^4T_{1g}$ et excité $^4T_{2g}$ en fonction du moment angulaire total \vec{L} et du moment angulaire effectif $\vec{\ell} = 1$ défini par $\vec{L} = \alpha \vec{\ell}$. Sous l'influence de l'interaction s.o. le triplet fondamental T_{1g} se clive en niveaux s.o. Γ_6 , $\Gamma_{8,1}(\Gamma_{8a})$, $\Gamma_{8,2}(\Gamma_{8b})$ et Γ_7 avec pour fondamental le doublet s.o. Γ_6 (figure 1). De même le triplet excité se clive en Γ_6 , $\Gamma_{8,1}$, $\Gamma_{8,2}$ et Γ_7 avec pour fondamental Γ_6 (interaction s.o. du 2ème ordre).

Dans la première partie de l'article (section II), nous montrons que le modèle du champ cristallin statique avec un paramètre effectif d'interaction spin-orbite λ_{eff} ne peut expliquer de façon satisfaisante les résultats expérimentaux disponibles : (a) la valeur du facteur g pour le niveau s.o. fondamental Γ_6 ($g = 4,278$) et sa dépendance en fonction des contraintes uniaxiales appliquées [publications [18] et [19] de l'article II,1].

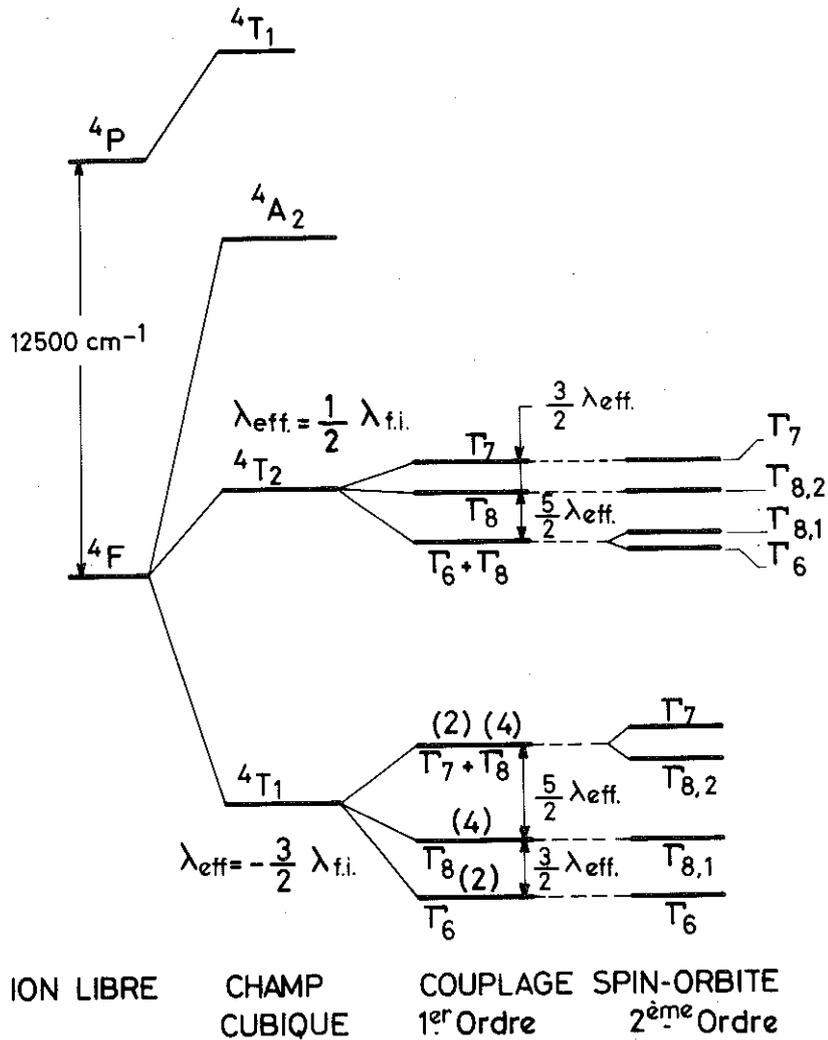


Figure 1 : SCHÉMA DES NIVEAUX D'ÉNERGIE DE L'ION $Co^{2+}(3d^7, \text{terme } 4F)$ DONNÉ PAR LA THÉORIE DU CHAMP CRISTALLIN.

(b) la séparation entre le premier niveau excité Γ_8^1 et le fondamental s.o. Γ_6 estimée à 306 cm^{-1} par la mesure de la susceptibilité magnétique du système [20].

(c) les résultats d'absorption optique de Ralph et Townsend[4] pour le niveau orbital excité $4T_{2g}$:

$$E(\Gamma_{8,1}) - E(\Gamma_6) = 16\text{ cm}^{-1} \text{ et } E(\Gamma_{8,2}) - E(\Gamma_6) = 53\text{ cm}^{-1}$$

Triplet orbital	Etats exprimés en fonction du moment angulaire total \vec{L}	Etats exprimés en fonction du moment angulaire effectif $\vec{l} = 1$ ($\vec{L} = \alpha \vec{l}$)	α
T_{1g}	$\cdot \left\{ -\frac{1}{4} [\sqrt{3}(31\rangle - 3-1\rangle) + \sqrt{5}(3-3\rangle - 33\rangle)] \right\} \cos\theta$ $+ \left\{ -\frac{1}{\sqrt{2}} (11\rangle - 1-1\rangle) \right\} \sin\theta$ $\cdot \left\{ +\frac{1}{4} [\sqrt{3}(31\rangle + 3-1\rangle) + \sqrt{5}(33\rangle + 3-3\rangle)] \right\} \cos\theta$ $+ \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (11\rangle + 1-1\rangle) \right\} \sin\theta$ $\cdot - 30\rangle \cos\theta + 10\rangle \sin\theta$	$\cdot -\frac{1}{\sqrt{2}} (11\rangle - 1-1\rangle)$ $\cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (11\rangle + 1-1\rangle)$ $\cdot 10\rangle$	$- \frac{3}{2} (\cos^2\theta - \frac{2}{3} \sin^2\theta)$
T_{2g}	$\cdot -\frac{1}{4} [\sqrt{5}(3-1\rangle - 31\rangle) + \sqrt{3}(3-3\rangle - 33\rangle)]$ $\cdot \frac{1}{4} [\sqrt{5}(3-1\rangle + 31\rangle) - \sqrt{3}(33\rangle + 3-3\rangle)]$ $\cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [32\rangle + 3-2\rangle]$	$\cdot -\frac{1}{\sqrt{2}} (11\rangle - 1-1\rangle)$ $\cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (11\rangle + 1-1\rangle)$ $\cdot 10\rangle$	$\frac{1}{2}$

T A B L E II, 1

Etats orbitaux des niveaux ${}^4T_{1g}$ et ${}^4T_{2g}$ du Co^{2+} dans MgO

En effectuant le calcul de l'interaction s.o. et Zeeman (facteur g) au second ordre et en tenant compte de la réduction dans les moments angulaires de T_{1g} et T_{2g} due à la covalence respectivement par les facteurs k et k', il est certain qu'on ne peut relier les résultats expérimentaux aux calculs obtenus dans le modèle du champ cristallin statique (voir tableau III de l'article II,1).

Compte tenu de l'échec de la théorie du champ cristallin statique, nous avons introduit les interactions vibroniques à la fois dans les niveaux orbitaux ${}^4T_{1g}$ et ${}^4T_{2g}$ du Co^{2+} (voir chapitre II de l'article). Le couplage d'un triplet électronique peut se faire avec les modes de vibration E_g et T_{2g} du complexe et dans le cas général, le problème est compliqué. En ce qui concerne le triplet fondamental ${}^4T_{1g}$ de $MgO : Co^{2+}$, une mesure directe des constantes de couplage spin-réseau F_{11} et F_{44} [19] permet d'estimer les paramètres de couplage orbite-réseau pour T_{1g} :

on obtient ainsi $|V_E|/|V_T| \simeq 6$. Ce résultat confirmé par un calcul de charges ponctuelles effectives donnant $|V_E|/|V_T| \simeq 8$ montre que l'orbitale électronique T_{1g} est fortement couplée au mode E_g . Le fait que le paramètre de couplage orbite-réseau V est beaucoup plus grand pour les modes E_g que pour les modes T_{2g} simplifie beaucoup les calculs car (a) les opérateurs standards électroniques de HAM, ϵ_θ et ϵ_ϵ entrant dans l'hamiltonien vibronique sont diagonaux dans la base des états du triplet (b) les niveaux vibroniques ne possèdent que deux composantes vibrationnelles $|n_\theta, n_\epsilon\rangle$ au lieu de cinq dans le cas général. Dans le cas du niveau excité ${}^4T_{2g}$, une estimation à partir d'un calcul de charges ponctuelles donne $V_E/V_T \simeq 1,2$, ce qui semble étonnant à cause de la prédominance d'électrons de type e_g dans le triplet excité (ceci peut être dû à l'incertitude sur les intégrales radiales $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$).

3. INTERACTION VIBRONIQUE DANS LE TRIPLET ORBITAL FONDAMENTAL ${}^4T_{1g}$

Dans ce cas (a) on néglige le couplage avec les modes T_{2g} du complexe

(b) le clivage de ${}^4T_{1g}$ dû à l'interaction s.o. est du même ordre de grandeur que l'énergie vibrationnelle du complexe : on ne peut donc pas utiliser un calcul de perturbation bien que l'énergie Jahn-Teller

soit faible ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$). Nous devons donc faire le calcul numérique en tenant compte de l'interaction spin-orbite et vibronique à la fois. Les états spin-orbite vibroniques sont calculés à partir de l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{s.o.}} + \mathcal{H}_{\text{v.}} + \mathcal{H}_{\text{o.v.}}$$

$\mathcal{H}_{\text{v.}}$ représentant l'hamiltonien vibrationnel et $\mathcal{H}_{\text{o.v.}}$ l'hamiltonien vibronique.

Nous avons diagonalisé l'hamiltonien total en utilisant des combinaisons linéaires symétrisées d'états s.o. vibrationnels, tels que $|\Gamma_{\alpha}^i\rangle |n_{\theta} n_{\epsilon}\rangle$, comme fonctions de base et obtenu les combinaisons linéaires de ces fonctions donnant les états propres vibroniques "symétrisés" du système. Compte tenu des critères de convergence, nous avons pris pour valeur maximum des nombres quantiques vibrationnels $n = n_{\theta} + n_{\epsilon} = 3$ c'est-à-dire 3 quanta vibrationnels $\hbar\omega_E$. Les fonctions de base s.o. vibrationnelles sont obtenues en effectuant le produit direct des états s.o. de représentation $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_{8,1}$ et $\Gamma_{8,2}$ (Table II,2) avec les fonctions vibrationnelles symétrisées appartenant toujours aux représentations Γ_1, Γ_2 et Γ_3 (Tableau III de l'article II,1). La matrice totale de l'hamiltonien \mathcal{H} précédent donne lieu à trois matrices irréductibles : deux matrices 10×10 pour les fonctions de base de type Γ_6 et Γ_7 et une matrice 20×20 pour les fonctions de base de type Γ_8 . La diagonalisation de ces matrices donne les vecteurs propres vibroniques et les valeurs propres correspondantes. Comme complément à cette partie, nous présentons ici les états s.o. vibroniques symétrisés (Tables II,3 et II,5) et les matrices 10×10 (Γ_6) et 20×20 (Γ_8) à diagonaliser pour obtenir les énergies entre états s.o. vibroniques (Tables II,4 et II,6).

La valeur du facteur g dans le doublet s.o. fondamental Γ_6 se calcule numériquement en effectuant l'hamiltonien Zeeman entre les vecteurs vibroniques propres obtenus par diagonalisation de la matrice Γ_6 . Les distances entre niveaux spin-orbite vibroniques sont obtenus après diagonalisation des matrices Γ_8 et Γ_6 précédentes. Les paramètres dans les calculs numériques effectués (voir article II,1) sont $E_{JT}, \hbar\omega_E, k$ et k' les paramètres de covalence de T_{1g} et T_{2g} .

$$n_{\theta} + n_{\epsilon} = 0$$

$$|1\rangle = |\Gamma_6^1 0 0\rangle$$

$$n_{\theta} + n_{\epsilon} = 1$$

$$|2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^2 10\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^4 01\rangle$$

$$|3\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^2 10\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^4 01\rangle$$

$$n_{\theta} + n_{\epsilon} = 2$$

$$|4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_6^1 20\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_6^1 02\rangle$$

$$|5\rangle = \frac{1}{2} |\Gamma_{8a}^2 20\rangle - \frac{1}{2} |\Gamma_{8a}^2 02\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^4 11\rangle$$

$$|6\rangle = \frac{1}{2} |\Gamma_{8b}^2 20\rangle - \frac{1}{2} |\Gamma_{8b}^2 02\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^4 11\rangle$$

$$n_{\theta} + n_{\epsilon} = 3$$

$$|7\rangle = -\frac{1}{2} |\Gamma_6^1 30\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_6^1 12\rangle$$

$$|8\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_7^1 21\rangle - \frac{1}{2} |\Gamma_7^1 03\rangle$$

$$|9\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^2 30\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^2 12\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^4 21\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^4 03\rangle$$

$$|10\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^2 30\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^2 12\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^4 21\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^4 03\rangle$$

T A B L E II,3

Etats vibroniques symétrisés appartenant à la représentation Γ_6

obtenus à l'aide des Tables de KOSTER,

par des combinaisons linéaires

de vecteurs s.o. vibrationnels $|\Gamma_{\alpha}, n_{\theta}, n_{\epsilon}\rangle$

$|\Gamma_{8a}\rangle$ et $|\Gamma_{8b}\rangle$ représentent respectivement les niveaux

s.o. $\Gamma_{8,1}$ et $\Gamma_{8,2}$ de la Figure 1

$$\langle \Gamma_6 n_\theta, n_E | \mathcal{H}_{s.o.} + \mathcal{H}_l + \mathcal{H}_{s.o.l.} | \Gamma_6 n'_\theta, n'_E \rangle$$

	11>	12>	13>	14>	15>	16>	17>	18>	19>	110>
< 1	$-\frac{5}{2} \lambda_{\text{eff}} - \frac{45}{16} \frac{\lambda^2}{\Delta E}$	$\alpha_1 x$	$\alpha_2 x$	0	0	0	0	0	0	0
< 2	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{9\lambda^2}{\Delta E} + \hbar \omega_E$	$\alpha_1 x$	$-\frac{9}{2} \frac{\lambda^2}{\Delta E}$	$\sqrt{2} \gamma_1 x$	$\sqrt{2} \gamma_2 x$	$\sqrt{2} \gamma_3 x$	0	0	0	0
< 3	$\frac{3}{2} \lambda_{\text{eff}} - \frac{261}{16} \frac{\lambda^2}{\Delta E} + \hbar \omega_E$	$\alpha_2 x$	$\alpha_2 x$	$\sqrt{2} \gamma_2 x$	$\sqrt{2} \gamma_3 x$	0	0	0	0	0
< 4	$-\frac{5}{2} \lambda_{\text{eff}} - \frac{45}{16} \frac{\lambda^2}{\Delta E} + 2 \hbar \omega_E$	$-\frac{9\lambda^2}{\Delta E}$	$-\frac{9}{2} \frac{\lambda^2}{\Delta E}$	0	0	0	0	$\sqrt{2} \alpha_1 x$	$\sqrt{2} \alpha_2 x$	0
< 5	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{9\lambda^2}{\Delta E} + 2 \hbar \omega_E$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \alpha_1 x$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \alpha_2 x$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \beta_1 x$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \beta_2 x$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \beta_3 x$	0	$\gamma_1 x$	$\gamma_2 x$	$\gamma_3 x$
< 6	$\frac{3}{2} \lambda_{\text{eff}} - \frac{261}{16} \frac{\lambda^2}{\Delta E} + 2 \hbar \omega_E$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \alpha_2 x$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \alpha_2 x$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \beta_2 x$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \beta_3 x$	0	0	$\gamma_2 x$	$\gamma_3 x$	0
< 7	$-\frac{5}{2} \lambda_{\text{eff}} - \frac{45}{16} \frac{\lambda^2}{\Delta E} + 3 \hbar \omega_E$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 8	$\frac{3}{2} \lambda_{\text{eff}} - \frac{45}{16} \frac{\lambda^2}{\Delta E} + 3 \hbar \omega_E$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 9	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{9\lambda^2}{\Delta E} + 3 \hbar \omega_E$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 10	$\frac{3}{2} \lambda_{\text{eff}} - \frac{261}{16} \frac{\lambda^2}{\Delta E} + 3 \hbar \omega_E$	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLE II, 4 Matrice représentant l'interaction de $\mathcal{H}_{s.o.} + \mathcal{H}_l + \mathcal{H}_{s.o.l.}$ entre les états vibroniques symétrisés de la table précédente.
avec $x = \sqrt{\hbar \omega_{EJT}}$, $\alpha_1 = -\frac{1}{\sqrt{10}}$, $\alpha_2 = -\frac{3}{\sqrt{10}}$, $\beta_1 = \frac{1}{\sqrt{10}}$, $\beta_2 = -\frac{3}{\sqrt{10}}$, $\beta_3 = -\frac{2\sqrt{2}}{5}$, $\gamma_1 = -\frac{1}{\sqrt{10}}$, $\gamma_2 = \frac{3}{5\sqrt{2}}$, $\gamma_3 = \frac{2\sqrt{2}}{5}$

$$n_{\theta} + n_{\epsilon} = 0$$

$$|1\rangle = |\Gamma_{8a}^1 00\rangle$$

$$|2\rangle = |\Gamma_{8b}^1 00\rangle$$

$$n_{\theta} + n_{\epsilon} = 1$$

$$|3\rangle = -|\Gamma_6^2 01\rangle$$

$$|4\rangle = |\Gamma_7^2 10\rangle$$

$$|5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^1 10\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^3 01\rangle$$

$$|6\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^1 10\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^3 01\rangle$$

$$n_{\theta} + n_{\epsilon} = 2$$

$$|7\rangle = -|\Gamma_6^2 11\rangle$$

$$|8\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_7^2 20\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_7^2 02\rangle$$

$$|9\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^1 20\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^1 02\rangle$$

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^1 20\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^1 02\rangle$$

$$|11\rangle = -\frac{1}{2} |\Gamma_{8a}^1 20\rangle + \frac{1}{2} |\Gamma_{8a}^1 02\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^3 11\rangle$$

$$|12\rangle = -\frac{1}{2} |\Gamma_{8b}^1 20\rangle + \frac{1}{2} |\Gamma_{8b}^1 02\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^3 11\rangle$$

$$n_{\theta} + n_{\epsilon} = 3$$

$$|13\rangle = -\frac{1}{2} |\Gamma_6^2 21\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_6^2 03\rangle$$

$$|14\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_7^2 30\rangle + \frac{1}{2} |\Gamma_7^2 12\rangle$$

$$|15\rangle = -\frac{1}{2} |\Gamma_{8a}^1 30\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_{8a}^1 12\rangle$$

$$|16\rangle = -\frac{1}{2} |\Gamma_{8b}^1 30\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_{8b}^1 12\rangle$$

$$|17\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_{8a}^3 21\rangle - \frac{1}{2} |\Gamma_{8a}^3 03\rangle$$

$$|18\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_{8b}^3 21\rangle - \frac{1}{2} |\Gamma_{8b}^3 03\rangle$$

$$|19\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^1 30\rangle + \frac{1}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^1 12\rangle + \frac{1}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^3 21\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8a}^3 03\rangle$$

$$|20\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^1 30\rangle + \frac{1}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^1 12\rangle + \frac{1}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^3 21\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} |\Gamma_{8b}^3 03\rangle$$

T A B L E II,5

Etats vibroniques symétrisés appartenant à la représentation Γ_8
(utilisation des Tables de KOSTER)

$$\langle T_8 n_0 n_E | \mathcal{H}_{80} \cdot \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_{01} | \Gamma_8 n_0' n_E' \rangle$$

	117	122	133	143	153	163	173	183	193	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200
< 1	$-\frac{\lambda_{\text{eff}}}{2\Delta E}$	$-\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$\frac{\pi}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{2\sqrt{2}\pi}{5}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{5}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 2	0	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{2\sqrt{2}\pi}{5}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 3	$-\frac{5\lambda^2}{16\Delta E}$	$-\frac{5}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	0	0	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{\pi}{\sqrt{10}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 4	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	0	0	0	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{\pi}{\sqrt{10}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 5	$-\lambda_{\text{eff}}$	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{3\pi}{\sqrt{10}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 6	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 7	$\frac{5}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{5}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 8	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 9	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{3\pi}{\sqrt{10}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 10	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 11	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{3\pi}{\sqrt{10}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 12	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 13	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{3\pi}{\sqrt{10}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 14	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 15	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{3\pi}{\sqrt{10}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 16	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 17	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{3\pi}{\sqrt{10}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 18	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 19	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$-\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{9\lambda^2}{2\Delta E}$	$-\frac{3\pi}{\sqrt{10}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$-\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< 20	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3}{2}\lambda_{\text{eff}} - \frac{45\lambda^2}{16\Delta E}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	$\frac{3\pi}{5\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLE II, 6 Matrice représentant l'interaction de $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{s.o.}} + \mathcal{H}_{\text{vib.}} + \mathcal{H}_{\text{o.l.}}$ entre les états vibroniques symétrisés appartenant à la représentation Γ_8 , où $x = \sqrt{\hbar\omega} E_{JT}$

4. INTERACTION VIBRONIQUE DANS LE TRIPLET ORBITAL EXCITE ${}^4T_{2g}$

Dans le cas de ${}^4T_{2g}$, les différents résultats expérimentaux disponibles indiquent une interaction vibronique beaucoup plus importante que dans le cas de ${}^4T_{1g}$. Nous appliquons donc ici directement la théorie de HAM [1] en considérant l'interaction s.o. comme une perturbation sur les états vibroniques $|T_{2g}^i 00\rangle$. Dans notre calcul nous avons tenu compte des effets de second ordre sur le triplet $|T_{2g}^i 00\rangle$ dus aux états vibroniques excités $|T_{2g}^i n_\theta n_\epsilon\rangle$ et au triplet électronique fondamental ${}^4T_{1g}$. La théorie de HAM nous permet de calculer les énergies des états s.o. vibroniques $E(\Gamma_6 \text{ vib})$, $E(\Gamma_8 \text{ vib})$, $E(\Gamma_7 \text{ vib})$, et le facteur g pour le doublet Γ_6 . Dans ces expressions nous avons encore quatre variables : $\hbar\omega_E$, E_{JT} , k et k' .

Nous avons ajusté les valeurs numériques calculées pour un jeu de valeurs de $\hbar\omega_E$, E_{JT} , k et k' dont la variation est limitée par certaines relations restrictives aux valeurs expérimentales disponibles (Tables V et VI de l'article II,1). Les résultats que nous proposons sont les suivants :

a) pour ${}^4T_{1g}$:

$$E_{JT} \simeq 100 \text{ cm}^{-1}, \hbar\omega_E \simeq 400 \text{ cm}^{-1}$$

$$k \text{ (cov. pure)} \simeq 0,97, k' \text{ (cov. + vib)} = 0,40 \pm 0,10$$

b) pour ${}^4T_{2g}$:

$$E_{JT} \simeq 420 \text{ cm}^{-1}, \hbar\omega_E \simeq 400 \text{ cm}^{-1}$$

$$k' \text{ (cov. pure)} \simeq 0,92, k \text{ (cov + vib)} \simeq 0,96 \pm 0,02$$

5. CONCLUSION

1) En ce qui concerne la fréquence effective du mode E_g de vibration du complexe, l'analyse précédente conduit à une valeur d'environ 400 cm^{-1} pour les deux niveaux orbitaux T_{1g} et T_{2g} consistante avec les valeurs obtenues pour les systèmes MgO pur et $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$. La même fréquence effective ω_E interagit donc avec les deux orbitales différentes ${}^4T_{1g}$ et ${}^4T_{2g}$ du système $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$.

2) En ce qui concerne la grandeur de l'énergie J.T. E_{JT} , nous avons obtenu par notre analyse $(E_{JT})_{T_{2g}} / (E_{JT})_{T_{1g}} \simeq 4,5$. Comme $\hbar\omega_E$ est environ la même pour les 2 orbitales, nous avons $(V_E)_{T_{2g}} \simeq 2,2 (V_E)_{T_{1g}}$. Un calcul de charges ponctuelles donne un résultat plus petit ($(V_E)_{T_{2g}} \simeq 1,1 (V_E)_{T_{1g}}$) mais dans ce calcul nous avons pris pour $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$ les valeurs calculées pour l'ion libre. La valeur de ce dernier rapport est considérée comme une valeur inférieure car $\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^4 \rangle}$ est plus petit pour une impureté ionique dans un cristal que pour l'ion libre.

3) Les effets de covalence pure sont petits, à la fois pour T_{1g} et T_{2g} et la covalence est moins importante que supposée dans les travaux précédents : k et k' de l'ordre de 0,96 - 0,98.

4) Les calculs du modèle de HAM s'appliquent de façon satisfaisante au cas du niveau excité ${}^4T_{2g}$ du Co^{2+} dans MgO , mais également au cas du Co^{2+} dans $KMgF_3$ où ils sont reliés aux résultats d'expériences d'absorption optique sous contrainte [3]. Pour ce dernier, nous obtenons pour une variation de k et k' située entre 0,94 et 0,96, un bon ajustement avec les résultats expérimentaux avec $\hbar\omega_E \simeq 180 \text{ cm}^{-1}$ et $E_{JT} \simeq 200 \text{ cm}^{-1}$.

5) Alors que la théorie du champ cristallin statique ne pouvait expliquer les résultats expérimentaux relatifs aux niveaux s.o. issus de T_{1g} et T_{2g} , nous avons montré que les interactions vibroniques peuvent les expliquer de façon satisfaisante. Nous avons utilisé dans les calculs numériques pour T_{1g} un jeu de trois quanta vibrationnels, $n_{MAX} = n_\theta + n_\epsilon = 3$ après avoir testé la convergence : il était inutile de considérer $n > 3$, à cause de la précision obtenue sur la position du premier niveau s.o. excité Γ_8 . Nous avons d'ailleurs cherché à préciser la position de ce niveau en étudiant par infra-rouge lointain un cristal de $MgO : Co^{2+}$ dopé à environ 1 % at., mais malheureusement la transmission est pratiquement nulle entre 260 et 400 cm^{-1} à cause de l'absorption importante due aux phonons. D'un autre côté

A. BILLAT, R. VALET et J.P. MON* ont effectué l'étude par spectrométrie RAMAN du système $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$ et ont trouvé cinq pics d'absorption dans la région basse fréquence dont deux importants à 274 et 305 cm^{-1} : une étude approfondie devrait permettre de déterminer lequel de ces 2 pics correspond à l'énergie s.o. $E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_6}$.

6) Dans son ensemble, cette analyse du système $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$ confirme le succès déjà établi du modèle du complexe moléculaire.

* A. BILLAT, R. VALET et J.P. MON
Proceedings of the second International Conference on "Light Scattering in Solids"
ed. par M. BALKANSKI PARIS (1971).

Dynamical Jahn-Teller effects in the ground ${}^4T_{1g}$ and the excited ${}^4T_{2g}$ orbital triplets of Co^{2+} ion in a MgO crystal

T. Ray and J. R. Regnard*

Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, BP 85, Centre de tri, 38041-Grenoble Cedex, France

(Received 16 April 1973)

In the background of the failure of the simple crystal field theory to explain the spin-orbit splitting and the Zeeman effect of the ground (${}^4T_{1g}$) and the excited (${}^4T_{2g}$) levels of $\text{MgO}:\text{Co}^{2+}$, the dynamical Jahn-Teller effects—or, in other words, the vibronic interactions—are shown to explain consistently and satisfactorily all the experimental observables. The theory is worked out in the approximation of the cluster model. Because of the difference in the relative importance of the Jahn-Teller energy (E_{JT}) and the spin-orbit coupling strength for the two levels, a numerical solution of the problem is necessary for ${}^4T_{1g}$, and for ${}^4T_{2g}$ one can use Ham's theory directly. Besides showing the importance of the vibronic interactions, this analysis brings out two features: First, the effective frequency (ω_E) of the E_g mode of vibration of the cluster interacting with the electron orbital is same for the ground and the excited states; second, the effect due to covalency is less important than assumed earlier. The analysis is extended to compare the results on $\text{KMgF}_3:\text{Co}^{2+}$. Conclusions that are arrived at regarding the values of ω_E and E_{JT} and covalency effects are physically justified for MgO as well as for KMgF_3 .

I. INTRODUCTION

A considerable amount of experimental work has been done on the triplet orbital level of paramagnetic ions in octahedral crystals which confirms the importance of the dynamical Jahn-Teller (JT) effects as developed by Ham in such systems.¹⁻¹⁵ In the present work we are interested in studying the importance of the vibronic interactions in both the ground and the excited orbital levels, ${}^4T_{1g}$ and ${}^4T_{2g}$, respectively, of $\text{MgO}:\text{Co}^{2+}$. The study is made within the limitations of the molecular-cluster model, where a localized mode of vibrations with a definite frequency is assumed to be effective in the orbit-lattice interactions of the impurity ion. In fact, the studies of the dynamical JT effects which have been undertaken so far amount principally to a quantitative assessment of the JT energy (E_{JT}) and the effective frequency (ω) of the particular mode of vibration of the molecular cluster which interacts with the orbital motions of the impurity electron. In actual calculations attempts have been made to interpret the experimental results, considering at most two effective frequencies of vibration¹⁴ of the molecular cluster instead of one particular frequency. Only recently, when the fruitfulness and success of the cluster model are generally accepted, is interest taken in explaining the effective frequencies of vibration of the molecular cluster in terms of the vibrational modes of the lattice.^{13,16} The present study of the vibronic interactions in the ground and excited orbitals of Co^{2+} in the same lattice permits us to see if the effective frequency of the localized mode of vibration of the cluster changes for the two orbital states, which might arise from changes in the

force constants induced by the second-order term of the orbit-lattice interaction. This is interesting because for the ground orbital triplet ${}^4T_{1g}$ the vibronic interaction is expected to be small,¹⁷ whereas optical results and their qualitative analysis by Ralph and Townsend⁴ indicate rather strong vibronic effects for the excited orbital triplet ${}^4T_{2g}$.

In Sec. II we shall first show that the static crystal field model with an effective spin-orbit interaction parameter cannot explain consistently the experimental results of the g value¹⁸ and the shift in the g value of the lowest doublet Γ_6 , using uniaxial strain,¹⁹ the magnetic susceptibility,²⁰ and the optical-absorption⁴ results of $\text{MgO}:\text{Co}^{2+}$. In Sec. III the vibronic interactions are incorporated for both the ${}^4T_{1g}$ and the ${}^4T_{2g}$ orbitals, and the different experimental results are shown to be accounted for satisfactorily, with physically justified values of $\hbar\omega_E$ and E_{JT} . In this analysis, orbital coupling is considered with the E_g mode of vibration only. The reasons why we neglect the coupling with the T_{2g} mode of vibration are also discussed in Sec. III. It should be noted that the order of magnitude of the splitting of the ground orbital triplet ${}^4T_{1g}$ due to spin-orbit interaction is same as the energy corresponding to the peak of the phonon distribution function²¹ in pure and Ni^{2+} -doped MgO crystals, and, as the effective frequency of vibration of the cluster is expected to be close to this value, we have considered the vibronic and spin-orbit interactions in the ground orbital triplet ${}^4T_{1g}$ numerically, taking proper account of the second-order effects of the excited orbital ${}^4T_{2g}$ as well. It is found that the variables k , k' (which take into account the covalency effects in the ground and excited orbitals, respectively), $\hbar\omega_E$,

and E_{JT} can be varied only within limited range of values in order that the experimentally known g value, spin-lattice coupling parameter F_{11} , and energy separation between the ground doublet Γ_6 and the quadruplet Γ_8 of the orbital ${}^4T_{1g}$ can be simultaneously explained. E_{JT} is found to be small but not negligible for ${}^4T_{1g}$. For the excited orbital ${}^4T_{2g}$ the spin-orbit splitting is small compared to the effective phonon energy and E_{JT} , so we can use Ham's theory directly, taking the spin-orbit interaction as a perturbation due to the excited vibronic states $|T_{2g}n_\theta n_\epsilon\rangle$ on the ground vibronic states $|T_{2g}00\rangle$. The second-order contribution to the spin-orbit splitting due to the presence of near-lying electronic orbital states is also taken into account. The results indicate that $\hbar\omega_E$ is nearly the same for the ground and excited triplet ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$), though E_{JT} differs very much for the two orbitals, being $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ for the ground and $\sim 420 \text{ cm}^{-1}$ for the excited triplet. It is interesting to note that the fitting with experimental values cannot be achieved if the pure covalency parameters k and k' are taken to be unity. Best fits are obtained when k and k' lie in the range 0.96-0.98.

The splittings and the shifts of the spin-orbit states of the excited orbital ${}^4T_{2g}$ of $\text{KMgF}_3:\text{Co}^{2+}$ have recently been studied by Sturge and Guggenheim³ as functions of applied stress and the Zeeman field. We have explained his results quite satisfactorily, using the same model of calculation as for the ${}^4T_{2g}$ orbital of $\text{MgO}:\text{Co}^{2+}$ and have obtained $k \sim 0.97$, $k' \sim 0.95$, $\hbar\omega_E \sim 200 \text{ cm}^{-1}$, and $E_{JT} \sim 175 \text{ cm}^{-1}$. The significance of the results of our analysis for both $\text{MgO}:\text{Co}^{2+}$ and $\text{KMgF}_3:\text{Co}^{2+}$ is discussed in Sec. IV.

In Appendix A, we have shown that the orbital 2E_g , which lies in between the ground (T_{1g}) and excited (T_{2g}) orbitals and is very close⁴ to T_{2g} , has very little effect in changing the spin-orbit splittings of either ${}^4T_{1g}$ or ${}^4T_{2g}$ in the second order. In Appendix B we have given the derivations and magnitudes of V_E and V_T , which are the coupling parameters of the electron orbital with the E_g and T_{2g} modes of vibration of the cluster, both for the T_{1g} and T_{2g} orbitals, on the basis of the point-charge model for the ligand ions.

II. LIMITATIONS OF STATIC CRYSTAL FIELD THEORY TO EXPLAIN AVAILABLE SPECTROSCOPIC DATA ON $\text{MgO}:\text{Co}^{2+}$

The Co^{2+} ion is of $3d^7$ configuration and has a lowest term 4F (Fig. 1). In octahedral symmetry this term splits into the ground orbital triplet ${}^4T_{1g}$ and the excited orbitals ${}^4T_{2g}$, a triplet, and ${}^4A_{2g}$, a singlet. The 4P term,¹⁸ which is 12500 cm^{-1} above the ground term 4F , results in a ${}^4T_{1g}$ level in octahedral symmetry, and, consequently, there is mixing between the two ${}^4T_{1g}$ triplets. The

ground orbital triplet is given by

$$\psi(T_{1g}) = \psi(T_{1g})_F \cos\theta + \psi(T_{1g})_P \sin\theta \quad (1)$$

where

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\{(15B + 6Dq) - [(15B + 6Dq)^2 + 64(Dq)^2]^{1/2}\}}{8Dq}$$

The values of Dq and B are taken¹⁸ to be 930 and 840 cm^{-1} , respectively. The result of this mixing²² is to change the effective angular momentum \bar{l} of the ground orbital triplet by a factor $a = (\cos^2\theta - \frac{2}{3}\sin^2\theta)$. A slight change^{4,5} in the values of Dq and B alters this factor insignificantly. The ground orbital triplet T_{1g} splits into spin-orbit levels Γ_8 , $\Gamma_{8,1}$, $\Gamma_{8,2}$, and Γ_7 , with Γ_6 lying lowest. The g value¹⁸ for this doublet is found to be 4.278 . No direct measurement of the energy separations between these levels is available. Measurements of the spin-lattice relaxation time²³ do not show any Orbach-type mechanism to be active, so that the positions of the excited spin-orbit levels cannot be obtained from such measurements. The separation between the first excited level $\Gamma_{8,1}$ and the ground level Γ_6 has been estimated indirectly from the magnetic susceptibility of the system and is found²⁰ to be 306 cm^{-1} . The $\Gamma_{8,2}$ and Γ_7 levels are degenerate in the first order. They split due to second-order spin-orbit interactions.

The excited orbital triplet ${}^4T_{2g}$, which lies about

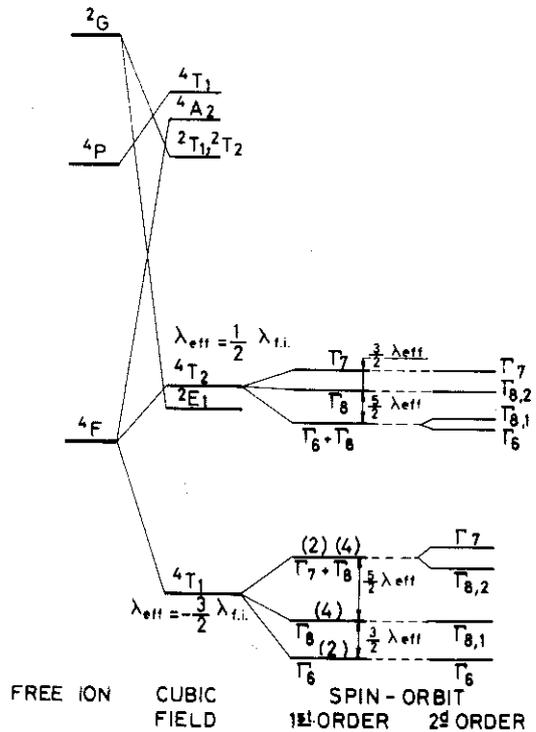


FIG. 1. Low-lying energy levels of Co^{2+} in MgO crystal in static crystal field model ($\lambda_{f,i} = -180 \text{ cm}^{-1}$).

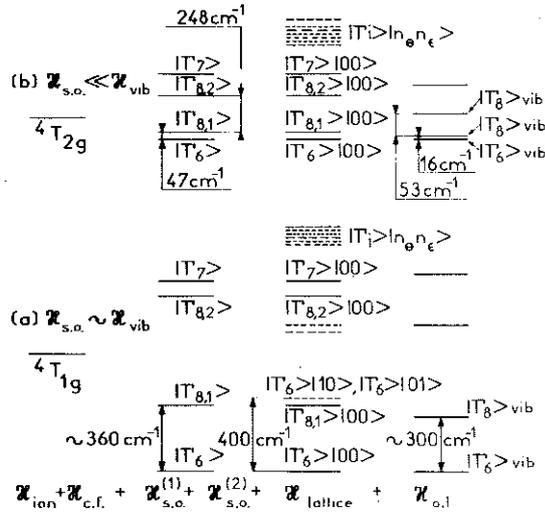


FIG. 2. Schematic diagram of the splitting of the orbitals ${}^4T_{1g}$ and ${}^4T_{2g}$ of Co^{2+} in MgO crystal in dynamic crystal field model. In case (a) a numerical analysis is necessary, whereas in case (b) a perturbation procedure is valid. The spin-orbit splittings 360, 47, and 248 cm^{-1} are the theoretical values obtained with no orbital quenching, corresponding to the semiexperimental value of 305 cm^{-1} and the experimental values of 16 and 53 cm^{-1} , respectively.

6800 cm^{-1} above³ the ground orbital ${}^4T_{1g}$, also splits into spin-orbit levels Γ_6 , $\Gamma_{8,1}$, $\Gamma_{8,2}$, and Γ_7 . The levels Γ_6 and $\Gamma_{8,1}$ are degenerate in the first-order spin-orbit interaction, but they split in the second order, with Γ_6 lying lowest. These spin-orbit levels of the excited orbital ${}^4T_{2g}$ have been identified from near-infrared fluorescence and absorption spectra of Co^{2+} in MgO.^{4,5} Ralph and Townsend's⁴ results are better resolved, and we get $E(\Gamma_{8,1}) - E(\Gamma_6) = 16 \text{ cm}^{-1}$ and $E(\Gamma_{8,2}) - E(\Gamma_6) = 53 \text{ cm}^{-1}$. Corresponding values given by Pappalardo, Wood, and Lineares⁵ are 16.8 and 56.6 cm^{-1} . The g value is not available for any of these levels.

The energies of the spin-orbit levels can be calculated due to the following effective spin-orbit Hamiltonian considered up to the second order²⁴:

$$\mathcal{H}_{\text{so}} = \lambda_{\text{eff}} \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{15}{4\Delta E} \lambda^2 [(\vec{L} \cdot \vec{S})^2$$

$$- 2(l_x^2 S_x^2 + l_y^2 S_y^2 + l_z^2 S_z^2)] , \quad (2)$$

where

$$\lambda_{\text{eff}} = -\frac{3}{2} ak \lambda_{\text{free ion}} \quad \text{for } {}^4T_{1g} \\ = \frac{1}{2} k' \lambda_{\text{free ion}} \quad \text{for } {}^4T_{2g} , \quad (3)$$

$$\lambda^2 = akk' \lambda_{\text{free ion}}^2 ,$$

and

$$\Delta E = +|\Delta E| \quad \text{for } {}^4T_{1g} \\ = -|\Delta E| \quad \text{for } {}^4T_{2g} . \quad (4)$$

k and k' take account of the reductions due to covalency in the orbital angular momentum of T_{1g} and T_{2g} , respectively. $\lambda_{\text{free ion}}$ for the Co^{2+} ion is 180 cm^{-1} . ΔE is the separation between the orbitals T_{1g} and T_{2g} . The expression of the energies of the different spin-orbit levels is given in Table I.

It should be noted that the second-order part in \mathcal{H}_{so} in Eq. (2) is derived taking only ${}^4T_{1g}$ and ${}^4T_{2g}$ orbitals into consideration. The effect of other orbitals—even that due to 2E_g , which lies very near ${}^4T_{2g}$ —is neglected, because the contributions are small, as discussed in Appendix A.

We can similarly write the effective Zeeman interaction up to the second order,²⁴

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = \mu_B \vec{H}(\gamma \vec{L} + 2\vec{S}) + \frac{15}{4} \frac{\beta \gamma' \lambda_{\text{free ion}}}{\Delta E} (\vec{H} \cdot \vec{L})(\vec{L} \cdot \vec{S}) \\ + (\vec{L} \cdot \vec{S})(\vec{H} \cdot \vec{L}) - 4(l_x^2 S_x H_x + l_y^2 S_y H_y + l_z^2 S_z H_z) , \quad (5)$$

where

$$\gamma = -\frac{3}{2} ak \quad \text{for } {}^4T_{1g} \\ = \frac{1}{2} k' \quad \text{for } {}^4T_{2g} \quad (6)$$

and

$$\gamma' = akk' .$$

The g value for the lowest spin-orbit doublet Γ_6 is then given by

$$g = -\frac{2}{3} \gamma + \frac{10}{3} - \frac{15}{2} \frac{\gamma' \lambda_{\text{free ion}}}{\Delta E} \quad \text{for } {}^4T_{1g} \\ = -\frac{2}{3} \gamma - 2 - \frac{15}{2} \frac{\gamma' \lambda_{\text{free ion}}}{\Delta E} \quad \text{for } {}^4T_{2g} . \quad (7)$$

ΔE is positive when we consider T_{1g} and negative

TABLE I. Spin-orbit states of the orbitals ${}^4T_{2g}$ and ${}^4T_{1g}$ from the static crystal field theory.

Spin-orbit states		Energy
Γ_6	Γ_7	$-\frac{3}{2} \lambda_{\text{eff}} - \frac{45}{16} (\lambda^2 / \Delta E)$
${}^4T_{1g} : \Gamma_7$	${}^4T_{2g} : \Gamma_6$	$\frac{3}{2} \lambda_{\text{eff}} - \frac{45}{16} (\lambda^2 / \Delta E)$
Γ_8	Γ_8	$\frac{1}{2} (\frac{3}{2} \lambda_{\text{eff}} - \frac{405}{16} (\lambda^2 / \Delta E)) \pm \{ [\frac{3}{2} \lambda_{\text{eff}} - \frac{117}{16} (\lambda^2 / \Delta E)]^2 + 81 (\lambda^2 / \Delta E)^2 \}^{1/2}$

TABLE II. Spin-orbit energy level separations for T_{1g} and T_{2g} from static crystal field calculations. The free-ionic values with $B=840 \text{ cm}^{-1}$ and $Dq=930 \text{ cm}^{-1}$ are quoted within brackets.

g for Γ_6 doublet of the orbital T_{1g}	Covalency factor		$E(\Gamma_{8,1}) - E(\Gamma_6)$ for ${}^4T_{1g}$ (cm^{-1}) (Ref. 20)		$E(\Gamma_{8,1}) - E(\Gamma_6)$ for ${}^4T_{2g}$ (cm^{-1}) (Ref. 4)		$E(\Gamma_{8,2}) - E(\Gamma_6)$ for ${}^4T_{2g}$ (cm^{-1}) (Ref. 4)	
	for ${}^4T_{1g}$ (k)	for ${}^4T_{2g}$ (k')	semioxpt.	calc.	expt.	calc.	expt.	calc.
	1.00	0.06		378.0		2.5		14.7
	0.98	0.19		367.0		7.8		46.2
	0.96	0.33		357.0		13.0		78.9
	0.94	0.47	306.0	347.0	16.0	18.3	53.0	112.8
4.278 (4.420) ^a			(357.0) ^a		(47.0) ^a		(248.0) ^a	
	0.92	0.61		336.0		23.6		148.0
	0.90	0.77		325.7		28.6		184.7
	0.89	0.93		320.5		31.2		203.6

^aFree-ionic values.

when we consider T_{2g} . The g value is a fairly precisely known experimental parameter, so that we can use the above expressions to get an idea of the relative magnitudes of k and k' . From the nature of the d -electron configuration in the T_{1g} and T_{2g} orbitals, namely, ($t_{2g}^5 e_g^2$) and ($t_{2g}^4 e_g^3$), respectively, the covalency effects are expected to be stronger in the excited orbital. We therefore take $k' < k$ as a condition to be satisfied. Then, with the same set of values of k and k' for which we get the calculated value of g for the doublet Γ_6 of the orbital ${}^4T_{1g}$ equal to its experimental value 4.278, we calculate the energy separations between the spin-orbit levels, which are tabulated in Table II. The failure of the static crystal field theory is evi-

dent from the discrepancies between the calculated and experimental values. One can explain approximately the ground orbital splitting assuming sufficient quenching of the orbital angular momentum of the excited level, but even then the T_{2g} level splitting is very far from the experimental values.

In Sec. III we see how these discrepancies are removed when we incorporate the vibronic interactions for both the ${}^4T_{1g}$ and ${}^4T_{2g}$ orbitals (Fig. 2).

III. EFFECTS OF VIBRONIC INTERACTIONS

In the approximation of the molecular-cluster model we can write the total vibronic Hamiltonian for an orbital triplet in an octahedral symmetry as

$$\mathcal{H}_{\text{vib}} = E_0 \mathcal{S} + [(1/2\mu)(P_\theta^2 + P_e^2) \mathcal{S} + \frac{1}{2} \mu \omega_E^2 (Q_\theta^2 + Q_e^2) \mathcal{S} + V_E (Q_\theta \mathcal{S}_\theta + Q_e \mathcal{S}_e)] \\ + [(1/2\mu)(P_\xi^2 + P_\eta^2 + P_\zeta^2) \mathcal{S} + \frac{1}{2} \mu \omega_T^2 (Q_\xi^2 + Q_\eta^2 + Q_\zeta^2) \mathcal{S} + V_T (Q_\xi \mathcal{T}_\xi + Q_\eta \mathcal{T}_\eta + Q_\zeta \mathcal{T}_\zeta)] \quad (8)$$

Q_θ and Q_e are the symmetry-adapted displacements corresponding to the E_g mode of vibration of the cluster having frequency ω_E . P_θ and P_e are the corresponding momentum conjugates. Similarly, ξ , η , ζ represent the three components of the T_{2g} mode of vibration having frequency ω_T , which is the only other mode of vibration of the cluster interacting with the orbital triplet. μ is the effective mass, which in this case is the mass of the ligand oxygen atom. V_E and V_T are the coupling parameters of the electron orbital with the E_g and T_{2g} modes of vibration, respectively. E_0 is the electronic energy of the orbital triplet. \mathcal{S} , \mathcal{S}_θ , \mathcal{S}_e , \mathcal{T}_ξ , \mathcal{T}_η , and \mathcal{T}_ζ are the matrices defined by Ham¹ in the electronic manifold of states.

For the ground orbital T_{1g} of $\text{MgO}:\text{Co}^{2+}$, direct

measurement of the spin-lattice coupling constants of the effective dynamical spin Hamiltonian has been made,¹⁹ from which we can estimate the orbit lattice coupling parameters for T_{1g} . For the ground spin-orbit doublet Γ_6 of the orbital triplet T_{1g} , we can write the effective dynamical Hamiltonian as

$$\mathcal{H}_{\text{dyn}} = \mu_B \sum_{i,j} H_i \delta g_{ij} S_j,$$

where $\delta g_i = F_{ij} e_j$. F_{ij} , which is a fourth-rank tensor, gives the magnetoelastic constants and e_j is the strain tensor. \mathcal{H}_{dyn} arises due to the second-order effect of $\mathcal{H}_{\text{strain}}$ and $\mathcal{H}_{\text{Zeeman}}$, i. e.,

$$\langle \Gamma_6^i | \mathcal{H}_{\text{dyn}} | \Gamma_6^j \rangle = - \sum_{n,1} \frac{1}{E_n - E_6} (\langle \Gamma_6^i | \mathcal{H}_{\text{strain}} | \Gamma_n^1 \rangle$$

$$\begin{aligned} & \times \langle \Gamma_n^1 | \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} | \Gamma_6^1 \rangle + \langle \Gamma_6^1 | \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} | \Gamma_n^1 \rangle \\ & \times \langle \Gamma_n^1 | \mathcal{H}_{\text{strain}} | \Gamma_6^1 \rangle, \end{aligned} \quad (9)$$

where

$$\mathcal{H}_{\text{strain}} = V_E R (\mathcal{E}_\theta e_\theta + \mathcal{E}_\epsilon e_\epsilon) + V_T R (\mathcal{T}_\zeta e_{yz} + \mathcal{T}_\eta e_{zx} + \mathcal{T}_\xi e_{xy}), \quad (10)$$

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = \mu_B \vec{H} (\gamma \vec{1} + 2\vec{S}), \quad \gamma = -\frac{3}{2} ak.$$

e_θ and e_ϵ are the symmetry-adapted strain components corresponding to E_g -type distortion, given by

$$e_\theta = (1/\sqrt{3}) (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}), \quad e_\epsilon = e_{xx} - e_{yy}. \quad (11)$$

e_{yz} , e_{zx} , and e_{xy} are strain components corresponding to T_{2g} -type distortion. R is the distance of the nearest O^{2-} ion from the Co^{2+} ion. We thus get

$$V_E = \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{E(\Gamma_6) - E(\Gamma_6)}{(\gamma - 2)R} F_{11}, \quad (12)$$

$$V_T = \frac{3}{2} \frac{E(\Gamma_6) - E(\Gamma_6)}{(\gamma - 2)R} F_{44}.$$

Using the experimental values of F_{11} and F_{44} , we obtain $|V_E|/|V_T| \sim 6$, showing that the electron orbital T_{1g} is coupled to the E_g mode more strongly. This is supported by calculating V_E and V_T on an effective-point-charge model for the ligand charges, which gives $V_E/V_T \sim 8$ (Appendix B).

For the excited orbital T_{2g} , however, we do not have any direct estimation of V_E and V_T and the estimation of $V_E/V_T \sim 1.2$, made on the basis of an effective-point-charge model for the ligands, seems too small to be correct. On physical arguments, one should expect V_E to be relatively much bigger than V_T in the case of the orbital T_{2g} ($t_{2g}^4 e_g^3$) compared to that in the case of the orbital T_{1g} ($t_{2g}^5 e_g^2$), because of the predominance of the e_g -type electron in the excited triplet. That the point-charge calculations do not tally with the physical reasoning is probably evidence of the limitations of the point-charge model and of the uncertainty in the radial integrals $\langle r^2 \rangle$ and $\langle r^4 \rangle$ for the excited orbital states. Recent stress experiments³ on the excited orbital T_{2g} in $KMgF_3:Co^{2+}$ also confirm that the E_g mode is far more strongly coupled to the electron orbital than the T_{2g} mode. In our subsequent calculations for both T_{1g} and T_{2g} , we shall consider uniquely the E_g -mode coupling.

A. Ground orbital triplet ${}^4T_{1g}$

It is useful to have an approximate idea of the magnitude of E_{JT} from Eqs. (12). Taking the experimental value¹⁹ of F_{11} , $R = 3.97$ a. u., $k = 1$, and the separation between the Γ_6 and Γ_6 levels to be 305 cm^{-1} , we get $|V_E| \sim 7800 \times 10^{-8} \text{ erg cm}^{-1}$. Since $E_{JT} = V_E^2/2\mu\omega_E^2$, we get $E_{JT} \sim 110 \text{ cm}^{-1}$ for $\omega_E \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, which corresponds to the peak in the phonon

distribution curve in MgO and $MgO:Ni^{2+}$ crystals. We therefore conclude that the JT stabilization energy is small for ${}^4T_{1g}$, but it is not negligible and the vibronic interactions should be considered in the calculations of spin-orbit states and the g value.

The vibronic spin-orbit states are calculated by considering the effect of the following Hamiltonian on the orbital level:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_{\text{lattice}} + \mathcal{H}_{\text{ot}}, \quad (13)$$

where the Hamiltonians are defined by Eqs. (2) and (8), respectively. We have already discussed in Sec. I why we cannot use the perturbation approach in this case, because the spin-orbit splitting of ${}^4T_{1g}$ is of the same order of magnitude as the vibrational energy of the molecular cluster in $MgO:Co^{2+}$, though E_{JT} is not large. We therefore diagonalize the total Hamiltonian in Eq. (13), using symmetrized combinations of vibrational spin-orbit states $|\Gamma_\alpha^i\rangle|n_\theta n_\epsilon\rangle$ as basis functions, and obtain linear combinations of such functions giving the symmetrized vibronic eigenstates of the system. The purpose of starting with symmetrized combinations of $|\Gamma_\alpha^i\rangle|n_\theta n_\epsilon\rangle$ as basis functions is to reduce the dimensions of the energy determinants that are to be solved. The maximum values of the vibrational quantum numbers n_θ and n_ϵ are limited from the consideration of the convergence of the eigenvalues. In this particular case $n = n_\theta + n_\epsilon = 3$ is found to be adequate.

Construction of symmetrized vibrational spin-orbit basis functions

The pure spin-orbit states arising from the orbital ${}^4T_{1g}$ belong to Γ_6 , Γ_7 , and Γ_8 representations and, since we are considering only the E_g mode of vibration, the vibrational states $|n_\theta n_\epsilon\rangle$ would always belong to the Γ_1 , Γ_2 , and Γ_3 representations of the O_h group. The ground vibrational state $|00\rangle$ is a Γ_1 state and any excited state $|n_\theta n_\epsilon\rangle$ can be constructed from this one by operating on it with \hat{Q}_θ and \hat{Q}_ϵ , n_θ and n_ϵ times, respectively, where

$$\begin{aligned} \hat{Q}_\theta |n_\theta\rangle &= \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega_E}\right)^{1/2} [(n_\theta+1)^{1/2} |n_\theta+1\rangle \\ &+ (n_\theta)^{1/2} |n_\theta-1\rangle], \\ \hat{Q}_\epsilon |n_\epsilon\rangle &= \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega_E}\right)^{1/2} [(n_\epsilon+1)^{1/2} |n_\epsilon+1\rangle \\ &+ (n_\epsilon)^{1/2} |n_\epsilon-1\rangle]. \end{aligned} \quad (14)$$

We therefore have to find the symmetrized combinations of the product $\hat{Q}_\theta^n \hat{Q}_\epsilon^n$ following the method of the projection operator:

$$\hat{Q}^n(\Gamma_{\alpha r}^i) = \frac{\hbar^n}{g} \sum_R \Gamma_{\alpha r}^{i,j}{}^*(R) \hat{Q}_\theta^n \hat{Q}_\epsilon^n \quad (15)$$

TABLE III. Symmetrized displacement operators and the corresponding symmetrized vibrational states for MgO:Co²⁺ cluster for vibrational quantum number up to 3.

$n = n_\theta + n_\epsilon$	Representation	Symmetrized operator $\hat{Q}^n (\Gamma_{\alpha,r}^i)$	Symmetrized vibrational function
0	Γ_{1g}		$ 00\rangle$
1	Γ_{3g}^1	\hat{Q}_θ	$ 10\rangle$
	Γ_{3g}^2	\hat{Q}_ϵ	$ 01\rangle$
2	Γ_{1g}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{Q}_\theta^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{Q}_\epsilon^2$	$\frac{1}{\sqrt{2}} 20\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} 02\rangle$
	Γ_{3g}^1	$-\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{Q}_\theta^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{Q}_\epsilon^2$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} 20\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} 02\rangle$
	Γ_{3g}^2	$\sqrt{2}\hat{Q}_\theta\hat{Q}_\epsilon$	$ 11\rangle$
3	Γ_{1g}	$-\frac{1}{2}\hat{Q}_\theta^3 + \frac{3}{2}\hat{Q}_\theta\hat{Q}_\epsilon^2$	$-\frac{1}{2} 30\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{3} 12\rangle$
	Γ_{2g}	$\frac{3}{2}\hat{Q}_\theta^2\hat{Q}_\epsilon - \frac{1}{2}\hat{Q}_\epsilon^3$	$\frac{1}{2}\sqrt{3} 21\rangle - \frac{1}{2} 03\rangle$
	Γ_{3g}^1	$\frac{1}{2}\hat{Q}_\theta^3 + \frac{1}{2}\hat{Q}_\theta\hat{Q}_\epsilon^2$	$\frac{1}{2}\sqrt{3} 30\rangle + \frac{1}{2} 12\rangle$
	Γ_{3g}^2	$\frac{1}{2}\hat{Q}_\theta^2\hat{Q}_\epsilon + \frac{1}{2}\hat{Q}_\epsilon^3$	$\frac{1}{2} 21\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{3} 03\rangle$

Thus we get the symmetry-adapted displacement operators of the molecular cluster belonging to the i th component of the α th representation, r being the index of repetition of this representation. h_α is the dimension of the representation, g is the order, and R is the element of the point group. Operating on the ground state $|00\rangle$ by $\hat{Q}^n(\Gamma_{\alpha,r}^i)$, we get the symmetrized vibrational states corresponding to different quantum numbers n_θ and n_ϵ . These symmetrized operators and the corresponding symmetrized vibrational states are given in Table III for n up to 3. The symmetrized vibrational spin-orbit basis functions are then constructed by taking the direct products of the so states of representations Γ_6 , Γ_7 , $\Gamma_{8,1}$, and $\Gamma_{8,2}$ with these sym-

metrized vibrational functions which belong to the representations Γ_1 , Γ_2 , and Γ_3 . The representations of the final basis functions and the number of times they occur for different values of $n_\theta + n_\epsilon$ are given in Table IV. The total matrix of the Hamiltonian in Eq. (13) thus breaks up into three irreducible matrices: two ten-dimensional ones for Γ_6 - and Γ_7 -type basis functions and one 20-dimensional for Γ_8 -type basis functions. Typical nonzero matrix elements of the Hamiltonian in Eq. (13) are worked out from the following:

$$\langle \Gamma_\beta n'_\theta n'_\epsilon | \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_{lattice} | \Gamma_\alpha n_\theta n_\epsilon \rangle = [\langle \Gamma_\alpha | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_\beta \rangle + (n_\theta + n_\epsilon) \tilde{\hbar}\omega_E] \delta_{\Gamma_\alpha, \Gamma_\beta} \delta_{n_\theta, n'_\theta} \delta_{n_\epsilon, n'_\epsilon} \quad (16)$$

and

$$\langle \Gamma_\beta n'_\theta n'_\epsilon | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_\alpha n_\theta n_\epsilon \rangle = (\tilde{\hbar}\omega_E E_{JT})^{1/2} \{ [(n_\theta + 1)^{1/2} \delta_{n'_\theta, n_\theta+1} + (n_\theta)^{1/2} \delta_{n'_\theta, n_\theta-1}] \langle \Gamma_\beta | \mathcal{E}_\theta | \Gamma_\alpha \rangle + [(n_\epsilon + 1)^{1/2} \delta_{n'_\epsilon, n_\epsilon+1} + (n_\epsilon)^{1/2} \delta_{n'_\epsilon, n_\epsilon-1}] \langle \Gamma_\beta | \mathcal{E}_\epsilon | \Gamma_\alpha \rangle \} \quad (17)$$

It should be noted that Γ_α and Γ_β refer to the electronic spin-orbit states and \mathcal{H}_{so} includes both the first- and second-order so interactions as defined by Eq. (2). On diagonalizing numerically the matrices of the Hamiltonian \mathcal{H} in Eq. (13), we obtain finally the vibronic eigenvectors and corresponding eigenvalues. The ground vibronic state is of Γ_6 type and is 98% $| \Gamma_6 00 \rangle$, and the first excited state is Γ_8 type and is 90% $| \Gamma_8 00 \rangle$, admixing more with the other Γ_8 -type vibrational spin-orbit functions. The g value within the ground doublet

Γ_6 is also calculated numerically, taking the first- and second-order Zeeman interactions defined in Eq. (5).

The variables in these numerical calculations are E_{JT} , $\tilde{\hbar}\omega_E$, k (the covalency parameter of the ground orbital T_{1g}), and k' (the covalency parameter of the excited orbital T_{2g}). It is necessary to note here that when we are calculating the second-order spin-orbit effect on the ground T_{1g} the factor k' represents effectively the total orbital quenching of T_{2g} due to both covalency and vibronic effects.

$k > k'$ is therefore a justified condition to be satisfied in these calculations. There is another factor which is helpful in these calculations. It is the semi-experimental proportionality scale between $\hbar\omega_E$ and E_{JT} , which we can work out from Eq. (12), using Tucker's¹⁹ experimental value of F_{11} . For $E(\Gamma_9) - E(\Gamma_6)$, we have used 305 cm^{-1} , the value obtained from magnetic-susceptibility data by Cossee,²⁰ and thus we have an approximate idea of the relative magnitude of $\hbar\omega_E$ and E_{JT} . The final results are discussed later.

B. Excited orbital triplet ${}^4T_{2g}$

The vibronic interaction is much more important for the orbital ${}^4T_{2g}$, as is shown by the optical-absorption and fluorescence spectra⁴ of $\text{MgO}:\text{Co}^{2+}$. According to Ralph and Townsend,⁴ E_{JT} for ${}^4T_{2g}$ is approximately 1.3 times larger than $\hbar\omega_E$. Also from the analysis of the spectra, they indicate the presence of three localized phonon frequencies, viz., 170, 230, and 400 cm^{-1} . As the E_g -mode coupling with the electron orbital is expected to

TABLE IV. Representations of the symmetrized vibrational spin-orbit basis functions for different values of $n_\theta + n_\epsilon$.

$n_\theta + n_\epsilon$	Number of the different representations of the symmetrized basis functions
0	$\Gamma_6, \Gamma_7, 2\Gamma_8$
1	$2\Gamma_6, 2\Gamma_7, 4\Gamma_8$
2	$3\Gamma_6, 3\Gamma_7, 6\Gamma_8$
3	$4\Gamma_6, 4\Gamma_7, 8\Gamma_8$

involve optical phonons only, which we discuss in Sec. IV, one can suppose E_{JT} to be of the order of 500 cm^{-1} from these experiments. The effective spin-orbit splitting of ${}^4T_{1g}$ is, on the other hand, of the order of 90 cm^{-1} . Hence in the case of this excited orbital we apply Ham's original theory¹ directly, by taking the spin-orbit interaction acting as perturbation on the ground vibronic states $|T_{2g}^i 00\rangle$. The spin-orbit interaction \mathcal{H}_{so} , taken up to the second order, can then be written as

$$\mathcal{H}_{so} = \lambda_{\text{eff}} \exp(-3E_{JT}/2\hbar\omega_E) \vec{I}_g \cdot \vec{S} + [\lambda_1 (l_{gx}^2 S_x^2 + l_{gy}^2 S_y^2 + l_{gz}^2 S_z^2) + \lambda_2 (l_{gx} l_{gy} S_x S_y + l_{gy} l_{gx} S_y S_x + l_{gx} l_{gz} S_x S_z + l_{gz} l_{gx} S_z S_x + l_{gy} l_{gz} S_y S_z + l_{gz} l_{gy} S_z S_y)] \quad (18)$$

$\vec{I}_g = 1$ is the effective orbital angular momentum of the vibronic triplet $|T_{2g}^i 00\rangle$. The first-order term involves the effect within this triplet and the second-order terms take into account any effect on $|T_{2g}^i 00\rangle$ due to the excited vibronic levels $|T_{2g}^i n_\theta n_\epsilon\rangle$ and due to the ground electronic triplet ${}^4T_{1g}$. Thus we have

$$\lambda_1 = -\frac{\lambda_{\text{eff}}^2}{\hbar\omega_E} \exp\left(\frac{-3E_{JT}}{\hbar\omega_E}\right) G\left(\frac{3E_{JT}}{\hbar\omega_E}\right) + \frac{15}{4} \frac{\lambda^2}{|\Delta E|} \quad (19)$$

$$\lambda_2 = -\frac{\lambda_{\text{eff}}^2}{\hbar\omega_E} \exp\left(\frac{-3E_{JT}}{\hbar\omega_E}\right) G\left(\frac{3E_{JT}}{2\hbar\omega_E}\right)$$

$$- \frac{15}{4} \frac{\lambda^2}{|\Delta E|} \exp\left(\frac{-3E_{JT}}{2\hbar\omega_E}\right)$$

The first terms in λ_1 and λ_2 are due¹ to the excited vibronic states $|T_{2g}^i n_\theta n_\epsilon\rangle$ and the second terms denote the effect of the ground ${}^4T_{1g}$ on the vibronic states $|T_{2g}^i 00\rangle$. These last terms in λ_1 and λ_2 are written directly from Eq. (2). The only difference is the replacement of the effective angular momentum \vec{I} by \vec{I}_g ; i. e., the vibronic quenching is being

taken into account for the orbital T_{2g} . λ_1 is associated with E_g -type operator and hence this part of λ_1 remains unchanged from the corresponding factor in Eq. (2). But λ_2 is associated with T_{2g} -type angular momentum operator, so that the additional quenching factor $\exp(-3E_{JT}/2\hbar\omega_E)$ is incorporated in the corresponding term in λ_2 .

As ΔE is very large compared to $\hbar\omega_E$ and E_{JT} is small for the ground orbital ${}^4T_{1g}$, we have neglected the vibronic character of this orbital in the calculation of the second-order term in \mathcal{H}_{so} [Eq. (18)]. Thus we arrive at the following vibronic spin-orbit energy levels:

$$E(\Gamma_6) = \frac{3}{2} \lambda_g + \frac{3}{2} \lambda_1 + \frac{3}{4} \lambda_2 \quad ,$$

$$E(\Gamma_8) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2} \lambda_g + 5\lambda_1 - \frac{7}{4} \lambda_2 \pm \left[\left(\frac{5}{2} \lambda_g + 2\lambda_1 - \frac{5}{4} \lambda_2 \right)^2 + \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_g \left(-2\lambda_1 + \frac{9}{2} \lambda_2 \right) \right]^{1/2} \right\} \quad , \quad (20)$$

$$E(\Gamma_7) = -\frac{5}{2} \lambda_g + \frac{7}{2} \lambda_1 + \frac{11}{4} \lambda_2 \quad ,$$

where we have written λ_g for $\lambda_{\text{eff}} \exp(-3E_{JT}/2\hbar\omega_E)$. For the low-lying doublet Γ_6 , we can evaluate the g value, using the following Zeeman Hamiltonian:

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \vec{H} \left[\gamma \exp\left(\frac{-3E_{JT}}{2\hbar\omega_E}\right) \vec{I}_g + 2\vec{S} \right] + \{g_1 \mu_B (l_{gx}^2 H_x S_x + l_{gy}^2 H_y S_y + l_{gz}^2 H_z S_z) + g_2 \mu_B [(l_{gx} l_{gy} + l_{gy} l_{gx}) (S_x H_y + S_y H_x)]\}$$

$$+ \{ (l_{gx}l_{gz} + l_{gz}l_{gx}) (S_x H_z + S_z H_x) + (l_{gy}l_{gz} + l_{gz}l_{gy}) (S_y H_z + S_z H_y) \} \quad (21)$$

where

$$g_1 = -\frac{2\gamma^2 \lambda_{free ion}}{\hbar\omega_E} \exp\left(\frac{-3E_{JT}}{\hbar\omega_E}\right) G\left(\frac{3E_{JT}}{\hbar\omega_E}\right) + \frac{15\gamma' \lambda_{free ion}}{2|\Delta E|} \quad (22)$$

$$g_2 = -\frac{\gamma^2 \lambda_{free ion}}{\hbar\omega_E} \exp\left(\frac{-3E_{JT}}{\hbar\omega_E}\right) G\left(\frac{3E_{JT}}{2\hbar\omega_E}\right) - \frac{15}{4} \frac{\gamma' \lambda_{free ion}}{|\Delta E|} \exp\left(\frac{-3E_{JT}}{\hbar\omega_E}\right)$$

For the doublet Γ_6 , we get

$$g = -\frac{2}{3}\gamma \exp\left(\frac{-3E_{JT}}{2\hbar\omega_E}\right) - 2 - 2g_2 \quad (23)$$

Here again we have four variables: $\hbar\omega_E$, E_{JT} , k , and k' . When we were considering the vibronic effects of ${}^4T_{1g}$, the parameter k represented the pure covalency effects for this orbital and, by parameter k' , we took account of the total reduction of the orbital angular momentum of the excited level ${}^4T_{2g}$; i. e., k' included both the covalency and vibronic effects. Now, when we are studying the vibronic effects of the orbital ${}^4T_{2g}$, the reverse is the case. k' now signifies the pure covalency parameter for ${}^4T_{2g}$ and k should in principle incorporate the quenching due to covalency as well as vibronic effects. But we can assume that k should not vary too much in the two cases, because the quenching due to vibronic reduction is small for

${}^4T_{1g}$, though the difference in k' may be relatively more important. We now discuss the results for both the ground and excited orbitals.

C. Results

Using Eq. (12) and the experimental value of F_{11} we get $(\hbar\omega_E)^2 E_{JT} = 0.867/(k+1.42)^2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ for the orbital ${}^4T_{1g}$, taking $E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8)$ to be 300 cm^{-1} . In our calculations, for any particular value of ω_E we vary E_{JT} within a range of 10% of the value given by this relationship. For each value of E_{JT} we vary the covalency parameter k of the orbital ${}^4T_{1g}$ from 1 to 0.90. For each set of ω_E , E_{JT} , and k , the reduction parameter k' of the excited level ${}^4T_{2g}$ is then fixed by fitting the calculated value of g within the vibronic doublet Γ_6 with the experimental value of 4.278. For these sets of ω_E , E_{JT} , k , and k' the energies of the low-lying vibronic levels are verified and only those sets which give a near fit with the semiexperimental value of 305 cm^{-1} are given in Table V. Thus, depending on the available experimental results on the ground orbital triplet of MgO:Co^{2+} , we infer that $\hbar\omega_E$ is in the range of 400 cm^{-1} , E_{JT} is of the order of $90-100 \text{ cm}^{-1}$, and the pure covalency effect for ${}^4T_{1g}$ is as low as 2-4%. The reasons why we consider $\hbar\omega_E \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ to be more feasible compared to $\hbar\omega_E \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ will be clear as we look into the results for the excited triplet ${}^4T_{2g}$.

The phonon-assisted transitions in the fluorescence and absorption spectra of the excited orbital ${}^4T_{2g}$ could be accounted for⁴ by two phonon

TABLE V. Set of values of $\hbar\omega_E$, E_{JT} , k , and k' which give simultaneous best fit of the numerically calculated values of g of the lowest doublet Γ_6 and the separation between the lowest Γ_6 and Γ_8 levels of the orbit ${}^4T_{1g}$ with 4.278 and 306 cm^{-1} , respectively.

Energy of E_g mode of vibrations $\hbar\omega_E \text{ cm}^{-1}$	Jahn-Teller stabilization energy $E_{JT} \text{ cm}^{-1}$	Pure covalency parameter for the orbital ${}^4T_{1g}; k$	Reduction in the orbital angular momentum of ${}^4T_{2g}$ (cov. other effects: k')	g value of the lowest doublet Γ_6	Energy of the lowest vibronic level $E(\Gamma_6) \text{ cm}^{-1}$	Energy of the next vibronic level $E(\Gamma_8) \text{ cm}^{-1}$	$E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8) (\text{cm}^{-1})$
350	120	1.00	0.29	4.278 ± 001	-674.5	-398.6	275.9
		0.92	0.87		-632.5	-375.8	256.7
	130	1.00	0.26		-671.1	-390.6	280.5
		0.92	0.85		-628.9	-367.7	281.2
400	90	0.98	0.35	-653.1	-341.0	312.1	
		0.96	0.49	-642.3	-337.3	305.0	
	100	0.98	0.36	-656.6	-349.3	307.3	
		0.96	0.50	-645.9	-345.5	300.4	
70	0.94	0.60	-626.1	-311.9	314.2		
	0.92	0.75	-615.2	-310.2	305.0		
450	80	0.94	0.62	-630.0	-320.2	309.8	
		0.92	0.77	-619.2	-318.4	300.8	

TABLE VI. Set of values of $\hbar\omega_E$, E_{JT} , k , and k' which give the best fit of the theoretical values of $E(\Gamma_{8,1}) - E(\Gamma_6)$ and $E(\Gamma_{8,2}) - E(\Gamma_6)$ of the orbital ${}^4T_{2g}$ with the experimental values of 16 and 53 cm^{-1} , respectively.

Energy of E_g mode of vibration $\hbar\omega_E \text{ cm}^{-1}$	Jahn-Teller stabilization energy $E_{JT} \text{ cm}^{-1}$	Pure covalency parameter for the orbital ${}^4T_{2g}$ (k')	Reductions in the orbital angular momentum of ${}^4T_{1g}$ (k)	$E(\Gamma_{8,1}) - E(\Gamma_6)$ (cm^{-1})	$E(\Gamma_{8,2}) - E(\Gamma_6)$ (cm^{-1})
400	400	0.90	0.98	16.4	53.7
			0.96	15.9	53.5
	410	0.92	0.98	16.5	53.0
			0.96	16.0	52.8
			0.94	15.5	52.6
	420	0.96	0.98	0.98	16.7
0.96				16.2	53.2
0.94				15.7	53.0
0.98				16.7	52.7
			0.96	16.3	52.4
			0.94	15.8	52.3

modes of energy 170 and 230 cm^{-1} or three modes of energy 170, 230, and 400 cm^{-1} . We find that with $\hbar\omega_E = 170$ or 230 cm^{-1} , the calculated values of the energy separations $E(\Gamma_{8,1}) - E(\Gamma_6)$ and $E(\Gamma_{8,2}) - E(\Gamma_6)$ of the triplet ${}^4T_{2g}$ are quite far from the corresponding experimental values for any reasonable set of covalency parameters k and k' . But for $\hbar\omega_E = 400 \text{ cm}^{-1}$, the agreement between the calculated and experimental results is surprisingly good for reasonable values of E_{JT} , k , and k' , as is evident from Table VI, where the best-fit results are quoted. In the absence of any other experimental parameter, such as g value or $E(\Gamma_7) - E(\Gamma_6)$, this is as much as we can deduce. It may be noted that the calculated g value of the doublet Γ_6 comes out to be of the order of 2.116. On comparing the results for the orbitals ${}^4T_{1g}$ and ${}^4T_{2g}$ we find that $\hbar\omega_E$ is nearly the same, whereas E_{JT} varies by a factor of 4.5. Also, pure covalency parameters are not significantly different from the free-ionic value of unity. In Sec. IV we discuss the implications of these results, and we also discuss the case of $\text{KMgF}_3 : \text{Co}^{2+}$ in the background of our results.

IV. DISCUSSION

First, regarding the effective frequency of the E_g mode of vibration of the molecular cluster, the preceding analysis gives a value $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ for both the ground and excited orbitals. In the E_g -type motion of the XY_6 complex, the ligand ions move in opposite directions, the central ion remaining undisplaced, and this corresponds to the optical vibrations at the Brillouin zone boundary ($k = \pi/a$) in a MgO crystal.²⁵ The inelastic-neutron-scattering experiments on MgO crystal done by Peckham²¹ show that the LO phonons at the zone

edge have frequencies near about 410 cm^{-1} , and consequently the distribution function for the phonons shows a sharp peak at this frequency. There ought to be some modifications in the lattice motions due to the substitution of Co^{2+} . But the results of the sidebands of the fluorescence and absorption spectra for $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$ indicate the presence of phonons at about 400 cm^{-1} . Similar results were obtained²¹ for $\text{MgO} : \text{Ni}^{2+}$. So the value of $\hbar\omega_E$ for E_g type of vibration we obtain is consistent with these results. Also, the difference in the contribution to the force constant of the E_g -type vibration from the two orbitals ${}^4T_{1g}$ and ${}^4T_{2g}$ is expected to be small, so that nearly the same value of $\hbar\omega_E$ is obtained for both the ground and excited triplets.

Second, as regards the magnitude of E_{JT} , we get $(E_{JT})_{T_{2g}} / (E_{JT})_{T_{1g}} \sim 4.5$ from our analysis. As $\hbar\omega_E$ is nearly the same for the two orbitals, we get $(V_E)_{T_{2g}} \sim 2.2 (V_E)_{T_{1g}}$. No experiment under stress has been done on the excited orbital, so that we have no direct knowledge of $(V_E)_{T_{2g}}$, as we have of $(V_E)_{T_{1g}}$. But from the calculations on the point-charge model (Appendix B) we have

$$\frac{(V_E)_{T_{2g}}}{(V_E)_{T_{1g}}} = \frac{875 \langle r^4 \rangle}{216R^2 \langle r^2 \rangle - 375 \langle r^4 \rangle}.$$

Using the free-ionic values of $\langle r^2 \rangle$ and $\langle r^4 \rangle$ for Co^{2+} and $R = 3.97 \text{ a.u.}$ for $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$, we get $(V_E)_{T_{2g}} \sim 1.1 (V_E)_{T_{1g}}$. This is less than we obtain from our calculations. If we remember that a small expansion of the $3d$ function in a crystalline medium would cause the ratio $\langle r^2 \rangle : \langle r^4 \rangle$ to be smaller than the free-ionic value, the ratio $(V_E)_{T_{2g}} / (V_E)_{T_{1g}}$ should be larger, and a very small change can easily account for this difference.

Third, the pure covalency effects of the ground

and excited orbitals seem to be very close to the free-ionic value of unity. Earlier, when the covalency parameters were deduced without taking account of the vibronic interactions,²⁶ the quenching of the orbital angular momentum or spin-orbit interaction was ascribed to covalency effects. We find that the covalency effects are rather small. It should be noted that our estimates k and k' may change slightly if we take account of the orbital 2E_g in the second-order term of the vibronic calculations for ${}^4T_{2g}$ level. We show in Appendix A that the contribution from the 2E_g level is expected to be small. Nevertheless, its inclusion would have reduced k slightly.

Case of $\text{KMgF}_3 : \text{Co}^{2+}$

Recently Sturge and Guggenheim³ have done optical experiments under stress on $\text{KMgF}_3 : \text{Co}^{2+}$ and have given the vibronic spin-orbit energy levels and the g values within the manifold of the excited orbital ${}^4T_{2g}$. It is worthwhile to apply Ham's model of calculations in the way we have done for the ${}^4T_{2g}$ level of $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$ to this case. We thus find that, with k , k' varying in the range 0.94–0.96, good fit with experimental results is obtained with $\hbar\omega_E \sim 180 \text{ cm}^{-1}$ and $E_{JT} \sim 200 \text{ cm}^{-1}$. Infrared experiments²⁷ indicate that there are three branches at LO phonons in KCoF_3 at $\vec{k}=0$, of energy corresponding to 165, 290, and 495 cm^{-1} , respectively. Since the dispersion of optical phonons is small, these energies would change by small amounts only, at the zone boundary ($\vec{k}=\pi/a$). We do not know the phonon distribution functions for KMgF_3 or KCoF_3 from inelastic-neutron-scattering experiments and hence we cannot justify the value $\hbar\omega_E \sim 180 \text{ cm}^{-1}$ more definitely, other than saying that is a reasonable value. We should note here that our values of $\hbar\omega_E$ and E_{JT} come out to be different from those given by Sturge and Guggenheim, though the model of calculation is essentially the same. The main point of difference is in the parameters [Eqs. (19)] of the second-order spin-orbit Hamiltonian. It should be noted that our λ_1 and λ_2 are, respectively, $k+\rho$ and k in Sturge and Guggenheim's notation. In the limit of no vibronic interaction, λ_1 and λ_2 , which in our case include the effect of spin-quartet terms only, are of opposite signs. In Appendix A we have shown that the orbital 2E_g cannot have a very significant effect on ${}^4T_{2g}$. The question is whether the orbital ${}^2T_{2g}$ can have such an effect on the spin-orbit splitting of ${}^4T_{2g}$ as to change λ_1 and λ_2 drastically.

Secondly, we have included a vibronic correction factor in these parameters in the presence of vibronic interaction, which explains the factor

$\exp(-3E_{JT}/2\hbar\omega_E)$ in the second term in λ_2 . Supposing that the values of k and ρ given in Ref. 3 are justified in the static limit as due to the effects of all excited orbitals of spin multiplicity 2 which we have neglected, should they not change appreciably when vibronic effects in ${}^4T_{2g}$, as well as in these other orbitals, are taken into account?

We shall now discuss the possible sources of error in our calculations. First, in calculating the vibronic interactions within the ground orbital ${}^4T_{1g}$ we have diagonalized $\mathcal{H}_{s_0} + \mathcal{H}_{o_1}$, taking vibrational quanta $n=n_g+n_e$ up to 3. Working with symmetrized vibrational spin-orbit states, the three matrices that need to be solved are of dimensions 10, 10, and 20, respectively. This is equivalent to the solution of a 120×120 matrix, with unsymmetrized functions as bases. Testing for convergence, we find that, for $n=2$, the ground-level energy $E(\Gamma_g)$ and also the g value within this doublet change insignificantly, though for the first excited level Γ_g the change in energy is 2.5%. The convergence can be improved by taking $n=4$, but this we have not done, in view of the fact that the position of this level is not known precisely. Second, in considering the vibronic effects of the excited orbital ${}^4T_{2g}$, we have taken into account the second-order effect on $|T_{2g}^i 00\rangle$ due to the higher vibronic levels $|T_{2g}^i n_g n_e\rangle$ and the ground electronic orbital $|T_{1g}^i\rangle$ operating through spin-orbit coupling.

The orbital 2E_g , which is quite close to ${}^4T_{2g}$, is not taken into account, but the error due to this should be small, as discussed in Appendix A. The terms ${}^2T_{1g}$, ${}^2T_{2g}$, etc., which lie about 8000 cm^{-1} above ${}^4T_{2g}$, should have some second-order effect on the spin-orbit splitting of ${}^4T_{2g}$. But the magnitude of orbital quenching due to vibronic effects is expected to be important for these excited orbitals and, since these are not known, we have neglected all such terms in our calculations. The results of our analysis indicate that, for the case of $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$, this simplified model of the second-order spin-orbit Hamiltonian is good.

It should be noted that for both the ground and excited orbitals of $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$ four independent parameters are involved, viz., $\hbar\omega_E$, E_{JT} , k , and k' , whereas only three experimental observables are known in each case. For the fundamental, these are the g value, F_{11} , and the position of the first spin-orbit level, and for the excited orbital level these are the positions of the first two spin-orbit levels and $\hbar\omega_E$ (from the phonon sidebands). Further experiments such as infrared and optical absorption under stress and in the presence of the Zeeman field are expected to resolve the small uncertainties in the basic parameters of this model. In general, the analysis confirms that the molecular-cluster model works well for $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Dr. F. S. Ham for very fruitful discussions on this and other related Jahn-Teller problems, and to Dr. D. K. Ray for help and suggestions during the progress of the work. One of the authors (T. R.) thankfully acknowledges her indebtedness to Dr. D. Dautreppe for providing the facilities for her work in the Département de Recherche Fondamentale in C. E. N. /G.

APPENDIX A: EFFECT OF 2E_g TERM CLOSE TO ${}^4T_{2g}$ ON SPIN-ORBIT SPLITTINGS IN ${}^4T_{2g}$ AND ${}^4T_{1g}$ TERMS

From Ralph and Townsend⁴ we find that the 2E_g term lies 103 cm^{-1} below the ${}^4T_{2g}$ term. One can use arguments similar to those used by Pappalardo *et al.*⁵ to show that the effect of 2E_g on ${}^4T_{2g}$ is negligibly small. For MgO: Co^{2+} , we have used $B = 840 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3700 \text{ cm}^{-1}$, and $|Dq| = 930 \text{ cm}^{-1}$, and we get the lowest 2E_g term as

$$|{}^2E_g\rangle = -0.0182 |t_{2g}^3({}^2E)c_g^4\rangle - 0.1295 |t_{2g}^4({}^1A_1)c_g^3\rangle \\ + 0.0305 |t_{2g}^4({}^1E)c_g^2\rangle + 0.9910 |t_{2g}^6c_g\rangle .$$

The spin-orbit Hamiltonian does not connect $|{}^2E_g(t_{2g}^6c_g)\rangle$ and $|{}^4T_{2g}(t_{2g}^4c_g^3)\rangle$ and, since the state $|{}^2E_g\rangle$ is of the 99% ($t_{2g}^6c_g$) type, we should expect the total effect of 2E_g on the so splittings in ${}^4T_{2g}$ to be negligibly small. As regards the ground orbital ${}^4T_{1g}$, it is composed of ($t_{2g}^4c_g^3$) and ($t_{2g}^5c_g^2$) configurations, and neither of them is connected to $|{}^2E_g(t_{2g}^6c_g)\rangle$ by spin-orbit interaction.²⁸ The vibronic interaction would further reduce the effect of these excited orbital states on the ground orbital.

APPENDIX B: CALCULATION OF COUPLING PARAMETERS V_E AND V_T ON EFFECTIVE POINT-CHARGE MODEL FOR LIGAND IONS

For a d electron one can write the orbit-lattice interaction as

$$\mathcal{H}_{o1} = A_{2,3} r^2 \sum_i Y_2(\Gamma_3^i) Q(\Gamma_3^i) + A_{4,3} r^4 \sum_i Y_4(\Gamma_3^i) Q(\Gamma_3^i) \\ + A_{2,5} r^2 \sum_i Y_2(\Gamma_5^i) Q(\Gamma_5^i) + A_{4,5} r^4 \sum_i Y_4(\Gamma_5^i) Q(\Gamma_5^i) , \quad (\text{B1})$$

where, under the approximation of an effective-point-charge ($|Zc|$) model of the ligands, we have

$$A_{2,3} = 6 \left(\frac{3\pi}{5}\right)^{1/2} \frac{Zc^2}{R^4}, \quad A_{4,3} = 5 \frac{(5\pi)^{1/2} Zc^2}{3 R^6} , \quad (\text{B2})$$

$$A_{2,5} = -4 \left(\frac{3\pi}{5}\right)^{1/2} \frac{Zc^2}{R^4}, \quad A_{4,5} = 2 \frac{(5\pi)^{1/2} Zc^2}{3 R^6} .$$

R is the ligand-ion distance. In terms of the total angular momentum \bar{L} ,

$$\mathcal{H}_{o1} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \alpha A_{2,3} \langle r^2 \rangle \sum_i L_2(\Gamma_3^i) Q(\Gamma_3^i)$$

$$+ \frac{3}{4} \left(\frac{35}{2\pi}\right)^{1/2} \beta A_{4,3} \langle r^4 \rangle \sum_i L_4(\Gamma_3^i) Q(\Gamma_3^i) \\ + \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \alpha A_{2,5} \langle r^2 \rangle \sum_i L_2(\Gamma_5^i) Q(\Gamma_5^i) \\ + \frac{3}{4} \left(\frac{35}{4\pi}\right)^{1/2} \beta A_{4,5} \langle r^4 \rangle \sum_i L_4(\Gamma_5^i) Q(\Gamma_5^i) , \quad (\text{B3})$$

where

$$L_2(\Gamma_3^1) = \frac{1}{(6)^{1/2}} [3L_z^2 - L(L+1)] , \\ L_2(\Gamma_3^2) = \frac{1}{2\sqrt{2}} (L_+^2 + L_-^2) , \\ L_4(\Gamma_3^1) = \frac{1}{8(42)^{1/2}} [2(35L_z^4 + 25L_z^2 - 30L_z^2L(L+1) \\ + 3L^4 - 6L^2 - 7(L_+^4 + L_-^4))] , \\ L_4(\Gamma_3^2) = -\frac{1}{4(14)^{1/2}} [(L_+^2 + L_-^2)(7L_z^2 - L(L+1) - 5) \\ + (7L_z^2 - L(L+1) - 5)(L_+^2 + L_-^2)] , \\ L_2(\Gamma_5^1) = \frac{1}{2\sqrt{2}i} [(L_+ - L_-)L_z + L_z(L_+ - L_-)] , \\ L_2(\Gamma_5^2) = \frac{1}{2\sqrt{2}} [(L_+ + L_-)L_z + L_z(L_+ - L_-)] , \\ L_2(\Gamma_5^3) = \frac{1}{2\sqrt{2}i} (L_+^2 - L_-^2) , \\ L_4(\Gamma_5^1) = -\frac{i}{4(14)^{1/2}} \{ (L(L+1) + 5 - 7L_z^2) [(L_+ - L_-)L_z \\ + L_z(L_+ - L_-)] + [(L_+ - L_-)L_z + L_z(L_+ - L_-)] \\ \times (L(L+1) + 5 - 7L_z^2) \} ,$$

$$L_4(\Gamma_5^2) = \frac{1}{4(14)^{1/2}} \{ (L(L+1) + 5 - 7L_z^2) [(L_+ + L_-)L_z + L_z \\ \times (L_+ + L_-)] + [(L_+ + L_-)L_z + L_z(L_+ + L_-)] \\ \times (L(L+1) + 5 - 7L_z^2) \} ,$$

$$L_4(\Gamma_5^3) = -\frac{i}{4(14)^{1/2}} \{ (L(L+1) + 5 - 7L_z^2) (L_+^2 - L_-^2) \\ + (L_+^2 - L_-^2) (L(L+1) + 5 - 7L_z^2) \} .$$

Taking the matrix elements of this Hamiltonian between the orbital triplet T_{1g} , we get

$$V_E = -\frac{\sqrt{3}}{7} \left(\frac{12 Zc^2}{5 R^4} \langle r^2 \rangle - \frac{25 Zc^2}{6 R^6} \langle r^4 \rangle \right) , \quad (\text{B5})$$

$$V_T = -\frac{1}{7} \left(\frac{3 Zc^2}{5 R^4} \langle r^2 \rangle - 5 \frac{Zc^2}{R^6} \langle r^4 \rangle \right) .$$

Similarly for the excited orbital ${}^4T_{2g}$, we get

$$V_E = -\frac{25\sqrt{3}}{18} \frac{Ze^2}{R^6} \langle r^4 \rangle, \quad (B6)$$

$$V_T = -\frac{1}{7} \left(3 \frac{Ze^2}{R^4} \langle r^2 \rangle - \frac{5}{3} \frac{Ze^2}{R^6} \langle r^4 \rangle \right).$$

With $\langle r^2 \rangle = 1.251$ a. u. and $\langle r^4 \rangle = 3.655$ a. u. for Co^{2+} ions and $R = 3.97$ a. u. in $\text{MgO}:\text{Co}^{2+}$, we obtain $V_E/V_T \sim 8.6$ and 1.2 for the orbitals ${}^4T_{1g}$ and ${}^4T_{2g}$, respectively.

- *Present address: Service National des champs Intenses (CNRS) BP No. 166 Centre de tri 38042 Grenoble Cedex.
- ¹F. S. Ham, Phys. Rev. 138, A 1727 (1965) (all relevant references up to 1964 are available here); M. D. Sturge, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (Academic, New York, 1967), Vol. 20.
- ²M. D. Sturge, Phys. Rev. B 1, 1005 (1970).
- ³M. D. Sturge and H. J. Guggenheim, Phys. Rev. B 4, 2092 (1971).
- ⁴J. E. Ralph and M. G. Townsend, J. Chem. Phys. 48, 149 (1968).
- ⁵R. Pappalardo, D. L. Wood, and R. D. Lineares, Phys. Rev. 35, 2041 (1961).
- ⁶R. G. Brabin-Smith and V. W. Rampton, J. Phys. C 2, 1759 (1969).
- ⁷J. S. Bennett, Phys. Rev. B 1, 3561 (1970).
- ⁸R. B. Frankel, J. Chappert, J. R. Regnard, A. Mischlich, and C. R. Abeledo, Phys. Rev. B 5, 2469 (1972).
- ⁹E. L. Wilkinson, Phys. Rev. B 6, 2517 (1972); J. R. Regnard, Solid State Commun. 12, 207 (1973).
- ¹⁰J. Sakurai, W. J. L. Buyers, R. A. Cowley, and G. Dolling, Phys. Rev. 167, 510 (1968).
- ¹¹A. E. Hughes, Phys. Rev. B 3, 877 (1971).
- ¹²M. Y. Chen, D. S. McClure, and E. I. Solomon, Phys. Rev. B 6, 1690 (1972).
- ¹³E. I. Solomon and D. S. McClure, Phys. Rev. B 6, 1697 (1972).
- ¹⁴F. S. Ham and G. A. Slack, Phys. Rev. 4, 777 (1971).
- ¹⁵T. Ray, Phys. Rev. B 5, 1758 (1972).
- ¹⁶M. C. M. O'Brien, J. Phys. C 5, 2045 (1972).
- ¹⁷J. H. Van Vleck, Disc. Faraday Soc. 26, 98 (1958); Physica 26, 544 (1960).
- ¹⁸W. Low, Phys. Rev. 109, 256 (1958).
- ¹⁹E. B. Tucker, Phys. Rev. 143, 264 (1966).
- ²⁰P. Cossee, Mol. Phys. 3, 125 (1960).
- ²¹G. Peckham, Proc. Phys. Soc. Lond. 90, 657 (1967); M. J. L. Sangster and C. W. McCombie, J. Phys. C 3, 1498 (1970).
- ²²In Ref. 15, the factor $8Dq$ is missing in the denominator in Eq. (2). Also, for α one should read $\cos^2\theta - \frac{2}{3}\sin^2\theta$ in place of $\cos^2\theta + \frac{2}{3}\sin^2\theta$. Both are typographical errors. Also in Eqs. (7) and (9) of this reference \mathcal{K}_{vib} should be read \mathcal{K}_{oi} so that $\mathcal{K}_{\text{vib}} = \mathcal{K}_{\text{lattice}} + \mathcal{K}_{\text{oi}}$, to keep the nomenclature consistent.
- ²³J. U. Williams, Thesis (University of Bristol, 1962) (unpublished).
- ²⁴J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. Jap. 17, 177 (1957).
- ²⁵R. Kubo and T. Nagamiya, *Solid State Physics* (McGraw-Hill, London, 1969).
- ²⁶J. Owen, Proc. R. Soc. A 227, 183 (1955); W. Low, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1960), Suppl. 2.
- ²⁷C. H. Perry and E. F. Young, J. Appl. Phys. 38, 4616 (1967); J. D. Axe and G. D. Pettit, Phys. Rev. 157, 435 (1967).
- ²⁸W. A. Runciman and K. A. Schroeder, Proc. R. Soc. A 265, 489 (1962).

C H A P I T R E I I I

ANALYSE THEORIQUE DES INTERACTIONS QUADRUPOLAIRES

ET MAGNETIQUES HYPERFINES DU Fe^{2+} DILUE

DANS DES MATRICES CUBIQUES

1. INTRODUCTION

Le chapitre I nous ayant familiarisé avec le couplage J.T. dans le cas d'états triplets électroniques en symétrie cubique et avec les facteurs de réduction (ou facteurs de HAM) qui reflètent la réduction des observables électroniques, nous allons présenter dans la première partie de ce chapitre la théorie de HAM [1]. Cette théorie souligne l'importance pour la compréhension du couplage J.T., de la mesure des interactions quadrupolaires induites d'une part à basse température par les contraintes aléatoires et d'autre part par un champ magnétique extérieur. La première application de cette théorie fut le système $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$ étudié en spectroscopie Mössbauer par LEIDER et PIPKORN [2] et CHAPPERT et Coll. [3], et en infra-rouge lointain par WONG [4].

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous donnerons une formulation théorique plus générale qui pourra s'employer au cas où l'interaction vibronique est importante, c'est-à-dire lorsque les niveaux s.o. premiers excités sont proche du niveau fondamental.

Le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Fe^{2+} en symétrie cubique et dans le cas d'une coordination octaédrique est présenté sur la figure 1. Le terme fondamental de l'ion Fe^{2+} , ${}^5\text{D}$ ($L = 2$, $S = 2$) est clivé par le champ cristallin en un triplet orbital fondamental ${}^5\text{T}_{2g}$ et un doublet orbital ${}^5\text{E}_g$ séparés par une énergie $10 \text{ Dq} \simeq 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Le triplet orbital

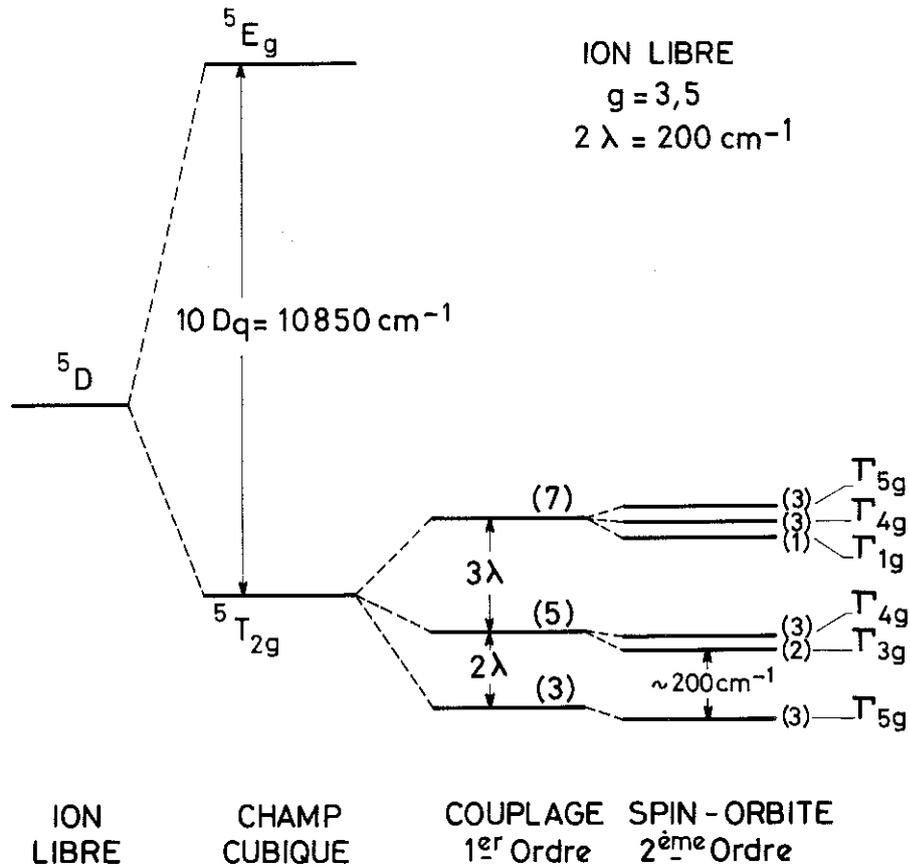


Figure 1 : DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ÉNERGIE DE L'ION Fe²⁺(3d⁶, terme ⁵D) DONNÉ PAR LA THÉORIE DU CHAMP CRISTALLIN.

fondamental (symétrie octaédrique) est à son tour clivé par l'interaction spin-orbite donnant un triplet fondamental Γ_{5g} avec une énergie 3λ , $\Gamma_{3g} + \Gamma_{4g}$ avec une énergie λ , puis $\Gamma_{1g} + \Gamma_{4g} + \Gamma_{5g}$ avec une énergie -2λ . Le paramètre de l'interaction spin-orbite λ est négatif ($\lambda = -100 \text{ cm}^{-1}$ pour l'ion libre) de telle façon que Γ_{5g} soit le fondamental. Les états de ce triplet fondamental Γ_{5g} ($J_{\text{eff.}} = 1$) $|\Gamma_{5g}^1\rangle$, $|\Gamma_{5g}^2\rangle$, $|\Gamma_{5g}^3\rangle$ se transforment respectivement comme $|yz\rangle$, $|zx\rangle$ et $|xy\rangle$.

2. THEORIE DE HAM

2.1. Interaction quadrupolaire induite par les contraintes

L'interaction quadrupolaire est définie comme le produit de deux tenseurs de rang 2, le moment quadrupolaire du noyau et le gradient de champ électrique au site considéré :

$$\mathcal{H}_Q = (-)^m \sum_m Q_2^m (\nabla E)_2^{-m} \quad (\text{III},1)$$

L'hamiltonien électrostatique représentant cette interaction s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q = & \frac{e Q}{4I(2I-1)} \sum_j \frac{e_j}{r_j^5} [(3Z_j^2 - r_j^2) (3I_Z^2 - I(I+1)) \\ & + 3(X_j^2 - Y_j^2)(I_X^2 - I_Y^2) + 6 \{ X_j Y_j (I_X I_Y + I_Y I_X) \\ & + Y_j Z_j (I_Y I_Z + I_Z I_Y) + Z_j X_j (I_Z I_X + I_X I_Z) \}] \end{aligned} \quad (\text{III},2)$$

j représentant tous les électrons.

En prenant les opérateurs moments angulaires équivalents de Stevens pour le cas du Fe^{2+} ($\sum_j \frac{1}{r_j^5} (3Z_j^2 - r_j^2) = (-\frac{2}{21}) \langle \frac{1}{r^3} \rangle [3L_Z^2 - L(L+1)] \dots$),

on obtient après transformation l'hamiltonien \mathcal{H}_Q défini pour le moment angulaire réel de l'ion Fe^{2+} :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q = & \frac{-e^2 Q}{4I(2I-1)} (-\frac{2}{21}) \langle \frac{1}{r^3} \rangle [(3L_Z^2 - L(L+1))(3I_Z^2 - I(I+1)) \\ & + 3(L_X^2 - L_Y^2)(I_X^2 - I_Y^2) + 3(L_X L_Y + L_Y L_X)(I_X I_Y + I_Y I_X) \\ & + \curvearrowright + \curvearrowright] \end{aligned} \quad (\text{III},3)$$

avec $e_j = -e$

Cet hamiltonien est l'hamiltonien réel défini pour l'état de champ cristallin le plus bas T_{2g} de vecteurs propres $|L, m_L \rangle$:

$$\begin{aligned} & \cdot \frac{i}{\sqrt{2}} (|21 \rangle + |2 -1 \rangle) \\ & \cdot -\frac{1}{\sqrt{2}} (|21 \rangle - |2 -1 \rangle) \\ & \cdot \frac{1}{\sqrt{2} i} (|22 \rangle - |2 -2 \rangle) \end{aligned}$$

Le doublet orbital E_g étant situé à environ $10\,000\text{ cm}^{-1}$ au dessus de T_{2g} , on peut traiter le problème en oubliant l'état orbital E_g et ne considérer que le triplet orbital fondamental T_{2g} (équivalence $t_{2g} - p$) de moment angulaire effectif $\mathcal{L} = 1$ et dont les vecteurs propres sont :

$$\begin{aligned} & \cdot |\Gamma_{5g}^1 \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|11 \rangle - |1 -1 \rangle) \\ & \cdot |\Gamma_{5g}^2 \rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}} (|11 \rangle + |1 -1 \rangle) \\ & \cdot |\Gamma_{5g}^3 \rangle = |10 \rangle \end{aligned}$$

Maintenant pour passer de l'hamiltonien réel ($\vec{L} = 2$) à l'hamiltonien effectif ($\vec{\mathcal{L}} = 1$), on effectue le changement de base en utilisant les facteurs de transformation :

$$3L_Z^2 - L(L+1) = -3(3\mathcal{L}_Z^2 - \mathcal{L}(\mathcal{L} + 1))$$

$$L_X^2 - L_Y^2 = -3(\mathcal{L}_X^2 - \mathcal{L}_Y^2)$$

$$(L_X L_Y + L_Y L_X) = +3(\mathcal{L}_X \mathcal{L}_Y + \mathcal{L}_Y \mathcal{L}_X)$$

On obtient alors \mathcal{H}'_Q défini à l'intérieur du triplet orbital T_{2g} :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_Q &= \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \left(-\frac{2}{2I}\right) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle [3(3\mathcal{L}_Z^2 - \mathcal{L}(\mathcal{L}+1))(3I_Z^2 - I(I+1)) \\ &+ 9(\mathcal{L}_X^2 - \mathcal{L}_Y^2)(I_X^2 - I_Y^2) - 9(\mathcal{L}_X \mathcal{L}_Y + \mathcal{L}_Y \mathcal{L}_X)(I_X I_Y + I_Y I_X) \\ &+ \quad + \quad] \end{aligned} \quad (\text{III,4})$$

Comme on considère l'action de perturbations sur les niveaux spin-orbite (s.o.), il est utile de trouver la forme de l'hamiltonien effectif \mathcal{H}''_Q pour Γ_{5g} pour lequel $\vec{J}_{\text{eff}} = 1$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}''_Q &= \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \left(-\frac{2}{2I}\right) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \sigma [3(3J_Z^2 - J(J+1))(3I_Z^2 - I(I+1)) \\ &+ 9(J_X^2 - J_Y^2)(I_X^2 - I_Y^2) - 9(J_X J_Y + J_Y J_X)(I_X I_Y + I_Y I_X) \\ &+ \quad + \quad] \end{aligned} \quad (\text{III,5})$$

Le facteur de transformation σ obtenu en passant des états orbitaux aux états spin-orbite (en notation J) est égal à $\frac{1}{10}$ [5].

L'hamiltonien précédent s'écrit dans la notation de HAM [1] :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}''_Q &= \left(\frac{C_3}{4}\right) \{ (3J_Z^2 - J(J+1)) (3I_Z^2 - I(I+1)) + 3(J_X^2 - J_Y^2) (I_X^2 - I_Y^2) \} \\ &+ C_5 \{ (J_Y J_Z + J_Z J_Y)(I_Y I_Z + I_Z I_Y) + \quad + \quad \} \end{aligned} \quad (\text{III,6})$$

en identifiant, on tire :

$$C_3 = \frac{-4 e^2 Q \langle r^{-3} \rangle \sigma}{14 I(2I-1)}$$

et

$$C_5 = \frac{3 e^2 Q \langle r^{-3} \rangle \sigma}{14 I(2I-1)} \text{ vérifiant bien la relation}$$

$$-3C_3 = +4C_5 = \left(+\frac{3}{35}\right) \frac{\langle r^{-3} \rangle e^2 Q}{I(2I-1)} \quad (\text{III,7})$$

Nous allons ici nous intéresser particulièrement à l'interaction quadrupolaire vue par le noyau dans le cas (a) où les trois états s.o. $|\Gamma_{5g}^1\rangle$, $|\Gamma_{5g}^2\rangle$, $|\Gamma_{5g}^3\rangle$ sont dégénérés, et dans la situation réelle (b) où la dégénérescence est levée par le champ des contraintes aléatoires du cristal.

(a) si aucune contrainte, ni aucun champ magnétique n'est appliqué sur le système Fe^{2+} , la seule interaction électron-noyaux existante est l'interaction hyperfine de type $A \vec{I} \cdot \vec{J}$.

- dans le cas où les électrons ne sont pas couplés aux noyaux par l'interaction $A \vec{I} \cdot \vec{J}$ (m_I et m_J découplés), le temps de relaxation électronique est très rapide devant le temps de cohérence du couplage $A \vec{I} \cdot \vec{J}$ et le noyau voit la moyenne du gradient de champ électrique produit par les différents niveaux électroniques :

$$\langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{H}_Q'' | \Gamma_{5g}^1 \rangle = -P [(3I_Z^2 - I(I+1)) - 3(I_X^2 - I_Y^2)]$$

$$\langle \Gamma_{5g}^2 | \mathcal{H}_Q'' | \Gamma_{5g}^2 \rangle = -P [(3I_Z^2 - I(I+1)) + 3(I_X^2 + I_Y^2)]$$

$$\langle \Gamma_{5g}^3 | \mathcal{H}_Q'' | \Gamma_{5g}^3 \rangle = -P [-2(3I_Z^2 - I(I+1))]$$

où
$$P = \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle \sigma}{14I(2I-1)} \quad (III,8)$$

$$\langle \mathcal{H}_Q'' \rangle = \sum_{i=1 \text{ à } 3} \mathcal{H}_{\Gamma_{5g}^i} = 0$$

Pour un champ parfaitement cubique (cas m_I , m_J découplés) l'interaction quadrupolaire au noyau est nulle.

- il est possible d'observer une interaction quadrupolaire ΔE_Q non nulle à condition d'être à très basse température ($|m_J, m_I\rangle$ couplés par l'interaction $A \vec{I} \cdot \vec{J} \sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) : le temps de relaxation électronique alors plus long peut être de l'ordre de grandeur de $\frac{\hbar}{\Delta E_Q}$.

(b) en fait dans la nature il n'existe aucun cristal parfait (champ parfaitement cubique) et dans les cristaux réels, il existe un champ de contraintes aléatoires dû aux dislocations, impuretés aliovalentes ... qui détruit la symétrie purement cubique au site de l'impureté. La distribution des contraintes ($e_\theta, e_\epsilon, e_{XY}, e_{YZ}, e_{ZX}$) est centrée sur une contrainte nulle (sauf dans le cas d'une contrainte uniaxiale). De telles contraintes sont de force suffisante pour produire un clivage du niveau spin-orbite Γ_{5g} grand ($\sim 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) en comparaison des valeurs des interactions quadrupolaires et magnétiques hyperfines ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) [1]. Ce champ de contraintes présent dans le cristal réel a donc pour effet de lever la dégénérescence du niveau s.o. Γ_{5g} et de créer un mélange des états s.o. :

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \alpha_1 |\Gamma_{5g}^1\rangle + b_1 |\Gamma_{5g}^2\rangle + c_1 |\Gamma_{5g}^3\rangle \\ \Psi_2 &= \alpha_2 |\Gamma_{5g}^1\rangle + b_2 |\Gamma_{5g}^2\rangle + c_2 |\Gamma_{5g}^3\rangle \\ \Psi_3 &= \alpha_3 |\Gamma_{5g}^1\rangle + b_3 |\Gamma_{5g}^2\rangle + c_3 |\Gamma_{5g}^3\rangle\end{aligned}\quad (\text{III},9)$$

Le champ de contraintes étant aléatoire d'un site d'impureté à l'autre, α_1, b_1, c_1 peuvent avoir différentes valeurs. HAM a calculé l'interaction quadrupolaire à l'intérieur des nouveaux états :

$$\begin{aligned}\langle \Psi_i | \mathcal{H}_Q | \Psi_i \rangle &= -P [(3I_Z^2 - I(I+1))(a_i^2 + b_i^2 - 2c_i^2) \\ &+ 3(I_X^2 - I_Y^2)(b_i^2 - a_i^2) + 6(I_X I_Y + I_Y I_X) a_i b_i \\ &+ 6(I_X I_Z + I_Z I_X) c_i a_i + 6(I_Y I_Z + I_Z I_Y) b_i c_i]\end{aligned}\quad (\text{III},10)$$

Il suffit maintenant pour trouver les transitions Mössbauer possibles d'écrire cet hamiltonien dans les états nucléaires $m_I = |\frac{3}{2}\rangle, |\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{3}{2}\rangle$ ($I_e(^{57}\text{Fe}) = \frac{3}{2}$) :

$\langle m_I \mathcal{H}_Q m_I \rangle$	$ \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{-1}{2}\rangle$	$ \frac{-3}{2}\rangle$
$\langle \frac{3}{2} $	A	B	C	0
$\langle \frac{1}{2} $	B*	-A	0	C
$\langle \frac{-1}{2} $	C*	0	A	-B
$\langle \frac{-3}{2} $	0	C*	-B*	A

A, B, C étant donnés par :

$$A = - 3P(\alpha_i^2 + b_i^2 - 2c_i^2)$$

$$B = - 6\sqrt{3} P(- i b_i c_i + c_i \alpha_i)$$

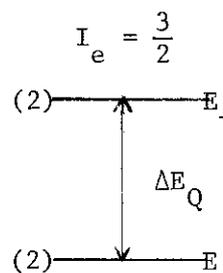
$$C = - 3\sqrt{3} P(b_i^2 - \alpha_i^2 - 2i \alpha_i b_i)$$

La diagonalisation de cette matrice donne :

$$E^2 = (6P)^2 (\alpha_i^2 + b_i^2 + c_i^2)$$

comme $\alpha_i^2 + b_i^2 + c_i^2 = 1$,

$$E_{\pm} = \pm 3P = \pm \frac{3 e^2 Q \langle r^{-3} \rangle \sigma}{7I(2I-1)}$$



Les valeurs propres sont deux doublets E_+ et E_- séparés par une interaction quadrupolaire ΔE_Q indépendante du champ de contraintes :

$$\Delta E_Q = \frac{6}{7} \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle \sigma}{I(2I-1)} \quad (III, 11)$$

Introduction de l'effet dynamique

En conséquence du théorème de JAHN et TELLER, nous savons que les modes de vibration de symétrie E_g et T_{2g} peuvent se coupler à l'état triplet

électronique du Fe^{2+} : en vue de simplifier quelque peu le problème, nous avons calculé les paramètres de couplage orbite-réseau V_E et V_T pour le triplet orbital du Fe^{2+} dans le modèle de charges ponctuelles en procédant de la même façon que dans le cas du système $\text{MgO} : \text{Co}^{2+}$ (voir Appendice B de la publication II,1) :

$$V_E = \frac{6\sqrt{3}}{7} \frac{Z e^2}{R^4} \langle r^2 \rangle - \frac{50\sqrt{3}}{63} \frac{Z e^2}{R^6} \langle r^4 \rangle$$

$$V_T = \frac{6}{7} \frac{Z e^2}{R^4} \langle r^2 \rangle - \frac{10}{21} \frac{Z e^2}{R^6} \langle r^4 \rangle \quad (\text{III},12)$$

où $|Ze|$ est la charge ponctuelle effective des ligandes, R la distance entre l'ion Fe^{2+} et les ligandes et $\langle r \rangle$ le rayon moyen de la couche électronique 3d. Si nous prenons pour $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$ les valeurs calculées par FREEMAN et WATSON pour l'ion libre [5] ($\langle r^2 \rangle = 1,40$ u.a.; $\langle r^4 \rangle = 4,5$ u.a.) et pour R les distances Fe^{2+} - ligandes proposées dans la Table 2 de l'article V,3 ($R(\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}) = 2,15$ Å, $R(\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}) = 2,29$ Å, $R(\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}) = 2,05$ Å) nous obtenons les rapports V_E/V_T suivants pour les différents systèmes étudiés :

cristal	MgO	CaO	KMgF ₃
$R(\text{Fe}^{2+})$ en Å	2,15	2,29	2,05
V_E/V_T	1,59	1,61	1,57

TABLEAU III,1 : Expressions de V_E/V_T obtenues dans le modèle de charges ponctuelles. R représente les distances Fe - ligandes proposées dans les cristaux dopés.

Nous pouvons voir sur ce tableau que les paramètres de couplage orbite-réseau V_E et V_T sont du même ordre de grandeur pour le triplet orbital du Fe^{2+} contrairement au cas du Co^{2+} ($V_E \gg V_T$). Ceci signifie que pour décrire les interactions vibroniques dans le cas du Fe^{2+} , on doit tenir compte du couplage aux deux types de modes E_g et T_{2g} . S'il existe un effet J-T important, il y a réduction des observables électroniques puisqu'on passe d'états électroniques

$|J_{\text{eff}}\rangle$ à des états vibroniques du type $|J_{\text{eff}}, n_\theta, n_\epsilon, n_\xi, n_\eta, n_\zeta\rangle$
 (voir chapitre I) et les opérateurs électroniques de symétrie E_g et T_{2g}
 sont respectivement affectés de facteurs de réduction $K(E_g)$ et $K(T_{2g})$
 (si l'effet J.T. est nul, les facteurs de réduction dans les niveaux s.o. ont
 pour valeur $\frac{1}{10}$).

L'hamiltonien (III,5) relatif à l'état triplet s.o. fondamental Γ_{5g} du Fe^{2+}
 peut aussi s'écrire :

$$\mathcal{H}_Q'' = - 6P \left[\sum_i J_2(\Gamma_3^i) I_2(\Gamma_3^i) - \sum_i J_2(\Gamma_5^i) I_2(\Gamma_5^i) \right] \quad (\text{III},13)$$

où J_2 et I_2 sont des tenseurs du 2ème ordre représentant les opérateurs
 de symétrie E_g et T_{2g} . Si on fait intervenir dans (III,13) l'interaction
 orbite-réseau (ou vibronique) $\mathcal{H}_{o.l.} = \sum_i \frac{\partial V}{\partial Q}(\Gamma_i) Q(\Gamma_i)$ on obtient :

$$\mathcal{H}_Q''(\text{vib}) = - 6P \left[K_E \sum_i J_2(\Gamma_3^i) I_2(\Gamma_3^i) - K_T \sum_i J_2(\Gamma_5^i) I_2(\Gamma_5^i) \right] \quad (\text{III},14)$$

Les coefficients A, B, C précédemment introduits deviennent alors :

$$A = - 3P(a_i^2 + b_i^2 - 2c_i^2) K_E$$

$$B = - 6\sqrt{3} P(-i b_i c_i + c_i a_i) K_T$$

$$C = - 3\sqrt{3} P [K_E(b_i^2 - a_i^2) - K_T(2i a_i b_i)]$$

et après diagonalisation :

$$E^2 = (6P)^2 [K_E^2 + 3(K_T^2 - K_E^2)(a_i^2 b_i^2 + b_i^2 c_i^2 + c_i^2 a_i^2)]$$

*

Symétrie E_g

$$J_2(\Gamma_3^1) = \frac{1}{\sqrt{6}}(3J_Z^2 - J(J+1))$$

$$J_2(\Gamma_3^2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(J_X^2 - J_Y^2)$$

Symétrie T_{2g}

$$J_2(\Gamma_5^1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(J_Y J_Z + J_Z J_Y)$$

$$J_2(\Gamma_5^2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(J_X J_Z + J_Z J_X)$$

$$J_2(\Gamma_5^3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(J_Y J_X + J_X J_Y)$$

d'où on tire la valeur de l'interaction quadrupolaire induite par les contraintes, dans le cas d'une interaction vibronique pour le Fe^{2+} :

$$\Delta E_Q = \frac{6}{7} \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle \sigma}{I(2I-1)} [K_E^2 + 3(a_i^2 b_i^2 + b_i^2 c_i^2 + c_i^2 a_i^2) \cdot (K_T^2 - K_E^2)^{1/2}] \quad (III, 15)$$

Si $K_E \simeq K_T$, l'interaction quadrupolaire ΔE_Q sera indépendante de la valeur des coefficients de mélange entre les états s.o. a_i, b_i, c_i et donc du champ de contraintes aléatoires :

$$\Delta E_Q = \frac{6}{7} \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle \sigma K_E}{I(2I-1)}$$

Dans ce cas si la relaxation électronique est suffisamment lente [1], on obtient un doublet quadrupolaire bien résolu dans le spectre Mössbauer, en dépit de la nature aléatoire des contraintes locales. Par contre si K_E est différent de K_T , ΔE_Q dépend des différentes valeurs de a_i, b_i, c_i et le spectre Mössbauer doit présenter des raies élargies.

L'apparition à basse température d'une interaction quadrupolaire ΔE_Q pour Fe^{2+} en l'absence de champ magnétique extérieur est un des aspects importants des résultats qu'on peut obtenir pour cette impureté par spectrométrie Mössbauer. Deux conditions physiques essentielles gouvernent l'obtention de cette interaction quadrupolaire (Figure 2) :

(1) la levée de dégénérescence du triplet s.o. Γ_{5g} du Fe^{2+} par le champ de contraintes aléatoires du cristal.

(2) le temps de relaxation électronique τ_1 entre les différents états du triplet doit être long devant le temps de précession quadrupolaire $\tau_2 = \frac{\hbar}{\Delta E_Q}$ (ceci revient à opérer à basse température).

Si ces deux conditions sont réalisées, pour $T < T_t$ ($\tau_1 > \tau_2$), on observe une interaction quadrupolaire ΔE_Q donnée par (III,15). Cet effet a été observé par PIPKORN et LEIDER [2] et CHAPPERT et coll. [3] à $T < 14$ K dans $MgO:Fe^{2+}$. D'autre part, HAM [1] a suggéré que l'établissement rapide de l'interaction quadrupolaire avec la température peut s'expliquer si les transitions entre

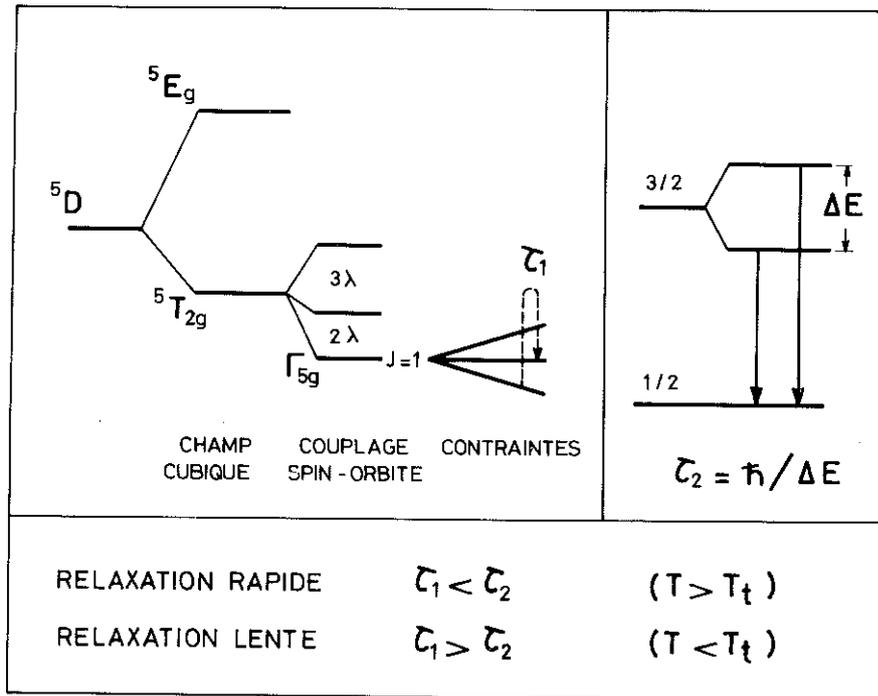


Figure 2 : Représentation schématique des conditions physiques qui gouvernent l'apparition d'une interaction quadrupolaire à basse température.

états du triplet se font par un processus de type ORBACH mettant ainsi en jeu les niveaux s.o. premiers excités Γ_{3g} et Γ_{4g} . Ce mécanisme de relaxation a été ensuite confirmé par LEIDER et PIPKORN [2] à partir de la mesure de la largeur des raies Mössbauer en fonction de la température.

Compte tenu de ceci, HAM a également calculé le paramètre s.o. λ :

- la valeur de ΔE_Q permet d'estimer le temps de relaxation électronique τ_1 pour la température de transition T_t :

$$\tau_1 = \tau_2 = \frac{\hbar}{\Delta E_Q} \text{ pour } T = T_t \quad (\text{III,16})$$

- dans le processus de type ORBACH proposé, τ_1 dépend de façon exponentielle de $2|\lambda|$, distance énergétique entre le fondamental Γ_{5g} et les niveaux s.o. premiers excités Γ_{3g} et Γ_{4g} selon l'expression :

$$\frac{1}{\tau_1} \approx \frac{6 G_{44}^2 \Delta^3}{\pi \rho \hbar^4 v_T^5} \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{v_T}{v_L} \right)^5 \right] \exp \left(- \frac{\Delta}{kT} \right) \text{ avec } \Delta = 2|\lambda| \quad (\text{III}, 17)$$

où ρ est la densité de la matrice cubique, v_L et v_T sont les vitesses de propagation des ondes acoustiques longitudinales et transverses. G_{44} est le coefficient de couplage à une contrainte uniaxiale suivant [111]. Connaissant τ_1 , v_L , v_T , G_{44} , il est possible d'obtenir 2λ . HAM a obtenu de cette façon le couplage spin-orbite du Fe^{2+} dans MgO : $2\lambda = 95 \text{ cm}^{-1}$ ($2\lambda_{\text{ION LIBRE}} = 200 \text{ cm}^{-1}$). Cette valeur a été ensuite confirmée par les expériences d'infra-rouge lointain de WONG [4] : $2\lambda = 105 \text{ cm}^{-1}$.

Les valeurs de ΔE_Q et T_t obtenues à basse température s'avèrent donc être deux aspects importants des propriétés électroniques du Fe^{2+} dilué dans les matrices cubiques, permettant d'obtenir :

- d'une part une estimation du paramètre s.o. λ et d'obtenir ainsi $K(T_1)$, donc d'avoir une idée de la force du couplage vibronique.
- d'autre part des informations sur les facteurs de HAM, K_E et K_T
- et également une estimation du temps de relaxation électronique pour la température de transition $T = T_t$.

2.2. Interaction quadrupolaire induite par un champ magnétique extérieur

Plusieurs auteurs [1, 7, 8, 9] ont montré qu'en appliquant un champ magnétique extérieur sur le Fe^{2+} dans un site de symétrie cubique, le spectre Mössbauer présente non seulement un clivage Zeeman (champ magnétique hyperfin), mais également une interaction quadrupolaire. L'application du champ magnétique extérieur H provoque une déformation du nuage électronique et un couplage quadrupolaire apparaît par l'intermédiaire de l'interaction spin-orbite ($L \neq 0$ pour Fe^{2+}). Le gradient de champ électrique a une symétrie axiale et est colinéaire avec le champ magnétique.

Selon la théorie de HAM [1], le couplage quadrupolaire induit par H dépend de l'orientation de H par rapport aux axes du cristal :

En effet lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur suffisamment grand pour que le clivage Zeeman de l'état s.o. fondamental Γ_{5g} ($\vec{J}_{\text{eff}} = 1$) soit supérieur au clivage dû aux contraintes, les états propres électroniques sont alors les états propres de J_{ζ} avec $J'_{\zeta} = 0, \pm 1$ (ζ est dans la direction de H) et ne dépendent donc plus des contraintes.

L'hamiltonien nucléaire $\mathcal{H}_{\text{nucl.}}$ pour le ^{57}Fe correspondant à chacun des états électroniques est donné par la partie diagonale de l'équation III,14 sur la base des états J'_{ζ} , à laquelle on doit ajouter le terme magnétique hyperfin ($A \vec{I} \cdot \vec{J}$) et le terme Zeeman nucléaire. Ainsi au lieu de $\langle \Psi_i | \mathcal{H}_Q | \Psi_i \rangle$ (formule III,10) nous devons maintenant calculer :

(a) pour le niveau excité ($I_e = \frac{3}{2}$)

$$\begin{aligned} \langle J'_{\zeta} | \mathcal{H}_{\text{nucl.}} | J'_{\zeta} \rangle &= A I_{\zeta} J'_{\zeta} - g_N \mu_N I_{\zeta} H \\ &+ \left[\frac{3}{2} (J'_{\zeta})^2 - 1 \right] \left[-P K_E \{ (3\gamma^2 - 1)(3I_Z^2 - I(I+1)) \right. \\ &+ 3(\alpha^2 - \beta^2)(I_X^2 - I_Y^2) \} + 6 P K_T \{ \beta\gamma (I_Y I_Z + I_Z I_Y) \\ &+ \left. \left. \begin{matrix} \curvearrowright & + & \curvearrowright \end{matrix} \right\} \right] \end{aligned} \quad \text{(III,18)}$$

(b) pour le niveau fondamental ($I_f = \frac{1}{2}$; $Q = 0$)

$$\langle J'_{\zeta} | \mathcal{H}_{\text{nucl.}} | J'_{\zeta} \rangle = A' I_{\zeta} J'_{\zeta} - g'_N \mu_N I_{\zeta} H \quad \text{(III,19)}$$

où g_N, g'_N sont les facteurs de Landé nucléaires pour l'état excité et fondamental, μ_N est le magnéton de Bohr nucléaire et α, β, γ les cosinus directeurs de H par rapport aux axes du cristal.

D'après les équations III,18 et III,19, il est clair que le spectre Mössbauer doit comporter un clivage magnétique hyperfin avec une interaction quadrupolaire. Afin d'évaluer la dépendance du couplage quadrupolaire

correspondant aux états électroniques $J_{\zeta} = \pm 1$ dans les spectres Mössbauer avec l'orientation de H, on suppose que le champ magnétique hyperfin est grand devant l'interaction quadrupolaire. L'interaction quadrupolaire se définit dans un spectre magnétique comme (voir ANNEXE 1 à la fin de ce chapitre) :

$$\Delta E_Q = E (I_{\zeta} = \frac{3}{2}) + E (I_{\zeta} = -\frac{3}{2}) - E (I_{\zeta} = +\frac{1}{2}) - E (I_{\zeta} = -\frac{1}{2}) \quad (\text{III},20)$$

En ne gardant dans l'équation III,18 que la partie des termes quadrupolaires diagonaux en I_{ζ} , on obtient pour ΔE_Q :

$$\Delta E_Q = 3P [- 4K_E + (12K_T + 12K_E) (\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2)] \quad (\text{III},21)$$

Deux cas singuliers se présentent alors :

(a) H parallèle à la direction [100] du cristal cubique.

dans ce cas $\alpha = 1, \beta = \gamma = 0$

$$\Delta E_Q (H // [100]) = (E_1 + E_4) - (E_2 + E_3) = - 12 P K_E \quad (\text{III},22)$$

(b) H parallèle à la direction [111] du cristal cubique

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\Delta E_Q (H // [111]) = (e_1 + e_4) - (e_2 + e_3) = 12 P K_T \quad (\text{III},23)$$

L'application d'un champ magnétique extérieur parallèle à la direction [100] du cristal induit donc une interaction quadrupolaire de signe opposé à celle obtenue lorsque le champ est parallèle à la direction [111]. Dans la première situation (H // [100]), l'interaction quadrupolaire est proportionnelle à K_E , tandis que dans l'autre situation (H // [111]) elle est proportionnelle à K_T .

D'autre part lorsque l'on passe de l'orientation $H // [100]$ à $H // [111]$, les raies 1 et 4 se déplacent dans le sens positif, tandis que les raies 2 et 3 se déplacent dans le sens négatif de la même énergie (Voir Annexe 1) :

$$(e_1 - E_1) = (e_4 - E_4) = 3P(K_E + K_T) \quad (III,24)$$

$$(e_3 - E_3) = (e_2 - E_2) = - 3P(K_E + K_T)$$

Ces deux relations III,24 qui n'apparaissent pas dans le travail de HAM nous permettront d'obtenir une confirmation des valeurs de K_E et K_T obtenues à partir des équations III,22 et 23. Il faut ici également remarquer que la valeur des interactions quadrupolaires induites par le champ H est indépendante de la valeur du champ.

Conclusion

Nous voyons donc que sur la base de la théorie de HAM, il est possible d'obtenir par la spectrométrie Mössbauer des informations importantes sur le couplage Jahn-Teller des orbitales d du Fe^{2+} avec les modes de vibration E_g et T_{2g} du complexe moléculaire : en effet la mesure de l'interaction quadrupolaire induite par un champ magnétique extérieur successivement orienté selon les directions $[100]$ et $[111]$ du cristal hôte permet d'obtenir les valeurs des facteurs de réduction (ou de HAM) K_E et K_T et donc de connaître le type dominant du couplage J.T.. Nous verrons cependant plus tard que cette théorie est seulement applicable lorsque la distance 2λ entre les niveaux s.o. premiers excités Γ_{4g} et Γ_{3g} , et le niveau fondamental Γ_{5g} est beaucoup plus grande que le clivage Zeeman électronique de Γ_{5g} ; dans ce cas on peut négliger les termes de deuxième ordre quadrupolaire et magnétique induits par le champ magnétique extérieur (cas de $MgO : Fe^{2+}$). Ceci ne s'applique malheureusement pas au cas des systèmes $KMgF_3 : Fe^{2+}$ et surtout $CaO : Fe^{2+}$ où le paramètre d'interaction s.o. est très réduit par l'interaction vibronique. C'est pourquoi nous proposons une analyse théorique différente dans le cas d'une interaction vibronique importante (niveaux excités près du fondamental), qui fera apparaître des termes quadrupolaire et magnétique hyperfins qui dépendront du champ magnétique appliqué.

3. ANALYSE THEORIQUE DES INTERACTIONS QUADRUPOLAIRE ET MAGNETIQUE HYPERFINES
INDUITES PAR UN CHAMP MAGNETIQUE EXTERIEUR DANS LE CAS D'UNE INTERACTION
VIBRONIQUE IMPORTANTE

Sachant que le niveau s.o. vibronique fondamental est un triplet de caractère Γ_{5g} , nous allons développer l'hamiltonien de spin nucléaire effectif à l'intérieur de ce triplet fondamental en considérant le cas où les niveaux s.o. excités Γ_{3g} et Γ_{4g} sont proche du fondamental c'est-à-dire où le paramètre de l'interaction s.o. est très réduit par l'interaction vibronique. Cet hamiltonien de spin nucléaire nous permet d'étudier les clivages magnétiques et quadrupolaires relatifs au triplet fondamental Γ_{5g} du Fe^{2+} obtenus dans les spectres Mössbauer en tenant compte d'une part des interactions vibroniques à l'intérieur du triplet T_{2g} et d'autre part des interactions induites par le champ magnétique.

Les interactions fondamentales que nous considérons sont :

- (a) les interactions magnétiques hyperfines (interaction entre le spin nucléaire et l'orbite et le spin de l'électron),
- (b) l'interaction quadrupolaire pure,
- (c) l'interaction Zeeman nucléaire,
- (d) l'interaction Zeeman électronique.

(a) A l'intérieur d'un terme (L, S) d'un atome possédant des électrons d,

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}_{hf}(\text{orbital}) + [\mathcal{H}_{hf}(\text{dipolaire}) + \mathcal{H}_{hf}(\text{contact})]$$

peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{H}_{hf} = 2 \mu_B \mu_N g_N \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_d \left[\underbrace{(\vec{L} \cdot \vec{I})}_{\text{terme orbital}} + \xi' \underbrace{\{L(L+1)(\vec{I} \cdot \vec{S}) - \frac{3}{2}(\vec{L} \cdot \vec{I})(\vec{L} \cdot \vec{S})\}}_{\text{terme dipolaire}} + k \underbrace{(\vec{S} \cdot \vec{I})}_{\text{terme de contact}} \right] \quad (\text{III}, 25)$$

Cet hamiltonien peut aussi se mettre sous la forme :

$$\mathcal{H}_{hf} = 2 \mu_B \mu_N g_N \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_d \left[\underbrace{(\vec{L} \cdot \vec{I})}_{\text{terme orbital}} - 3\xi' \sum_i \underbrace{L_2(\Gamma_3^i)(IS)_2(\Gamma_3^i)}_{\text{terme dipolaire}} + \sum_i \underbrace{L_2(\Gamma_5^i)(IS)_2(\Gamma_5^i)}_{\text{terme dipolaire}} + k \vec{S} \cdot \vec{I} \right] \quad (\text{III}, 26)$$

où L_2 et $(IS)_2$ sont des tenseurs de deuxième ordre représentant les opérateurs de symétrie E_g ou T_{2g} .

Si nous écrivons cet hamiltonien à l'intérieur du triplet fondamental nous obtenons :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hf} = & 2 \mu_B \mu_N g_N \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_d \left[- (\vec{\ell} \cdot \vec{I}) + 9 \xi' \left\{ \sum_i \ell_2(\Gamma_3^i) (I.S)_2(\Gamma_3^i) \right. \right. \\ & \left. \left. - \sum_i \ell_2(\Gamma_5^i) (I.S)_2(\Gamma_5^i) \right\} + k \vec{S} \cdot \vec{I} \right] \end{aligned} \quad (III,27)$$

et dans le cas d'électrons d, pour un terme où $L = 2$ et $S = 2$, nous avons :

$$\xi' = \frac{2 \ell_o + 1 - 4S}{S(2\ell_o - 1)(2\ell_o + 3)(2L - 1)} = - \frac{1}{42} \quad (III,27)$$

Alors

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hf} = & - 2 \mu_B \mu_N g_N \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_d \left[(\vec{\ell} \cdot \vec{I}) + \frac{3}{14} \left\{ \sum_i \ell_2(\Gamma_3^i) (I.S)_2(\Gamma_3^i) \right. \right. \\ & \left. \left. - \sum_i \ell_2(\Gamma_5^i) (I.S)_2(\Gamma_5^i) \right\} - k \vec{S} \cdot \vec{I} \right] \end{aligned} \quad (III,28)$$

Pour notre utilisation, il est commode de réécrire la partie dipolaire d'une façon un peu différente pour isoler comme paramètre indépendant, l'opérateur de spin nucléaire :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hf} = & - 2 \mu_B \mu_N g_N \langle r^{-3} \rangle_{3d} \left[(\vec{\ell} \cdot \vec{I}) + \frac{3}{14} \sum_i I_1(\Gamma_4^i) \left\{ \sqrt{\frac{2}{3}} \right. \right. \\ & \left. \left. \cdot (\ell_2(\Gamma_3) S_1(\Gamma_4))(\Gamma_4^i) - (\ell_2(\Gamma_5) S_1(\Gamma_4))(\Gamma_4^i) \right\} - k \vec{S} \cdot \vec{I} \right] \end{aligned} \quad (III,29)$$

(b) le terme quadrupolaire pur s'écrit (formule III,3) :

$$\mathcal{H}_{Q \text{ pur}} = + \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle_{3d}}{21} \left[\sum_i L_2(\Gamma_3^i) I_2(\Gamma_3^i) + \sum_i L_2(\Gamma_5^i) I_2(\Gamma_5^i) \right] \quad (III,30)$$

Si nous exprimons l'interaction quadrupolaire à l'intérieur du triplet fondamental, elle s'écrit :

$$\mathcal{H}_{Q \text{ pur}} = \frac{-e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{7} 3d \left[\sum_i \ell_2(\Gamma_3^i) I_2(\Gamma_3^i) - \sum_i \ell_2(\Gamma_5^i) I_2(\Gamma_5^i) \right] \quad (\text{III}, 31)$$

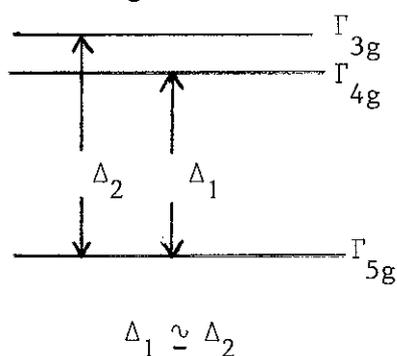
(c) le terme Zeeman nucléaire s'écrit :

$$\mathcal{H}_{Z.N.} = -\mu_N g_N \vec{H} \cdot \vec{I} \quad (\text{III}, 32)$$

(d) le terme Zeeman électronique s'écrit :

$$\mathcal{H}_{Z.e.} = \mu_B \vec{H} (\vec{L} + 2\vec{S}) = \mu_B \vec{H} (-\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (\text{III}, 33)$$

Après avoir donné les expressions des hamiltoniens fondamentaux, nous allons revenir au système électronique de base du Fe^{2+} constitué par un triplet fondamental Γ_{5g} et un jeu de niveaux excités Γ_{3g} et Γ_{4g} proche du fondamental Γ_{5g} . Dans cette situation notre but est de considérer l'influence



des effets de second ordre due à la proximité de Γ_{3g} et Γ_{4g} sur le triplet fondamental vibronique Γ_{5g} .

Ceci nous amène à définir un jeu de facteurs de réduction plus complexe que dans la théorie de HAM [1]. Selon la nomenclature de HAM, ils sont définis par les éléments de matrice suivants (voir II,19) :

$$K_L(5,5) = i \langle \Gamma_{5g}^1 | \ell_Z | \Gamma_{5g}^2 \rangle$$

$$K_S(5,5) = i \langle \Gamma_{5g}^1 | s_Z | \Gamma_{5g}^2 \rangle$$

$$K_E(5,5) = - \langle \Gamma_{5g}^3 | \epsilon_\theta | \Gamma_{5g}^3 \rangle = - \langle \Gamma_{5g}^3 | \sqrt{\frac{3}{2}} \ell_2(\Gamma_3^1) | \Gamma_{5g}^3 \rangle$$

$$K_T(5,5) = - \langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{J}_Z | \Gamma_{5g}^2 \rangle = - \langle \Gamma_{5g}^1 | \sqrt{2} \ell_2 (\Gamma_5^3) | \Gamma_{5g}^2 \rangle$$

$$K_A(5,5) = i \langle \Gamma_{5g}^1 | \sqrt{\frac{2}{3}} (\ell_2 (\Gamma_3) S_1 (\Gamma_4))_3 (\Gamma_4^3) | \Gamma_{5g}^2 \rangle$$

$$K_B(5,5) = i \langle \Gamma_{5g}^1 | (\ell_2 (\Gamma_5) S_1 (\Gamma_4))_3 (\Gamma_4^3) | \Gamma_{5g}^2 \rangle$$

$$K_L(5,3) = i \langle \Gamma_{5g}^3 | \ell_Z | \Gamma_{3g}^2 \rangle = - i \langle \Gamma_{3g}^2 | \ell_Z | \Gamma_{5g}^3 \rangle$$

$$K_S(5,3) = i \langle \Gamma_{5g}^3 | S_Z | \Gamma_{3g}^2 \rangle$$

$$K_E(5,3) = 0$$

$$K_T(5,3) = - \langle \Gamma_{5g}^1 | \sqrt{2} \ell_2 (\Gamma_5^1) | \Gamma_{3g}^2 \rangle$$

$$K_A(5,3) = i \langle \Gamma_{5g}^3 | \sqrt{\frac{2}{3}} (\ell_2 (\Gamma_3) S_1 (\Gamma_4))_3 (\Gamma_4^3) | \Gamma_{3g}^2 \rangle$$

$$K_B(5,3) = i \langle \Gamma_{5g}^3 | (\ell_2 (\Gamma_5) S_1 (\Gamma_4))_3 (\Gamma_4^3) | \Gamma_{3g}^2 \rangle$$

$$K_L(5,4) = i \langle \Gamma_{5g}^1 | \ell_Z | \Gamma_{4g}^2 \rangle = - i \langle \Gamma_{4g}^1 | \ell_Z | \Gamma_{5g}^2 \rangle$$

$$K_S(5,4) = i \langle \Gamma_{5g}^1 | S_Z | \Gamma_{4g}^2 \rangle = - i \langle \Gamma_{4g}^1 | S_Z | \Gamma_{5g}^2 \rangle$$

$$K_E(5,4) = -\sqrt{\frac{3}{2}} \langle \Gamma_{5g}^1 | \ell_2 (\Gamma_3^1) | \Gamma_{4g}^1 \rangle = +\sqrt{\frac{3}{2}} \langle \Gamma_{4g}^2 | \ell_2 (\Gamma_3^1) | \Gamma_{5g}^2 \rangle$$

$$K_T(5,4) = -\sqrt{2} \langle \Gamma_{5g}^1 | \ell_2 (\Gamma_5^3) | \Gamma_{4g}^2 \rangle = +\sqrt{2} \langle \Gamma_{4g}^2 | \ell_2 (\Gamma_5^1) | \Gamma_{5g}^3 \rangle$$

$$K_A(5,4) = i \langle \Gamma_{5g}^1 | \sqrt{\frac{2}{3}} (\ell_2 (\Gamma_3) S_1 (\Gamma_4))_3 (\Gamma_4^3) | \Gamma_{4g}^2 \rangle$$

$$K_B(5,4) = i \langle \Gamma_{5g}^1 | (\ell_2 (\Gamma_5) S_1 (\Gamma_4))_3 (\Gamma_4^3) | \Gamma_{4g}^2 \rangle$$

(III,34)

Ces facteurs de réduction sont définis à l'intérieur des niveaux spin-orbite vibroniques, $K(5,4)$ et $K(5,3)$ représentant la réduction à l'intérieur du niveau Γ_{5g} due à la proximité des niveaux Γ_{4g} et Γ_{3g} . K_E , K_T et K_L ont été précédemment définis dans la formule III,19. K_S se définit d'une façon analogue à K_L , en remplaçant simplement L_Z par S_Z entre les états spin-orbite vibroniques. K_A et K_B représentent respectivement des opérateurs du

type $(\ell.S) \ell_Z + \ell_Z (\ell.S)$ et $\ell_Z^2 S_Z$ qu'on rencontre dans l'hamiltonien hyperfin. Les valeurs de ces facteurs de réduction influent sur la valeur d'un certain nombre d'observables électroniques : $g, 2\lambda, \Delta E_Q, H_{hf} \dots$

A l'aide de ces éléments de matrice fondamentaux, nous allons maintenant définir les interactions nucléaires effectives à l'intérieur du triplet vibronique s.o. fondamental :

1. L'hamiltonien magnétique hyperfin effectif peut s'écrire sous la forme [10] :

$$\mathcal{H}_{hf}^{(1)} = B \vec{J} \cdot \vec{I} = B \sum_i J(\Gamma_4^i) I(\Gamma_4^i) \quad (III,35)$$

où J est le moment angulaire effectif définissant le triplet fondamental (J = 1).

En prenant alors les expressions de III,35 et de III,29 entre les états du triplet s.o. $\Gamma_{5g}^1, \Gamma_{5g}^2, \Gamma_{5g}^3$ définis au début de ce chapitre :

$$- \langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{H}_{hf}^{(1)} | \Gamma_{5g}^2 \rangle = B \langle \Gamma_{5g}^1 | J_1(\Gamma_4^3) | \Gamma_{5g}^2 \rangle I_1(\Gamma_4^3)$$

et

$$\begin{aligned} - \langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{H}_{hf} | \Gamma_{5g}^2 \rangle &= -2 \mu_B \mu_N g_N \langle r^{-3} \rangle [\langle \Gamma_{5g}^1 | \ell_1(\Gamma_4^3) | \Gamma_{5g}^2 \rangle \\ &+ \frac{3}{14} \langle \Gamma_{5g}^1 | \sqrt{\frac{2}{3}} (\ell_2(\Gamma_3) S_1(\Gamma_4))_3(\Gamma_4^3) | \Gamma_{5g}^2 \rangle \\ &- \frac{3}{14} \langle \Gamma_{5g}^1 | (\ell_2(\Gamma_5) S_1(\Gamma_4))_3(\Gamma_4^3) | \Gamma_{5g}^2 \rangle - k \langle \Gamma_{5g}^1 | S(\Gamma_4^3) | \Gamma_{5g}^2 \rangle] \cdot \\ &\cdot I(\Gamma_4^3) \end{aligned} \quad (III,36)$$

En utilisant les définitions des éléments de matrice représentant les facteurs de réduction en III,34 et en identifiant, on obtient comme constante de l'interaction hyperfine effective B :

$$B = - 2 \mu_B \mu_N g_N \langle r^{-3} \rangle [K_L(5,5) - k K_S(5,5) + \frac{3}{14} K_A(5,5) - \frac{3}{14} K_B(5,5)] \quad (\text{III},37)$$

Nous voyons que B est indépendante de la position des niveaux Γ_4 et Γ_3 .

2. Si nous considérons maintenant l'hamiltonien quadrupolaire pur effectif (III,14) :

$$\mathcal{H}_{Q \text{ pur}}^{(1)} = P_3 \sum_i J_2(\Gamma_3^i) I_2(\Gamma_3^i) + P_5 \sum_i J_2(\Gamma_5^i) I_2(\Gamma_5^i) \quad (\text{III},38)$$

P_3 et P_5 étant deux paramètres dépendant respectivement du couplage vibronique avec les modes E_g et T_{2g} à l'intérieur du niveau Γ_{5g} . En prenant les expressions III,31 et III,38 entre les états du triplet et en procédant comme auparavant, on obtient :

$$P_3 = - \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{7} K_E(5,5)$$

et

$$P_5 = \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{7} K_T(5,5) \quad (\text{III},39)$$

d'où

$$\mathcal{H}_{Q \text{ pur}}^{(1)} = - \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{7} [K_E(5,5) \sum_i J_2(\Gamma_3^i) I_2(\Gamma_3^i) - K_T(5,5) \sum_i J_2(\Gamma_5^i) I_2(\Gamma_5^i)] \quad (\text{III},40)$$

Cette expression se rapproche beaucoup de III,14.

3. Considérons l'interaction Zeeman électronique :

$$\mathcal{H}_{Z.e.}^{(1)} = g \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (\text{III,41})$$

En prenant III,41 et III,32 entre les états s.o. du triplet :

$$\langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{H}_{Z.e.}^{(1)} | \Gamma_{5g}^2 \rangle = g \mu_B H_Z \langle \Gamma_{5g}^1 | J_Z | \Gamma_{5g}^2 \rangle = -i g \mu_B H_Z$$

$$\langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{H}_{Z.e.}^{(1)} | \Gamma_{5g}^2 \rangle = -i \mu_B H_Z [-K_L(5,5) + 2K_S(5,5)]$$

on trouve :

$$\mathcal{H}_{Z.e.}^{(1)} = \mu_B (-K_L(5,5) + 2K_S(5,5)) \vec{H} \cdot \vec{J}$$

avec $g = -K_L(5,5) + 2K_S(5,5)$ (III,42)

Maintenant compte tenu de la proximité des niveaux s.o. excités par rapport au fondamental, nous devons tenir compte de la contribution des interactions de deuxième ordre.

4. Interaction quadrupolaire de deuxième ordre induite par le champ magnétique :

Cette interaction qui s'exprime par le produit d'un tenseur électronique d'ordre 2 par un tenseur nucléaire d'ordre 2 est différente de l'interaction quadrupolaire pseudo-nucléaire définie par BLEANEY [10] en ce sens qu'elle est induite par un champ magnétique extérieur H :

Elle s'écrit :

$$\mathcal{H}_Q^{(2)} = \mathcal{H}_{MIQ}^{(2)} = R_3 \sum_i (J \cdot H)_2(\Gamma_3^i) I_2(\Gamma_3^i) + R_5 \sum_i (J \cdot H)_2(\Gamma_5^i) I_2(\Gamma_5^i) \quad (\text{III,43})$$

où R_3 et R_5 sont deux paramètres qui dépendent du couplage vibronique

(III,34) et de la distance entre le niveau s.o. vibronique fondamental et les niveaux premiers excités.

Si H est parallèle à [100] :

$$\langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{H}_Q^{(2)} | \Gamma_{5g}^2 \rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}} R_3 i H_Z I_2 (\Gamma_3^1) \quad (\text{III,44})$$

et

$$\langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{H}_Q^{(2)} | \Gamma_{5g}^3 \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} R_5 i H_Z I_2 (\Gamma_5^1) \quad (\text{III,45})$$

Maintenant nous pouvons calculer la variation d'énergie au deuxième ordre du niveau fondamental due à $\mathcal{H}_{Z.e.}$ et $\mathcal{H}_{Q \text{ pur}}$ avec l'hamiltonien réel. Le traitement de perturbation utilisé est valable si le clivage des niveaux s.o. dû au champ magnétique est beaucoup plus petit que la séparation entre le triplet vibronique fondamental Γ_{5g} et les niveaux excités Γ_{4g} et Γ_{3g} .

L'énergie de deuxième ordre proportionnelle à $I_2(\Gamma_3^1)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta E = & -\frac{1}{\Delta_1} [\langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{H}_{Z.e.}(\Gamma_4^3) | \Gamma_{4g}^2 \rangle \langle \Gamma_{4g}^2 | \mathcal{H}_{Q \text{ pur}}(\Gamma_3^1) | \Gamma_{5g}^2 \rangle \\ & + \langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{H}_{Q \text{ pur}}(\Gamma_3^1) | \Gamma_{4g}^1 \rangle \langle \Gamma_{4g}^1 | \mathcal{H}_{Z.e.}(\Gamma_4^3) | \Gamma_{5g}^2 \rangle] \end{aligned} \quad (\text{III,46})$$

De même l'énergie de deuxième ordre proportionnelle à $I_2(\Gamma_5^1)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta E = & -\frac{1}{\Delta_1} [\langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{H}_{Z.e.}(\Gamma_4^3) | \Gamma_{4g}^2 \rangle \langle \Gamma_{4g}^2 | \mathcal{H}_{Q \text{ pur}}(\Gamma_5^1) | \Gamma_{5g}^3 \rangle \\ & - \frac{1}{\Delta_2} [\langle \Gamma_{5g}^1 | \mathcal{H}_{Q \text{ pur}}(\Gamma_5^1) | \Gamma_{3g}^2 \rangle \langle \Gamma_{3g}^2 | \mathcal{H}_{Z.e.}(\Gamma_4^3) | \Gamma_{5g}^3 \rangle] \end{aligned} \quad (\text{III,47})$$

En utilisant les éléments de matrice définis en III,34 et en identifiant les termes énergétiques en III,44 et III,45 proportionnels à $I_2(\Gamma_3^1)$ et $I_2(\Gamma_5^1)$ avec les termes correspondants en III,46 et III,47, on obtient :

$$R_3 = \frac{2}{7} \frac{\mu_B e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{\Delta_1} [K_E(5,4) (-K_L(5,4) + 2K_S(5,4))] \quad (\text{III,48})$$

$$R_5 = \frac{\mu_B e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{7} \left[\frac{1}{\Delta_1} \{K_T(5,4) (-K_L(5,4) + 2K_S(5,4))\} \right. \\ \left. + \frac{1}{\Delta_2} \{K_T(5,3) (-K_L(5,3) + 2K_S(5,3))\} \right] \quad (\text{III,49})$$

et

$$\mathcal{H}_Q^{(2)} = \mathcal{H}_{MIQ}^{(2)} = \frac{\mu_B e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{7} \left[\frac{2}{\Delta_1} K_E(5,4) (-K_L(5,4) + 2K_S(5,4)) \cdot \sum_i (J.H)_2(\Gamma_3^i) I_2(\Gamma_3^i) + \left\{ \frac{1}{\Delta_1} K_T(5,4) (-K_L(5,4) + 2K_S(5,4)) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\Delta_2} K_T(5,3) (-K_L(5,3) + 2K_S(5,3)) \right\} \sum_i (J.H)_2(\Gamma_5^i) I_2(\Gamma_5^i) \right] \quad (\text{III,50})$$

Il est clair que $\mathcal{H}_Q^{(2)}$ dépend des facteurs de réduction définis à l'intérieur du jeu de niveaux s.o. vibroniques comprenant Γ_{5g} , Γ_{4g} et Γ_{3g} et comporte des facteurs inversement proportionnels aux distances Δ_1 (entre Γ_{5g} et Γ_{4g}) et Δ_2 (entre Γ_{5g} et Γ_{3g}). D'autre part cette interaction est linéaire avec le champ magnétique appliqué H.

5. Nous pouvons aussi évaluer l'interaction Zeeman nucléaire de second ordre que nous appellerons interaction Zeeman nucléaire induite à ne pas confondre avec l'interaction Zeeman pseudo-nucléaire définie par BLEANEY [10] :

$$\mathcal{H}_{Z.N.I.}^{(2)} = T_0 (I.H)_0(\Gamma_1) + T_3 \sum_i (I.H)_2(\Gamma_3^i) J_2(\Gamma_3^i) \\ + T_5 \sum_i (I.H)_2(\Gamma_5^i) J_2(\Gamma_5^i) \quad (\text{III,51})$$

T_0, T_3, T_5 sont des paramètres qui dépendent du couplage vibronique (III,34) et des distances entre niveaux s.o. vibroniques Δ_1 et Δ_2 . Cet hamiltonien $\mathcal{H}_{Z.N.I.}^{(2)}$ est linéaire en I et en H. Le premier terme de cet hamiltonien donne une contribution isotrope, tandis que les deux termes suivants apportent une contribution anisotrope au champ magnétique hyperfin.

En procédant de la même façon qu'auparavant on obtient pour $T_0, T_3,$

T_5 :

$$T_0 = \frac{4 \mu_B^2 \mu_N g_N \langle r^{-3} \rangle}{3} [2(-K_L(5,3) + 2K_S(5,3)) \{K_L(5,3) - k K_S(5,3) + \frac{3}{14} (K_A(5,3) - K_B(5,3))\} \frac{1}{\Delta_2} + (-K_L(5,4) + 2K_S(5,4)) \{K_L(5,4) - k K_S(5,4) + \frac{3}{14} (K_A(5,4) - K_B(5,4))\} \frac{1}{\Delta_1}]$$

(III,52)

$$T_3 = -8 \mu_B^2 \mu_N g_N \langle r^{-3} \rangle [(-K_L(5,3) + 2K_S(5,3)) \{K_L(5,3) - k K_S(5,3) + \frac{3}{14} (K_A(5,3) - K_B(5,3))\} \frac{1}{\Delta_2} - (-K_L(5,4) + 2K_S(5,4)) \{K_L(5,4) - k K_S(5,4) + \frac{3}{14} (K_A(5,4) - K_B(5,4))\} \frac{1}{\Delta_1}]$$

(III,53)

$$T_5 = \frac{-4 \mu_B^2 \mu_N g_N \langle r^{-3} \rangle}{\Delta_1} [(-K_L(5,4) + 2K_S(5,4)) \{K_L(5,4) - k K_S(5,4) + \frac{3}{14} (K_A(5,4) - K_B(5,4))\}] - \frac{2 \mu_B^2 \mu_N g_N \langle r^{-3} \rangle}{\Delta_2} [(K_L(5,3) - 2K_S(5,3)) \{K_L(5,3) - k K_S(5,3) + \frac{3}{14} (K_A(5,3) - K_B(5,3))\}]$$

(III,54)

Ainsi l'hamiltonien nucléaire total pour le triplet s.o. fondamental Γ_{5g} s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_N &= \mathcal{H}_{hf}^{(1)} + \mathcal{H}_Q^{(1)} + \mathcal{H}_Q^{(2)} + \mathcal{H}_{Z.N.}^{(1)} + \mathcal{H}_{Z.N.I.}^{(2)} \\
 &= B(\vec{J} \cdot \vec{I}) + (P_3 \sum_i J_2(\Gamma_3^i) I_2(\Gamma_3^i) + P_5 \sum_i J_2(\Gamma_5^i) I_2(\Gamma_5^i)) \\
 &\quad + (R_3 \sum_i (J.H)_2(\Gamma_3^i) I_2(\Gamma_3^i) + R_5 \sum_i (J.H)_2(\Gamma_5^i) I_2(\Gamma_5^i)) \\
 &\quad - \mu_N g_N \vec{H} \cdot \vec{I} + (T_0 (I.H)_0(\Gamma_1) + T_3 \sum_i (I.H)_2(\Gamma_3^i) J_2(\Gamma_3^i)) \\
 &\quad + T_5 \sum_i (I.H)_2(\Gamma_5^i) J_2(\Gamma_5^i) \tag{III,55}
 \end{aligned}$$

L'hamiltonien précédent est défini dans le système d'axes du système cubique. On peut l'exprimer dans un système d'axes différent où l'axe Z est donné par la direction du champ magnétique appliqué :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_N &= B \vec{J} \cdot \vec{I} + \frac{1}{6} (3 J_Z^2 - 2) (3 I_Z^2 - I(I+1)) [P_3 (1 - 3(\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2)) \\
 &\quad + 3 P_5 (\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2)] + \frac{1}{6} (3 J_Z H_Z - J.H) (3 I_Z^2 - I(I+1)) \\
 &\quad \cdot [R_3 (1 - 3(\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2)) + 3 R_5 (\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2)] - \mu_N g_N \vec{H} \cdot \vec{I} \\
 &\quad + \frac{1}{6} (3 J_Z^2 - 2) (3 I_Z H_Z - I.H) [T_3 (1 - 3(\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2)) + 3 T_5 (\alpha^2 \beta^2 \\
 &\quad + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2)] + T_0 \vec{I} \cdot \vec{H}. \tag{III,56}
 \end{aligned}$$

α, β, γ étant les cosinus directeurs du champ H par rapport aux axes cristallins.

Le niveau électronique Zeeman fondamental correspond à $J_Z = -1$. Les niveaux nucléaires fondamental et excité ont respectivement les spins nucléaires $I_f = \frac{1}{2}$ et $I_e = \frac{3}{2}$. On peut donc calculer cet hamiltonien entre les différents niveaux $|J_Z I_Z\rangle$: $|-1 \frac{3}{2}\rangle, |-1 \frac{1}{2}\rangle, |-1 - \frac{1}{2}\rangle, |-1 - \frac{3}{2}\rangle$ pour le niveau excité $I_e = \frac{3}{2}$ et $|-1 \frac{1}{2}\rangle, |-1 - \frac{1}{2}\rangle$ pour le niveau fondamental.

Les expressions des énergies des quatre transitions Mössbauer E'_1 , E'_2 , E'_3 , E'_4 (voir ANNEXE 1 - FIN du CHAPITRE) observées en effet Zeeman longitudinal (H // γ) sont les suivantes :

Posons $\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2 = S$

$$\boxed{|-1 - \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |-1 - \frac{1}{2}\rangle}$$

$$\begin{aligned} E'_1 = & \left(\frac{3}{2} B^{3/2} - \frac{1}{2} B^{1/2}\right) + \frac{1}{2} (P_3^{3/2}(1-3S) + 3 P_5^{3/2} S) \\ & - (R_3^{3/2}(1-3S) + 3 R_5^{3/2} S)H + \mu_N \left(\frac{3}{2} g_N^{3/2} - \frac{1}{2} g_N^{1/2}\right) H \\ & - \left(\left(\frac{1}{2} T_3^{3/2} - \frac{1}{6} T_3^{1/2}\right)(1-3S) + \left(\frac{3}{2} T_5^{3/2} - \frac{3}{6} T_5^{1/2}\right)S\right)H \\ & - \left(\frac{3}{2} T_o^{3/2} - \frac{1}{2} T_o^{1/2}\right) H \end{aligned}$$

$$\boxed{|-1 \frac{1}{2}\rangle \rightarrow |-1 - \frac{1}{2}\rangle}$$

$$\begin{aligned} E'_2 = & \left(-\frac{1}{2} B^{3/2} - \frac{1}{2} B^{1/2}\right) - \frac{1}{2} (P_3^{3/2}(1-3S) + 3 P_5^{3/2} S) + (R_3^{3/2}(1-3S) \\ & + 3 R_5^{3/2} S)H - \frac{\mu_N}{2} (g_N^{3/2} + g_N^{1/2}) + \frac{1}{6} [(1-3S)(T_3^{3/2} + T_3^{1/2}) \\ & + 3S(T_5^{1/2} + T_5^{3/2})]H + \frac{1}{2} (T_o^{3/2} + T_o^{1/2})H \end{aligned}$$

$$\boxed{|-1 - \frac{1}{2}\rangle \rightarrow |-1 \frac{1}{2}\rangle}$$

$$\begin{aligned} E'_3 = & \left(\frac{1}{2} B^{3/2} + \frac{1}{2} B^{1/2}\right) - \frac{1}{2} (P_3^{3/2}(1-3S) + 3 P_5^{3/2} S) + (R_3^{3/2}(1-3S) \\ & + 3 R_5^{3/2} S)H + \frac{1}{2} \mu_N (g_N^{3/2} + g_N^{1/2})H - \frac{1}{6} \{(1-3S)(T_3^{3/2} + T_3^{1/2}) \\ & + 3S(T_5^{3/2} + T_5^{1/2})\}H - \frac{1}{2} (T_o^{3/2} + T_o^{1/2})H \end{aligned}$$

$$\boxed{|-1 \frac{3}{2} \rangle + |-1 \frac{1}{2} \rangle}$$

$$\begin{aligned} E_4' = & \left(-\frac{3}{2} B^{3/2} + \frac{1}{2} B^{1/2}\right) + \frac{1}{2} (P_3^{3/2} (1-3S) + 3 P_5^{3/2} S) - (R_3^{3/2} (1-3S) \\ & + 3 R_5^{3/2} S) H - \mu_N \left(\frac{3}{2} g_N^{3/2} - \frac{1}{2} g_N^{1/2}\right) H + \{(1-3S) \cdot \\ & \cdot \left(\frac{1}{2} T_3^{3/2} - \frac{1}{6} T_3^{1/2}\right) + 3S \left(\frac{1}{2} T_5^{3/2} - \frac{1}{6} T_5^{1/2}\right)\} H + \left(\frac{3}{2} T_o^{3/2} - \frac{1}{2} T_o^{1/2}\right) H \end{aligned}$$

(III,57)

Dans nos expériences Mössbauer sous champ, nous avons appliqué le champ magnétique extérieur successivement suivant les directions [100] et [111] des cristaux cubiques (voir ANNEXE 1).

a) $H // [100]; S = \alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2 = 0$

$$\begin{aligned} E_1 = & \left(\frac{3}{2} B^{3/2} - \frac{1}{2} B^{1/2}\right) + \frac{1}{2} P_3^{3/2} - R_3^{3/2} H + \mu_N \left(\frac{3}{2} g_N^{3/2} - \frac{1}{2} g_N^{1/2}\right) H \\ & - \left(\frac{1}{2} T_3^{3/2} - \frac{1}{6} T_3^{1/2}\right) H - \left(\frac{3}{2} T_o^{3/2} - \frac{1}{2} T_o^{1/2}\right) \\ E_2 = & \left(-\frac{1}{2} B^{3/2} - \frac{1}{2} B^{1/2}\right) - \frac{1}{2} P_3^{3/2} + R_3^{3/2} H - \mu_N \left(\frac{1}{2} g_N^{3/2} + \frac{1}{2} g_N^{1/2}\right) H \\ & + H \left(\frac{1}{6} T_3^{3/2} + \frac{1}{6} T_3^{1/2}\right) + H \left(\frac{1}{2} T_o^{3/2} + \frac{1}{2} T_o^{1/2}\right) \\ E_3 = & \left(\frac{1}{2} B^{3/2} + \frac{1}{2} B^{1/2}\right) - \frac{1}{2} P_3^{3/2} + R_3^{3/2} H + \mu_N \left(\frac{1}{2} g_N^{3/2} + \frac{1}{2} g_N^{1/2}\right) H \\ & - H \left(\frac{1}{6} T_3^{3/2} + \frac{1}{6} T_3^{1/2}\right) - H \left(\frac{1}{2} T_o^{3/2} + \frac{1}{2} T_o^{1/2}\right) \\ E_4 = & \left(-\frac{3}{2} B^{3/2} + \frac{1}{2} B^{1/2}\right) + \frac{1}{2} P_3^{3/2} - R_3^{3/2} H - \mu_N \left(\frac{3}{2} g_N^{3/2} - \frac{1}{2} g_N^{1/2}\right) H \\ & + H \left(\frac{1}{2} T_3^{3/2} - \frac{1}{6} T_3^{1/2}\right) + H \left(\frac{3}{2} T_o^{3/2} - \frac{1}{2} T_o^{1/2}\right) \end{aligned}$$

(III,58)

$$b) H // [111]; S = \alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2 = \frac{1}{3}$$

$$\begin{aligned} e_1 &= \left(\frac{3}{2} B^{3/2} - \frac{1}{2} B^{1/2}\right) + \frac{1}{2} P_5^{3/2} - R_5^{3/2} H + \mu_N \left(\frac{3}{2} g_N^{3/2} - \frac{1}{2} g_N^{1/2}\right) H \\ &\quad - \left(\frac{1}{2} T_5^{3/2} - \frac{1}{6} T_5^{1/2}\right) H - \left(\frac{3}{2} T_0^{3/2} - \frac{1}{2} T_0^{1/2}\right) H \\ e_2 &= \left(-\frac{1}{2} B^{3/2} - \frac{1}{2} B^{1/2}\right) - \frac{1}{2} P_5^{3/2} + R_5^{3/2} H - \mu_N \left(\frac{1}{2} g_N^{3/2} + \frac{1}{2} g_N^{1/2}\right) H \\ &\quad + \left(\frac{1}{6} T_5^{1/2} + \frac{1}{6} T_5^{3/2}\right) H + \frac{1}{2} (T_0^{3/2} + T_0^{1/2}) H \\ e_3 &= \left(\frac{1}{2} B^{3/2} + \frac{1}{2} B^{1/2}\right) - \frac{1}{2} P_5^{3/2} + R_5^{3/2} H + \mu_N \left(\frac{1}{2} g_N^{3/2} + \frac{1}{2} g_N^{1/2}\right) H \\ &\quad - \frac{1}{6} (T_5^{3/2} + T_5^{1/2}) H - \frac{1}{2} (T_0^{3/2} + T_0^{1/2}) H \\ e_4 &= \left(-\frac{3}{2} B^{3/2} + \frac{1}{2} B^{1/2}\right) + \frac{1}{2} P_5^{3/2} - R_5^{3/2} H - \mu_N \left(\frac{3}{2} g_N^{3/2} - \frac{1}{2} g_N^{1/2}\right) H \\ &\quad + \left(\frac{1}{2} T_5^{3/2} - \frac{1}{6} T_5^{1/2}\right) H + \left(\frac{3}{2} T_0^{3/2} - \frac{1}{2} T_0^{1/2}\right) H \end{aligned} \quad (III,59)$$

A partir des expressions des énergies des transitions Mössbauer, nous pouvons obtenir facilement celles du couplage quadrupolaire et du champ magnétique :

Interaction quadrupolaire

$$a) H // [100]$$

$$\Delta E_Q = (E_1 + E_4) - (E_2 + E_3) = 2 P_3^{3/2} - 4 R_3^{3/2} H$$

$$b) H // [111]$$

$$\Delta E_Q = (e_1 + e_4) - (e_2 + e_3) = 2 P_5^{3/2} - 4 R_5^{3/2} H \quad (III,60)$$

Si l'on tient donc compte des termes quadrupolaires de 2ème ordre induits par le champ magnétique, ΔE_Q est donc composée d'une part de termes

indépendants du champ magnétique déjà rencontrés dans la théorie de HAM (III,22, 23 et 39) et d'autre part de termes dépendants linéairement du champ magnétique. Ces termes complexes dépendent par l'intermédiaire de R_3 et R_5 des distances entre le fondamental Γ_{5g} et les niveaux excités Γ_{4g} , Γ_{3g} et des coefficients de réduction à l'intérieur du jeu de niveaux s.o. considéré (III,48 et 49).

Interaction magnétique hyperfine (voir ANNEXE 1)

a) H // [100]

$$H_{hf} = E_4 - E_1 = - [(3 B^{3/2} - B^{1/2}) + \mu_N (3 g_N^{3/2} - g_N^{1/2}) H - (3 T_o^{3/2} - T_o^{1/2}) H - \frac{1}{3} (3 T_3^{3/2} - T_3^{1/2}) H] + H$$

b) H // [111]

$$H_{hf} = e_4 - e_1 = - [(3 B^{3/2} - B^{1/2}) + \mu_N (3 g_N^{3/2} - g_N^{1/2}) H - (3 T_o^{3/2} - T_o^{1/2}) H - \frac{1}{3} (3 T_5^{3/2} - T_5^{1/2}) H] + H \quad (\text{III,61})$$

Si l'on tient compte du terme Zeeman nucléaire de deuxième ordre induit par le champ magnétique, l'interaction magnétique hyperfine H_{hf} dépend linéairement du champ magnétique et peut être anisotrope ($T_3 \neq T_5$).

En conclusion lorsque la distance 2λ entre les niveaux s.o. fondamental Γ_{5g} et excités Γ_{4g} , Γ_{3g} est très importante devant le clivage Zeeman du niveau spin-orbite Γ_{5g} , on peut appliquer la théorie de HAM : les interactions quadrupolaires sont proportionnelles aux coefficients de réduction K_E et K_T et indépendantes du champ magnétique et d'autre part le champ magnétique hyperfin est isotrope. Dans le cas où 2λ est plusieurs fois plus grande que le clivage Zeeman, les calculs que nous avons développés à l'intérieur du multiplet s.o. montrent que les effets de deuxième ordre quadrupolaires et Zeeman nucléaires induits par le champ extérieur font que d'une part l'interaction quadrupolaire induite dépend linéairement du champ magnétique H (voir III,60) et d'autre part le champ magnétique hyperfin devient

anisotrope et dépend également de la valeur du champ appliqué (III,61). La dernière situation où 2λ est de l'ordre de grandeur du clivage Zeeman est certainement la plus délicate à considérer à cause des croisements de niveaux s.o. possibles. Dans ce cas le calcul de perturbations n'est plus valable et le couplage quadrupolaire induit ne dépend certainement plus linéairement du champ magnétique appliqué. Dans le chapitre VI, nous confronterons les résultats de ces analyses théoriques avec les résultats expérimentaux obtenus par spectrométrie Mössbauer pour les trois systèmes : $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$, $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ et $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$.

A N N E X E 1

INTERACTION QUADRUPOLAIRE ΔE_Q ET CHAMP MAGNETIQUE HYPERFIN H_{hf} INDUITS

PAR UN CHAMP MAGNETIQUE EXTERIEUR EN SPECTROMETRIE MÖSSBAUER DU ^{57}Fe

Dans le cas des impuretés de ^{57}Fe dans MgO , CaO et KMgF_3 , le champ magnétique extérieur est appliqué parallèlement à la direction de propagation du rayonnement γ . Cela simplifie beaucoup les spectres Mössbauer car les raies intermédiaires correspondant à $\Delta I_\zeta = 0$ sont éteintes :

1) $\Delta E_Q = 0$

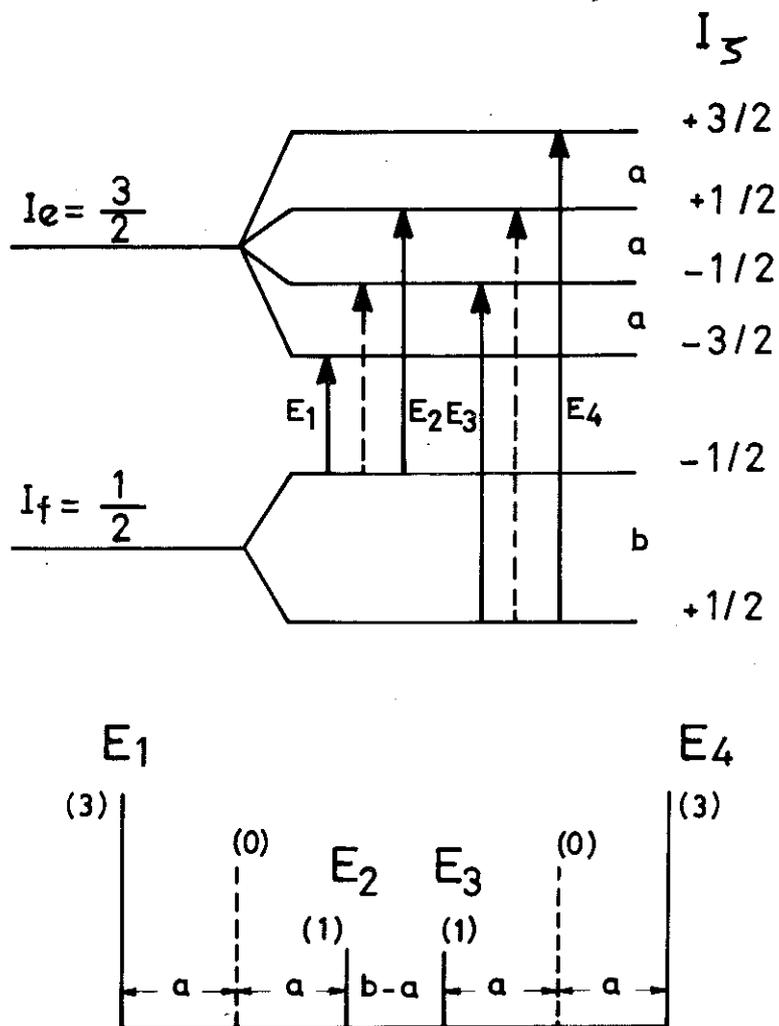


Figure 3 : Effet Zeeman longitudinal ($H // \gamma$) avec $\Delta E_Q = 0$.

ΔE_Q peut s'exprimer à l'intérieur du niveau excité ($I_e = \frac{3}{2}$) :

$$\Delta E_Q = E(I_\zeta = \frac{3}{2}) + E(-\frac{3}{2}) - E(+\frac{1}{2}) - E(-\frac{1}{2})$$

et également à partir des énergies des transitions Mössbauer permises :

$$\Delta E_Q = E_1 + E_4 - (E_2 + E_3) = 0$$

2) $\Delta E_Q \neq 0$

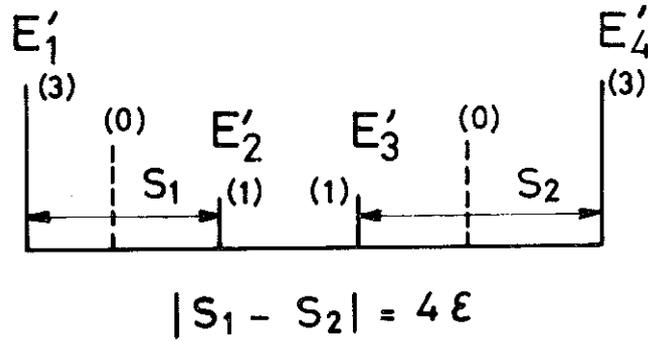
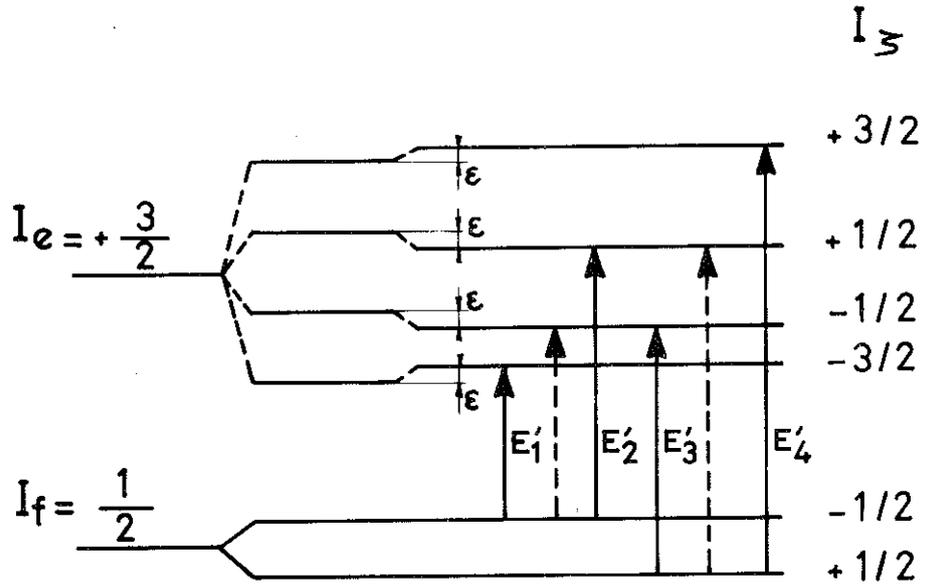


Figure 4 : Effet Zeeman longitudinal avec $\Delta E_Q \neq 0$

$$\begin{aligned} \Delta E_Q &= E(I_z = \frac{3}{2}) + E(-\frac{3}{2}) - E(+\frac{1}{2}) - E(-\frac{1}{2}) \text{ (à l'intérieur du niveau excité)} \\ &= E'_1 + E'_4 - (E'_2 + E'_3) \text{ (à partir des énergies des transitions Mössbauer permises)} \\ &= 4\epsilon \end{aligned}$$

pour $J'_\zeta = -1$ (niveau fondamental)

Niveau excité

$$\mathcal{H}_{\text{nucl.}} = A \underbrace{\vec{I} \cdot \vec{J}}_{\substack{\text{interaction} \\ \text{magnétique} \\ \text{hyperfine}}} - \underbrace{g_N \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}_\zeta}_{\substack{\text{terme Zeeman} \\ \text{nucléaire}}} + \underbrace{\mathcal{H}_Q}_{\substack{\text{interaction} \\ \text{quadrupolaire induite} \\ \text{par le champ}}}$$

Niveau fondamental

$$\mathcal{H}_{\text{nucl.}} = A' \vec{I} \cdot \vec{J} - g'_N \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}_\zeta$$

On peut alors trouver l'énergie des transitions Mössbauer dans un effet Zeeman longitudinal et :

(a) si ζ est la direction [100] du cristal cubique :

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{3}{2} A - \frac{1}{2} A' + \left(\frac{3}{2} g_N - \frac{1}{2} g'_N\right) \mu_N H_\zeta - 3 P K_E \\ E_2 &= -\frac{1}{2} A - \frac{1}{2} A' - \left(\frac{1}{2} g_N + \frac{1}{2} g'_N\right) \mu_N H_\zeta + 3 P K_E \\ E_3 &= \frac{1}{2} A + \frac{1}{2} A' + \left(\frac{1}{2} g_N + \frac{1}{2} g'_N\right) \mu_N H_\zeta + 3 P K_E \\ E_4 &= -\frac{3}{2} A + \frac{1}{2} A' + \left(-\frac{3}{2} g_N + \frac{1}{2} g'_N\right) \mu_N H_\zeta - 3 P K_E \end{aligned}$$

avec $P = \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{14I(2I-1)}$

$$\Delta E_Q [100] = (E_1 + E_4) - (E_2 + E_3) = -12 P K_E$$

(b) si ζ est la direction [111] du cristal cubique :

$$\begin{aligned} e_1 &= && " && + 3 P K_T \\ e_2 &= && " && - 3 P K_T \\ e_3 &= && " && - 3 P K_T \\ e_4 &= && " && + 3 P K_T \end{aligned}$$

$$\Delta E_Q [111] = (e_1 + e_4) - (e_2 + e_3) = 12 P K_T$$

(c) le déplacement des raies correspondantes est intéressant à considérer lorsqu'on passe de la direction [100] à la direction [111]

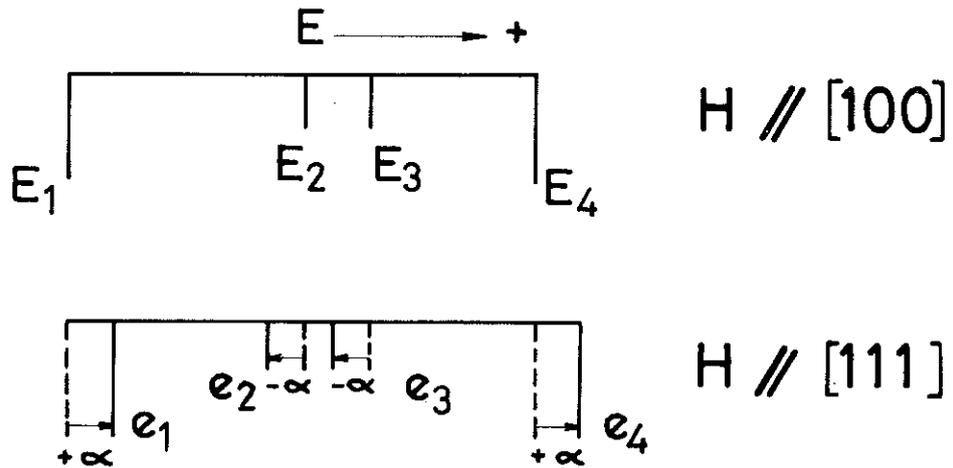


Figure 5 : $(e_1 - E_1) = (e_4 - E_4) = 3 P(K_E + K_T) = + \alpha$

$$(e_3 - E_3) = (e_2 - E_2) = - 3 P(K_E + K_T) = - \alpha$$

Dans le cas où la distance entre les niveaux s.o. est très grande devant le clivage Zeeman, les raies extérieures 1 et 4 se déplacent dans le sens d'énergie positive d'une quantité α , tandis que les raies 2 et 3 dans le sens négatif de la même quantité.

Champ magnétique hyperfin

Dans le cas du Fe^{2+} en impureté dans une matrice diamagnétique, la structure magnétique hyperfine est induite par le champ magnétique extérieur. Les distances entre les raies 1 et 4 des spectres Mössbauer définissent alors le champ hyperfin au noyau H_N :

$$H_N = H + H_{hf} \text{ (où } H_{hf} = H_{\text{contact}} + H_{\text{DIP}} + H_{\text{ORB}} \text{)}$$

relation dans laquelle

$$\begin{aligned} H_N &= E_4 - E_1 \text{ lorsque } H // [100] \\ &= e_4 - e_1 \text{ lorsque } H // [111] \end{aligned}$$

Comme pour le Fe^{2+} , le champ magnétique hyperfin est négatif, il faut ajouter à H_N la valeur du champ magnétique extérieur H pour obtenir H_{hf} .

Remarque : Dans tout ce qui précède, nous avons supposé être dans la situation de relaxation lente entre les niveaux $J'_\zeta = 0, \pm 1$, ce qui est vrai pour les systèmes étudiés.

R E F E R E N C E S

- [1] F.S. HAM
Phys. Rev. 160, 328 (1967).
F.S. HAM, W.M. SCHWARZ et M.C.M. O'BRIEN
Phys. Rev. 185, 548 (1969).
- [2] H.R. LEIDER et D.N. PIPKORN
Phys. Rev. 165, 494 (1968).
- [3] J. CHAPPERT, R.B. FRANKEL, A. MISETICH et N.A. BLUM
Phys. Rev. 179, 578 (1969).
- [4] J.Y. WONG
Phys. Rev. 168, 337 (1968).
- [5] J.H. VAN VLECK
Disc. Faraday Soc. 26, 98 (1958) et Physica 26, 544 (1960).
- [6] A.J. FREEMAN et R.E. WATSON
Magnetism Vol. II A (ed. par RADO et SUHL) p. 677 Academic Press (1965).
- [7] U. GANIEL et S. SHTRIKMAN
Phys. Rev. 167, 258 (1968).
- [8] G.K. WERTHEIM, H.J. GUGGENHEIM, H.J. WILLIAMS et D.N. BUCHANAN
Phys. Rev. 158, 446 (1967).
- [9] G.R. HOY et K.P. SINGH
Phys. Rev. 172, 514 (1968) et CHANIA lectures 1969.
- [10] B. BLEANEY dans "Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions"
Chap. VII, ed. par ABRAGAM et BLEANEY Clarendon Press (1970) et
"Hyperfine Interactions" p. 31, 32, ed. par FREEMAN et FRANKEL
Academic Press (1967).

CHAPITRE IV

CADRE EXPERIMENTAL

Nous ne donnerons pas dans ce chapitre des rappels détaillés sur la nature de l'effet Mössbauer, ni sur les différents types d'interaction rencontrés en spectrométrie Mössbauer, ceci étant traité dans de nombreux livres et thèses (par exemple Thèse de troisième cycle GRENOBLE 1970).

1. SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

1.1. Caractéristiques de l'effet Mössbauer sur le ^{57}Fe

Pour réaliser des expériences de spectrométrie Mössbauer sur le ^{57}Fe , la source utilisée contient des noyaux de ^{57}Co . Le ^{57}Co donne, par capture K, le ^{57}Fe dans son état excité de spin nucléaire $I_e = \frac{5}{2}$. Ce dernier tend à retomber dans l'état fondamental ($I_f = \frac{1}{2}$) selon deux processus différents (Figure 1). Le spectre complet d'émission d'une source contenant des noyaux de ^{57}Co se compose de quatre raies d'émission :

la raie X de 6 keV

la raie γ de 14,4 keV

la raie γ de 123 keV

la raie γ de 137 keV

Seule la transition de 14,37 keV est utilisée en spectrométrie Mössbauer. En complément du schéma de désintégration du ^{57}Co , nous présentons sur le tableau IV.1 une fiche signalétique qui précise les différentes

caractéristiques des noyaux de ^{57}Co .

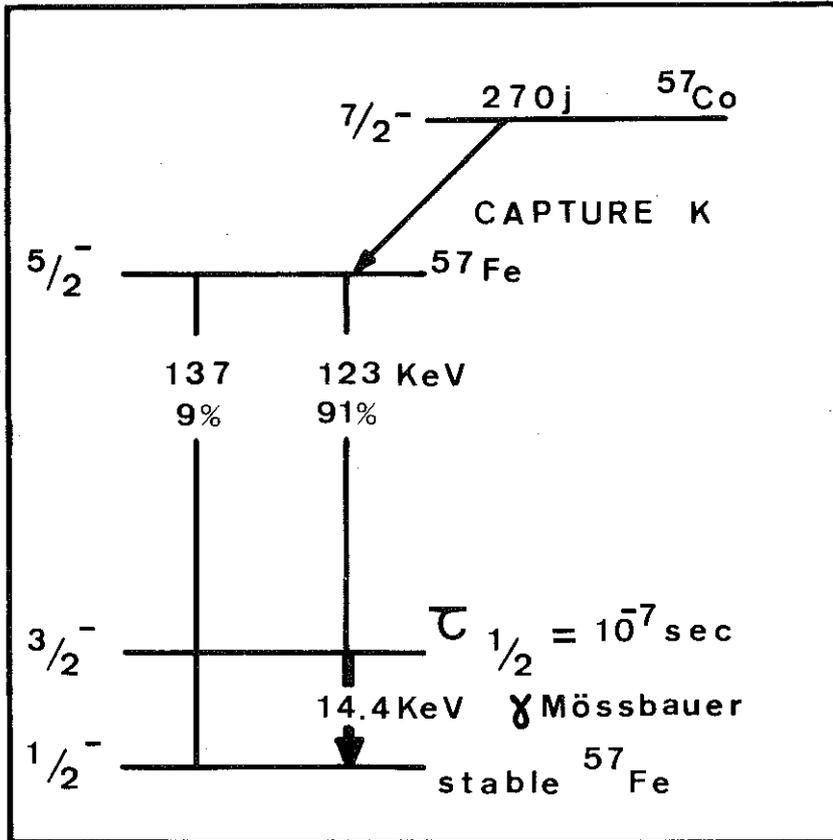


Figure 1 : Schéma de désintégration du ^{57}Co indiquant la transition Mössbauer 14,4 keV.

^{57}Co	Energie de capture K	6 keV
^{57}Fe	Abondance isotopique Energie de la transition Longueur d'onde Facteur de conversion Energie de recul Section efficace à la résonance Température de Debye Facteur d'émission sans recul	$a = 2,19 \%$ $E_0 = 14,37 \text{ keV}$ $\lambda = 0,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ $\alpha = 9,7 \pm 0,2$ $E_R = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ $= 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ $355 < \theta_D < 490 \text{ }^\circ\text{K}$ $f = 0,7 \text{ à } 300 \text{ }^\circ\text{K}$ $f = 0,9 \text{ à } 80 \text{ }^\circ\text{K}$
Niveau excité du ^{57}Fe	Durée de vie Largeur naturelle Spin et parité Moment magnétique Moment quadrupolaire	$T_{1/2} = 10^{-7} \text{ s}$ $\tau = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ $\Gamma_0 = 0,095 \text{ mms}^{-1}$ $3/2 -$ $\mu_e = -0,1549 \mu_n$ $Q \approx 0,2 \text{ barn}$
Niveau fondamental du ^{57}Fe	Spin et parité Moment magnétique Moment quadrupolaire	$1/2 -$ $\mu_f = +0,0903 \mu_n$ $Q = 0$

T A B L E A U IV,1

Valeurs des paramètres caractéristiques
de la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe

Les trois types d'interaction mesurables par spectrométrie Mössbauer : déplacement isomérique, couplage quadrupolaire et interaction magnétique hyperfine sont illustrés par la figure 2. Les quantités nucléaires $\langle R^2 \rangle$, Q et μ_N représentent respectivement le rayon carré moyen de la charge nucléaire, le moment quadrupolaire du noyau et le moment magnétique nucléaire. Les quantités atomiques $|\Psi(0)|^2$, η , H_{eff} représentent la densité électronique au noyau, le paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique

ORIGINE	ELECTROSTATIQUE		MAGNETIQUE
	Ⓐ DEPLACEMENT ISOMERE δ	Ⓑ COUPLAGE QUADRUPOLAIRE \mathcal{H}_q	Ⓒ INTERACTION MAGNETIQUE ZEEMAN \mathcal{H}_m
QUANTITE NUCLEAIRE	$\langle R^2 \rangle$	Q	μ_N
QUANTITE ATOMIQUE	$ \Psi(0) ^2$	$\eta = 0$ G C E	H_{eff}
NIVEAU D'ENERGIE et TRANSITIONS			
SPECTRE MÖSSBAUER TYPE			
ELECTROSTATIQUE+MAGNETIQUE			
	Ⓓ $\delta, \mathcal{H}_q \ll \mathcal{H}_m$	Ⓔ $\delta, \mathcal{H}_q \gg \mathcal{H}_m$	

Figure 2 : Interactions Hyperfines pour le noyau de ⁵⁷Fe : (a) déplacement isomérique, (b) couplage quadrupolaire, (c) interaction magnétique Zeeman, (d) et (e) cas général.

au noyau et le champ magnétique effectif. Il est important de noter que chacune des interactions mesurables par spectrométrie Mössbauer est le produit d'une quantité nucléaire par une quantité atomique, ce qui limite souvent la nature des résultats qu'on peut obtenir en physique du solide ou en physique nucléaire.

1.2. Spectromètre Mössbauer

Nous avons utilisé pour ce travail un spectromètre conventionnel à accélération constante : ce mode d'opération qui permet de compenser les dérives d'origine électronique est le plus couramment utilisé aujourd'hui. La partie "mouvement" de notre spectromètre a été réalisée par les services d'électronique du C.E.N.G. [1]. La figure 3 représente le schéma de principe du montage expérimental. On cherche à communiquer à la source S une vitesse variant linéairement avec le temps de façon périodique (figure 3). Le mouvement est assuré par le transducteur électromécanique T, constitué essentiellement d'une bobine qui se meut dans l'entrefer d'un aimant permanent. L'axe de la partie mobile est constitué par une tige en matériau léger et absorbeur de vibrations (permali) soutenue par deux ressorts en téflon. Le générateur G envoie à la bobine motrice un signal électrique triangulaire. Le mouvement effectivement réalisé induit sur une deuxième bobine (dite lectrice), solidaire de la première une force électromotrice qui est comparée au signal de référence; la différence entre les deux signaux est amplifiée et réinjectée en opposition de phase sur la bobine motrice (Feedback). Cette opération est accomplie par l'asservissement A₁. On compense de cette façon les distorsions du mouvement dues à l'inertie du système, au frottement visqueux et à la force de rappel des ressorts. Le rapport signal d'erreur sur signal de référence est inférieur à 10^{-3} .

Le rayonnement γ émis par la source S traversant l'absorbeur A est détecté par le compteur proportionnel C.P. (à remplissage méthane-argon). La chaîne de détection CD comprend un préamplificateur, un amplificateur et un sélecteur de bande effectuant respectivement la mise en forme des signaux, leur amplification, puis la sélection de la raie Mössbauer de 14,4 keV. Les signaux résultants sont stockés en mode multiéchelle sur un sélecteur 400 canaux. L'asservissement A₂ permet de synchroniser l'ouverture du premier canal avec le passage par la vitesse

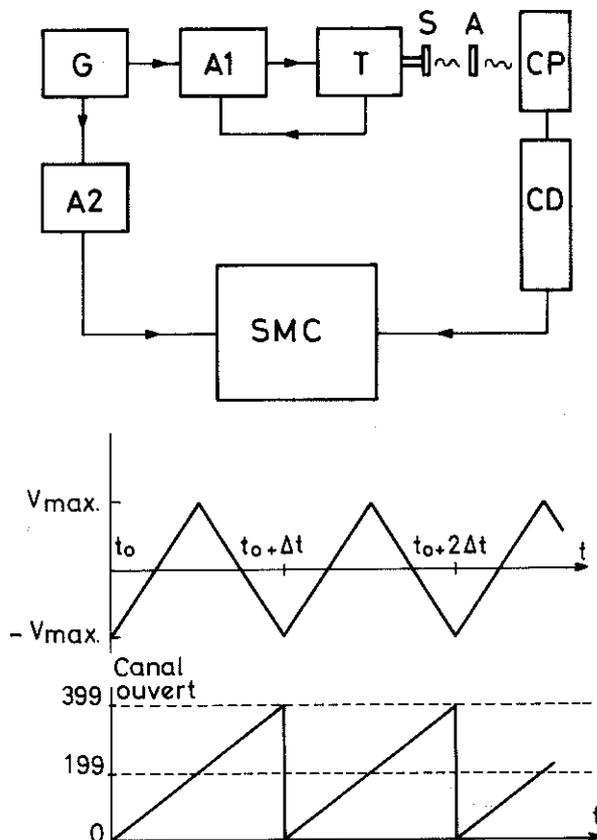
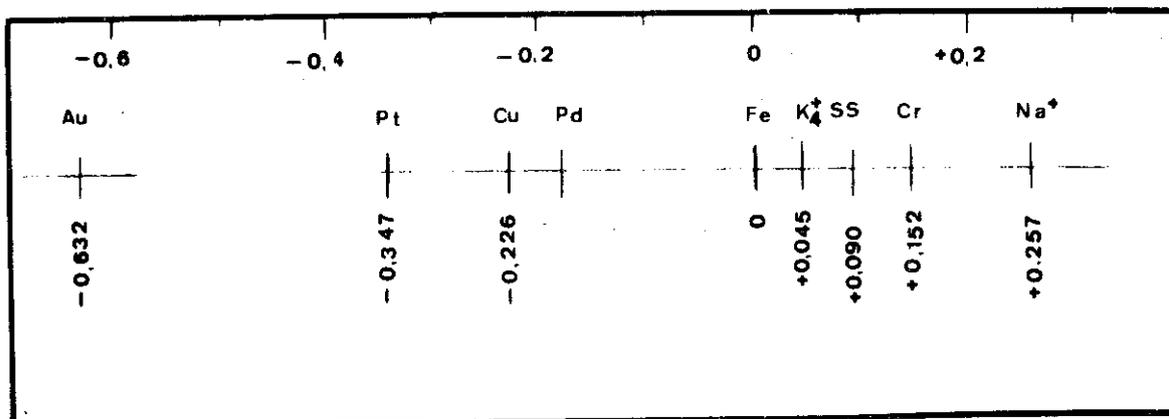
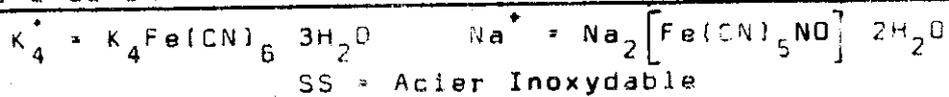


Figure 3 : SCHÉMA DE PRINCIPE DU SPECTROMÈTRE MÖSSBAUER

minimum - V_{MAX} (instants t_0 , $t_0 + \Delta t$, $t_0 + 2\Delta t \dots$). La fréquence de balayage $\frac{1}{\Delta t}$ peut être égale à 6 Hz ou 15 Hz. Le réglage de V_{MAX} sur le générateur n'étant pas toujours reproductible, nous avons effectué un étalonnage après chaque série d'expériences. Nous utilisons comme référence les échantillons de fer naturel et de ferrocyanure de sodium. La position de la raie unique bien définie du ferrocyanure de sodium permet une bonne définition du déplacement isomérique, donc de la position des raies Mössbauer étudiées. Complémentairement l'écartement des raies du spectre du fer à température ambiante nous apporte une bonne définition de la vitesse par canal, donc par exemple des clivages quadrupolaires ou magnétiques des composés à étudier (figure 4).



DEPLACEMENTS ISOMERES RELATIFS AU FER METALLIQUE (mm/s)



Convention de signes

La source dont le déplacement isomère est le plus négatif est celle dont la différence des niveaux d'énergie nucléaire est la plus grande (plus faible densité d'électrons au niveau du noyau).

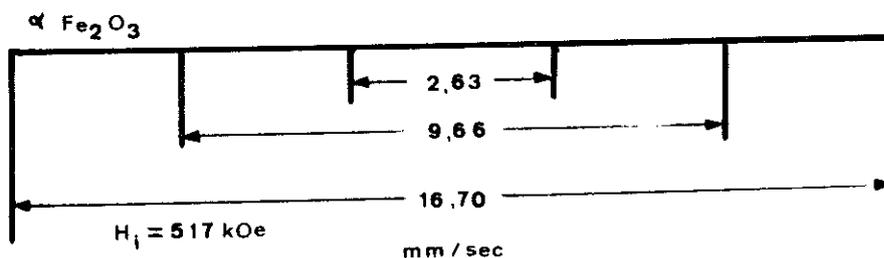
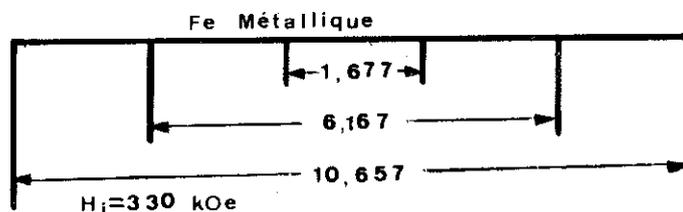


Figure 4 : Clivages de référence pour la calibration en vitesse (mm/s) des spectres Mössbauer.

En ce qui concerne notre étude des interactions hyperfines sur le ^{57}Fe en impureté dans les matrices CaO , KMgF_3 , CaF_2 , nous avons été amenés à effectuer des expériences de spectrométrie Mössbauer où l'on étudie soit la source soit l'absorbeur. Dans le cas d'expérience type-absorbeur à étudier (le plus utilisé), nous utilisons la géométrie indiquée sur la figure 5 : la source utilisée est une source commerciale monochromatique de ^{57}Co diffusé dans les matrices de chrome, cuivre ou rhodium. Dans cette géométrie, la source mobile est placée sur l'axe du mouvement et l'absorbeur à étudier est fixe. Dans la deuxième situation, celle de l'étude d'une source, la source à

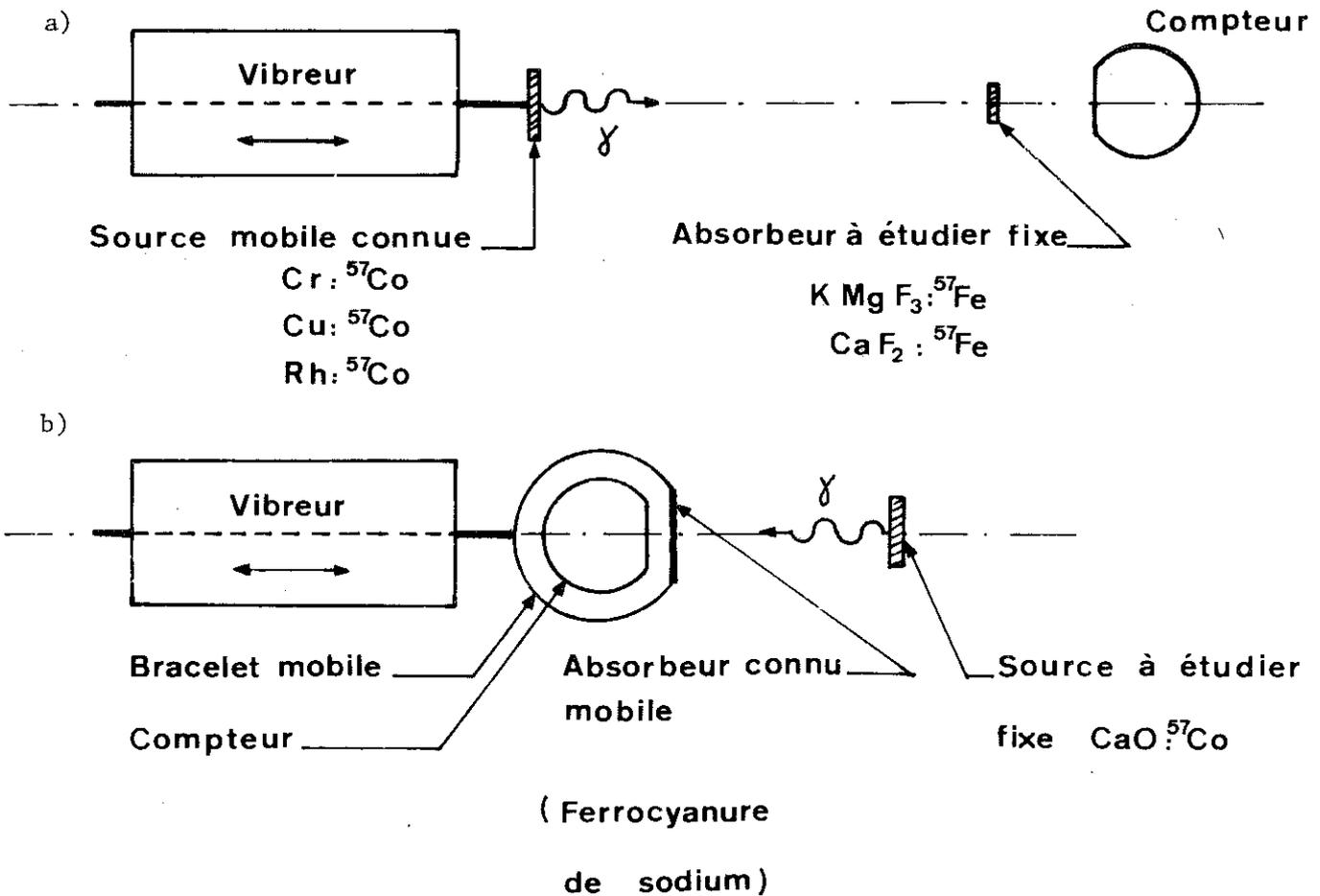


Figure 5 : Géométrie des expériences Mössbauer utilisée dans le cas d'étude a) d'absorbeur, b) de source

étudier est fixe. Par contre l'absorbeur monochromatique commercial (ferrocyanure de sodium ou de potassium) est solidaire d'un bracelet très léger mobile (en Aluminium) qui entoure le compteur proportionnel. Dans chacune de ces deux situations, la source et l'absorbeur à étudier peuvent être placés dans un cryostat pour une éventuelle étude à basse température.

1.3. Acquisition et traitement des données

La sortie du contenu des 400 canaux du sélecteur se fait sur une imprimante sous forme de ruban perforé. On remarquera sur la figure 3 que pendant une période de balayage de vitesse, le spectre est en fait enregistré deux fois : le contenu des canaux 0 à 199 est l'image de celui des canaux 200 à 399; on est donc amené à "plier" l'un de ces groupes de canaux sur l'autre de façon à pouvoir utiliser la totalité des coups enregistrés (cela double la statistique). Le pliage se fait à l'aide de l'ordinateur en utilisant un programme mis au point par C. JEANDEY. Le programme comporte un processus d'optimisation pour rechercher le meilleur point de pliage (en minimisant la surface totale des raies). Après pliage le spectre de 200 canaux est obtenu sur cartes perforées et sur tracé BENSON. En retranchant 100 au point de pliage calculé on obtient d'autre part le canal correspondant à la vitesse zéro qui varie légèrement d'une expérience à l'autre en raison de la dérive de la synchronisation A_2 .

Avec le jeu de cartes perforées contenant l'information de 200 canaux, nous utilisons ensuite un programme d'ajustement des spectres à l'ordinateur mis au point par VARRET et GERARD à Saclay. Le programme d'ajustement FIT comporte deux étapes essentielles : génération de spectres Mössbauer théoriques et comparaison avec le spectre expérimental. On se limite ici au cas de la source monochromatique (une seule raie d'émission) ou dans le cas de l'étude d'une source ($\text{CaO} : {}^{57}\text{Co}$) au cas d'un absorbeur monochromatique. Dans notre cas où l'absorbeur est monocristallin les intensités des raies Mössbauer dépendent de l'orientation du rayonnement par rapport aux axes de référence (axes principaux du gradient, direction du champ magnétique...). Pour réaliser un ajustement théorique, il faut introduire le profil des raies, aussi nous procédons à "l'habillage" de notre spectre par des raies Lorentziennes dont la largeur n'est pas fixée a priori. En effet dans la pratique, on n'observe jamais la largeur de raie naturelle, par

suite d'élargissements d'origine microscopique comme une légère dispersion des valeurs hyperfines ou d'origine macroscopique comme les effets de saturation dans les absorbeurs épais ou même d'origine instrumentale. On utilise pour réaliser l'ajustement un critère de moindres carrés (algorithme de MARQUARDT) mis en forme dans le sous-programme d'itération AMAGT du D.C.E. de SACLAY. Nous obtenons alors une valeur ajustée des paramètres suivants : déplacement isomérique, largeur de raie (commune à toutes les raies), intensité globale d'absorption, valeur de l'interaction quadrupolaire et champ magnétique hyperfin. Les spectres magnétiques hyperfins à 6 raies (cas normal) ou à 4 raies ($H_{\text{ext}} // \gamma$) peuvent être ajustés soit par un champ magnétique hyperfin unique, soit par une somme de doublets quadrupolaires ou de raies uniques. Il faut remarquer que nous utilisons le maximum d'informations expérimentales (l'énergie et l'intensité des raies interviennent); lorsque les énergies interviennent seules, la détermination des paramètres hyperfins n'est pas toujours possible sans ambiguïté. Toutefois comme il est souvent possible et toujours avantageux de limiter le nombre de paramètres ajustables, nous avons créé pour chaque paramètre le choix entre la valeur fixe et la valeur ajustable. Il est également possible dans ce programme de donner des largeurs différentes aux raies en conservant la proportionnalité entre les surfaces des raies et les intensités relatives du spectre théorique et aussi d'ajuster indépendamment les hauteurs des raies ou les largeurs de raie (dans ce cas on abandonne la comparaison avec les intensités théoriques). Le nombre d'itérations que nécessite un bon ajustement dépend du nombre de paramètres que l'on fait varier (quelques itérations si peu de paramètres) : de toute façon il est presque indispensable de faire au préalable l'interprétation manuelle du spectre afin de fournir au calculateur des valeurs initiales assez raisonnables. Dans ce travail, sur les figures représentant des spectres Mössbauer, les points représentent les valeurs expérimentales obtenues et les lignes continues, le meilleur ajustement par moindres carrés.

1.4. Préparation des échantillons

L'étude des impuretés de fer diluées dans des matrices telles que CaO , KMgF_3 , CaF_2 nécessite l'utilisation soit de sources élaborées à partir de monocristaux où l'on fait diffuser du ^{57}Co , soit d'absorbeurs obtenus par tirage sur un bain où l'on a introduit préalablement un certain pourcentage d'impuretés de ^{57}Fe sous forme d'oxyde ou de fluorure. Si on utilisait comme

impureté le fer naturel, l'effet obtenu serait faible à cause de sa faible abondance isotopique en ^{57}Fe (2,2 %). Suivant les difficultés expérimentales rencontrées, nous avons choisi soit l'élaboration et l'étude de sources ($\text{CaO} : ^{57}\text{Co}$), soit celles d'absorbeurs ($\text{KMgF}_3 : ^{57}\text{Fe}$, $\text{CaF}_2 : ^{57}\text{Fe}$). En effet alors que la diffusion du ^{57}Co à haute température se fait sans problèmes dans l'air ou l'oxygène pour MgO et CaO , celle dans les fluorures ne peut se faire dans un four que sous un vide très poussé ou sous atmosphère HF (on est alors limité en température).

Nous allons discuter brièvement les avantages et inconvénients de ces deux possibilités :

Du point de vue spectrométrique et adaptation au problème physique des impuretés, il est préférable d'utiliser une source :

Avantages :

- l'absorption du rayonnement γ dans l'échantillon lui même est plus faible (effet plus important*) car la zone active émettrice se trouve près de la surface du cristal.
- on obtient par cette technique de très faibles concentrations de noyaux-sonde ce qui est intéressant pour les problèmes d'impureté.
- en général la géométrie est plus favorable pour les expériences à basse température : La distance source-compteur étant plus faible que pour les expériences type-absorbeurs à étudier, les taux de comptage sont plus élevés.

Inconvénients

- contamination de la surface du cristal dans le cas de composés hygroscopiques.
- contamination de l'expérimentateur
- activité réduite par rapport aux sources commerciales

* à condition d'utiliser un absorbeur monochromatique peu épais.

Dans le cas des absorbeurs :

Avantages :

- la contamination de la surface du cristal par l'eau ou autres molécules ne joue aucun rôle sur l'effet obtenu, car l'absorbeur est dopé dans la masse du cristal.
- pour étudier un absorbeur, on peut utiliser des sources commerciales intenses (50 m Ci) et donc obtenir rapidement un taux de comptage élevé.

Inconvénients :

- l'absorption du rayonnement γ à l'intérieur du cristal lui-même peut être importante car il traverse toute l'épaisseur du cristal (certains atomes lourds absorbent beaucoup le rayonnement γ tels que Ca, Sr...). L'épaisseur du cristal doit donc être soigneusement calculée.
- la concentration d'impureté doit ici être beaucoup plus importante que dans le cas des sources. Il y a donc risque d'effets de paire.
- l'inhomogénéité possible du dopage qui est limitée malgré tout dans notre cas car nous utilisons des tranches très fines de monocristaux coupées perpendiculairement à l'axe de tirage du cristal.

a) Fabrication des sources :

L'étude du ^{57}Fe en impureté dans CaO s'est faite à partir de cristaux d'oxyde de calcium purs provenant d'origine diverse (SPICER, HARWELL, MATERIAL RESEARCH CORPORATION, OAKRIDGE) sur lesquels on a effectué un dopage au ^{57}Co . Le dopage nécessite les étapes suivantes :

1. on dépose quelques gouttes de $^{57}\text{CoCl}_2$ dilué dans NH_4OH (milieu basique adapté au cas de CaO) sur la surface du cristal.
2. on effectue un préchauffage à la lampe infra-rouge pour sécher le $^{57}\text{CoCl}_2$ déposé sur la surface du cristal. Si on prépare de cette façon plusieurs cristaux, on les dispose sous forme de "sandwiches", avec la zone active au centre de façon à orienter la diffusion, dans des creusets en platine.

3. on effectue une diffusion au four entre 1300 et 1450 C à l'air ou sous atmosphère d'oxygène pendant 2-3 jours.

4. on effectue ensuite un décapage éventuel de la surface du cristal.

Il faut signaler qu'on peut favoriser l'obtention d'états de charge différents de l'état de charge stable (2+) dans le cristal utilisé en opérant soit en atmosphère oxydante (air, O_2), soit en atmosphère réductrice ($CO_2 + CO$, hydrogène) [2]. D'autre part la température du palier de chauffe ou le processus de trempe peuvent également favoriser un pourcentage supérieur d'états de charge différents de 2+ (voir chapitre V). Pour les expériences sous champ magnétique, nous avons fabriqué une source assez intense de $CaO : ^{57}Co$ (7000 c/S au contact) obtenue après une diffusion de 3 jours à 1450°C. D'après le spectre Mössbauer enregistré à 4,2 K, le fer contenu dans cette source est pour 86 % à l'état de Fe^{2+} et pour 14 % à l'état de Fe^{1+} .

Remarque : La méthode de diffusion précédente a été également appliquée au cas des absorbeurs. Nous avons essayé d'obtenir des absorbeurs d'oxyde de calcium dopé au ^{57}Fe en utilisant des "sandwiches" de CaO avec au centre de l'oxyde $^{57}Fe_2O_3$. Les cristaux obtenus sont inhomogènes en épaisseur : la zone près de la surface est brune et le centre du cristal peu coloré. On ne peut donc pas utiliser de tels cristaux pour la spectrométrie Mössbauer.

b) Fabrication des absorbeurs :

Les cristaux de $KMgF_3$ et CaF_2 dopés au ^{57}Fe ont été fabriqués au service de Cristallogénèse CRISTAL TEC du LETI (Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble).

Pour doper dans la masse une matrice monocristalline telle que $KMgF_3$ ou CaF_2 , il est d'abord nécessaire de transformer le ^{57}Fe métallique dont nous disposons en fluorure :

Le premier processus chimique utilisé consiste à attaquer le ^{57}Fe sous forme de feuilles métalliques dans de l'acide fluorhydrique concentré et chaud. Après dissolution complète et évaporation, on recueille le résidu pulvérulent

constitué de fluorure de fer hydraté. Après traitement de ce dernier sous atmosphère HF anhydre à 300°C pendant quelques heures, on obtient une poudre identifiée aux rayons X comme étant une phase unique $^{57}\text{Fe}_2\text{F}_5$ ($^{\text{II}}\text{FeF}_2$, $^{\text{III}}\text{FeF}_3$), soit un fluorure contenant du ^{57}Fe dans ses deux états de valence classiques 2+ et 3+.

Un autre processus chimique permet l'obtention de $^{57}\text{FeF}_3$:

- 1) transformation du ^{57}Fe en $^{57}\text{FeCl}_3$ par dissolution du ^{57}Fe métallique dans HCl concentré en présence d'eau oxygénée H_2O_2 .
- 2) transformation du $^{57}\text{FeCl}_3$ en $^{57}\text{FeF}_3$ par précipitation à l'aide de HF à 40 %.
- 3) séchage sous HF anhydre transformant le $^{57}\text{FeF}_3$ hydraté en $^{57}\text{FeF}_3$ anhydre.

La méthode utilisée pour la fabrication des cristaux dopés est la méthode Czochralsky ou tirage dans le bain fondu à partir d'un germe monocristallin. Le bain se trouvant dans un creuset en carbone vitreux ($\phi = 30$ mm, $h = 30$ mm) est fondu par un chauffage Haute Fréquence et le tirage du cristal à partir du germe se fait sous atmosphère d'argon très pur.

a) KMgF_3 : ^{57}Fe

Le bain à partir duquel on tire le cristal est constitué des deux fluorures KF et MgF_2 qualité OPTRAN. On introduit dans le bain un pourcentage nominal de $^{57}\text{FeF}_3$ ou $^{57}\text{Fe}_2\text{F}_5$ en général bien supérieur à la concentration désirée en impureté. Le cristal dopé est ensuite obtenu par tirage du cristal à partir d'un germe monocristallin de KMgF_3 . Les analyses chimiques ont été réalisées par spectrophotométrie d'absorption atomique. Nous avons obtenu par cette méthode un premier monocristal de KMgF_3 avec un dopage moyen en ^{57}Fe de 0,05 % at.. Pour les expériences de spectrométrie Mössbauer, nous avons utilisé des tranches de 0,8 mm d'épaisseur parallèles au plan (100) du cristal. Dans le cas des échantillons obtenus sur ce premier monocristal, les expériences Mössbauer étaient très longues (de l'ordre de 5 jours pour une expérience classique et 3 semaines pour une expérience sous champ magnétique). Compte tenu de cela, nous avons obtenu un nouveau monocristal

dopé à environ 0,5 % at. en ^{57}Fe . Nous avons alors utilisé ce cristal pour les expériences sous champ magnétique variable.

b) CaF_2 : ^{57}Fe

Les cristaux de CaF_2 : ^{57}Fe ont également été obtenus par la méthode Czochralsky à partir d'un bain constitué de CaF_2 qualité OPTRAN et de $^{57}\text{FeF}_3$ (dopage nominal de l'ordre de 2 à 3 %). Le dopage réel du cristal obtenu (de l'ordre de 0,03 % at. en ^{57}Fe) est ici très faible par rapport au dopage nominal. Les expériences Mössbauer ont été faites à partir de tranches de 0,5 mm d'épaisseur clivées parallèlement au plan (100) du cristal dopé.

Remarques

Dans la méthode Czochralsky, on doit signaler

- (i) qu'une bonne partie du fer 57 ne rentre pas dans le cristal, c'est-à-dire que le dopage réel est très inférieur au dopage nominal dans le bain.
- (ii) que la concentration en impureté (ici le fer) est inhomogène le long de l'axe du tirage. Cette constatation a été déduite des valeurs de l'absorption Mössbauer en % obtenues pour des sections et épaisseurs identiques de tranches $C_1, C_2, C_3 \dots$ prélevées perpendiculairement à l'axe de tirage (C_i étant la concentration de la ième tranche).

1.5. Cryogénie

Le principe du cryostat à Hélium liquide que nous avons utilisé a été décrit dans le Journal de Physique Appliquée par J. CHAPPERT [2] :

L'ensemble comporte deux parties indépendantes, le cryostat et le porte-échantillon. Le ballon d'hélium est traversé de haut en bas par un tube permettant l'introduction du porte-échantillon (figure 6). Il est fermé à la base par une masse de cuivre qui assure par contact avec le porte-échantillon, la mise en froid de l'échantillon (cryostat à conduction de frigories). La stabilité et l'homogénéité thermique au niveau de l'échantillon peut être

- 1 - Soufflet de dilatation
- 2 - Ballon hélium
- 3 - Garde d'azote
- 4 - Vide d'isolement
- 5 - Masse thermique
- 6 - Joints d'indium
- 7 - Porte-échantillons
- 8 - Joint torique
- 9 - Fenêtres de béryllium
- 10 - Fenêtres d'aluminium
- 11 - Vanne de pompage
- 12 - Passages étanches
- 13 - Echantillon
- 14 - Sonde germanium
- 15 - Bobinage chauffant
- 16 - Résistance thermique (inox)
- 17 - Masse thermique

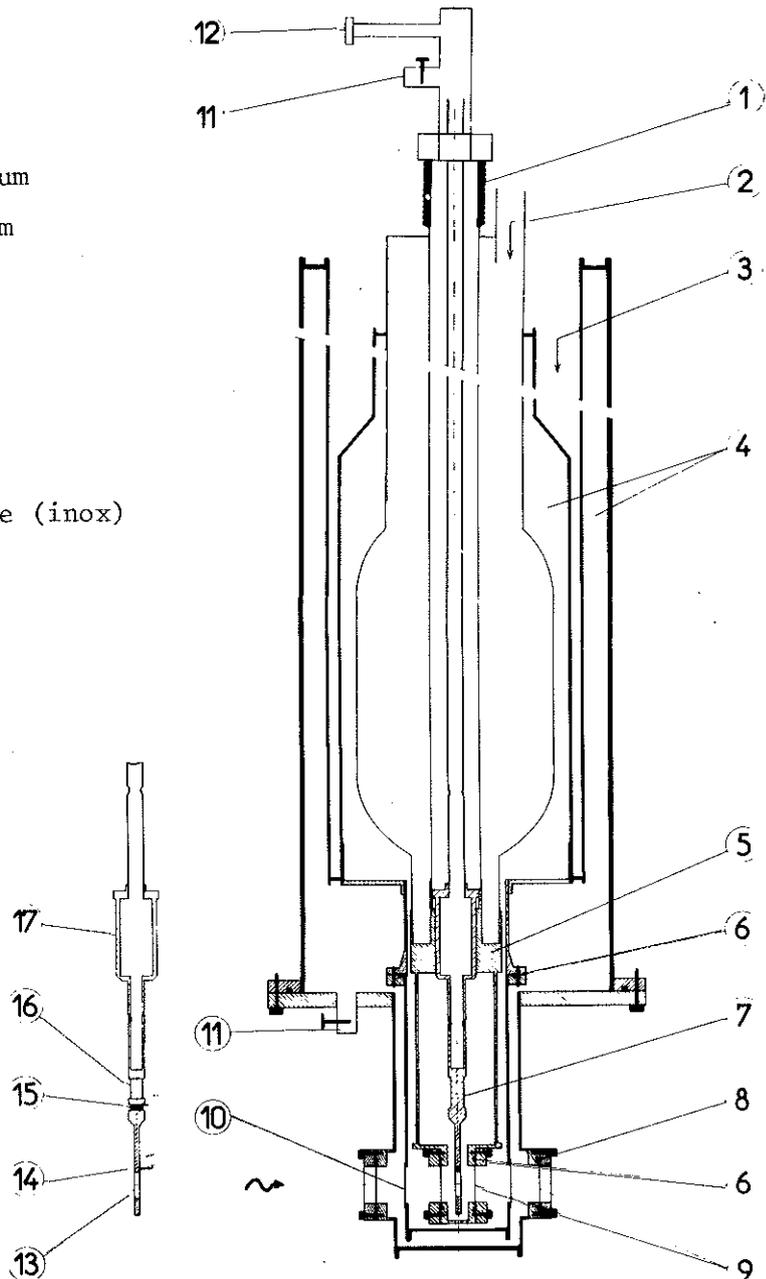


Figure 6 : Cryostat à température variable utilisé en spectrométrie Mössbauer.

améliorée à partir d'un point fixe cryogénique (Hélium, azote liquide...) par la présence dans cette enceinte étanche d'un gaz d'échange (Hélium sous faible pression). Une série de fenêtres de Béryllium séparant les parois des différentes enceintes cryogéniques (écrans azote et Hélium) permet le passage du rayonnement γ sans trop d'absorption.

Nous avons utilisé deux types de porte-échantillons :

- le premier avec la partie basse tout en cuivre (partie contact comprise) permet d'obtenir instantanément et sans gaz d'échange dans l'enceinte porte-échantillons, la température de l'hélium liquide. La consommation est ici très faible (40 l/h gaz en moyenne).

- le deuxième montage est constitué par une partie contact en cuivre, puis une partie inox sur laquelle est enroulé un bobinage de constantan. Ce dispositif est utilisé pour des températures variables en chauffant l'échantillon par un flux de calories fourni par effet Joule dans le bobinage de constantan. Les puissances électriques dissipées sont faibles jusqu'à $T = 40$ K (de l'ordre de 1 watt) et la consommation d'Hélium n'est pas trop importante. Par pompage sur le bain d'hélium liquide, nous pouvons obtenir une température minimale de 1,35 K. Une résistance en germanium préalablement étalonnée permet des mesures précises de la température au niveau de l'échantillon jusqu'à 60 K environ. Au delà de 80 K, on peut lui substituer un thermocouple. La f.e.m. des thermocouples et la valeur des résistances (sous forme de ddp) sont mesurées soit par la méthode classique d'opposition à l'aide d'un pont P12, soit sur un voltmètre numérique qui peut débiter des courants calibrés de 0,1 à 100 μ A.

- nous avons construit un troisième porte-échantillon démontable avec une partie contact thermique en cuivre pour nos expériences d'irradiation à basse température au ^{60}Co . L'irradiation au rayonnement γ très énergétique se fait dans un container étanche en Aluminium qu'on immerge dans une piscine où se trouve une source de ^{60}Co ($E_{\gamma} = 1,33$ et $1,17$ MeV, dose = 1 M Rad/h). Notre problème expérimental consistait à irradier un absorbeur à la température de l'azote liquide, puis à éviter ensuite la recombinaison par l'énergie thermique des transferts de charge créés dans l'échantillon, donc tout réchauffement éventuel de l'échantillon. Nous avons donc irradié la partie basse tout en cuivre d'un porte-échantillon immergée dans de l'azote liquide.

Le vissage à la partie haute du porte-échantillon se fait sous azote liquide, puis nous effectuons un transfert rapide du porte-échantillon dans le cryostat refroidi préalablement à 77 K. Pendant ce transfert (10 s au maximum) la température de l'échantillon est stabilisée par la grande masse de cuivre.

1.6. Expériences sous champ magnétique extérieur

Le spectromètre Mössbauer utilisé pour ces expériences est peu différent de celui décrit dans la partie 1.2. :

a) Electronique

Le générateur de mouvement et l'asservissement électronique associés mis au point par P. IMBERT, J. THENARD et G. VICTOR des services d'électronique de SACLAY [3] ont été conçus pour une gamme de vitesse très étendue, une grande linéarité de vitesse et une forte puissance de déplacement. Les caractéristiques de linéarité de vitesse ont été étudiées en vue de permettre l'addition sans altération de forme de deux spectres Mössbauer obtenus en mode "signal de vitesse triangulaire symétrique". La puissance disponible et la possibilité d'opérer à basse fréquence (3,125 Hz) en font un outil particulièrement adapté à la transmission du mouvement à des systèmes mécaniques complexes. Nous l'avons ici particulièrement utilisé parce que :

(1) le capteur de vitesse à grande linéarité (lecteur) encastré dans les pièces polaires centrales est bien protégé des champs magnétiques de fuite éventuels.

(2) pour éviter le plus possible toute influence éventuelle des champs de fuite sur le mouvement, nous vissons sur l'axe du mouvement soit une longue tige en permali T à l'extrémité de laquelle est fixée la source S, soit un ensemble tige + bracelet dans le cas où l'on étudie la source sous champ (figure 5 et 7). Ceci nécessite donc d'une part de la puissance disponible et d'autre part de travailler de préférence à basse fréquence.

Nous utilisons pour les expériences Mössbauer sous champ magnétique un sélecteur 800 canaux. Chaque groupe de 400 canaux permet le stockage de deux spectres Mössbauer différents. Pour les dernières expériences sous champ magnétique, nous avons utilisé une technique relativement simple pour corriger les effets des champs de fuite qui consiste à effectuer une calibration simultanée de la vitesse en disposant une deuxième source Mössbauer S' sur l'axe du transducteur du côté opposé à la région champs intenses (figure 7) [5]. Dans cette communication, nous décrivons les problèmes expérimentaux que nous avons rencontrés pour la construction d'une expérience Mössbauer sous champs magnétiques intenses (150 KG) en utilisant des bobines de Bitter et notamment le problème du champ de fuite.

b) Cryostat

Le cryostat utilisé pour les expériences Mössbauer sous champ à 4,2 K est un cryostat commercial de type cylindrique à garde d'azote fermée (figure 7). Sur la figure 7, nous voyons qu'à l'intérieur d'un tube central vertical, on peut introduire un porte-échantillon classique ou un anti-cryostat permettant de positionner l'échantillon à étudier A au centre de la bobine supraconductrice B qui baigne dans l'hélium liquide. L'échantillon soumis à l'action du champ magnétique doit être traversé par le rayonnement γ : pour séparer les différentes parois (ou écrans), on utilise des fenêtres en Aluminium 50 μ ou mylar aluminisé F transparentes au rayonnement γ . La distance entre les fenêtres extérieures définissant le point d'entrée et de sortie du rayonnement γ est de 30 cm. On peut remarquer que pour ces expériences sous champ, la géométrie utilisée ne favorise pas un fort taux de comptage à cause d'une part de l'absorption due aux nombreuses fenêtres traversées par le rayonnement γ , d'autre part de la distance source S - compteur C importante. La consommation horaire de ce cryostat est de 0,4 l d'hélium liquide par heure et l'autonomie d'environ 48 heures.

Remarque : Le cryostat initial était équipé d'un jeu de fenêtres de Béryllium. Nous avons dû les remplacer par des fenêtres d'Aluminium à cause de la concentration importante (\sim 150 ppm) d'impuretés de fer qui s'y trouvaient.

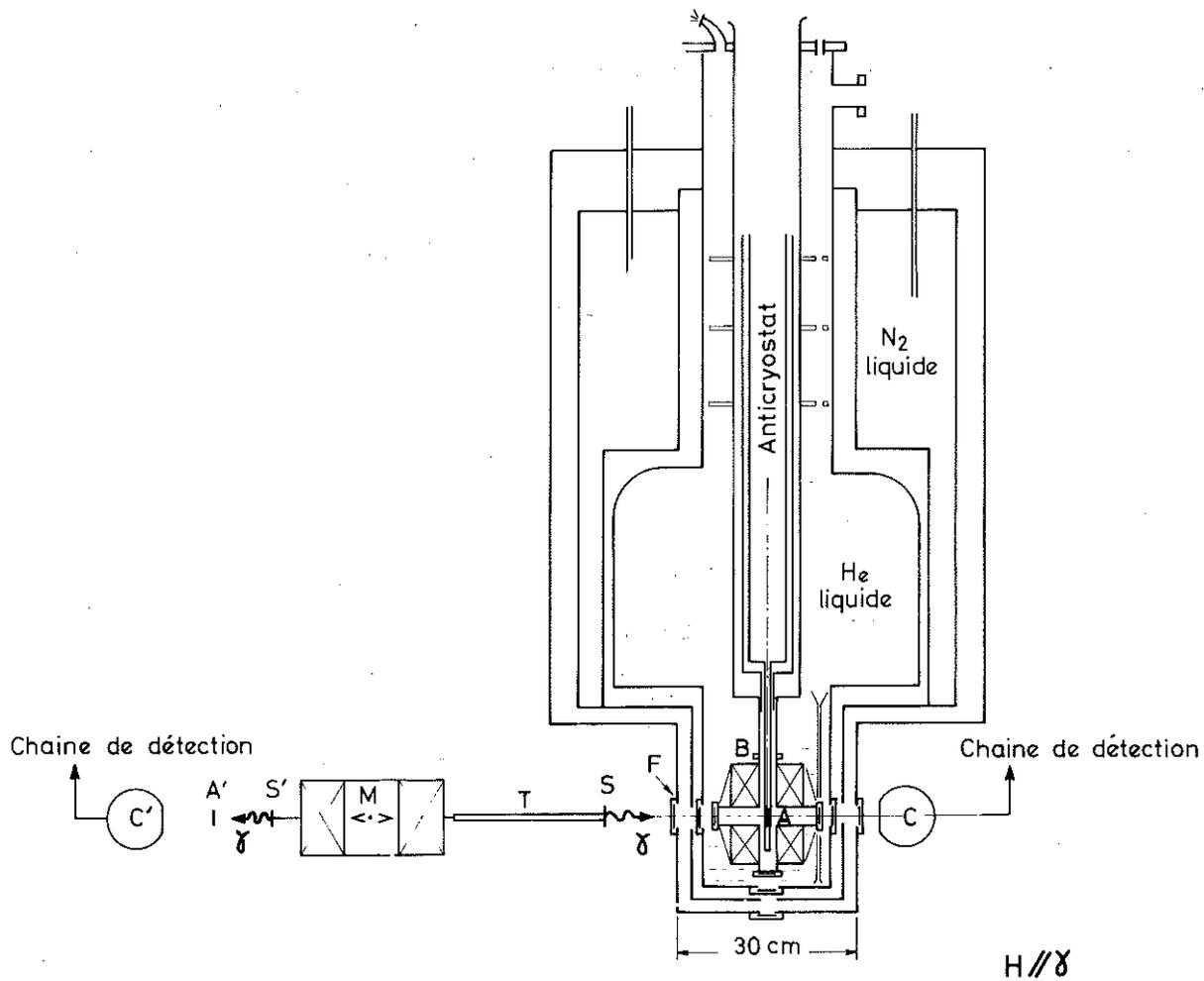


Figure 7 : Expérience Mössbauer en présence d'un champ magnétique H (configuration utilisée H// γ)

- B : bobine supraconductrice.
- S, S' : sources monochromatiques mobiles.
- M : mouvement du spectromètre.
- A : absorbeur à étudier sous champ.
- A' : absorbeur étalon pour calibration de vitesse.
- C, C' : compteurs proportionnels.
- T : tige en permali.
- F : fenêtres en Aluminium.

c) Bobine supraconductrice

Le champ magnétique au niveau de l'échantillon est produit par le courant traversant une bobine supraconductrice en Niobium-Titane plongeant dans de l'hélium liquide. La bobine utilisée est une bobine "splittée" (figure 7) c'est-à-dire comportant à la fois un canal horizontal et vertical permettant de travailler dans deux types de géométrie différents. Le diamètre utile suivant l'axe de la bobine est de 50 mm. Les performances de cette bobine sont les suivantes :

- homogénéité : 10^{-3} dans 1 cm^3
- champ nominal (maximum qu'on peut atteindre) : 60 KG
- diamètre intérieur utile : 40 mm
- largeur utile de l'entrefer : 25 mm
- intensité du courant d'alimentation au champ nominal : 25 A
- stabilité du champ en circuit fermé (après bouclage sur l'interrupteur supraconducteur) : 10^{-3} sur 48 heures.
- champ remanent : inférieur à 100 gauss

Dans les expériences que nous avons effectuées avec les cristaux de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ et $\text{CaO} : \text{Co}^{2+}$ la bobine est orientée de telle façon que le champ soit parallèle à la direction de propagation du rayonnement γ (géométrie horizontale). On sait que dans le cas d'un spectre magnétique hyperfin du fer (cas général : six raies d'intensité relative 3,2,1,1,2,3 dans le cas des poudres), cette géométrie particulière amène l'extinction des raies intermédiaires $\Delta m_I = 0$ dont l'intensité est proportionnelle à $\sin^2 \theta$ (θ étant l'angle entre la direction du rayonnement γ et le champ magnétique). Dans le cas d'un monocristal, chaque structure magnétique hyperfine sera, compte tenu de ceci, constituée de quatre raies d'intensité relative 3,1,1,3. Cette propriété facilitera beaucoup l'interprétation des spectres Mössbauer les plus complexes.

2. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE LOINTAIN

La spectroscopie infra-rouge lointain a été utilisée pour l'étude des systèmes $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$, $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ et $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ parce qu'elle fournit une mesure directe de la distance 2λ entre les niveaux spin-orbite fondamentaux Γ_{5g} et les niveaux premiers excités Γ_{3g} et Γ_{4g} du Fe^{2+} . La distance énergétique 2λ étant 200 cm^{-1} dans l'ion libre, les énergies des transitions électroniques relatives aux systèmes étudiés seront couvertes par les gammes de mesure habituellement utilisées en infra-rouge lointain. Nous avons collaboré pour effectuer ces expériences d'infra-rouge lointain avec M.M. Ribeyron et Laurant du laboratoire CRTBT du CNRS de Grenoble.

2.1. Spectromètre

Les deux caractéristiques essentielles du spectromètre interférentiel utilisé sont la gamme de mesure comprise de 10 à 250 cm^{-1} et la résolution maximale fixée par la course du miroir mobile $0,5 \text{ cm}^{-1}$. L'ensemble du système optique fonctionne sous vide primaire parce que la vapeur d'eau et le CO_2 absorbent dans cette gamme de fréquence. Les points essentiels du spectromètre interférentiel utilisé sont [6] :

- 1) la source : c'est une lampe à vapeur de mercure haute pression à enveloppe de silice.
- 2) le chopper : il module le faisceau à une fréquence d'environ 16 Hz . Une génératrice couplée au chopper donne le signal de référence pour la détection synchrone.
- 3) l'interféromètre : il comprend le miroir fixe, le miroir mobile porté par une vis micrométrique permettant le réglage manuel ou l'avancement continu par un moteur, et une lame séparatrice. A cause des réflexions qui se produisent sur les faces de la lame séparatrice et des interférences des faisceaux ainsi produits, l'épaisseur de la lame séparatrice doit être adaptée à un certain domaine d'utilisation :

épaisseur	domaine d'utilisation
$12,5 \mu$	200 à 30 cm^{-1}
25μ	100 à 20 cm^{-1}
50μ	50 à 10 cm^{-1}

- 4) détection : Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau est analysé par l'interféromètre et concentré par un système de miroirs sur le détecteur constitué par un bolomètre au germanium fonctionnant à 1,2 K.
- 5) ensemble électronique : Le signal sortant du détecteur est amplifié, puis une détection synchrone permet l'obtention d'un signal continu. Ce signal peut être enregistré d'une part sur un "servotrace" qui permet ainsi le relevé continu de l'interférogramme et d'autre part en parallèle sur bande perforée pour l'exploitation à l'ordinateur.

2.2. Cryogénie

Les mesures à basse température ont été effectuées dans un cryostat à hélium liquide : au centre du cryostat se trouve un tube sur lequel est fixée la cellule à fenêtres refroidies en quartz. Une canne portant le porte-échantillon permet de le descendre dans la cellule : le refroidissement de l'échantillon se fait par gaz d'échange (He). L'écran azote entourant cette cellule est percé pour laisser passer le rayonnement. Les fenêtres extérieures du cryostat en polyéthylène séparent la partie vide secondaire du cryostat, du compartiment vide primaire du spectromètre. Le montage simultané de deux échantillons est possible car un dispositif permet le réglage en hauteur du porte-échantillon dans le faisceau. La température des échantillons prélevée au moyen d'une résistance de carbone calibrée peut varier de 1,5 K à 300 K à l'aide d'une résistance de chauffage en constantan.

2.3. Echantillons utilisés

Pour les mesures de spectroscopie infra-rouge lointain, nous avons utilisé un certain nombre de cristaux de KMgF_3 dopés au Fer naturel. Ces cristaux ont été tirés à partir d'un bain $\text{MgF}_2 + \text{KF} + \epsilon(\text{FeF}_3)$ par la méthode Czochrasky et fournis par Cristal Tec (CENG). L'analyse chimique a été faite par spectrophotométrie d'absorption atomique et pour les échantillons les plus concentrés par fluorescence X. Les concentrations en impureté de Fer varient évidemment d'un cristal à l'autre : l'analyse chimique a indiqué pour l'échantillon le plus dilué une concentration de 180 ppm at. Fe/Mg et pour le plus concentré en fer 4000 ppm at. Fe/Mg. Les cristaux obtenus après tirage sont clivés en tranches de 1 à 2 mm d'épaisseur parallèles au plan (100), puis subissent un polissage "optique".

Les dimensions des échantillons utilisés de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ sont typiquement de 1 à 2 mm d'épaisseur et de 1 cm x 1 cm de section.

En ce qui concerne les échantillons d'oxyde de calcium dopés au fer, nous avons d'abord essayé le dopage par diffusion à haute température (1500°C) en réalisant des "sandwiches" de CaO séparés par une couche fine de Fe_2O_3 . Les échantillons ainsi obtenus sont très inhomogènes : la concentration en fer est très importante près de la surface même après polissage "optique" (zone couleur rouge), mais au centre du cristal la concentration en fer doit être très faible (zone blanche). Les spectres obtenus avec ces échantillons comportant des pics de coefficient d'absorption trop faibles (le spectre de CaO pur ne comporte aucun pic dans cette région), nous avons utilisé un deuxième type d'échantillon de CaO dopé au fer dans la masse fournie par Material Research Corporation. Bien que légèrement inhomogène, cet échantillon permet des mesures valables en infra-rouge lointain.

2.4. Analyse des données

Le calcul à l'ordinateur consiste d'abord en un pliage et ensuite à obtenir la transformée de Fourier de l'interférogramme donné directement par l'expérience. On obtient finalement les spectres en transmission (%) en fonction de l'énergie (cm^{-1}). La transmission est généralement donnée par l'expression :

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}$$

où I_T représente l'intensité du faisceau sortant de l'échantillon, I_0 l'intensité du rayonnement incident, R la fraction du rayonnement réfléchi sous incidence normale, et d l'épaisseur de l'échantillon. Pour l'analyse de nos résultats le coefficient d'absorption α a été calculé par la formule simplifiée :

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Ln} \left(\frac{T_0}{T} \right)$$

L'erreur faite par cette approximation est évaluée inférieure à 3 %, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale.

R E F E R E N C E S

- [1] Note technique LETI/MCTE n° 801 CENG GRENOBLE

- [2] J. CHAPPERT, R.B. FRANKEL, A. MISETICH et N.A. BLUM,
Phys. Rev. 179, 578 (1969).

- [3] J. CHAPPERT,
Journal de Physique Appliquée 26, 183 (1965).

- [4] J. THENARD et G. VICTOR,
Nuclear Instruments and Methods, 93, 311 (1971); Notice technique R68
par P. IMBERT, J. THENARD et G. VICTOR, Services d'Electronique de
Saclay 1971.

- [5] J. CHAPPERT, J.R. REGNARD et C. JEANDEY,
"High Field Mössbauer spectroscopy using water-cooled magnets",
Colloque sur les champs magnétiques intenses, GRENOBLE 1974.

- [6] Thèse de troisième cycle A. RIBEYRON,
Université de Grenoble 1970.

C H A P I T R E V

ETATS DE CHARGE MULTIPLES DU FER

DANS MgO, CaO, KMgF₃ ET CaF₂

Lorsqu'on diffuse du ^{57}Co ou du ^{57}Fe ou qu'on introduit du ^{57}Fe (dans le bain d'origine du cristal) dans des matrices ioniques telles que MgO , CaO , KMgF_3 ou CaF_2 où l'état de charge stable de substitution est $2+$, on obtient généralement en majeure proportion l'état de charge $2+$, mais aussi des états de charge aliovalents tels que $1+$ ou $3+$ et quelquefois $4+$. Ces états de charge aliovalents peuvent avoir une origine différente dans les sources ou absorbeurs.

1. OBSERVATION D'ETATS DE CHARGE MULTIPLES DU FER

a) Etats de charge dans les sources

Dans les sources l'observation d'états de charge supérieurs à l'état de charge stable $2+$ peut être due aux conséquences de la capture K. La cascade Auger qui en résulte amène l'expulsion d'électrons extérieurs de l'atome et suivant l'ordre de grandeur du temps de réarrangement des couches électroniques affectées par rapport au temps de vie nucléaire, il est possible d'observer des états de charge supérieurs $3+$, $4+$ L'observation d'états de charge inférieurs ne peut être attribuée à l'effet Auger. Cependant dans les sources, les phénomènes de surface (zone active près de la surface du cristal) peuvent également jouer un rôle pour la formation d'états de charge aliovalents. Ainsi dans le cas des sources de CaO : ^{57}Co , on observe par spectrométrie Mössbauer une proportion assez importante (10 - 20 %) de Fe^{1+} . L'existence de cet état de charge est liée aux

phénomènes de surface : des expériences infra-rouge ont montré l'existence de radicaux OH^- en assez grande quantité près de la surface du cristal dans le cas de MgO pourtant moins hygroscopique [1]. Les atomes de ^{57}Co près de la surface du cristal auront en site substitutionnel l'état de charge $1+$. Si on veut diminuer la proportion d'ions Fe^{1+} , on peut décaper progressivement la surface du cristal (juste avant l'expérience Mössbauer) puisque la concentration des radicaux OH^- diminue de la surface vers l'intérieur du cristal. Dans le cas des sources, la concentration d'impureté fer obtenue est faible et on peut négliger les effets de paire entre impuretés proche voisins.

b) Etats de charge dans les absorbeurs

Dans le cas des absorbeurs dopés au fer et obtenus soit par diffusion, soit par dopage dans la masse, il est également possible d'obtenir des états de charge aliovalents pour le fer. L'origine de ces états de charge peut être due (a) à des lacunes situées soit à proximité, soit à grande distance de l'impureté Fer ou (b) à la présence en quantité importante d'autres types d'impuretés aliovalentes (à état de charge autre que $2+$). En spectrométrie Mössbauer l'observation ou non d'un couplage quadrupolaire au site de l'impureté renseigne sur la proximité de la compensation de charge.

c) Transferts de charge

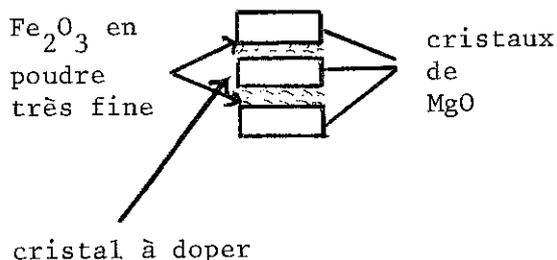
On peut favoriser la proportion de certains états de charge supérieurs ou inférieurs à l'état de charge stable du fer dans le cas d'une diffusion (préparation d'une source de ^{57}Co ou d'un absorbeur de ^{57}Fe) [2].

- (i) en opérant en atmosphère oxydante ou réductrice
- (ii) en augmentant ou diminuant la température de diffusion
- (iii) en opérant sous un vide plus ou moins poussé
- (iiii) en utilisant soit des processus de refroidissement lent, soit des trempes.

Nous avons ainsi préparé des sources d'oxyde de calcium où nous voulions éviter le plus possible une grande quantité de Fe^{1+} . Nous avons donc opéré en atmosphère oxydante (air) à haute température (1450°C) et nous avons

ensuite décapé la source ainsi obtenue : l'absorption Mössbauer correspondant à l'état de charge 1+ est malgré tout 13 % de l'absorption totale dans le spectre Mössbauer à température ambiante.

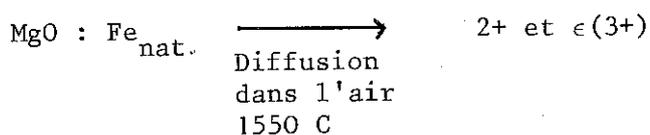
Nous avons également fabriqué un absorbeur de MgO : Fe par la technique des "sandwiches" en dopant à 1550°C dans l'air. Nous n'avons obtenu dans ce cas que l'état de charge 2+ du fer.

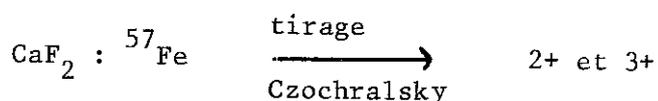
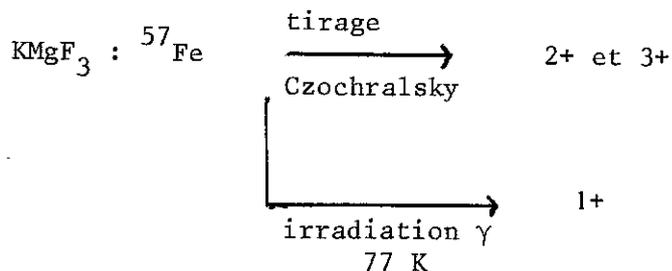
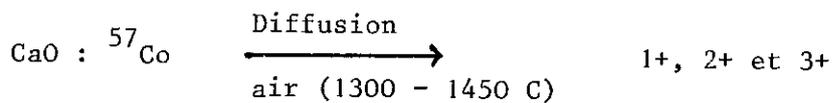


Dans le cas des absorbeurs où le ⁵⁷Fe est introduit directement dans le bain du cristal, nous obtenons en général une proportion très faible d'états de charge aliovalents. Lorsqu'il n'est pas possible d'effectuer des transferts de charge par les méthodes classiques d'oxydo-réduction, on peut utiliser les méthodes d'irradiation aux rayons X et γ (très énergétiques) ou aux électrons. En irradiant le composé dopé uniquement au Fe²⁺, au rayonnement γ très énergétique (⁶⁰Co), il est possible dans certaines conditions de température de créer des transferts de charge stables (électrons et trous créés par l'irradiation γ se piègent dans les puits de potentiel positifs ou négatifs du cristal).

Le transfert de charge s'effectue ici dans le sens d'une réduction. Par ce processus d'irradiation, nous avons créé une quantité suffisante de Fe¹⁺ dans KMgF₃ pour pouvoir l'étudier en spectrométrie Mössbauer (publication V,2 - fin de ce chapitre).

Bien que notre intérêt essentiel fut l'étude de l'impureté Fe²⁺ dans les matrices ioniques déjà citées, nous avons très souvent observé en spectrométrie Mössbauer la présence d'états de charge aliovalents 1+ et 3+ :





2. IDENTIFICATION ET CARACTERISATION DE CES ETATS DE CHARGE MULTIPLES DU FER

a) par le déplacement isomérique

Dans le cas présent de l'impureté Fer en symétrie octaédrique ou cubique (CaF₂) chaque état de charge donne lieu à une seule raie d'absorption en spectrométrie Mössbauer ce qui permet une mesure aisée des énergies de raie exprimées en mm/s. La valeur de l'énergie pour une raie donnée permet de définir "le déplacement isomérique" en se référant à une raie d'absorption de référence (Ferrocyane de sodium ou centre de gravité du spectre du fer métallique). Nous reviendrons en détail sur l'importance des indications données par les valeurs du déplacement isomérique, dans le paragraphe suivant de ce chapitre intitulé "calibration du déplacement isomérique du ^{57}Fe ".

b) par l'étude de l'intensité des raies Mössbauer en fonction de la température [2] :

Dans l'analyse des expériences d'effet Mössbauer, il est important de connaître la fraction du processus d'émission et d'absorption sans recul (résonante) du rayonnement γ . Si on utilise le modèle de Debye pour représenter le spectre de fréquences du réseau cristallin, alors le facteur Debye-Waller (qui apparaît également en diffraction X comme dépendant de la température) donne la fraction f des processus sans recul. Pour le rayonnement γ la forme appropriée de ce facteur est :

$$f = \exp \left\{ - \frac{3}{2} \frac{E_r}{k_B \theta} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \right\} \quad (V.1)$$

où E_r est l'énergie de recul du noyau libre, k_B est la constante de Boltzmann, θ la température de Debye, T la température absolue du cristal. Les valeurs de l'intégrale $Q(Z) = \int_0^Z \frac{x}{e^x - 1}$ ont été tabulées par HOLM [3].

Une forme simplifiée de l'expression de f nous permettant un calcul plus rapide s'écrit :

$$f^s = \exp \left\{ - \frac{E_r}{\theta} R(Z) \right\} \quad (V.2)$$

$$\text{où } R(Z) = \frac{3}{2} \frac{1}{k_B} \left(1 + 4 \frac{Q(Z)}{Z^2} \right) \quad (V.3)$$

La valeur calculée de f que nous obtenons par la formule (V.2) doit être considérée simplement comme une estimation de la fraction sans recul puisque le modèle de Debye donne une approximation du spectre de fréquence du cristal réel. Connaissant la dépendance en température de l'absorption Mössbauer pour un état de charge donné, il est donc possible d'évaluer à l'aide de la formule (V.2) la température de Debye effective de cet état de charge de l'impureté dans le réseau considéré. Nous avons effectué ce calcul pour les états de charge 1+ et 2+ du fer dans KMgF_3 et CaO (publication V.2 et V.3) en prenant $T_1 = 77$ K et $T_2 = 300$ K dans la formule

$\ln \frac{f(T_1)}{f(T_2)} = - \frac{E_r}{\theta} (R(Z_1) - R(Z_2))$. Les valeurs des températures de Debye ainsi calculées sont d'un ordre de grandeur très différent en ce qui concerne Fe^{1+} (de l'ordre de 150 K) et Fe^{2+} (de l'ordre de 400 K). Cette différence est mise en évidence de façon très nette expérimentalement par la grande différence d'absorption dans la raie Mössbauer de Fe^{1+} entre 300 et 77 K. Dans MgO , Chappert et Coll. ont trouvé le même ordre de grandeur pour les valeurs des températures de Debye associées aux états de charge 1+ et 2+ du fer [2]. La température de Debye du Fe^{3+} n'a pu être évaluée à cause de son faible pourcentage dans l'absorption totale et du fait qu'à basse température (77 K) la raie Mössbauer s'élargit et se clive en une structure magnétique hyperfine. Nous pensons cependant que la température de Debye du Fe^{3+} dans CaO et KMgF_3 ne doit pas être très différente de la valeur trouvée dans

MgO ($\theta(\text{Fe}^{3+}) \approx 400 \text{ K}$).

De ce qui précède nous voyons que la dépendance en température de l'absorption Mössbauer doit permettre de confirmer l'identification des états de charge déduits des valeurs du déplacement isomérique.

c) par l'effet Doppler du second ordre

La variation relativiste de l'énergie du γ résonnant due aux vibrations de point zéro et aux phonons activés thermiquement, aussi appelée effet Doppler du second ordre s'écrit :

$$\Delta v_{SD} = \pm \delta v$$

où δv est donné dans l'approximation de Debye par :

$$\delta v = \frac{9 k_B \theta}{16 mc} \left(1 + 8 \frac{T^4}{\theta^4} \int_0^{x_0} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right) \quad (\text{V.4})$$

avec $x_0 = \frac{\theta}{T}$

Le signe + ou - se rapporte aux expériences d'absorbeur ou de source. θ est la température de Debye effective d'un atome Mössbauer de masse m . Sur la figure n° 3 de la publication V.3 (fin du chapitre) nous présentons un tracé à l'ordinateur de δv en fonction de θ pour différentes températures de mesure T exprimées en °K.

Lorsqu'on a préalablement déterminé les températures de Debye effectives par a), c'est-à-dire par la variation de l'intensité des raies Mössbauer avec la température, on peut déduire de ces courbes les valeurs de l'effet Doppler du second ordre et comparer avec les valeurs expérimentales de δv (figure 3, publication V.3 et Table II publication V.2). Dans le cas du Fe^{1+} et Fe^{2+} dans CaO et KMgF_3 , les valeurs ainsi calculées de l'effet Doppler du second ordre sont en accord satisfaisant avec la variation du déplacement isomérique avec la température.

Donc l'étude en fonction de la température de l'intensité et de l'énergie des raies Mössbauer correspondant aux différents états de charge de l'impureté donne une indication de la température de Debye de l'ensemble impureté-réseau. Cette température est différente pour chaque état de charge et sert donc à confirmer son identification.

d) par les valeurs du champ magnétique hyperfin

Comme nous le verrons plus tard (chapitre VI) lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur sur un cristal dopé contenant des états de charge multiples du fer, nous obtenons par spectrométrie Mössbauer un spectre plus complexe formé de la superposition de différentes structures magnétiques hyperfines. En faisant varier les valeurs du champ magnétique extérieur, de façon à connaître la valeur et le signe de ces différents champs magnétiques hyperfins, l'analyse des spectres obtenus permet d'attribuer sans ambiguïté les différentes structures hyperfines observées à des états de charge différents du fer.

3. CALIBRATION DU DEPLACEMENT ISOMERIQUE DU ⁵⁷Fe

Le fait de disposer ainsi par les expériences Mössbauer des valeurs du déplacement isomérique relatif à plusieurs états de charge du fer, caractérisés comme indiqué précédemment, dans les mêmes matrices ioniques nous a conduit à proposer une calibration du déplacement isomérique δ pour le noyau de ⁵⁷Fe.

L'interaction monopolaire électrique encore appelée "déplacement isomérique" résulte du produit d'une quantité nucléaire, le rayon carré moyen de la charge nucléaire par une quantité atomique la densité d'électrons s au noyau (dans une description relativiste, ce sont les seuls à posséder une densité non nulle au noyau). Cette interaction correspond en fait à un décalage des niveaux nucléaires fondamental et excité de l'absorbeur par rapport à ceux de la source. En prenant soin d'utiliser la même source, de la mesure de ce déplacement isomérique pour le même isotope (ici le ⁵⁷Fe) dans plusieurs absorbeurs à étudier, on peut recueillir des informations intéressantes sur les valeurs des densités d'électrons s au noyau.

Le déplacement isomérique δ mesuré par spectrométrie Mössbauer entre deux composés contenant des noyaux de ^{57}Fe est proportionnel à la différence des densités électroniques au noyau Mössbauer considéré : $\Delta\delta = \alpha\Delta\rho(0)$. La connaissance de α permet de déterminer les densités électroniques au noyau directement à partir des valeurs de δ . δ est relié à la densité d'électrons s au noyau de la source S et de l'absorbeur A par l'expression :

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 S'(Z) \frac{\Delta R}{R} \{ |\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2 \} \quad (\text{V.5})$$

où $\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_e - R_f}{R_f}$ représente la variation relative du rayon R du noyau entre les états excité ($I_e = \frac{3}{2}$) et fondamental ($I_f = \frac{1}{2}$) et $S'(Z)$ est un facteur de correction relativiste dépendant du nombre d'électrons Z . Dans le cas du ^{57}Fe , $\frac{\Delta R}{R}$ est négatif.

L'expression précédente peut s'écrire simplement :

$$\Delta\delta = \alpha \Delta \Psi^2(0)$$

où $\Delta\Psi^2(0)$ représente la différence de densité électronique aux noyaux de deux composés différents pour lesquels on mesure le déplacement isomérique δ et où α représente la constante de proportionnalité. Il est bien connu que le déplacement isomérique δ dépend du nombre d'électrons s , mais aussi indirectement du nombre n d'électrons de la configuration $3d^n$ qui écranterait partiellement la couche $3s$. Les couches $1s$ et $2s$ profondément intérieures à $3d$ ne sont pas affectées. Au contraire la couche $3s$ en partie extérieure à $3d$ et la contribution éventuelle $4s$, après augmentation d'un électron en $3d$, sont à la fois moins attirées par le noyau et repoussées par l'électron supplémentaire. Donc lorsqu'il y a un électron d supplémentaire, $\Psi(0)^2$ diminue et puisque $R_e - R_f$ est négatif, δ augmente. L'effet d'écran augmentant évidemment avec le nombre d'électrons $3d$, $\Psi(0)^2$ sera plus petit pour les composés ferreux $3d^6$ que ferriques $3d^5$. δ se comporte de façon inverse. On peut s'apercevoir qu'effectivement la variation de la densité électronique provient principalement des électrons $3s$ d'après les calculs de WATSON [4] par la méthode R.H.F. (Restricted Hartree Fock) pour les ions libres $3d^n$:

fonction d'onde	3d ⁷	3d ⁶	3d ⁵
1s	5377,97	5377,84	5377,62
2s	493,87	493,80	493,79
3s	67,76	68,27	69,43

T A B L E V,1

Calcul de la densité d'électrons s au noyau
pour les différentes configurations de l'atome de fer

Les valeurs de la table précédente, reliées aux déplacements isomériques de composés dont on connaît la configuration électronique peuvent être utilisées pour déduire le facteur nucléaire $\frac{\Delta R}{R}$. Comme on utilise des valeurs de densité électronique propres à l'ion libre, le problème majeur est ici le choix des composés de référence.

Une calibration de δ , c'est-à-dire la connaissance de α a été proposée en 1961 par WALKER, WERTHEIM et JACCARINO [5] en utilisant les valeurs de δ mesurées pour des composés ioniques de fer bivalent et trivalent et les fonctions d'onde de l'ion libre calculées par WATSON. Les déplacements isomériques δ_1 et δ_2 relatifs aux composés représentatifs des configurations $3d^6 4s^0$ ($KFeF_3$, FeF_2 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) et $3d^5 4s^0$ ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$) sont reliées aux densités électroniques par la relation :

$$\delta_1 - \delta_2 = \alpha \left[2 \sum_{n=1}^3 \psi_{ns}^2(0)_{3d^6} - 2 \sum_{n=1}^3 \psi_{ns}^2(0)_{3d^5} \right] \quad (V.6)$$

L'influence de la covalence a été considérée par WALKER et al. par l'introduction d'une contribution des orbitales 4s, partiellement remplies par les électrons des ligandes en évaluant la quantité

$$2 \sum_{n=1}^3 |\psi_{ns}(0)|^2 + x |\psi_{4s}(0)|^2 \quad (V.7)$$

pour une configuration covalente du type $3d^n 4s^x$:

(i) $\sum_{n=1}^3 |\Psi_{ns}(0)|^2$ est donné par les calculs de WATSON

(ii) $|\Psi_{4s}(0)|^2$ est dérivé de la formule Fermi, Segré, Goudsmit.

Dans cette approche non relativiste (Fermi, Segré, Goudsmit) le problème se réduit pratiquement au cas à un électron car seuls les électrons de valence sont supposés contribuer au déplacement isomérique. L'électron ns est supposé se déplacer dans le champ coulombien d'une charge nucléaire effective plus petite que Z due à l'écrantage de la vraie charge nucléaire par les électrons du coeur. On peut donc obtenir la densité totale d'électrons s au noyau en fonction de x (relation linéaire). Sur la figure 1 on peut remarquer l'influence du terme supplémentaire en $|\Psi_{4s}(0)|^2$: les droites représentent les densités électroniques des configurations $3d^n 4s^x$ en fonction du pourcentage x d'électrons 4s. La pente de ces droites est d'autant plus grande que n est plus petit car l'effet d'écran des électrons 3d est moins important. La valeur de α calculée par WALKER et al. est $-0,5 a_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$ d'où l'on peut déduire en prenant $S'(Z) = 1,3$

$$\frac{\Delta R}{R} = -1,4 \cdot 10^{-3}.$$

Limitation et critique

Dans les calculs précédents, on néglige l'effet de covalence sur l'occupation des orbitales d et la contribution indirecte possible provenant de l'interaction des orbitales 3d

- (a) soit avec les orbitales remplies des ligandes ($\Psi_s^2(0)$ diminue, δ augmente)
- (b) avec les orbitales vides des ligandes ($\Psi_s^2(0)$ augmente, δ diminue)

D'autre part les mesures effectuées par WALKER et al. ne permettent pas de déterminer α avec précision parce qu'ils utilisent des états de charge différents du fer dans des matrices différentes.

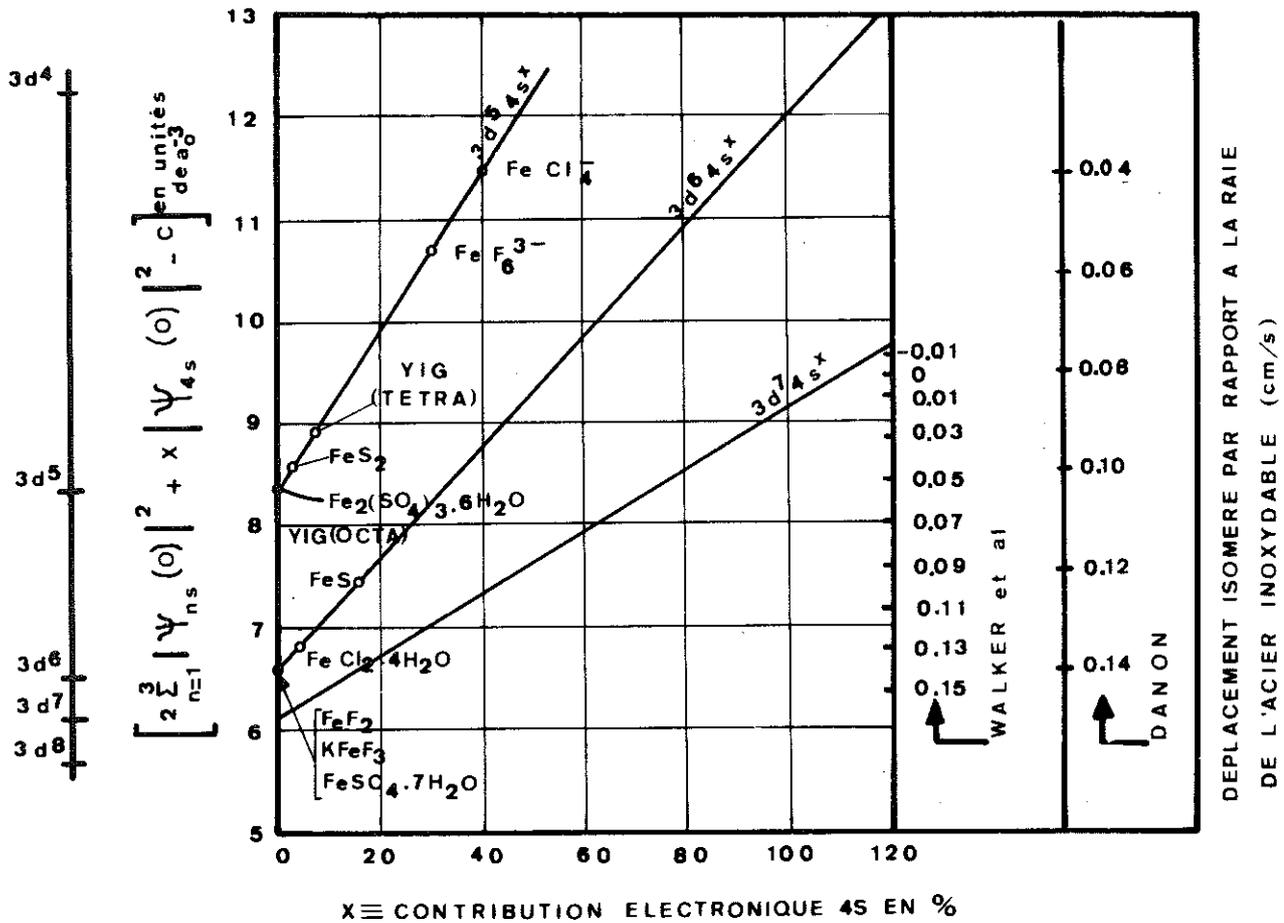


Figure 1 : Interprétation des déplacements isomériques observés dans divers composés. Les calibrations de WALKER et al. (5) et de DANON (6) sont indiquées sur les ordonnées à droite de la figure.

Enfin le critère d'ionicité des composés pris comme référence a été mis en question par DANON et GOLDANSKII [6] [7] par suite d'anomalies importantes relatives aux configurations électroniques déduites de cette calibration. DANON [6] a recalibré l'échelle des densités électroniques à partir de calculs d'orbitales moléculaires en appliquant le principe d'égalisation de l'électronégativité sur des complexes du fer. La différence essentielle est la suivante : le déplacement isomérique correspondant à l'ion libre Fe^{3+} ($x = 0$) est d'environ 1 mm/s au lieu de 0,5 dans l'échelle de WALKER (figure 1). Dans la table V,2 sont représentées les premières calibrations du déplacement isomérique obtenues avant 1972.

Auteurs	Dominante: expérience ou calcul	Caractérisation de l'expérience ou du calcul	$\alpha (a_0^3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$(\Delta R/R) \times 10^3$
WALKER, WERTHEIM et JACCARINO (1961) [5]	EXP	calcul de α à partir des D.I. mesurés pour le Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les sulfates ferreux et ferriques et des valeurs $ \psi(0) ^2$ calculées par WATSON.	- 0,51	- 1,4
GOLDANSKII (1962) [8]	EXP	prédiction basée sur des arguments chimiques	- 0,14	- 0,38
DANON (1966) [9]	CALC	calcul d'orbitales moléculaires sur les complexes du fer	- 0,2	- 0,54
INGALLS (1967) [10]	EXP	variation en fonction de la pression du D.I. dans le fer métallique (précision douteuse)	- 0,4	- 1,11
WAKOH et YAMASHITA (1968) [11]	CALC	calcul de bande dans le fer métallique	- 0,19	- 0,51
SIMANEK et WONG (1968) [12]	EXP	dépendance du D.I. avec la pression dans KFeF_3	- 0,15	- 0,4
PLEITER et KOLK (1971) [13]	EXP	étude des spectres d'électrons de conversion dans le fer métallique dopé au ^{57}Co .	- 0,16	- 0,45

T A B L E V,2

Calibrations du déplacement isomérique antérieures à 1972

(D.I. = déplacement isomérique)

Pour le calcul de $\frac{\Delta R}{R}$, on tient compte du facteur de correction relativiste $S'(Z = 26) = 1,29$.

La variation relative du rayon nucléaire $\frac{\Delta R}{R}$ est déduite à partir de la valeur de α par l'expression :

$$\alpha = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 S'(Z) \frac{\Delta R}{R} \quad (V.8)$$

où l'on tient compte du facteur de correction relativiste $S'(Z = 26) = 1,29$. La constante $C = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 S'(Z)$ vaut dans le cas du ^{57}Fe environ 360.

Nous remarquons sur le tableau V,2 qu'avant 1972, les différentes valeurs obtenues pour la variation relative du rayon nucléaire $\frac{\Delta R}{R}$ oscillent au cours des différents travaux du simple au triple. La dispersion des valeurs proposées peut s'expliquer par la diversité des expériences et des composés utilisés (métal ou isolant), par la mauvaise précision de certaines méthodes (expérience sous pression - spectre d'électrons de conversion), par la simplicité extrême des calculs et aussi par le choix des composés de référence supposés purement ioniques.

A ce stade, nous avons considéré le problème de la calibration du déplacement isomérique du ^{57}Fe comme un problème encore ouvert. Compte tenu de ce qui a été dit précédemment, il est clair que si on souhaite tirer des conclusions quantitatives concernant la configuration électronique des atomes c'est-à-dire à partir du déplacement isomérique (D.I.) δ déduire le degré d'occupation des orbitales 4s, on doit améliorer la précision des mesures et évaluer avec le plus grand soin le facteur nucléaire $\frac{\Delta R}{R}$ en essayant d'affiner les calculs et de trouver des configurations électroniques du ^{57}Fe les plus ioniques possibles. Donc en vue d'améliorer l'ordre de grandeur de α et $\frac{\Delta R}{R}$, nous avons développé en 1971 l'étude par spectrométrie Mössbauer d'états de charge multiples du ^{57}Fe dans des matrices ioniques bien connues (MgO , CaO , KMgF_3 , CaF_2). L'ionicité de ces matrices peut être testée par la grandeur de la constante d'interaction hyperfine A obtenue en R.P.E. pour une configuration $3d^5$ diluée dans cette matrice hôte (Table V,3).

	MgO	CaO	KMgF ₃	CaF ₂
- A x 10 ⁴ cm ⁻¹	81,5 ± 0,2	81,6 ± 0,001	91 ± 0,5	95,3 ± 0,2
T(K)	4,2	4,2	300	1,3

T A B L E V,3

Table des constantes d'interaction hyperfine
pour une configuration 3d⁵ dans des matrices ioniques [14]

On peut ainsi classer ces matrices dans l'ordre d'ionicté croissante MgO → CaO → KMgF₃ → CaF₂ (voir également le paragraphe 4 suivant). L'étude de la calibration du D.I. pour le ⁵⁷Fe en impureté dans ces cristaux a donné lieu à trois publications que l'on peut consulter à la fin de ce chapitre. Avant de reprendre et de résumer chacun de ces travaux, nous présentons dans le tableau suivant l'ensemble des valeurs du déplacement isomérique obtenues pour le ⁵⁷Fe en impureté dans les matrices indiquées précédemment à différentes températures. Les astérisques représentent nos résultats expérimentaux. Nous avons également reporté sur ce tableau V,4 les résultats plus anciens de CHAPPERT et Coll. [2] et de LEIDER et PIPKORN [15]. Les signes + ou - précisent le type d'expérience Mössbauer utilisée : étude de l'absorbeur ou de la source. Pour la discussion de ces résultats, seule la valeur absolue du déplacement isomérique importe. Sans entrer dans le détail de ces résultats qui seront discutés ultérieurement, on voit clairement que le déplacement isomérique du ⁵⁷Fe varie de façon sensible d'une part avec la température, d'autre part entre les différentes matrices hôtes. D'autre part comme plus l'ionicté est grande, plus la valeur du déplacement isomérique est importante, nous voyons que pour le ⁵⁷Fe dilué dans CaF₂, les valeurs obtenues doivent être proches de celle de l'ion libre.

Nous allons maintenant passer en revue les différents articles en essayant d'en dégager les idées essentielles :

	Fe ¹⁺		Fe ²⁺		Fe ³⁺	
	300 K	4,2 K	300 K	4,2 K	300 K	4 2 K
MgO : ⁵⁷ Co [2] MgO : ⁵⁷ Fe [15]	- 1,55	- 1,78	- 1,10 + 1,10	- 1,23 + 1,23	- 0,50	- 0,62
CaO : ⁵⁷ Co* (cristal Harwell)	- 1,633	- 1,798	- 1,204	- 1,347	- 0,64	
CaO : ⁵⁷ Co* (cristal Spicer)	- 1,638	- 1,813	- 1,207	- 1,358	- 0,61	
CaO : ⁵⁷ Co [16]	- 1,65		- 1,245			
KMgF ₃ : ⁵⁷ Fe*	+ 1,97	+ 2,11	+ 1,42	+ 1,54	+ 0,77	
CaF ₂ : ⁵⁷ Co [17]			- 1,55			
CaF ₂ : ⁵⁷ Fe*			+ 1,54	+ 1,70	+ 0,83	
CaF ₂ : Fe _{nat} * comptage de 21 jours			+ 1,56			

T A B L E A U V,4

Valeurs du déplacement isomérique correspondant aux états de charge multiples du fer dans les matrices MgO, CaO, KMgF₃, CaF₂

* nos résultats

A) Première réévaluation de la calibration du D.I. de ^{57}Fe (article V,1) :

Pour améliorer l'ordre de grandeur de α , notre première idée a été de mesurer le déplacement isomérique pour des états de charge différents du fer dans une même matrice ionique : $\Delta\delta$ se rapportant alors à deux configurations purement ioniques du Fer et $\Delta\Psi^2(0)$ étant les valeurs de WATSON calculées pour l'ion libre (Table V,1). L'étude par spectroscopie Mössbauer de KMgF_3 dopé avec environ 500 ppm. at. % de ^{57}Fe a remis en question la calibration de WALKER. En effet le spectre Mössbauer (figure 1, publication V,1) révèle la présence de deux raies d'absorption ayant des déplacements isomériques de $1,40 \pm 0,02$ et $0,80 \pm 0,03 \text{ mm.s}^{-1}$ par rapport à la raie du ferrocyanure de sodium, attribuées respectivement aux contributions des ions fer $2+$ et $3+$. La valeur limite du déplacement isomérique proposée par WALKER pour une configuration purement ionique du Fe^{3+} (configuration $3d^5 4s^0$) $\delta(3d^5) = 0,5 \text{ mm.s}^{-1}$ est bien inférieure à celle observée sur notre spectre. Ceci montre qu'un effet de covalence important existe dans les composés du fer trivalent utilisés comme référence par WALKER et Coll.. Il est bien connu que les ligandes modifient fortement la configuration de l'ion central, particulièrement dans le cas de Fe^{3+} . A partir de nos mesures sur Fe^{2+} et Fe^{3+} supposés purement ioniques dans KMgF_3 , en utilisant les valeurs de densité électronique calculées par WATSON, nous pouvons déduire une valeur supérieure de α : $\alpha \lesssim -0,34 \alpha_0^3 \text{ mm s}^{-1}$. Une correction de covalence de 15 % à 20 % suggérée par la réduction de la constante hyperfine ramène cette valeur expérimentale à $\alpha \sim -0,28 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\frac{\Delta R}{R} \sim -0,8 \cdot 10^{-3}$. Une valeur de α acceptable serait donc deux fois plus petite que celle proposée par WALKER et Coll.

B) Calibration du D.I. à l'aide des états de charge multiples du ^{57}Fe dans KMgF_3

La précision du résultat précédent est limitée parce qu'on utilise seulement deux configurations différentes du fer, Fe^{2+} et Fe^{3+} , et d'autre part par l'approximation faite en effectuant le calcul avec les valeurs calculées pour l'ion libre par WATSON, alors que nous avons souligné le rôle important joué par ligandes. Compte tenu de ces remarques, nous avons d'une part cherché à produire d'autres états de charge du fer dans KMgF_3 par les techniques d'irradiation aux γ et aux électrons, d'autre part nous avons

cherché à introduire dans le calcul le rôle joué par les ligandes autour de l'impureté en effectuant un calcul d'orbitales moléculaires.

Nous avons observé l'état de charge $1+$ du Fer après irradiation γ au ^{60}Co ($E_\gamma = 1,17$ et $1,33$ MeV) à 77 K (publication V,2 à la fin du chapitre). Les valeurs des déplacements isomériques du Fe^{1+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} observées dans KMgF_3 ont cette fois été reliées aux densités électroniques $\rho(0)$ évaluées par un calcul d'orbitales moléculaires. Les complexes fluorés du fer $[\text{Fe}^+ \text{F}_6^-]^{5-}$, $[\text{Fe}^{2+} \text{F}_6^-]^{4-}$, $[\text{Fe}^{3+} \text{F}_6^-]^{3-}$ étudiés ont les états "haut spin" comme états fondamentaux nécessitant l'utilisation d'orbitales moléculaires occupées par un seul électron. Pour ce problème nous avons utilisé les calculs type Hückel en procédant en outre à une interaction de configuration limitée (orbitales $3d$, $4s$ et $4p$ du Fer et orbitales $2s$ et $2p$ du fluor). La description exacte du processus de calcul et l'utilisation des paramètres relatifs au fer et aux ligandes fluors est donnée dans un autre travail de A. TRAUTWEIN et F. HARRIS [18]. Pour le calcul de la densité de charge électronique $\rho(0)$ au noyau du Fer, nous avons utilisé les approximations suivantes :

- (a) Les contributions $1s$ et $2s$ du fer à $\rho(0)$ restent constantes dans les différents complexes du fer.
- (b) La contribution $3s$ à $\rho(0)$ est estimée en considérant la non-orthogonalité de l'orbitale $3s$ du fer avec les orbitales de valence des ligandes proche voisins. Cette non-orthogonalité exige une renormalisation de la fonction d'onde $3s$ du Fer qui s'accompagne d'un changement conséquent de la valeur du coefficient égale à 2 de $|\psi_{3s}(0)|^2$ (formule V,7) même si l'orbitale $3s$ est supposée complètement occupée. Ceci peut être calculé en orthogonalisant la fonction d'onde atomique aux autres orbitales moléculaires occupées, ([18] et publication V,2).
- (c) La contribution $4s$ du fer à $\rho(0)$ est donnée par le produit de $|\psi_{4s}(0)|^2$ par le pourcentage d'occupation de la couche $4s$. Ce pourcentage est donné par la "valeur d'ordre de la liaison" $P_{4s,4s}$ obtenue par la fraction de la contribution $4s$ présente dans les orbitales moléculaires [18]. Nous avons utilisé pour $|\psi_{4s}(0)|^2$ deux valeurs différentes :

(1) $2|\Psi_{4s}(0)|^2 = 15 \alpha_0^{-3}$ calculé par la formule de Fermi-Segré-Goudsmit [5] en utilisant le terme de correction relativiste $S(Z) = 1,3$.

(2) $2|\Psi_{4s}(0)|^2 = 9 \alpha_0^{-3}$ obtenu par des calculs Hartree-Fock non relativistes corrigés par $S(Z)$.

(d) En admettant un changement de rayon ionique de $0,12 \text{ \AA}$ entre Fe^{3+} et Fe^{2+} , nous avons extrapolé à partir de la distance $R_{\text{Fe}^{2+} - \text{F}} = 2,06 \text{ \AA}$ dans KMgF_3 les valeurs $R_{\text{Fe}^{3+} - \text{F}} = 1,94 \text{ \AA}$ et $R_{\text{Fe}^{1+} - \text{F}} = 2,18 \text{ \AA}$.

En comparant les valeurs du D.I. corrigées de l'effet Doppler du second ordre et les valeurs de $\rho(0)$ calculées pour les trois complexes $[\text{Fe}^+ \text{F}_6]^{5-}$, $[\text{Fe}^{2+} \text{F}_6]^{4-}$ et $[\text{Fe}^{3+} \text{F}_6]^{3-}$, nous obtenons une constante de

$$\text{calibration, } \alpha_{jk} = \frac{\Delta \delta_{jk}}{\Delta \Psi_{jk}^2(0)}$$

où $j, k = \text{Fe}^{1+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, qui varie selon le choix de la fonction $4s$ (voir paragraphe c)) entre $-0,30$ et $-0,38 \alpha_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$. La différence entre les deux valeurs de $\Psi_{4s}^2(0)$ peut paraître prononcée, mais elle n'entraîne pas une grande différence dans la valeur de α , car son importance relative est faible par rapport à $\sum_{n=1}^3 |\Psi_{ns}(0)|^2$ dans les trois complexes. La contribution principale à la variation de $\rho(0)$ est due à la renormalisation de la fonction d'onde $3s$ et à l'effet d'écran de la couche $3d$. Nous pouvons déduire de ce travail une valeur moyenne pour α de $-0,34 \alpha_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\frac{\Delta R}{R} = -0,91 \cdot 10^{-3}$, tous deux légèrement supérieurs aux résultats du premier travail.

C) Calibration obtenue à partir d'extrapolations du D.I. des états de charge multiples du Fer dans MgO , CaO , KMgF_3 , CaF_2 (publication V,3)

Dans une étude plus récente, nous avons mesuré de façon précise les valeurs du déplacement isomérique (D.I.) δ du Fe^{2+} et Fe^{3+} dans CaF_2 et de Fe^{1+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} dans CaO afin de pouvoir les comparer avec celles déjà obtenues dans MgO et KMgF_3 . Nous disposons alors d'une série de valeurs du D.I. pour trois états de charge différents dans MgO , CaO , KMgF_3 et CaF_2 . Le degré de covalence de la liaison anion-cation décroît de MgO à CaF_2 . Le

*(se reporter au paragraphe 4 du présent chapitre).

seul problème était de savoir quel mécanisme est responsable du changement du D.I. entre les différentes matrices. Ce mécanisme est principalement dû au degré d'écrantage différent des orbitales s. A un degré moindre, mais tout de même important, le D.I. dépend de la nature de la liaison chimique du fer avec les anions proche voisins. D'autre part les contributions importantes qui ont pour effet de diminuer la valeur du D.I. sont dues à la distorsion de recouvrement ("overlap distortion") de la couche 3s du fer et au transfert de charge dans l'orbitale 4s du fer.

Dans un premier temps, nous avons porté les valeurs du D.I. dans les différents composés en fonction du champ de polarisation de coeur H_{CP} par unité de spin 3d pour une configuration $3d^5$ diluée dans les différentes matrices (les valeurs du champ de polarisation de coeur fournissent une mesure directe de l'occupation 4s). Nous pouvons voir que le D.I. de chacun des trois états de charge varie linéairement avec le champ de polarisation de coeur obtenu dans le même composé (figure 4, publication V,3). Ensuite nous avons extrapolé à covalence nulle les valeurs du D.I. du fer 1+, 2+ et 3+. Les valeurs extrapolées peuvent être reliées aux densités de charge des états de valence correspondants de l'ion libre. Le rapport $\Delta|\Psi(0)|^2 (Fe^{3+} - Fe^{2+}) / \Delta|\Psi(0)|^2 (Fe^{2+} - Fe^{1+})$ égal à 1,2 après extrapolation est très différent de la valeur théorique correspondant aux configurations de l'ion libre (= 2,38). Nous avons attribué cette différence au fait que nous avons complètement négligé les effets de recouvrement et la dépendance volumique du transfert de charge.

Dans un deuxième temps, nous avons donc corrigé les valeurs du D.I. des effets de recouvrement suivant l'approche de SIMANEK et coll. [14] [19] (figure 5, publication V,3). Le rapport des valeurs corrigées du D.I.,

$$\frac{\Delta v_{IS} (Fe^{3+} - Fe^{2+})}{\Delta v_{IS} (Fe^{2+} - Fe^{1+})} = 1,9$$

est alors en accord raisonnable avec les densités électroniques calculées pour l'ion libre ($\approx 2,3$). Nous avons utilisé la valeur extrapolée $\Delta v_{IS} (Fe^{1+} - Fe^{3+}) = 1,15 \text{ mm.s}^{-1}$ pour déterminer la constante de calibration en utilisant la différence des densités électroniques calculées pour les configurations $3d^5$, $3d^6$, $3d^7$ de l'ion libre par BLOMQUIST et coll. [20].

En tenant compte de la correction relativiste, on en déduit une valeur de $\alpha = -0,25 \alpha_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$ proche de celle obtenue dans notre premier travail (A). Nos différents résultats ainsi que les valeurs récemment publiées par d'autres auteurs de la constante de calibration sont reportées sur le tableau V,5 suivant. Notre dernière valeur $\alpha = -0,25 \alpha_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$ obtenue par extrapolation est en très bon accord avec celles calculées par DUFF [21] (calcul "Unrestricted Hartree Fock" sur le complexe Fe F_6^{3-} en tenant compte de tous les électrons) $-0,23 \alpha_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$ et par TRAUTWEIN et al [22] $-0,25 \alpha_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$ (calcul relativiste de la densité électronique relié aux D.I. du ^{57}Fe dans les complexes fer-oxygène, fer-fluor et les gaz rares solides). Ce dernier travail semble satisfaisant sur le plan du calcul : Trautwein et al. utilisent pour déterminer la densité de charge au noyau pour différentes configurations électroniques des calculs relativistes en relation avec les calculs d'orbitales moléculaires de type Hückel et d'interaction de configuration limitée. De plus leurs calculs tiennent compte de tous les effets de recouvrement des électrons du coeur de l'ion fer avec les orbitales des ligandes et de l'effet de distorsion du potentiel des orbitales du coeur dû aux configurations moléculaires $3d^m 4s^n$. Leur évaluation de la constante α basée à la fois sur un nombre important de mesures (complexes du Fer - Fer dans gaz rares solides) et sur un calcul relativiste complet doit être considérée comme très proche de la réalité.

En conclusion, l'oscillation qui existait avant 1971 dans les valeurs de la constante de calibration α semble être maintenant amortie au vu des derniers travaux. Cet amortissement est dû à la fois à l'éventail plus complet de données expérimentales et au perfectionnement des calculs récents. Bien que la valeur la plus probable pour α soit autour de $-0,25 \alpha_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$, notre contribution a permis de fixer une "fourchette" raisonnable pour α entre $-0,25$ et $-0,34 \alpha_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$ donnant pour le facteur nucléaire $\frac{\Delta R}{R}$ du ^{57}Fe une valeur comprise entre $-0,59$ et $-0,91.10^{-3}$. L'ionicité des matrices que nous avons choisi pour cette étude nous a permis d'utiliser avec succès les calculs de WATSON et de BLOMQUIST pour les densités de charge au noyau. Les valeurs les plus élevées du D.I. du Fe^{2+} et Fe^{3+} jamais rencontrées dans la littérature jusqu'alors ont été mesurées dans ce travail pour le ^{57}Fe dans KMgF_3 et surtout le ^{57}Fe dans CaF_2 . Ces résultats ont ainsi permis d'écarter définitivement des calibrations du D.I. plus anciennes. Nous pensons que le problème le plus délicat pour approcher $\frac{\Delta R}{R}$ est le calcul de la contribution

Auteurs	Dominante	Caractérisation de l'expérience ou du calcul	$\alpha(a_0^3 \text{ mm.s}^{-1})$	$\left(\frac{\Delta R}{R}\right) \times 10^3$
CHAPPERT, REGNARD et DANON (1971)*	EXP	mesure du D.I. pour Fe^{2+} et Fe^{3+} dans KMgF_3 et calcul effectué avec les densités électroniques de WATSON	- 0,28	- 0,8
Mc NAB, MICKLITZ et BARRETT (1971) [23]	EXP	mesure du D.I. hybride : Fe^{2+} dans FeF_2 et fer métallique dans les matrices gaz rares solides (Ar, Kr, Xe) : a) en prenant les valeurs calculées pour l'ion libre b) en prenant les calculs Hartree Fock de BLOMQUIST	- 0,36 - 0,33	- 1,06 - 0,91
RUGGSEGER et KUNDIG (1972) [24]	EXP	calibration déduite de l'influence de l'environnement chimique sur le temps de vie de l'état excité 14,4 keV (assez mauvaise précision)	- 0,11	- 0,32
SHARMA et SHARMA (1972) [25]	EXP	D.I. du ^{57}Fe dans Fe_2O_3 et dans les grenats de fer et de terres rares	- 0,15	- 0,41
MICKLITZ et BARRETT (1972) [26]	EXP	Fer dilué dans les matrices de gaz rares solides	- 0,31	- 0,87
TRAUWEIN, REGNARD, HARRIS, MAEDA* (1973)	CALC	calcul d'orbitales moléculaires sur Fe^{1+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} dans KMgF_3	- 0,34 (valeur moyenne)	- 0,91
REGNARD et FELZL (1973)*	EXP	extrapolation à partir des D.I. des états de charge multiples du fer dans MgO , CaO , KMgF_3 et CaF_2 corrigés des effets de recouvrement	- 0,25	- 0,59
WALCH et ELLIS (1973) [27]	CALC	calcul de perturbation atomique en utilisant un modèle d'orbitales moléculaires sur le ^{57}Fe dans une matrice d'Argon - prise en compte de la distorsion d'"overlap" et de la covalence	- 0,38	- 1,03
DUFF (1974) [21]	CALC	calcul Unrestricted Hartree Fock pour le complexe FeF_6^{3-} en tenant compte de tous les électrons	- 0,23	- 0,55
TRAUWEIN, HARRIS, FREEMAN et DESCLAUX (1974) [22]	CALC	calcul relativiste de la densité électronique reliée au D.I. du Fe^{2+} dans des complexes moléculaires d'oxygène, de fluor, et du fer dans les gaz rares solides	- 0,25	- 0,59

T A B L E A U V,5

Calibrations récentes du déplacement isométrique (D.I.)

Dans le calcul de $\frac{\Delta R}{R}$, on tient compte du facteur

de correction relativiste $S'(Z) = 1,29$

3s (partie importante extérieure à 3d), car les contributions 1s et 2s (électrons du coeur) profondément intérieures à 3d se calculent bien et que la contribution 4s dans tous les cas très petite ne peut influencer beaucoup le résultat final.

4. COVALENCE DES COMPLEXES FER - LIGANDES ETUDIES

Lorsqu'on considère le modèle du complexe moléculaire (ion central + ligandes), nous savons que les propriétés électroniques de l'ion central peuvent être fortement modifiées par leur liaison aux ligandes voisins. Un des effets très importants qui résulte du mélange entre une orbitale vide de l'ion central $\phi\downarrow$ et une orbitale occupée des ligandes $\chi\downarrow$ (χ représente ici une combinaison linéaire adaptée à la symétrie des fonctions d'onde des ligandes) est connu sous le nom d'effet de covalence. Le jeu d'orbitales qui en résulte s'écrit :

$$(1 - S^2)^{-\frac{1}{2}} [\phi\downarrow - S\chi\downarrow]; \chi\downarrow; (1 + 2S\gamma + \gamma^2)^{-\frac{1}{2}} [\chi\downarrow + \gamma\phi\downarrow]$$

Ce mélange équivaut à laisser l'électron de bas spin \downarrow de l'ion voisin (ligande) passer un certain temps dans le trou de bas spin \downarrow de l'ion métal. $(1 - S^2)^{-\frac{1}{2}}$ et $(1 + 2S\gamma + \gamma^2)^{-\frac{1}{2}}$ sont des constantes de normalisation. γ s'appelle le facteur de mélange "covalent". Le mélange covalent s'établit jusqu'à stabilisation du système à N électrons. Il introduit des termes supplémentaires à la densité de charge du système et donne au second ordre en γ et S la contribution suivante :

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{c\downarrow}(r) = & \gamma^2 [|\phi\downarrow(r)|^2 - |\chi\downarrow(r)|^2] - \gamma [\phi^*\downarrow(r) \chi\downarrow(r) \\ & + \phi\downarrow(r) \chi^*\downarrow(r) - 2S |\chi\downarrow(r)|^2] \end{aligned} \quad (V.9)$$

La première partie de cette expression montre de façon explicite le déplacement de charge des ligandes vers l'ion central. On introduit donc en général la covalence par un mélange entre les orbitales s et p des ligandes avec les orbitales vides de l'ion central : on suppose ici que des électrons sont transférés à partir des ligandes premiers voisins constituant les octaèdres d'oxygène ou de fluor vers les orbitales vides d, s, p de l'ion paramagnétique central. Il est important de connaître l'évolution de la

covalence pour le fer dans les différents systèmes car à la fois la covalence et l'effet Jahn-Teller (J.T) dynamique réduisent la valeur du moment angulaire L des ions paramagnétiques dans les cristaux par rapport à l'ion libre. Cette réduction de L s'accompagne directement d'une réduction du facteur g et de la contribution orbitale H_{ORB} au champ hyperfin [2]. On doit donc essayer d'évaluer la contribution due à l'effet Jahn-Teller dynamique et celle due à la covalence :

$$k_{Ze} = k_{Ze}^{JT} \cdot k_{Ze}^{COV} \text{ (effet Zeeman)}$$

$$k_{hf} = k_{hf}^{JT} \cdot k_{hf}^{COV} \text{ (interaction orbitale hyperfine)}$$

Pour obtenir une évaluation des facteurs de réduction covalents, k_{Ze}^{COV} et k_{hf}^{COV} , une des observables physiques la plus sensible au transfert de charge des ligandes vers l'ion central est la valeur du D.I.. La contribution de ce transfert à la densité de charge de l'ion central est loin d'être négligeable dans le cas du Fer. Dans les calibrations proposées en spectroscopie Mössbauer, on néglige l'effet de la covalence avec les orbitales d (c'est-à-dire on ne modifie pas l'écrantage des orbitales d), en ne tenant compte que de la contribution des orbitales atomiques 4s, partiellement occupées par les électrons des ligandes :

$$\delta = \alpha(2 \sum_{n=1}^3 |\Psi_{ns}(0)|^2 + x|\Psi_{4s}(0)|^2) \text{ pour une configuration } 3d^n 4s^x.$$

$|\Psi(0)|^2_{tot}$ est une fonction linéaire croissante de x qui représente la contribution des électrons 4s de l'ion central provenant du mélange covalent. Compte tenu du fait que $\frac{\Delta R}{R}$ est négatif pour le ^{57}Fe , δ est donc une fonction linéaire décroissante de x. Nous avons d'ailleurs obtenu une telle loi en portant les valeurs du D.I. des Fe^{1+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} dans MgO , CaO , KMgF_3 , CaF_2 en fonction du champ de polarisation de coeur d'une configuration $3d^5$ dans ces matrices (proportionnel à l'occupation des orbitales 4s). Donc pour une configuration $3d^n 4s^x$ donnée (n fixe) située dans des environnements de ligandes différents, plus x est petit, plus la valeur de δ est grande. En d'autres termes la covalence a pour effet de diminuer sensiblement la valeur du déplacement isomérique.

Dans notre problème d'impuretés de fer entourées par des octaèdres ou cubes d'oxygène et de fluor, il serait intéressant de connaître l'influence de la covalence (petite dans notre cas de composés ioniques) sur les observables électroniques. Nous avons porté sur le tableau V,6 un jeu de données expérimentales qui permet de comprendre l'évolution de la covalence dans les complexes Fer-ligandes étudiés. Ces données donnent des renseignements intéressants à la fois sur l'ionicté des matrices utilisées et sur l'ionicté de l'impureté essentielle, le Fe^{2+} , partie intégrante d'un complexe d'oxygène ou de fluor.

Nous avons indiqué sur ce tableau :

1) en ce qui concerne les caractéristiques des matrices étudiées :

- les paramètres de la maille cristallographique de la matrice hôte
- les distances ion métal - ligandes M-L
- la différence d'électronégativité Δx entre l'ion métal et le ligande qui teste en fait l'ionicté de la matrice hôte.
- les points de fusion des cristaux étudiés

2) en ce qui concerne les caractéristiques des complexes moléculaires (impureté de Fer + ligandes premiers voisins) étudiés :

- la symétrie du site substitutionnel dans lequel se trouve l'impureté Fe^{2+} , et le nombre de ligandes proche voisins n .
- les distances proposées entre le Fe^{2+} et les ligandes $d(\text{Fe}^{2+} - \text{L})$. Ces distances ont été calculées en supposant les mêmes compressibilités pour le fer et les ions hôtes substitués.
- le paramètre de covalence de Pauling $\frac{C}{n}$ [29] dérivé de la différence d'électronégativité entre les fers substitutionnels et les ligandes permettant de calculer la covalence du complexe.
- les valeurs du déplacement isomérique δ pour le Fe^{2+} dans les sites substitutionnels.
- les valeurs du champ de polarisation de coeur du Fe^{2+} déduites à partir des valeurs du champ magnétique hyperfin induit par un champ magnétique extérieur H_{ext} .

Matrices étudiées	MgO:Fe ²⁺	CaO:Fe ²⁺	KMgF ₃ :Fe ²⁺	CaF ₂ :Fe ²⁺
a_0 (Å) paramètre de maille de l'hôte	4,203	4,799	3,973	5,463
distance M-L (Å) M=Mg ²⁺ , Ca ²⁺ L = O ²⁻ , F ⁻	2,106	2,405	1,99	2,366
Δx (M - L) ionicté de la matrice	2,3	2,5	2,75	2,95
point de fusion F(C°) de la matrice hôte	2800	2580	1090	1360
complexes étudiés	(Fe O ₆) ⁴⁻	(Fe O ₆) ⁴⁻	(Fe F ₆) ⁴⁻	(Fe F ₈) ⁶⁻
symétrie du site n=nombre de ligandes	octaed. 6	octaed. 6	octaed. 6	cub. 8
distance (Fe ²⁺ - L) proposée. L = O ²⁻ , F ⁻	2,15	2,29	2,05	2,25
c/n covalence du complexe	0,1	0,1	0,077	0,058
IS = δ (mm/s)	1,10	1,20	1,42	1,54
H _{CP} (KOe)	- 460	- 468	- 495	
A(3d ⁵)	81,5	81,6	91	95

T A B L E A U V,6

Données expérimentales illustrant l'évolution du mélange covalent

- les valeurs de la constante d'interaction hyperfine A (mesurée en R.P.E.) pour une configuration $3d^5$ (Mn^{2+}) diluée dans les matrices étudiées [14].

Cette dernière fournit une mesure complémentaire de la covalence de celle déduite par les valeurs du déplacement isomérique. En effet le splitting hyperfin A d'une configuration $3d^5$ (Mn^{2+}) dépend fortement du cristal hôte et est nettement plus important pour les cristaux ioniques que covalents : dans l'atome libre les orbitales 4s s'étendent plus loin que la couche 3d. Ainsi le potentiel d'échange 3d cause une large déformation radiale de l'orbitale de spin parallèle 4s induisant une densité de spin positive 4s importante au noyau. Cette polarisation d'échange peut être si grande qu'elle peut pratiquement annuler la densité de spin négative due aux couches intérieures. Ainsi la mise en jeu de la liaison 4s réduit A d'une quantité importante. Le degré de la polarisation d'échange proportionnel au spin 3d de l'ion central reflète ainsi la covalence des électrons 3d.

Parallèlement à cela, la variation du champ de polarisation de coeur provient en majorité du transfert des électrons de spin bas des ligandes dans la couche 4s fournissant de cette façon une mesure directe de l'occupation 4s.

Un autre paramètre intéressant pour la covalence du complexe est le paramètre de covalence de Pauling dérivé de la différence d'électronégativité entre les fers substitutionnels et les ligandes L, $x_{Fe} - x_L$ du complexe ($Fe L_n$) [29]. La relation entre le paramètre hyperfin A et la liaison dans les cristaux a été mise en évidence sur une base quantitative par MATUMURA [30] qui a porté les valeurs de A en fonction du paramètre de covalence de Pauling et a montré que la relation entre les deux était linéaire. On peut calculer la covalence dans un complexe particulier en utilisant la relation empirique de HANNAY et SMYTH [31] :

$$c = 1 - 0,16 |x_{Fe} - x_L| - 0,035 (x_{Fe} - x_L)^2 \quad (V.10)$$

On doit remarquer que cette expression a été obtenue en utilisant les moments électriques dipolaires de molécules d'hydrures halogénés comme mesures du caractère ionique de la liaison. Les électronégativités x sont tirées de l'article de GORDY et THOMAS [32]. Finalement la covalence du

complexe selon PAULING s'obtient en divisant c par le nombre de ligandes. A l'aide des valeurs $x_{Fe^{2+}} = 1,7$, $x_{O^{2-}} = 3,5$ et $x_{F^-} = 3,95$, on obtient 10 % de covalence pour Fe^{2+} dans MgO et CaO , 7,7 % pour Fe^{2+} dans $KMgF_3$ et 5,8 % pour le Fe^{2+} dans CaF_2 . On ne peut donc pas trancher à partir de ceci sur la covalence des systèmes $MgO : Fe^{2+}$ et $CaO : Fe^{2+}$ (paramètre de Pauling $c = 0,1$), car ce calcul ne tient absolument pas compte des distances impureté-ligandes. L'ensemble des autres paramètres portés sur ce tableau : valeur du D.I., champ de polarisation de coeur, distances $Fe^{2+} - L$ permet cependant de préciser que le système $CaO : Fe^{2+}$ est plus ionique que $MgO : Fe^{2+}$. D'autre part la constante hyperfine d'une configuration $3d^5$ est plus importante dans CaO que dans MgO et le champ de polarisation de coeur pour Mn^{2+} dans CaO , $H_{CP} = -250$ KOe est également supérieur à celui pour Mn^{2+} dans MgO , $H_{CP} = -232$ KOe. Le champ de polarisation de coeur et le déplacement isomérique s'avèrent donc être les données expérimentales les plus sensibles au mélange covalent. Cependant le déplacement isomérique a l'avantage d'être une mesure directe tandis que le champ de polarisation de coeur s'obtient indirectement à partir de la valeur du champ magnétique hyperfin.

Dans le cas des complexes Fer - ligandes étudiés, le caractère d'ionicté augmente donc dans le sens $MgO : Fe^{2+} \rightarrow CaO : Fe^{2+} \rightarrow KMgF_3 : Fe^{2+} \rightarrow CaF_2 : Fe^{2+}$ et dans le cas le plus ionique ($CaF_2 : Fe^{2+}$) on doit se trouver dans une situation très proche de l'ion libre. Compte tenu de ce qui précède, on peut négliger la réduction due à la covalence pour CaF_2 et peut-être même pour $KMgF_3$, mais certainement pas pour $CaO : Fe^{2+}$ et $MgO : Fe^{2+}$.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — Réévaluation de la calibration du déplacement isomérique de ^{57}Fe . Note (*) de MM. **JACQUES CHAPPERT**, **JEAN-RENÉ RÉGNARD** et **JACQUES DANON**, présentée par M. Louis Néel.

L'étude par effet Mössbauer du système $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}$ permet de déduire une valeur expérimentale, $\alpha \sim -0,28 a_0^3 \text{ mm. s}^{-1}$, de la constante de proportionnalité entre le déplacement isomérique et la densité d'électrons s au noyau de fer. Cette valeur est bien inférieure à la valeur $-0,5 a_0^3 \text{ mm. s}^{-1}$ proposée par Walker, Wertheim et Jaccarino et utilisée habituellement pour la calibration du déplacement isomérique des composés de fer.

Le déplacement isomérique δ mesuré par effet Mössbauer est relié à la densité d'électrons s au noyau de la source et de l'absorbant par l'expression

$$(1) \quad \delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 S'(Z) \frac{\Delta R}{R} \{ \psi_A^2(0) - \psi_S^2(0) \},$$

où $\Delta R/R = (R_{\text{exc}} - R_{\text{fond}})/R_{\text{fond}}$ représente la variation relative du rayon R du noyau entre les états excité et fondamental et $S'(Z)$ est un facteur de correction relativiste dépendant du nombre d'électrons Z (1). L'expression (1) peut s'écrire simplement :

$$(2) \quad \delta = \alpha \Delta \psi^2(0),$$

où $\Delta \psi^2(0)$ représente la différence de densité électronique aux noyaux de deux composés différents pour lesquels on mesure le déplacement isomérique δ et α est une constante de proportionnalité. Une calibration de δ , c'est-à-dire la connaissance de α , a été proposée par Walker, Wertheim et Jaccarino (2). Ces auteurs utilisent les valeurs de δ mesurées pour des

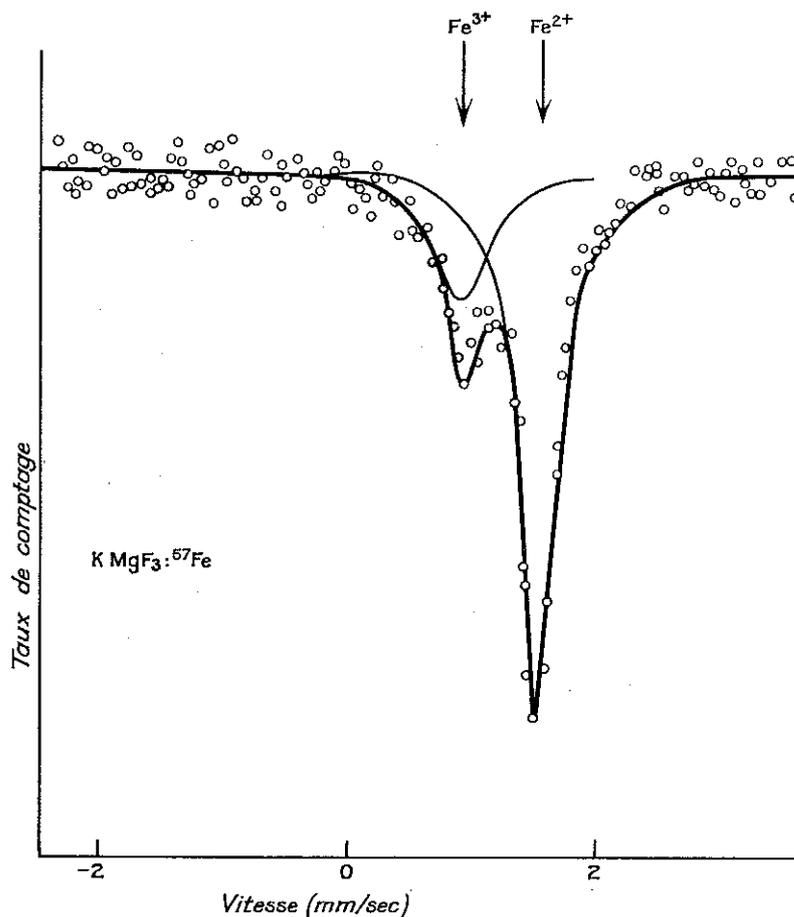
TABLEAU.

Valeurs du déplacement isomérique δ en mm. s^{-1} (par rapport au ferrocyanure de sodium) (2) et densités électroniques (3) en unités atomiques.

Composés.	δ (mm. s ⁻¹).	$\psi_S^2(0)$.
Fe ^{II} F ₂	} 1,35	11879,568 (3 d ⁶)
Fe ^{II} SO ₄ , 7H ₂ O		
YIG	} 0,50	11881,330 (3 d ⁵)
Fe ^{II} (SO ₄) ₃ , 6H ₂ O		

(2)

composés ioniques de fer bivalent et trivalent et les fonctions d'onde de l'ion libre calculées par Watson (3). Ces données sont rassemblées dans le tableau. Toutes les valeurs de δ citées ici prennent pour référence la position de la raie du ferrocyanure de sodium. Négligeant le facteur rela-



Spectre Mössbauer à température ambiante d'un monocrystal de KMgF_3 dopé avec $\sim 0,05$ atomes % de ^{57}Fe . La source de rayonnement γ est constituée de ^{57}Co diffusé dans une matrice de chrome.

tiviste $S'(Z)$ [égal à 1,3 pour Fe (4)] et admettant l'absence de covalence, c'est-à-dire une configuration électronique $3d^6$ et $3d^5$ respectivement pour les ions bivalent et trivalent, Walker et coll. (2) déduisent $\Delta R/R = -1,8 \cdot 10^{-3}$ correspondant à $\alpha \sim -0,5 a_0^3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. En introduisant $S'(Z) = 1,3$, la valeur de $\Delta R/R$ se ramène à $-1,4 \cdot 10^{-3}$ pour la même valeur de α . Par la suite Ingalls et coll. (4) ont expliqué la variation en fonction de la pression de δ dans le fer métallique avec α de l'ordre

(3)

de $-0,4 a_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$ mais leurs mesures ne permettent pas de déterminer α avec précision.

L'hypothèse d'un caractère totalement ionique pour les composés pris comme référence de la calibration (tableau) a été critiquée [(5), (6)] car il est bien connu que les ligandes modifient fortement la configuration électronique de l'ion central, particulièrement dans le cas du fer trivalent (7). En introduisant des corrections dues à la covalence (8), un déplacement δ égal à $\sim 0,95 \text{ mm.s}^{-1}$ a été extrapolé pour la configuration $3d^5$ de l'ion fer. Associé à $\delta = 1,35 \text{ mm.s}^{-1}$ pour un composé ionique bivalent et aux valeurs de densités électroniques du tableau, ceci conduit à $\alpha \sim -0,23 a_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$ (9). L'abaissement de α par rapport à la valeur de Walker et coll. (2) est également suggéré par des calculs de densité d'électrons s au noyau de fer dans KFeF_3 , en fonction de la distance fer-fluor et leur comparaison avec des mesures de δ sous pression (8). Récemment des calculs de bande sur le fer métallique ont indiqué $\alpha = -0,19 a_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$ (9).

L'étude par effet Mössbauer du composé KMgF_3 dopé avec ^{57}Fe révèle la présence de deux raies d'absorption ayant des déplacements isomériques de $1,40 \pm 0,02$ et $0,80 \pm 0,03 \text{ mm.s}^{-1}$ (10) (*fig*). Ces raies sont attribuées aux contributions des ions fer à l'état bivalent et trivalent respectivement. On remarque que la valeur $0,80 \text{ mm.s}^{-1}$ est très supérieure à la valeur limite $0,50 \text{ mm.s}^{-1}$ utilisée par Walker et coll. (2). Ceci indique donc l'existence d'un effet de covalence important dans les composés trivalents du tableau. Le caractère fortement ionique des liaisons du fer trivalent dans KMgF_3 est ainsi démontré. Utilisant les valeurs de densités électroniques du tableau et les valeurs de δ mesurées pour le système $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}$, on déduit une valeur supérieure de $\alpha \leq -0,34 a_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$. Une correction de covalence de l'ordre de 15 à 20 %, suggérée par la réduction de la constante d'interaction hyperfine mesurée par RPE (11) ramène cette valeur expérimentale à $\sim -0,28 a_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$, en accord satisfaisant avec celle calculée antérieurement. Ceci correspond à $\Delta R/R \sim -0,8 \cdot 10^{-3}$. En conclusion il nous semble que l'on peut considérer α voisin de $-0,25 a_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$ comme étant une valeur raisonnable pour la calibration du déplacement isomérique.

A la rédaction de cette Note, nous avons appris que l'étude des spectres d'électrons de conversion dans le fer métallique dopé avec ^{57}Co conduit à des valeurs proches de $\alpha = -0,2 a_0^3 \text{ mm.s}^{-1}$ (12).

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) D. A. SHIRLEY, *Rev. Mod. Phys.*, 36, n° 1, 1964, p. 339.

(2) L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM et V. JACCARINO, *Phys. Rev. Letters*, 6, 1961, p. 98.

(3) R. E. WATSON, *Solid State and Molecular Theory Group*, Tech. Rept. n° 12, M. I. T., Cambridge, Massachusetts, 1959.

(4)

- (⁴) R. INGALLS, H. G. DRICKAMER et G. DE PASQUALI, *Phys. Rev.*, 155, 1967, p. 165; R. INGALLS, *Ibid.*, 155, 1967, p. 157.
- (⁵) J. DANON dans *Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics*, Tech. Rept. Ser. Intern. At. Energy Agency, 50, Vienne, 1966, p. 89.
- (⁶) V. I. GOLDANSKII dans *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, par V. I. GOLDANSKII et R. H. HERBER, Academic Press, New York, 1968.
- (⁷) C. K. JORGENSEN, *The Nephelauxetic Series in Inorganic Chemistry*, 4, 1962, p. 73, Interscience Publishers.
- (⁸) E. SIMANEK et A. Y. C. WONG, *Phys. Rev.*, 166, 1968, p. 348.
- (⁹) S. WAKOH et Y. YAMASHITA, *J. Phys. Soc. Japan*, 25, 1968, p. 1272.
- (¹⁰) J. CHAPPERT, J. R. REGNARD, R. B. FRANKEL, A. MISETICH et N. A. BLUM, *Conf. Intern. de Magnétisme*, Grenoble, 1970 (à paraître au *Journal de Physique*).
- (¹¹) E. SIMANEK et K. A. MÜLLER, *J. Phys. Chem. Solids*, 31, 1970, p. 1027.
- (¹²) F. PLEITER et B. KOLK, Communication privée.

PUBLICATION V, 2

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 7, NUMBER 3

1 FEBRUARY 1973

Isomer-Shift Calibrations Using Multivalent States of ⁵⁷Fe in KMgF₃[†]

A. Trautwein*

Institut für Metallphysik, Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken, West Germany

and

J. R. Regnard

Centre d'Etudes Nucleaires, Grenoble, France

and

Frank E. Harris

Department of Physics, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112

and

Y. Maeda‡

Institut für Metallphysik, Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken, West Germany

(Received 14 July 1972)

KMgF₃ single crystals were doped with ⁵⁷Fe and irradiated by ⁶⁰Co γ rays. The obtained Fe⁺, Fe²⁺, and Fe³⁺ states in KMgF₃ were investigated by Mössbauer spectroscopy. The isomer-shift values were correlated with electron densities $\rho(0)$ as evaluated by using an open-shell molecular-orbital procedure. The resulting isomer-shift calibration constant α is $(-0.34 \pm 0.04) a_0^3 \text{ mm sec}^{-1}$.

I. INTRODUCTION

The Mössbauer isomer shift (IS) between two iron compounds is proportional to the difference of the electron densities $\Delta\delta(0)$ at the Mössbauer nuclei: $\Delta\delta = \alpha\Delta\rho(0)$. Knowing α one could derive

electron densities directly from δ . There exist several theoretical approaches to derive $\rho(0)$, as reviewed by Kalvius.¹ In the present paper we use a spin-projected configuration-interaction method² followed by a renormalization procedure of the Fe 3s atomic orbital to evaluate $\rho(0)$. The investi-

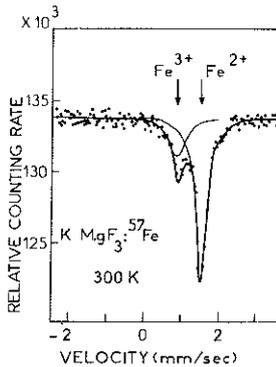


FIG. 1. Experimental Mössbauer spectrum of ^{57}Fe -doped KMgF_3 (sample 1) showing the Fe^{3+} and Fe^{2+} lines at 300 K.

gation of δ and $\rho(0)$ of ^{57}Fe in KMgF_3 in three different valence states, 1^+ , 2^+ , and 3^+ , has some advantage: (i) The molecular-orbital (MO) calculations are highly consistent with respect to the use of parameters. The only change is that of the charge q of the system FeF_6^{-q} and that of the interatomic distance $R_{\text{Fe-F}}$. (ii) The isomer shifts for Fe^+ , Fe^{2+} , and Fe^{3+} are quite different, making the whole calibration procedure relatively insensitive to small errors in δ or $\rho(0)$.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

For the measurements we have used two single crystals of KMgF_3 doped with 0.05-at.% (sample 1) and 0.01-at.% (sample 2) ^{57}Fe , respectively. The crystals were grown by the Czochralski method³ and cleaved in 0.8-mm slices parallel to the (100) plane. In order to produce Fe^{1+} , sample 2 was irradiated at liquid-nitrogen temperature (77 K) for two days with ^{60}Co γ rays ($E_\gamma = 1.33$ and 1.17 MeV, dose rate = 1 Mrad/h). The irradiation was done in the ^{60}Co irradiation pool at the Nuclear Center of Grenoble. Then the probe was transferred into the cryostat at 77 K, and the measurement was repeated at room temperature and again at 77 K. To obtain good statistics, ten days were required for each spectrum. ^{57}Co in chromium at 300 K was used as the source.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

The room-temperature Mössbauer spectrum of the unirradiated sample 1 is shown in Fig. 1. It can be interpreted as resulting from the two valence states Fe^{3+} and Fe^{2+} having an I. S. of 0.77 and 1.42 mm/sec, respectively, relative to sodium ferro-

TABLE I. Experimental isomer-shift values (mm/sec), presented vs sodium ferrocyanide.

I. S.	77 K	300 K
Fe^{1+}	2.11 ± 0.03	1.97 ± 0.03
Fe^{2+}	1.54 ± 0.02	1.42 ± 0.02
Fe^{3+}	...	0.77 ± 0.02

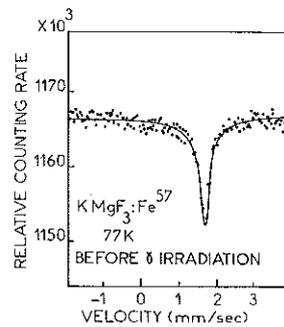


FIG. 2. Mössbauer spectrum of Fe -doped KMgF_3 (sample 2) before γ irradiation, showing the presence of only one Fe^{2+} line at 77 K.

cyanide (Table I). These values have been already discussed in an earlier work.⁴

Before γ irradiation, sample 2 shows liquid-nitrogen (Fig. 2) and room-temperature spectra which are characterized by only a Fe^{2+} line. After γ irradiation at 77 K, the liquid-nitrogen Mössbauer spectrum is composed of two lines (Fig. 3): the Fe^{2+} line having an IS of 1.54 mm/sec and an extra line having an IS of 2.11 mm/sec (versus sodium ferrocyanide). The intensity of this line represents about 18% of the total absorption. This additional line after irradiation may be due to the presence of a $1+$ charge state in the crystal where this valence state could be produced by the trapping of an electron by an Fe^{2+} impurity ($\text{Fe}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{1+}$). For the moment, we don't know the exact mechanism which is responsible for this charge transfer, but EPR experiments are in progress in order to determine the nature of the center involved in this charge-transfer process. At room temperature (Fig. 4) the two lines are still present, now having an I. S. of 1.42 and 1.97 mm/sec for Fe^{2+} and Fe^{1+} , respectively (Table I). Here the contribution of the Fe^{1+} line to the total intensity is only 8%. Re-measuring at 77 K leads to the same spectrum as given by Fig. 3. From the intensity change between 77 K and room temperature we deduce effective Debye temperatures⁵ of 400 ± 80 K for Fe^{2+} and 150 ± 50 K for Fe^{1+} , corresponding to mean-square displacements $\langle x^2 \rangle$ for Fe^{2+} and Fe^{1+} of 0.5×10^{-2} and $3.5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$, respectively. The second-order Doppler

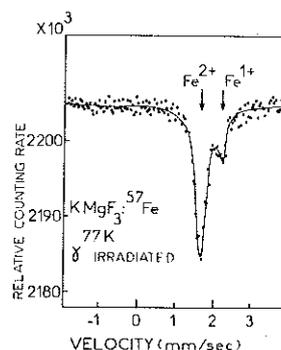


FIG. 3. Mössbauer spectrum of sample 2 after γ irradiation showing the appearance of a Fe^{1+} extra line at 77 K.

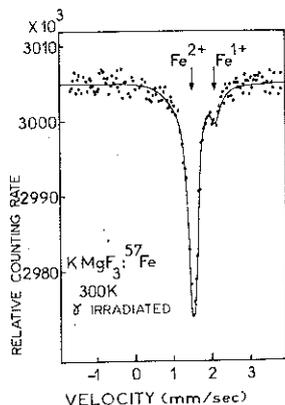


FIG. 4. Mössbauer spectrum of sample 2 after γ irradiation at 300 K.

shifts δ_{so} calculated with these Debye temperatures in the Debye approximation⁶ are in good agreement with the observed values (Table II). In MgO, Chappert *et al.*⁷ found the same order of magnitude for the isomer shift and the effective Debye temperature for Fe¹⁺. In addition, these authors⁷ proved the 1+ charge state in that compound by a Mössbauer experiment in an external magnetic field.

Although the charge-state identification is the most straightforward explanation of the observed spectra, one also might consider other possibilities, such as the presence of a quadrupole doublet instead of a Fe²⁺ single line superimposed upon the Fe¹⁺ single line. Such an interpretation, however, can be ruled out because of the known temperature dependence of the Fe²⁺ line. Therefore, we may regard the observed values for both the isomer shift and Θ_D of Fe¹⁺ in KMgF₃ as a confirmation of this iron valence state.

IV. EVALUATION OF ELECTRON DENSITY $\rho(0)$

The iron-fluoride complexes which we study here have "high-spin" states as ground states, necessitating the use of singly occupied MO's. For this problem we supplement Hückel calculations by proceeding to a limited configuration interaction (CI), simplifying the computations by using Hückel self-consistent-field (SCF) MO's to construct configurations. The exact description of this procedure and the use of iron and fluorine parameters is given elsewhere (in Ref. 2). In calculating $\rho(0)$, the electron density at the Fe nucleus, we used the following ideas and approximations.^{2,8}

(a) Fe 1S and Fe 2S contributions to $\rho(0)$ remain constant within different Fe compounds.

(b) The Fe 3S contribution to $\rho(0)$ is estimated by considering its lack of orthogonality to the valence orbitals of neighboring ligands. This nonorthogonality can be interpreted as requiring a renormalization of the Fe 3S wave function, with a consequent change in the coefficient of $|\psi_{3S}(0)|^2$ away from 2, even though the Fe 3S orbital is assumed

to remain fully occupied. This effect can be calculated by orthogonalizing the atomic wave function to the other occupied MO's:

$$\phi_{3S} = N \left(\psi_{3S} - \sum_{i \neq 3S} \langle \phi_i | \psi_{3S} \rangle \phi_i \right), \quad (1)$$

with

$$N = \left(1 - \sum_{i \neq 3S} |\langle \phi_i | \psi_{3S} \rangle|^2 \right)^{-1/2}.$$

The Fe 3S density at the nucleus, including 3d shielding effects but before the nonorthogonality correction, is taken as

$$2|\psi_{3S}(0)|^2 = 138.2 - 1.76 \left(\sum_{3d} P_{3d3d} - 5 \right).$$

This formula is based on Hartree-Fock atomic-orbital (HFAO) values for various electronic configurations of Fe and its ions.⁹

(c) The Fe 4S contribution to $\rho(0)$ is given by the product of $|\psi_{4S}(0)|^2$ and the amount of 4S occupancy. The latter is assumed to be given by the bond-order value P_{4S4S} rather than by the Mulliken population orbital charge q_{4S} . The quantity $q_{4S} |\psi_{4S}(0)|^2$ is probably a poorer measure of the 4S contribution to $\rho(0)$, as the overlap charge causing an occupancy difference from P_{4S4S} is for the most part not near the Fe nucleus.

Now the density at the Fe nucleus—not taking into account 1S and 2S contributions—may be written

$$\rho(0) = P_{4S4S} |\psi_{4S}(0)|^2 + \frac{2}{1-A} |\psi_{3S}(0) - B\psi_{4S}(0)|^2, \quad (2)$$

where

$$A = \frac{1}{4} \sum_{ab} P_{ab} S_{a,3S} S_{3S,b}, \quad B = \frac{1}{2} \sum_a P_{4Sa} S_{a,3S}.$$

(d) In using the above expression for $\rho(0)$, we assume that the overlap integrals are to be evaluated using HFAO's,¹⁰ as Slater-type orbitals (STO's) give a qualitatively incorrect overlap with Fe 3S.

(e) We may then omit the Fe 4S orbital from the summation in A and B, as $S_{3S,4S} = 0$.

(f) For $|\psi_{4S}(0)|^2$ we used two different values: (i) $2|\psi_{4S}(0)|^2 = 15a_0^{-3}$ was calculated by using the (nonrelativistic) Fermi-Segré-Goudsmit formula¹¹ and a relativistic correction term $S'(Z)$ which is about 1.3 for iron.¹² (ii) $2|\psi_{4S}(0)|^2 = 9a_0^{-3}$ was obtained by using the nonrelativistic HF method and correcting the result with $S'(Z)$.¹³

TABLE II. Intensity ratios and second-order Doppler-shift values δ_{so} for Fe²⁺ and Fe¹⁺ between 300 and 77 K.

	$\Theta_D(K)$	$I(77 K)/I(300 K)$ expt.	δ_{so} calc.	δ_{so} expt.
Fe ²⁺	400 ± 80	1 ± 0.03	0.12 ± 0.015	0.12 ± 0.03
Fe ¹⁺	150 ± 50	2.3 ± 0.06	0.16 ± 0.01	0.14 ± 0.03

TABLE III. Bond-order values P_{4S4S} , $\sum_{3d} P_{3d3d}$, corrected isomer shifts, charge densities at the nucleus $\rho(0)$, and spin populations n_s of iron complexes. Calculated data obtained by using spin-projected CI, with $S=\frac{3}{2}$ for FeF_6^{5-} , $S=2$ for FeF_6^{4-} , and $S=\frac{5}{2}$ for FeF_6^{3-} .

Compound	$[\text{Fe}^+\text{F}_6]^{5-}$	$[\text{Fe}^{2+}\text{F}_6]^{4-}$	$[\text{Fe}^{3+}\text{F}_6]^{3-}$
P_{4S4S}	0.125	0.14	0.14
$\sum_{3d} P_{3d3d}$	7.24	6.62	6.25
δ corrected ^a (mm/sec)	1.18	0.65	0
$\rho(0)$ calc. (a_0^{-3})	139.3 ^b	140.7 ^b	142.9 ^b
	138.5 ^c	140.0 ^c	142.2 ^c
n_s calc. (a_0^{-3})	1.4	1.7	1.95

^aThe values of Table I have been corrected due to different δ_{s0} for the three compounds at $T=300$ K and Θ_D (Fe^+) = 150 K, Θ_D (Fe^{2+}) = 400 K, Θ_D (Fe^{3+}) = 400 K; values of δ are given relative to $[\text{Fe}^{3+}\text{F}_6]^{3-}$.

^bCalculated with $2|\psi_{4s}(0)|^2 = 15 a_0^{-3}$.

^cCalculated with $2|\psi_{4s}(0)|^2 = 9 a_0^{-3}$.

(g) The isomer shifts of Fe^{2+} in KFeF_3 and KMgF_3 have very close values, namely, 1.395 mm/sec¹⁴ and 1.42 mm/sec¹⁵ at room temperature, both given relative to sodium ferrocyanide at 300 K. We therefore assume the same interatomic distance $R_{\text{Fe}^{2+}\text{-F}} = 2.06 \text{ \AA}$ ¹⁶ for both compounds. Owing to the change¹⁷ of the ionic radius of -0.12 \AA in going from Fe^{2+} to Fe^{3+} we extrapolate $R_{\text{Fe}^{3+}\text{-F}} = 1.94 \text{ \AA}$ for Fe^{3+} in KMgF_3 (close to $R_{\text{Fe}^{3+}\text{-F}} = 1.92 \text{ \AA}$ in KFeF_3)¹⁸ and $R_{\text{Fe}^{3+}\text{-F}} = 2.18 \text{ \AA}$ for Fe^+ in KMgF_3 .

In Table III we give bond-order matrix elements P_{4S4S} , $\sum_{3d} P_{3d3d}$, and calculated values $\rho(0)$ for the

three iron complexes. The spin-projected configuration-interaction procedure was applied to three different configurations for Fe^+ in KMgF_3 , namely, $d_t^5 d_e^2 s^0$, $d_t^4 d_e^3 s^0$, and $d_t^4 d_e^2 s^1$ (the notation d or s means that the MO has mainly a Fe 3d or a Fe 4s contribution). The latter two configurations lie considerably higher in energy (about 5 eV) than the former one. This is in agreement with findings recently reported by Micklitz and Barrett.¹⁹

V. DISCUSSION

Comparing the three complexes we note that the δ and $\rho(0)$ values of Table III correspond to a calibration constant $\alpha = \Delta\delta/\Delta\rho(0)$ between -0.30 and $-0.38 a_0^3$ mm/sec under the different conditions (i) and (ii). Though the difference of the two values for $2|\psi_{4s}(0)|^2$ entering our calculation [Eq. (2)] is pronounced, we find the corresponding α constants to be very close. This comes from the fact that the 4s contribution to $\rho(0)$ in all three cases is relatively small. The main contribution to the change in $\rho(0)$ is due to the renormalization of the Fe 3s wave function and to the 3d shielding effect. Our α value is in qualitative agreement with values published elsewhere by some of the present authors^{2,15} and by others.^{19,20} The disagreement of our α value with those published by other authors was already discussed elsewhere² on grounds of different theoretical approaches.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank Dr. U. Gonser, Dr. J. Pelzl, and Dr. D. L. Williamson for their helpful discussions.

[†]Supported in part by U. S. National Science Foundation under Grant No. GP-31373X, in part by an award from the Biomedical Sciences Support Grant at the University of Utah (U. S. Public Health Service Grant No. RR07092), and in part by the Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire, Orsay, France.

*Stay at the Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire, Orsay, France mainly supported by a fellowship (No. 531) of the European Molecular Biology Organization and in part supported by the French Government through Monsieur le Ministre des Affaires Etrangères de la République Française (No. 12778 CT/b/1).

[‡]Stay at the Institut für Metallphysik in Saarbrücken supported by Stiftung Volkswagenwerk.

¹G. M. Kalvius, in *Hyperfine Interactions in Excited Nuclei*, edited by Goldring and Y. Kalish (Gordon and Breach, New York, 1971), p. 523.

²A. Trautwein and F. E. Harris (unpublished).

³Crystals provided by Cristal Tech., Centre D'Etudes Nucléaires, Grenoble.

⁴J. Chappert, J. R. Regnard, R. B. Frankel, A. Missetich, and N. A. Blum, *J. Phys. C* **32**, 941 (1971).

⁵A. H. Muir, Jr., in *Atomics International Report* No. AI-6699, 1962 (unpublished).

⁶H. Wegener, *Der Mössbauer Effekt* (BI Hochschultas-

chenbücher, Mannheim, 1965), p. 110.

⁷J. Chappert, R. B. Frankel, and A. Missetich, *Phys. Rev.* **179**, 578 (1969).

⁸W. H. Flygare and D. W. Hafemeister, *J. Chem. Phys.* **43**, 789 (1965).

⁹R. E. Watson, in *Solid State and Molecular Theory Group Technical Report No. 12*, MIT, 1959 (unpublished).

¹⁰E. Clementi, *IBM J. Res. Develop. Suppl.* **9**, 2 (1965).

¹¹L. R. Walker, G. K. Wertheim, and V. Jaccarino, *Phys. Rev. Letters* **6**, 98 (1961).

¹²D. A. Shirley, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 339 (1964).

¹³J. Blomquist, B. Roos, and M. Sandbom, *J. Chem. Phys.* **55**, 141 (1971).

¹⁴H. K. Perkins and Y. Hazony, *Phys. Rev. B* **5**, 7 (1972).

¹⁵J. Chappert, J. R. Regnard, and J. Danon, *Compt. Rend.* **272**, 1070 (1971).

¹⁶A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (Oxford U.P., Oxford, England, 1962); K. Knox, *Acta Cryst.* **14**, 583 (1961).

¹⁷Table of Periodic Properties of the Elements, E. H. Sargent Scientific Lab, Equipment, Chicago, 1962.

¹⁸*Tables of Interatomic Distances and Configurations*

in Molecules and Ions, edited by L. E. Sutton (Chemical Society, London, 1965).

28, 1547 (1972).

¹⁰H. Micklitz and P. H. Barrett, *Phys. Rev. Letters*

⁹⁰T. K. McNab, H. Micklitz, and P. H. Barrett, *Phys. Rev. B* 4, 3787 (1971).

J. R. REGNARD and J. PELZL: Isomer Shift of Multiple Charge States 281

phys. stat. sol. (b) 56, 281 (1973)

Subject classification: 5; 13.4; 22.5.3; 22.6

*Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble***Isomer Shift of Multiple Charge States of Iron in CaO and CaF₂**

By

J. R. REGNARD and J. PELZL¹⁾

The isomer shifts of Fe²⁺ and Fe³⁺ in CaF₂ and of Fe¹⁺, Fe²⁺, and Fe³⁺ in ⁵⁷Co-doped CaO have been measured by the Mössbauer effect. The results are compared with existing data of the isomer shift of multivalent iron in KMgF₃ and MgO. The change of the electron density at the nucleus of the aliovalent iron is related to the covalency of the host lattices. Extrapolating to zero covalency a lower limit of the isomer shift calibration constant of ⁵⁷Fe, $\alpha = -0.25(3) a_0^3 \text{ mm s}^{-1}$, was deduced.

Les déplacements isomériques du Fe²⁺ et Fe³⁺ dans CaF₂ et du Fe¹⁺, Fe²⁺ et Fe³⁺ dans CaO dopé au ⁵⁷Co ont été mesurés par la technique Mössbauer. Les résultats sont comparés avec les valeurs connues du déplacement isomérique correspondant aux états multiples du fer dans KMgF₃ et MgO. La différence de la densité électronique au noyau due aux états de charge aliovalents du fer est reliée à l'évolution de la covalence dans les matrices étudiées. Une valeur inférieure de la constante de calibration du ⁵⁷Fe, $\alpha = -0.25(3) a_0^3 \text{ mm s}^{-1}$, peut être déduite en extrapolant à une covalence nulle.

I. Introduction

Aliovalent iron ions diluted in the same diamagnetic crystals often retain the site symmetry of the substituted host ion. In such a system the Mössbauer effect of different oxidation states of iron can be studied in the same chemical environment. Of special interest are isomer shift (I.S.) values between the multiple charge states of iron in a nearly ionic crystal and the dependence of the I.S. on the degree of covalency of the iron-ligand bond. Suitable host materials for such an investigation are MgO, CaO, KMgF₃, and CaF₂, where the degree of covalency in the anion-cation bond decreases going from MgO to CaF₂. In these crystals diluted iron can be found at cubic sites in 1+, 2+, and 3+ oxidation states. With the present work we have extended data on the I.S. between Fe¹⁺, Fe²⁺, and Fe³⁺ in matrices mentioned above. By extrapolating to zero covalency we tried to obtain an estimate of the change of the electron density at the nucleus between the three oxidation states of an isolated iron ion.

The Mössbauer effect measurements of the three iron oxidation states Fe¹⁺, Fe²⁺, and Fe³⁺ in the same compound were first reported in ⁵⁷Co-doped MgO by Chappert et al. [1]. Besides a significant decrease of the I.S. going from Fe¹⁺ to Fe³⁺ a large difference in the effective Debye-Waller factor has been found to be the main characteristic of the three valence states. Fe²⁺ and Fe³⁺ were also observed in single crystals of KMgF₃ doped with ⁵⁷Fe [2]. Recently the monovalent iron charge state has been created in Fe²⁺-doped KMgF₃ by γ -irradiation. Using the I.S. values of Fe¹⁺, Fe²⁺, and Fe³⁺ in KMgF₃, the I.S. calibration constant of ⁵⁷Fe could be improved by an M-O calculation [3]. The monovalent and divalent iron in ⁵⁷CoCl₂-doped CaO and Fe²⁺ in ⁵⁷Co:CaF₂ were first observed

¹⁾ Present address: Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin.

in an earlier Mössbauer experiment by Chappert [4]. In the present work we could observe the γ -resonance of the three valence states of iron in $^{57}\text{Co}:\text{CaO}$ whose I.S. and linewidth we have studied as function of temperature. We also report first results on ^{57}Fe -doped CaF_2 , where we have measured the I.S. of Fe^{2+} and Fe^{3+} at two temperatures. The I.S. values of the aliovalent iron in the different host lattices mentioned above will then be discussed in the last section.

2. Experimental Procedure

The Mössbauer experiments of iron in CaO were carried out with a single crystal of CaO doped with ^{57}Co as source. The source was prepared by depositing an NH_4OH solution of $^{57}\text{CoCl}_2$ onto a (100) surface of the single crystal samples. The crystals were first dried with an infrared lamp and then annealed at 1250°C in air for 60 h, followed by slow cooling. The strength of the sources was typically 1 mCi. The crystals were mounted in a dewar. The temperature could be varied continuously between 1.5 and 300°K . A sodium ferrocyanide room temperature absorber was moved relative to the dewar.

In CaF_2 the Mössbauer effect was measured in an absorber-type experiment with a single crystal of CaF_2 doped with 0.03% ^{57}Fe as absorber. The doped CaF_2 crystals were grown with the Czochralski method and cleaved in 0.5 mm slices parallel to (100) plane. First measurements were carried out at 77 and 300°K with a source of ^{57}Co -doped chromium which was at room temperature.

3. Experimental Results

The room temperature Mössbauer spectrum of ^{57}Co -doped CaO consists of three single lines having I.S. of -1.62 mm/s, -1.20 mm/s, and -0.63 mm/s relative to sodium ferrocyanide (NaFC). From their positions and from the temperature dependence of the intensities these lines are identified as due to Fe^{1+} , Fe^{2+} , and Fe^{3+} (Fig. 1). The typical linewidth was 0.30 mm/s. The intensity of Fe^{1+} , Fe^{2+} , and Fe^{3+} lines was found to be 10, 85, and 5%, respectively, of the total absorption. At 77°K the $1+$ line increased in intensity at the expense of the $2+$ line, making the two lines nearly equal in strength: 45 and 55% for the $1+$ and $2+$ states, respectively. The I.S. is -1.81 mm/s for Fe^{1+} and -1.36 mm/s for Fe^{2+} . From the intensity change between 300 and 77°K we got the following estimate of the effective Debye temperature θ . $\theta(\text{Fe}^{1+}) = 150(50)^\circ\text{K}$, $\theta(\text{Fe}^{2+}) = 400(80)^\circ\text{K}$. The Fe^{3+} line has disappeared at liquid nitrogen temperature which we explain by line broadening due to a magnetic hyperfine splitting. But we expect the Debye temperature of Fe^{3+} not to be largely different from the value found in MgO ($\theta(\text{Fe}^{3+}) = 400^\circ\text{K}$), where the $3+$ line could still be observed at 77°K [1]. As the temperature is lowered, the Fe^{2+} single line changes abruptly at 6.5°K to a quadrupole doublet with a splitting $\Delta E_Q = 0.34$ mm/s, similar to that observed in MgO [1]. This occurrence of the quadrupole splitting of the Fe^{2+} line at very low temperatures has been explained by Ham's theory and will be discussed in detail in a separate paper [5].

Fig. 2 shows the Mössbauer spectra of iron-doped CaF_2 at two temperatures. The room temperature spectrum is composed of two lines located at 1.54 and 0.83 mm/s relative to NaFC. Due to their positions and the absence of a quadrupole splitting, we account for them as Fe^{2+} and Fe^{3+} at the cubic Ca^{2+} sites. The contribution of the $3+$ line to the total intensity is 10%.

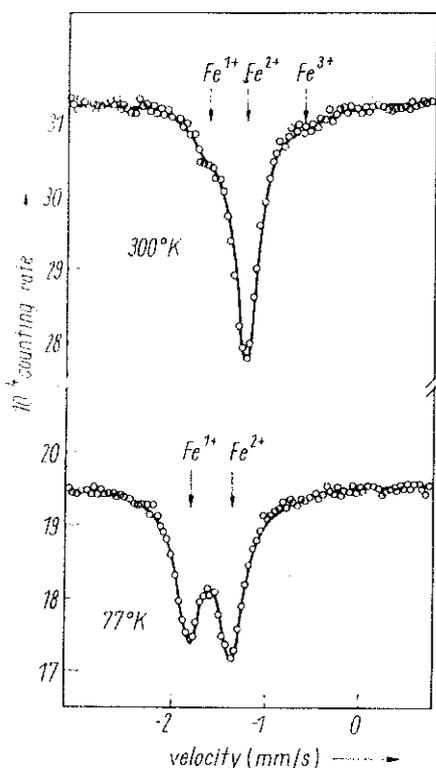


Fig. 1. Mössbauer spectra of Co-doped CaO at 300 and 77 °K

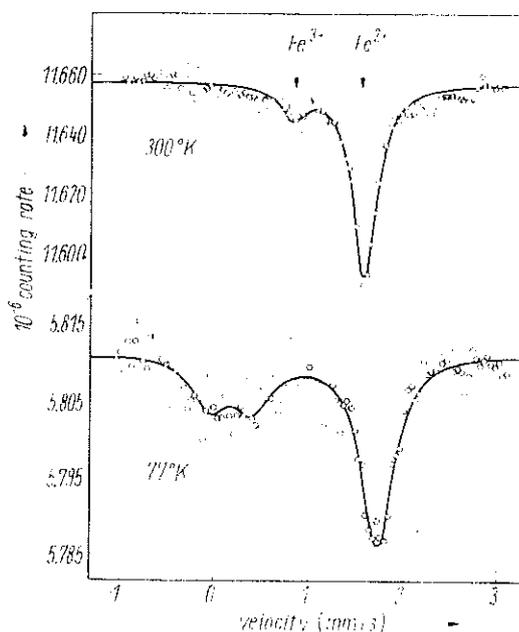


Fig. 2. Mössbauer spectra of ⁵⁷Fe-doped CaF₂ at 300 and 77 °K. The full lines are computer fits

At liquid nitrogen temperature the Fe²⁺ line shifts to 1.70 mm/s whereas, as in CaO, the resonance of the trivalent charge state at the cubic lattice site has disappeared. Until now unexplained is the increase of the width of the Fe²⁺ line from 0.30 mm/s at room temperature to 0.41 mm/s at 77 °K. Moreover the liquid nitrogen spectrum is characterized by the appearance of a broad resonance absorption at low velocities. This additional spectrum we could fit with a quadrupole doublet located at 0.21 mm/s having a splitting of $\Delta E_Q = 0.45$ mm/s. At room temperature this doublet has vanished. (In some samples there still remains a weak indication.) The position and splitting of these extra lines are similar to the doublet observed in iron-doped MgO [6]. In the latter compound the extra resonance has been attributed to Fe³⁺ pairs correlated with a charge compensating cation vacancy. Due to the observed temperature dependence of the intensity and the small iron concentration this explanation must be ruled out for CaF₂. Further experiments are in progress in order to determine the nature of this extra resonance.

4. Discussion

In Table 1 the measured isomer shifts of the multivalent charge states of iron at the regular lattice sites in CaO and CaF₂ are listed together with the recent results in KMgF₃ and MgO. In order to compare the values with regard to the electron density at the nucleus, one has to consider the contribution of the second order Doppler shift (S.D.). The relativistic change of the resonant γ -energy due to the zero point vibrations and thermal phonons is $\Delta v_{SD} = \pm \delta v$, where δv is

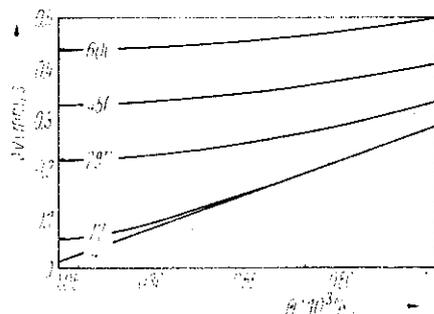
Table 1

Isomer shift (mm/s) of the multiple charge states of iron in the various compounds relative to NaFC. The plus and minus sign refers to an absorber or a source experiment, respectively. The typical error is ± 0.02 mm/s for Fe^{2+} and ± 0.03 mm/s for Fe^{3+} and Fe^{1+} .

	Fe^{1+}				Fe^{2+}				Fe^{3+}			
	300 °K	77 °K	4.2 °K	300 °K	77 °K	4.2 °K	300 °K	77 °K	4.2 °K	300 °K	77 °K	4.2 °K
$MgO:^{57}Co$ [1]	-1.55	-1.78		-1.10	-1.23		-0.50	-0.62				
$MgO:^{57}Fe$ [7]				-1.10			+0.38					+0.52
$CaO:^{57}Co^*$ [4]	-1.63	-1.81	-1.81	-1.20	-1.36		-0.63					
$CaO:^{57}Co$ [4]	-1.65			-1.24								
$KMgF_3:^{57}Fe$ [3]	+1.97	+2.11		+1.42	+1.54		+0.77					
$CaF_2:^{57}Co$ [4]				+1.55	+1.70							
$CaF_2:^{57}Fe^*$				-1.54			+0.83					

*) this work

Fig. 3. Second order Doppler shift δr of iron (including contribution of the zero point vibrations) as function of the Debye temperature θ . The parameters of the curves are the measuring temperatures in °K



given in the Debye approximation by [8]

$$\delta r = \frac{9 k_B \theta}{16 m c} \left(1 \pm \frac{8 T^4}{\theta^4} \int_0^{x_0} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right) \quad \text{with} \quad x_0 = \frac{\theta}{T}$$

The minus or plus sign refers to an absorber or source experiment, respectively. θ is the effective Debye temperature of the Mössbauer atom of mass m . Fig. 3 shows a computer plot of δr as function of θ for different measuring temperatures T in °K (intersection of the curves).

Using the same effective Debye temperatures for all compounds $\theta(\text{Fe}^{1+}) =$

150°K and $\theta(\text{Fe}^{2+}) = \theta(\text{Fe}^{3+}) = 400^\circ\text{K}$, the calculated S.D. is in reasonable agreement with the observed temperature dependence of the resonant γ -energies (Table 1). This result also indicates that a temperature change of the electron density at the nucleus due to excitations of electrons should be negligible [9]. An inspection of Fig. 3 further reveals that with increasing temperature T the S.D. depends less on θ . At 297°K the change of the S.D. throughout the θ region of the three iron valence states is within the experimental error of the I.S. values. Therefore we shall use in the following treatment the room temperature data of Table 1 in order to diminish the errors which can arise from the S.D. due to the uncertainties in the Debye temperatures.

The isomer shift between two iron compounds is proportional to the difference of their electron densities at the Mössbauer nucleus.

$$\Delta r_{\text{IS}} = \alpha \Delta |\rho(0)|^2$$

where the I.S. calibration constant α depends on the mean square nuclear radius. $|\rho(0)|^2$ is the relativistic electron density which is correlated to the nonrelativistic value $|\psi(0)|^2$ by

$$|\rho(0)|^2 = S'(z) |\psi(0)|^2$$

The entire relativistic factor $S'(z)$ is approximately 1.3 for iron [10].

The I.S. between the three iron valence states in the various compounds is mainly due to the different degree of shielding of the iron s-orbitals by the 3d electrons. To a less, but still remarkable extent the I.S. depends upon the chemical bond of the iron with the neighbouring anions. This change of the electron density at the iron nucleus in a crystal can be considered to result from two distinct contributions [11]. The first contribution arises from the overlap of the 3d wave functions with the ligand orbitals and the charge transfer into the empty 3d orbitals. Both effects diminish $|\psi(0)|^2$ and lead to an increase of the isomer shift. The second contribution, which involves mainly the overlap distortion of the iron 3s-shell and the charge transfer into the 4s orbital, enhances the

electron density at the nucleus. The influence of 4p effects on the I.S. are of smaller magnitude and we will neglect them.

In order to decide which of the mechanisms mentioned above may be the primary cause of the change of the I.S. in the various compounds, we have plotted in Fig. 4 the room temperature values of Table I against the core-polarization field per 3d spin (H_{cp}) of Mn^{2+} . H_{cp} was deduced from EPR results of Mn^{2+} diluted into the crystals in question [12]. As the change of the core polarization field arises predominantly from the transfer of ligand spin-down electrons into the 4s shell [12], the x -coordinate of Fig. 4 is a direct measure of the 4s occupation. The latter vanishes for the extrapolated value $H_{cp} = -290$ kOe, corresponding to Mn^{2+} in an ideal ionic crystal.

The variation of the I.S. of Fe^{1+} , Fe^{2+} , and Fe^{3+} on this 4s covalency scale is striking for two reasons. The I.S. of Fe^{1+} decreases more strongly than that of Fe^{3+} , in contrast to the expected change for an equal 4s occupancy of the three iron oxidation states [13]. Secondly, the isomer shifts extrapolated to zero covalency (2.33 mm/s, 1.72 mm/s, and 0.96 mm/s for Fe^{1+} , Fe^{2+} , and Fe^{3+} , respectively) yield a ratio $\Delta|\psi(0)|^2(Fe^{3+}-Fe^{2+})/\Delta|\psi(0)|^2(Fe^{2+}-Fe^{1+}) = 1.2$, which is largely different from the theoretical value of 2.38 corresponding to the free ion configurations d^7 , d^6 , and d^5 [10]. The possible origins of these discrepancies we have to discuss in more detail.

Using H_{cp} as a scale we have neglected the overlap effects and the volume dependence of the charge transfer. An estimate of the magnitude of these contributions can be obtained from the change of the I.S. with the iron-anion separations. The proposed distances between the ligands and the aliovalent iron in the various lattices are listed in Table 2. The d_i have been calculated by assuming

Table 2

Cation radii (R), nearest neighbour distances in the pure lattice (d) and iron-anion distances proposed for the doped crystals (d_i). Values in Å

	$R_{Mg^{2+}} = 0.65$	Fe^{1+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
	$R_{Ca^{2+}} = 0.99$	$R = 1.00$	$R = 0.76$	$R = 0.64$
	d	d_1	d_2	d_3
MgO	2.106	2.28	2.15	2.11
CaO	2.405	2.40	2.29	2.23
KMgF ₃	1.994	2.17	2.05	2.00
CaF ₂	2.366	2.37	2.25	2.19

the same compressibilities for the iron and the substituted host ions. As MgO and CaO possess nearly the same degree of covalency in the chemical bond, the increase of the I.S. in CaO must be mainly due to the volume dependence of the overlap distortions and charge transfer. This is supported by the fact that the I.S. change of the divalent iron with the Fe-O distance corresponds exactly to the value 1.0 mm/s Å deduced from a pressure experiment on ^{57}Co in CoO [15]. In comparison to Fe^{2+} , the I.S. between CaO and an MgO increases for Fe^{3+} as consequence of the smaller mean interatomic distance and decreases for Fe^{1+} for the opposite reason. In KMgF₃ the amplification effect of the reduced iron-anion distances is cancelled by the smaller covalence and the smaller overlap integrals with the fluorines, whereas the relative slight increase of the I.S. be-

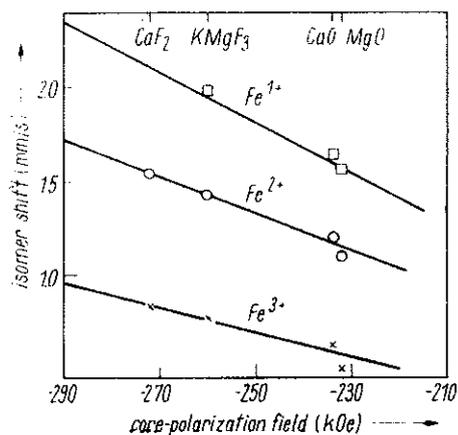


Fig. 4. Room temperature isomer shift values of Table I plotted against the core polarization field (per 3d spin) of Mn²⁺ in the different crystals

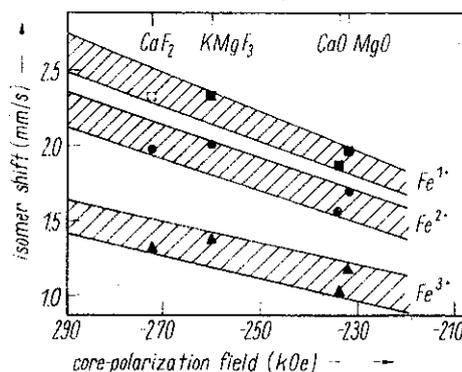


Fig. 5. Isomer shift values corrected by the overlap effect against the core polarization field of Mn²⁺

tween KMgF₃ and CaF₂ is governed by the change of the iron environment from a sixfold to an eightfold coordination.

The discrepancies of the extrapolated I.S. values arise predominantly from the remaining overlap distortions. In order to get an estimate of these contributions, we have calculated the increase of $|\psi(0)|^2$ due to the 3s-2p overlap of the iron with O and F. We have used the approach of Simánek et al. [14, 15], the overlap integrals tabulated in their papers and the iron-anion distances listed in Table 2. In Fig. 5 the I.S. values corrected by the overlap distortion are plotted against $H_{c,p}$ of Mn²⁺. From the overlap-induced change of $|\psi(0)|^2$ the corresponding I.S. was deduced with the calibration constant $\alpha = -0.25 a_0^3$ mm/s (see below). The large fluctuation of the points in Fig. 5 may be due to inexact iron-ligand distances and the use of the same 3s wave function for the three iron valence states. Nevertheless Fig. 5 clearly indicates that the overlap effects work in the right direction. The overlap induced I.S. for Fe²⁺ and Fe³⁺ are of same order of magnitude but they are always larger than the shift of Fe¹⁺. The mean I.S. extrapolated to $H_{c,p} = -290$ kOe in Fig. 5 are

$$\Delta v_{IS} (\text{Fe}^{1+} - \text{Fe}^{2+}) = 0.40 \text{ mm/s} .$$

$$\Delta v_{IS} (\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}) = 0.75 \text{ mm/s} .$$

Their ratio is in reasonable agreement with that of the electron densities at the nucleus of the free iron ions [10]:

$$\Delta|\psi(0)|^2 (\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{1+}) = 1.055 a_0^{-3} .$$

$$\Delta|\psi(0)|^2 (\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}) = 2.493 a_0^{-3} .$$

Whereas the overlap contributions easily affect the ratio $\Delta v_{IS} (\text{Fe}^{1+} - \text{Fe}^{2+})$, $\Delta v_{IS} (\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+})$, the overall shift is only changed by a small amount. Thus one can use the extrapolated value $\Delta v_{IS} (\text{Fe}^{1+} - \text{Fe}^{3+}) = 1.15$ mm/s to determine the isomer shift calibration constant. With the electron densities given above one obtains $\alpha = -0.25(3) a_0^3$ mm/s.

So far, we have assumed that the extrapolated I.S. values belong to the configurations d^5 , d^6 , and d^7 of the free iron ions. In the limit of zero 4s occupancy, deviations from these configurations may arise from 3d overlap and covalence, which diminish $\Delta|\psi(0)|^2$ ($\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{1+}$). Therefore the α -value deduced above forms a lower limit of ^{57}Fe calibration constant. The present result can be regarded as a confirmation of the value $\alpha = -0.34 a_0^3 \text{ mm/s}$ which has been obtained from M-O calculations [3].

The overlap distortions which have been found to affect strongly the ratio of the isomer shifts do not change the slope much, as is seen from a comparison of Fig. 4 and 5. Possible explanations of the deviation from the expected change of the I.S. with 4s occupancy are:

1. The degree of covalency is different for the three iron valence states in the same chemical environment. The covalency scale of Fig. 4 holds rigorously only for Mn^{2+} and, to a good approximation, for the isoelectronic Fe^{3+} .

2. A charge transfer into the 3d orbitals will decrease the electron density at the nucleus of the trivalent iron by a larger amount than for Fe^{1+} . The influence of the 3d effects on H_{cp} is considered to be small because 3d overlap and covalence are competing with respect to the spin density at the nucleus [11].

3. Due to the long range charge compensation of the plus and minus excess charge of Fe^{3+} and Fe^{1+} the 3d electrons are forced to move inside for Fe^{3+} , enhancing the 3d shielding, and they are slightly delocalized on Fe^{1+} leading to an increase of $|\psi(0)|^2$.

The action of the three mechanisms increases with increasing covalency and can lead to the observed variation of the isomer shift. Quantitatively these effects can only be treated in the scope of a molecular orbital theory.

5. Conclusions

The isomer shifts of aliovalent iron in CaO and CaF_2 have been measured at 77 °K and room temperature. Using the present results and existing I.S. data of iron in KMgF_3 and MgO we have studied the variation of the electron density at the nucleus of Fe^{1+} , Fe^{2+} , and Fe^{3+} as function of the degree of 4s covalency in the chemical bond. The I.S. of the three iron valence states change linearly with the core polarization field of Mn^{2+} in the same compound. Deviations from the predicted behaviour of the I.S. in this covalency scale were found for the slope and the I.S. values extrapolated to zero covalency. It was shown that the latter discrepancy mainly arises from overlap distortion. Correcting the overlap-induced I.S., we are able to determine a lower limit of isomer shift calibration constant of ^{57}Fe .

Acknowledgements

The authors would like to thank J. Chappert for stimulating this work. We are also indebted to M. Belakhovsky for the help with the computer programs and to J. M. D. Coey for some useful discussions.

References

- [1] J. CHAPPERT, R. B. FRANKEL, A. MISETICH, and N. A. BLUM, *Phys. Rev.* **149**, 578 (1969).
- [2] J. CHAPPERT, J. R. REGNARD, and J. DANON, *C. R. Acad. Sci. (France)* **272**, 1070 (1971).
- [3] A. TRAUTWEIN, J. R. REGNARD, F. E. HARRIS, and J. MAEDA, *Phys. Rev.*, in the press.

- [4] J. CHAPPERT, private communication.
- [5] J. R. REGNARD, to be published.
- [6] U. GÖSSER, R. W. GRANT, H. WEIDERSICH, R. CHANG, and H. MUIR, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **11**, 363 (1966).
- [7] H. R. LEIDER and D. N. PIPKORN, *Phys. Rev.* **165**, 494 (1968).
- [8] L. D. LAFLÉUR and C. GOODMAN, *Phys. Rev. B* **4**, 2915 (1971).
- [9] K. N. SHRIVASTAVA, *Phys. Rev. B* **1**, 955 (1970).
- [10] J. BLUMQUIST, B. ROOS, and M. SUNDBOM, *J. chem. Phys.* **55**, 141 (1971).
- [11] G. A. SAWATZKY, C. BOEKEMAN, and F. VAN DER WOUDE, *Proc. Conf. Mössbauer Spectrometry*, Vol. 1, Dresden 1971 (p. 238).
- [12] E. SIMÁNEK and K. A. MÜLLER, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1027 (1970).
- [13] L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM, and V. JACCARINO, *Phys. Rev. Letters* **6**, 98 (1961).
- [14] E. SIMÁNEK and Z. SROUBEK, *Phys. Rev.* **163**, 275 (1967).
- [15] E. SIMÁNEK and A. Y. C. WONG, *Phys. Rev.* **166**, 348 (1968).

(Received November 20, 1972)

R E F E R E N C E S

- [1] P.J. ANDERSON, R.F. HORLOCK et J.F. OLIVER,
Trans. Faraday Soc. 61, 2754 (1965).
- [2] J. CHAPPERT, R.B. FRANKEL, A. MISETICH and N.A. BLUM,
Phys. Rev. 179, 578 (1969).
- [3] W.M. HOLM,
Debye Characteristic Temperatures AEC Rept
IDO - 16399 (1957).
- [4] R.E. WATSON,
Tech. Rept. n° 12, Solid State and Molec. Theory,
MIT Cambridge (1959).
- [5] L.R. WALKER, G.K. WERTHEIM et V. JACCARINO,
Phys. Rev. Letters, 6, 98 (1961).
- [6] J. DANON dans Applications of the Mössbauer effect in Chemistry and
Solid State Physics Tech. Rept. Ser. Intern. At. Energy, 50,
Vienne 1966, p. 89.
- [7] V.I. GOLDANSKII dans Chemical Applications of Mössbauer spectroscopy
par V.I. GOLDANSKII et R.H. HERBER
Academic Press, New York 1968.
- [8] V.I. GOLDANSKII, WORKING CONFERENCE on the Mössbauer effect, Proc. of
the Dubna Conférence, 1962, (Consultants Bureau, N.Y. 1963) p. 17-19.
- [9] J. DANON, dans Chemical Applications of Mössbauer spectroscopy
Acad. Press, New York (1968).
- [10] R. INGALLS,
Phys. Rev. 155, 157 (1967).

- [11] S. WAKOH et Y. YAMASHITA,
J. Phys. Soc. Japan 25, 1272 (1968).
- [12] E. SIMANEK et A.Y.C. WONG,
Phys. Rev. 166, 348 (1968).
- [13] F. PLEITER et B. KOLK,
Phys. Lett. B34, 296 (1971).
- [14] E. SIMANEK et K.A. MULLER,
J. Phys. Chem. Solids 31, 1027 (1970).
- [15] H.R. LEIDER and D.N. PIPKORN,
Phys. Rev. 165, 494 (1968).
- [16] [17] J. CHAPPERT, Communication privée
- [18] A. TRAUTWEIN et F.E. HARRIS,
Theor. Chem. Acta, 30, 45 (1973); A. TRAUTWEIN et F.E. HARRIS,
Phys. Rev. B7, 4755 (1973).
- [19] E. SIMANEK et Z. SROUBEK,
Phys. Rev. 163, 275 (1967).
- [20] J. BLOMQUIST, B. ROOS and M. SUNDBOM,
J. Chem. Phys. 55, 141 (1971).
- [21] K.J. DUFF,
Phys. Rev. B9, 66 (1974).
- [22] A. TRAUTWEIN, F.E. HARRIS, A.J. FREEMAN et J.P. DESCLAUX,
Phys. Rev. à paraître.
- [23] T.K. Mc NAB, H. MICKLITZ et P.H. BARRETT,
Phys. Rev. B4, 3787 (1971).
- [24] P. RUEGGSEGGER et N. KUNDIG,
Phys. Letters B39, 620 (1972).

- [25] R.R. SHARMA et A.K. SHARMA,
Phys. Rev. Letters 29, 122 (1972).
- [26] H. MICKLITZ et P.H. BARRETT,
Perspectives in Mössbauer Spectroscopy (Int. Conf. Ayeleth Hashahar)
ed. by S.G. COHEN et M. PASTERNAK, p. 117 (1973) and Appl. Phys.
Letters 20, 387 (1972).
- [27] P.F. WALCH et D.E. ELLIS,
Phys. Rev. B7, 903 (1973).
- [28] Voir R.E. WATSON et A.J. FREEMAN,
Phys. Rev. 134, A 1526 (1964).
- [29] J.C. HENNING,
Phys. Letters 24A, 40 (1967).
- [30] O. MATUMURA,
J. Phys. Soc. JAPAN 14, 108 (1959).
- [31] N.B. HANNAY and C. SMYTH,
J. Am. Chem. Soc. 68, 171 (1946).
- [32] W. GORDY and W.J.O. THOMAS,
J. Chem. Phys. 24, 439 (1956).

C H A P I T R E VI

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES

DES SYSTEMES $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$, $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ ET $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$

PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER ET INFRA-ROUGE LOINTAIN

1. INTRODUCTION

Le deuxième volet de l'étude des triplets orbitaux concerne les propriétés électroniques du Fe^{2+} en site substitutionnel octaédrique dans les matrices cubiques MgO , CaO et KMgF_3 . L'étude expérimentale que l'on peut développer dans le cas du Fe^{2+} est plus riche que dans le cas du Co^{2+} car

(i) d'une part l'étude par spectrométrie Mössbauer sur l'isotope ^{57}Fe dilué dans ces matrices permet de contrôler à la fois la covalence et l'effet Jahn-Teller dynamique à l'aide des informations précieuses fournies par les différents termes hyperfins.

(ii) d'autre part la séparation énergétique entre le niveau s.o. fondamental Γ_{5g} et les niveaux premiers excités Γ_{3g} et Γ_{4g} du Fe^{2+} dans ces systèmes se situe en plein dans la gamme énergétique couverte par la spectroscopie infra-rouge lointain.

Le premier paragraphe de ce chapitre est constitué par la présentation des résultats expérimentaux obtenus par spectrométrie Mössbauer et infra-rouge lointain. Cette présentation est axée sur l'aspect dynamique du problème c'est-à-dire sur les effets vibroniques à l'intérieur du

multiplet spin-orbite issu du triplet orbital fondamental T_{2g} du Fe^{2+} .

Le second paragraphe constitue la discussion de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour les trois systèmes $MgO : Fe^{2+}$, $CaO : Fe^{2+}$ et $KMgF_3 : Fe^{2+}$. Les bases théoriques utilisées dans ce chapitre ont été développées en détail dans le chapitre III.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX DE SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER ET INFRA-ROUGE LOINTAIN OBTENUS POUR LES SYSTEMES $KMgF_3 : Fe^{2+}$ ET $CaO : Fe^{2+}$

2.1. Introduction

Avant de présenter l'ensemble de nos résultats, nous allons d'abord mentionner les différents travaux effectués sur le système $MgO : Fe^{2+}$ et exposer les quelques résultats disponibles sur les deux autres systèmes au commencement de ce travail (Tableau VI,1) :

g = facteur spectroscopique g (effet Zeeman)

DI = déplacement isomérique par rapport à la raie du ferrocyanure de sodium

2λ = paramètre du couplage spin-orbite

T_t = température de transition entre une seule raie et un doublet quadrupolaire

ΔE_Q = valeur de l'interaction quadrupolaire à basse température

$\Delta E_Q(H // [100])$, $\Delta E_Q(H // [111])$ = valeurs de l'interaction quadrupolaire induite par un champ magnétique extérieur appliqué selon les directions $[100]$ ou $[111]$ du cristal

H_{hf} = champ magnétique hyperfin

$H_{contact} (H_{CP})$ = champ de contact ou de polarisation de coeur obtenu en soustrayant les contributions orbitales et dipolaires obtenues par le calcul à la valeur de H_{hf}

G_{11} , G_{44} : coefficients de couplage aux contraintes uniaxiales appliquées respectivement selon les directions $[100]$ et $[111]$ du cristal

	MgO : Fe ²⁺	CaO : Fe ²⁺	KMgF ₃ : Fe ²⁺
g (g _{ION LIBRE} = 3,53)	3,428 [1]	3,298 [2]	3,37 [3]
DI (mm/s)	1,10 [4] [5]	1,24 [6]	
2 λ (cm ⁻¹) (2 λ _{ION LIBRE} = 200 cm ⁻¹)	105 [7] 100 [8]	24 [9]	
T _c (K)	14 [5]		
ΔE _Q (mm/s)	0,33 [4] 0,30 [5]		
ΔE _Q (H // [100])	0,32 [5]		
ΔE _Q (H // [111])	0,32 [5]		
H _{hf} (KOe)	- 120 [5]	- 235 [10]	
H _{contact} (KOe) pour S = 2	- 460 [5]		
G ₁₁ (cm ⁻¹)	800 [11] 650 [12] 647 [13]		1340 [14]
G ₄₄ (cm ⁻¹)	540 [11] 380 [12] 407 [13]		1000 [14]

T A B L E VI, I

Données expérimentales disponibles
au début de notre travail sur le Fe²⁺

Remarque : En ce qui concerne les mesures des constantes de couplage aux contraintes G_{11} et G_{44} , elles ont été obtenues par deux techniques différentes :

- soit par des mesures de RPE sur des cristaux soumis à une contrainte statique [11],
- soit par des mesures d'atténuation ultrasonique (Résonance Paramagnétique acoustique) [12] [13] [14].

La valeur de $2\lambda = 100 \text{ cm}^{-1}$ [8] est obtenue par des mesures de temps de relaxation en R.P.E.

Sans entrer dans le détail de ces résultats, on observe une réduction de certains paramètres électroniques (g , 2λ) beaucoup plus importante pour les systèmes $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ et $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$. La valeur importante de H_{hf} pour $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ reflète la réduction significative de la contribution orbitale (réduction de L). D'autre part selon la théorie de HAM (chapitre III), les expériences de CHAPPERT et Coll. [5] indiquent, pour $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$, un couplage égal de l'orbitale électronique 3d de l'impureté avec les modes E_g et T_{2g} du complexe moléculaire : $\Delta E_Q(H // [100]) = \Delta E_Q(H // [111]) = 0,32 \text{ mm/s}$. Ces valeurs de l'interaction quadrupolaire dans les deux orientations sont indépendantes du champ magnétique appliqué, tout au moins dans la limite de précision des expériences. Ces valeurs sont d'ailleurs très proches de la valeur de l'interaction quadrupolaire induite par les contraintes ΔE_Q . Ceci ne peut être vrai que si $K_E \simeq K_T$ (formule III,15), condition caractéristique d'un couplage sensiblement égal aux modes E_g et T_{2g} . En ce qui concerne le champ magnétique hyperfin à saturation $H = -120 \text{ KOe}$ (obtenu pour $H > 800 \text{ Oe}$) [5], il est le même dans les deux orientations et sa valeur ne dépend pas du champ magnétique appliqué dans le domaine de relaxation lente.

Les coefficients de couplage aux contraintes G_{11} et G_{44} sont environ deux fois plus grands pour $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ que pour $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$. Comme l'énergie Jahn-Teller E_{JT} est proportionnelle au carré des coefficients de couplage, on doit s'attendre à des réductions dynamiques plus importantes pour $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$. En conséquence nous pouvons prévoir que les effets

vibroniques vont jouer un rôle important dans les valeurs des différentes observables électroniques, donc espérer des effets intéressants en ce qui concerne la valeur du couplage spin-orbite et des interactions quadrupolaires et magnétiques hyperfines

2.2. Mesure du couplage spin-orbite de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ et $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ par spectroscopie infra-rouge lointain

Comme le démontre le travail de WONG [7], la spectroscopie infra-rouge lointain s'avère être ici un outil puissant puisqu'elle permet la mesure directe des énergies séparant les niveaux s.o.. Ainsi WONG n'a trouvé dans le système $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$ aucune absorption autour de 200 cm^{-1} ($2\lambda_{\text{ion libre}} = 200 \text{ cm}^{-1}$), mais par contre il a observé un pic d'absorption important de largeur 9 cm^{-1} à 105 cm^{-1} . Après une étude en fonction de la concentration en fer et de la température, ce pic a été attribué aux transitions électroniques $\Gamma_{5g} \rightarrow \Gamma_{3g}, \Gamma_{4g}$ non résolues (la distance $6 \frac{\lambda^2}{\Delta}$ séparant Γ_{3g} et Γ_{4g} donnée par la théorie du champ cristallin est 6 cm^{-1}). Une étude récente de MEYER et Coll. [15] a permis de résoudre les transitions $\Gamma_{5g} \rightarrow \Gamma_{3g}$ et $\Gamma_{5g} \rightarrow \Gamma_{4g}$ par l'observation de deux pics d'absorption à 107 cm^{-1} et $110,5 \text{ cm}^{-1}$. Plus récemment le travail de spectroscopie infra-rouge lointain sous champ magnétique de HJORTSBERG et Coll [16] a permis d'attribuer sans ambiguïté les pics trouvés à 107 et $110,5 \text{ cm}^{-1}$ respectivement aux transitions magnétiques dipolaires entre les états spin-orbite $\Gamma_{5g} \rightarrow \Gamma_{3g}$ et $\Gamma_{5g} \rightarrow \Gamma_{4g}$.

L'ensemble de ces travaux sur $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$ montre que la distance entre les niveaux s.o. fondamental et premiers excités est réduite d'un facteur 2 par rapport à l'ion libre mais que l'ordre des niveaux donné par la théorie du champ cristallin statique n'est pas modifié par la réduction du couplage s.o. due à l'effet J.T dynamique.

En vue de prolonger le travail de WONG, nous avons orienté une partie de notre travail sur l'étude par infra-rouge lointain des systèmes $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ et $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$. Ce travail effectué en collaboration avec RIBEYRON et LAURANT du laboratoire de Recherche sur les Très Basses Températures du CNRS GRENOBLE a donné lieu à deux publications (voir articles VI,1 et VI,5 à la fin de ce chapitre).

2.2.1. Etude du système $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ par spectroscopie infra-rouge lointain (voir article VI,1)

Nous avons étudié la dépendance de la transmission obtenue dans les spectres infra-rouge lointain de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ en fonction de la concentration de Fer et de la température. Ces mesures ont été réalisées avec un spectromètre interférentiel (chapitre IV.2) à l'aide duquel nous avons balayé la zone d'énergie comprise entre 20 et 240 cm^{-1} . Au delà de 160 cm^{-1} , la transmission est nulle à cause du mode d'absorption optique de KMgF_3 et de l'absorption due aux fenêtres de quartz. La résolution est ici de $1,6 \text{ cm}^{-1}$. D'un cristal à l'autre (fabriqué selon la méthode Czochrasky) la concentration en fer varie entre 180 et 3500 ppm. at. Fe/Mg. Nous observons sur les spectres obtenus à 4,2 K deux pics d'absorption importants à 52 cm^{-1} et 88 cm^{-1} (figure 1, publication VI,1). L'intensité de la raie d'absorption à 52 cm^{-1} augmentant très nettement avec la concentration en fer et la température, nous l'avons attribuée à la transition magnétique dipolaire entre l'état s.o. fondamental Γ_{5g} et les états s.o. excités Γ_{4g} , Γ_{3g} . Une des caractéristiques des transitions électroniques est en effet de s'élargir et d'augmenter en intensité lorsque la température augmente (peuplement des niveaux électroniques). Par contre nous avons interprété le pic d'absorption à 88 cm^{-1} (qui disparaît presque complètement dans les échantillons les plus concentrés) à un mode résonnant de phonons à cause de son amortissement lorsque la température et la concentration augmentent.

Simultanément des expériences d'infra-rouge lointain ont été effectuées sur le même système par FRANKEL et Coll. [17] à 1,8 K. La concentration en fer des échantillons étudiés par ces auteurs se situe entre moins de 0,01 % et 0,022 %. Ils ont attribué le pic observé à 87 cm^{-1} à la transition électronique parce que l'intensité intégrée de ce pic augmente dans la plage de concentration citée plus haut. Les remarques que nous avons à formuler sur ce travail sont les suivantes :

(a) la plage de concentration étudiée dans ce travail n'est pas suffisante pour tirer des conclusions définitives sur les pics d'absorption observés, car nous pouvons voir sur nos spectres (figure 1, publication VI,1) que ce pic augmente légèrement en intensité entre 0,018 % et 0,033 % en Fer.

(b) ce travail ne comporte pas d'étude du coefficient d'absorption des 2 pics à 52 et 88 cm^{-1} en fonction de la température.

(c) le spectre présenté dans l'article ne contient que la zone d'énergie comprise entre 80 et 120 cm^{-1} : il n'est donc pas possible d'obtenir des informations sur la raie à basse fréquence.

(d) les expériences préliminaires d'infra-rouge lointain sous champ magnétique indiquent que le pic à 88 cm^{-1} change de forme, mais aucune structure, ni aucun déplacement de ce pic ne sont observés lorsque le champ augmente. Si on se reporte au travail de HJORTSBERG [16] et Coll. sur le système très semblable $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$, on peut conclure que la raie d'absorption à 87 cm^{-1} dans le système $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ n'est pas la transition dipolaire magnétique entre les niveaux s.o.. Il en est de même pour la raie à 52 cm^{-1} qui n'est pas affectée par la présence d'un champ magnétique.

Le fait que la raie à 52 cm^{-1} ne se clive, ni ne se déplace sous l'influence d'un champ magnétique nous a incités à entreprendre une étude détaillée des spectres infra-rouge lointain de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ en fonction du champ magnétique et de la température. Cette étude qui est actuellement en cours en collaboration avec R. WEBER et U. DÜRR du Physikalisches Institut de l'université de STUTTGART permettra de distinguer les transitions électroniques et les modes résonnants. L'étude en fonction de la température montre que des raies satellites se développent à des énergies légèrement supérieures de celles du pic à 52 cm^{-1} lorsque la température augmente : l'élargissement et l'augmentation de l'intensité de ces raies avec la température donnent à 100 K la raie très large observée sur nos spectres (figure 1, publication VI,1). D'autre part les premiers résultats sous champ montrent que le pic à 46,5 cm^{-1} présent seulement dans les cristaux à forte concentration en fer s'élargit et se déplace en présence d'un champ magnétique avec un facteur g effectif d'environ 3,2. On peut donc penser que ce pic à 46,5 cm^{-1} correspond à la transition électronique. Le pic à 52 cm^{-1} peut être attribué à des centres Cl^- dans KMgF_3 , car dans RbMnF_3 une raie importante due à la présence de ces centres Cl^- a été observée à 45 cm^{-1} . Ceci doit être vérifié dans un cristal de KMgF_3 où l'on introduit une proportion importante de chlorure. Comme nous le verrons plus tard, nous ne sommes pas, comme nous l'avions

d'abord prévu pour $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$, dans une situation de couplage égal entre l'orbitale électronique 3d et les modes E_g et T_{2g} du complexe, mais dans le cas d'un couplage dominant avec les modes T_{2g} . Il faudrait donc s'attendre dans ce cas à une étude beaucoup plus complexe, car la structure des états vibroniques s.o. est plus difficile à prévoir que dans le cas d'un couplage égal ou d'un couplage dominant avec les modes de type E_g .

2.2.2. Etude préliminaire du système $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ par spectroscopie infra-rouge lointain (article VI,5 à la fin de ce chapitre)

Dans le cas du système $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$, les paramètres électroniques disponibles constitués par le facteur g et le couplage spin-orbite $2|\lambda|$ déduit indirectement de mesures de temps de relaxation en R.P.E. [9], indiquent clairement une réduction orbitale importante due aux interactions vibroniques. Aussi avons nous cherché à mesurer directement la distance entre les niveaux s.o. vibroniques dans ce système par spectrométrie infra-rouge lointain. Le spectre des échantillons purs de CaO d'origine diverse* ne présente aucun pic d'absorption entre 20 et 70 cm^{-1} . Les premières expériences d'infra-rouge lointain sur le système $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ ont été effectuées sur des échantillons dopés au fer à haute température (voir le paragraphe 2.3 du chapitre IV). Malheureusement dans ce cas, nous n'avons pu obtenir un dopage homogène dans la masse du cristal. Le dopage n'est effectif que dans de petites tranches situées près de la surface du cristal : l'épaisseur "utile" est alors trop petite pour détecter un signal convenable dû à l'impureté fer. Dans un deuxième temps, nous avons effectué les mêmes expériences au CRTBT GRENOBLE, puis à Stuttgart avec un cristal d'oxyde de calcium dopé dans la masse.

Nous avons ainsi obtenu un groupe de 2 pics dans la région basse fréquence à 30 et $32,6 \text{ cm}^{-1}$ et un large pic d'absorption à 58 cm^{-1} à $T = 4,2 \text{ K}$. La raie à 58 cm^{-1} a été attribuée à un mode résonnant de phonons car elle a pratiquement disparu du spectre obtenu à 77 K . Les

* les cristaux de CaO purs proviennent d'OAK RIDGE (ABRAHAM et Coll.), de SPICER et de MATERIAL RESEARCH CORPORATION.

raies à 30 et 32,6 cm^{-1} ont été attribuées aux transitions $\Gamma_{5g} \rightarrow \Gamma_{4g}$ et $\Gamma_{5g} \rightarrow \Gamma_{3g}$. Des mesures complémentaires effectuées à STUTTGART ont confirmé la présence d'un pic d'absorption étroit et important à 30 cm^{-1} . Ainsi les résultats d'infra-rouge lointain pour le système $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ indiquent comme le suggère la valeur fortement réduite du couplage spin-orbite $2|\lambda| \simeq 30 \text{ cm}^{-1}$ un couplage J-T. dynamique très fort. Ce résultat est en bon accord avec la valeur $2|\lambda| = 24 \text{ cm}^{-1}$ déduite indirectement de la mesure des temps de relaxation par R.P.E. [9]. Nous attendons actuellement un échantillon plus fortement dopé en fer pour effectuer l'étude détaillée en fonction de la température et en présence d'un champ magnétique extérieur.

2.3. Résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer sur les interactions quadrupolaires et magnétiques hyperfines de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ et $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$

Nous avons examiné dans le chapitre III le genre d'informations sur le couplage Jahn-Teller que pouvait amener l'étude de l'interaction quadrupolaire induite par les contraintes et par le champ magnétique extérieur, et celle de l'interaction magnétique hyperfine. Nous allons présenter dans ce paragraphe les résultats obtenus pour les systèmes $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ et $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$.

2.3.1. Interaction quadrupolaire induite par les contraintes

(voir publications VI,2 et VI,4 à la fin de ce chapitre)

Les bases théoriques propres à cette partie sont développées dans le paragraphe 2.1 du chapitre III.

Comme pour $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$ nous avons cherché à déterminer à la fois la température de transition T_t entre la raie unique et le doublet quadrupolaire et la valeur de l'interaction quadrupolaire ΔE_Q obtenue à basse température dans les systèmes $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ (figure 1) et $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ (figure 2, publication VI,4). Les valeurs de la température de transition T_t , de l'interaction quadrupolaire ΔE_Q induite par les contraintes, du temps de relaxation électronique τ_1 pour $T = T_t$ et du paramètre de couplage spin-orbite $2|\lambda|$ déduit de la formule du temps de relaxation

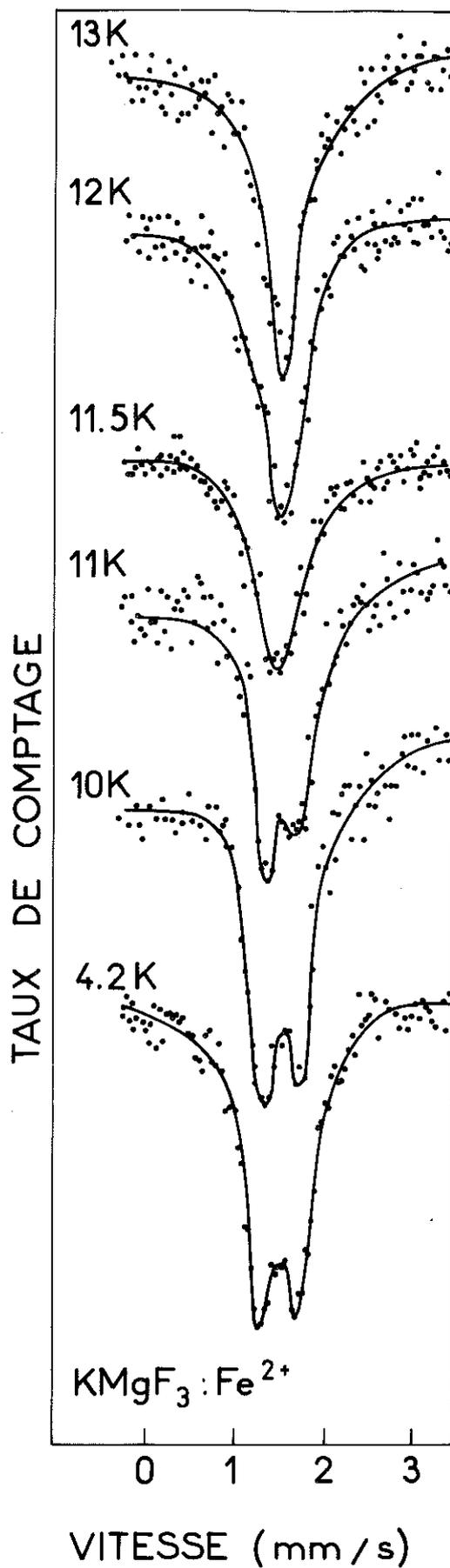


Figure 1 : Spectres Mössbauer du système $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ au voisinage de la température de transition entre une raie unique et un doublet quadrupolaire $T_t \simeq 11,5$ K.

proposée par HAM (formule (17) chapitre III) sont reportées dans le tableau suivant :

Système étudié	T_t (K)	ΔE_Q (mm/s) pour $T < T_t$	τ_1 (s) pour $T = T_t$	$2 \lambda $ (cm^{-1}) calculé
KMgF ₃ : Fe ²⁺	11,5 ± 1	0,44 ± 0,02 pour T = 4,2 K	3,1.10 ⁻⁸	110
CaO : Fe ²⁺	6,5 ± 1	0,27 ± 0,02 pour T = 4,2 K 0,34 ± 0,02 pour T = 1,5 K	4.10 ⁻⁸	-
MgO : Fe ²⁺	14 ± 1	0,32	4,6.10 ⁻⁸	95

T A B L E VI,2

La température T_t de transition entre une raie unique et un doublet quadrupolaire correspondant à Fe²⁺ décroît donc de 14 K dans MgO, à 11,5 K dans KMgF₃, à 6,5 K dans CaO. En supposant le processus de relaxation de type Orbach proposé par HAM, le temps de relaxation électronique τ_1 est proportionnel à $\exp\left(\frac{2\lambda}{kT}\right)$. De ces mesures de T_t et de ΔE_Q nous pouvons affirmer que le temps de relaxation électronique pour une température donnée est beaucoup plus petit dans CaO : Fe²⁺ que dans MgO : Fe²⁺. Ceci peut être dû en grande partie au fait que le paramètre de couplage s.o. 2λ est très réduit par rapport à l'ion libre. En ce qui concerne la valeur de l'interaction quadrupolaire ΔE_Q pour CaO : Fe²⁺ nous avons effectué une mesure à 1,5 K, car la température de l'hélium liquide est trop proche de la température de transition pour satisfaire au cas de relaxation lente (chapitre III 2.1). Il faut en effet remarquer qu'environ 2K en dessous de la température de transition, ΔE_Q n'a pas encore atteint sa valeur maximum. Le temps de relaxation électronique τ_1 se calcule pour $T = T_t$ par la formule (16) du chapitre III : $\tau_1 = 4,6.10^{-8}$ s pour MgO : Fe²⁺ ($T_t = 14$ K), $\tau_1 = 3,1.10^{-8}$ s pour KMgF₃ : Fe²⁺ ($T_t = 11,5$ K) et $\tau_1 = 4.10^{-8}$ s pour CaO : Fe²⁺ ($T_t = 6,5$ K).

Si l'on ramène τ_1 pour les différents systèmes à une même température $T = 14$ K en tenant compte de la dépendance du temps de relaxation en fonction de la température par un processus de type Orbach, on obtient des valeurs beaucoup plus petites de τ pour $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ et surtout pour $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ comparées à celle mesurée pour $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$. La fréquence de relaxation $\frac{1}{\tau_1} = 2,5 \cdot 10^7$ Hz obtenue pour $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ à $T = 6,5$ K par spectrométrie Mössbauer est différente par un ordre de grandeur de celle proposée par WILKINSON [9] à partir de mesures de temps de relaxation par R.P.E. : $\frac{1}{T}$ (R.P.E.) = $1,7 \cdot 10^8$ Hz. Si nous prenons l'expression définissant la dépendance en température du temps de relaxation électronique proposée par WILKINSON ($\frac{1}{T} = B (e^{\Delta/T} - 1)^{-1}$ avec $B = 34,2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ et $\Delta = 2|\lambda|$) en utilisant comme valeur de Δ , celle déduite des expériences d'infra-rouge lointain $\Delta \simeq 30 \text{ cm}^{-1}$, on obtient comme temps de relaxation à 6,5 K :

$$\frac{1}{T} = \frac{34,2}{e^{6,63} - 1} \cdot 10^9 = 4,5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$$

Nous voyons qu'avec $\Delta = 30 \text{ cm}^{-1}$, la valeur du temps de relaxation déduite des mesures de R.P.E. est du même ordre de grandeur que celle déduite des expériences de spectrométrie Mössbauer. Une autre cause possible de la différence observée par les deux méthodes peut être la présence d'états de charge aliovalents du fer (Fe^{1+} , Fe^{3+}) dans la source de $\text{CaO} : {}^{57}\text{Co}$ utilisée en spectrométrie Mössbauer, ce qui peut entraîner une diminution conséquente du temps de relaxation électronique (phénomène de "cross relaxation").

D'autre part nous avons calculé dans le système $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ le paramètre de couplage spin-orbite $2|\lambda|$ en utilisant la formule proposée par HAM (formule III,17). En prenant $\rho = 3,15 \text{ g/cm}^3$ et les valeurs des vitesses de propagation des ondes acoustiques longitudinales et transverses $V_L = 6,47 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ et $V_T = 3,94 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ [18] mesurées par ROSENBERG et WIGMORE, le calcul effectué avec $T_c = 11,5$ K donne pour valeur du couplage s.o. $2|\lambda| = 110 \text{ cm}^{-1}$. En tenant compte des réductions orbitales qui se reflètent dans les valeurs du facteur g , ($g_{\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}} = 3,37 < g_{\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}} = 3,428$), la valeur de $2|\lambda|$ obtenue par le calcul semble trop élevée si l'on compare cette situation à celle de $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$.

Ceci peut provenir du fait que la formule III,17 qui s'applique de façon satisfaisante dans le cas du système MgO : Fe²⁺ (réduction orbitale moins importante) n'est valable que dans le cas d'un couplage Jahn-Teller faible. Dans le cas de CaO : Fe²⁺, il n'est pas possible de calculer 2λ de cette façon car les valeurs des coefficients de couplage aux contraintes G_{11} et G_{44} n'ont pas été mesurées jusqu'à ce jour.

2.3.2. Interaction quadrupolaire induite par un champ magnétique extérieur (publications VI,3 et 5 à la fin du chapitre)

La deuxième partie du chapitre III, consacrée à l'interaction quadrupolaire induite par un champ magnétique extérieur, nous montre l'importance d'une telle étude qui permet d'accéder au type dominant du couplage Jahn-Teller. Dans le cas du système MgO : Fe²⁺ [5], l'interaction quadrupolaire est la même en valeur absolue, mais de signe contraire lorsque le champ magnétique est orienté parallèlement à la direction [100] et [111] du cristal cubique et est indépendante du champ magnétique appliqué : $\Delta E_Q (H // [100]) = \Delta E_Q (H // [111]) = 0,32 \pm 0,03$ mm/s. En reprenant ces résultats, nous avons mesuré les déplacements entre raies correspondantes du spectre $|e_i - E_i|$ (définis dans la formule III,24) obtenus entre les deux orientations citées plus haut : on obtient une valeur de $|e_i - E_i| = 0,165$ mm/s.

Si on considère alors les relations :

$$|-12 P K_E| = |12 P K_T| = 0,32 \pm 0,03 \text{ mm/s}$$

et $3 P (K_E + K_T) = 0,165 \pm 0,03 \text{ mm/s}$ (VI,1)

alors $3 P K_E = 3 P K_T = 0,08 \pm 0,01 \text{ mm/s}$ (VI,2)

Une vérification de ceci peut être effectuée dans la formule III,15 définissant la valeur de l'interaction quadrupolaire ΔE_Q induite par les contraintes, car en prenant $K_E = K_T$, on obtient alors : $\Delta E_Q = 12 P K_E = 0,33 \text{ mm/s}$ [4] ou $0,30 \text{ mm/s}$ [5]. Il est clair que dans ce cas particulier, l'état triplet s.o. de l'impureté Fe²⁺ dans MgO est

couplé de façon égale ($K_E = K_T$) avec les modes E_g et T_{2g} du complexe moléculaire et que le modèle de HAM (chapitre III paragraphe 2.2) s'applique ici de façon parfaitement satisfaisante. Pour tester "l'applicabilité" du modèle de HAM aux cas de couplage vibronique plus important que $MgO : Fe^{2+}$, nous avons décidé d'étudier soigneusement et d'approfondir la variation de l'interaction quadrupolaire avec le champ magnétique appliqué dans chacune des orientations pour les systèmes $KMgF_3 : Fe^{2+}$ et $CaO : Fe^{2+}$. Ce qui suit n'étant pas encore publié actuellement, nous allons essayer de détailler beaucoup plus nos résultats qu'auparavant :

A. Etude de l'interaction quadrupolaire induite dans le système $KMgF_3 : Fe^{2+}$:

a) La première étude de l'interaction quadrupolaire en présence d'un champ magnétique pour ce système a été effectuée avec un monocristal de $KMgF_3$ faiblement dopé en fer (0,05 % at. de ^{57}Fe) à 4,2 K. Un champ magnétique de 50 KOe a été appliqué parallèlement à la direction [100], puis [111] du cristal (publication VI,3 à la fin du chapitre). Nous avons obtenu comme valeurs de l'interaction quadrupolaire dans les deux orientations à $T = 4,2$ K :

$$\Delta E_Q (H = 50 \text{ KOe} // [100]) = - 0,36 \pm 0,03 \text{ mm/s}$$

$$\Delta E_Q (H = 50 \text{ KOe} // [111]) = + 0,65 \pm 0,06 \text{ mm/s} \quad (\text{VI},3)$$

D'autre part la valeur moyenne du déplacement en énergie des raies correspondantes des spectres obtenus dans les deux orientations a pu être mesurée :

$$|\overline{e_i} - \overline{E_i}| = 0,25 \pm 0,04 \text{ mm/s} \quad (\text{VI},4)$$

Si on ne tient pas compte des termes de second ordre dans l'hamiltonien quadrupolaire (formules III,39 et 60) c'est-à-dire si on se limite à la théorie de HAM, le cas du système $KMgF_3 : Fe^{2+}$ est celui d'un couplage inégal avec un type dominant avec les modes T_{2g} du complexe. De cette étude, nous avons tiré :

$$3 P K_E(5,5) = 0,09 \pm 0,01 \text{ mm/s} \quad (\text{VI},5)$$

$$3 P K_T(5,5) = 0,16 \pm 0,02 \text{ mm/s}$$

Nous avons calculé les facteurs de réduction $K_E(5,5)$ et $K_T(5,5)$ à l'intérieur du triplet s.o. fondamental en utilisant comme valeur de $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ la valeur la plus grande proposée pour l'ion libre $\langle r^{-3} \rangle_{3d} = 5,1 \text{ u.a.}$:

$$K_E(5,5) = 0,058 \quad \text{et} \quad K_T(5,5) = 0,10$$

La valeur de $K_T(5,5)$ ainsi obtenue est égale à celle donnée par la théorie du champ cristallin ($K_E(5,5) = K_T(5,5) = \frac{1}{10}$) à l'intérieur du niveau s.o. fondamental Γ_{5g} . Dans ce cas de couplage dominant avec les modes T_{2g} nous pouvons nous référer à l'analyse théorique de CANER et ENGLMAN [22] dans le cas du seul couplage avec les modes T_{2g} (chapitre I 5.2) et nous pouvons voir que $K_T(5,5) = 0,10$ pour $E_{JT} = 0$, ce qui est impossible dans le cas présent.

Nous avons donc décidé de continuer et d'approfondir cette étude pour les raisons suivantes :

(i) le cristal utilisé est trop faiblement dopé pour obtenir dans des délais raisonnables une statistique suffisante (une expérience sous champ pour une orientation et une valeur du champ magnétique durait 3 semaines). Dans ces conditions, il était difficile d'envisager une étude de l'interaction quadrupolaire en fonction du champ magnétique appliqué.

(ii) la statistique des résultats obtenus avec ce cristal ne permet pas une mesure précise de l'interaction quadrupolaire dans l'orientation [111] (publication VI,3).

(iii) la valeur de $K_T(5,5)$ qu'on déduit des résultats obtenus avec ce cristal est certainement trop grande car le calcul a été effectué avec la valeur de l'ion libre pour $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$. Ceci indique que soit la mesure de ΔE_Q (H // [111]) manque de précision, soit l'expression de ΔE_Q proposée par HAM ne peut plus être utilisée ici et dans ce dernier cas s'impose une étude sous champ magnétique variable.

b) L'analyse expérimentale complète a donc été reprise avec un monocristal de KMgF_3 dopé à environ 0,5 % at. en ^{57}Fe . Le spectre Mössbauer de ce cristal obtenu à l'aide d'une source de 30 mCi de ^{57}Co indique à 4,2 K un effet environ dix fois plus grand qu'avec le cristal précédent. Le doublet quadrupolaire obtenu à 4,2 K en l'absence de champ magnétique (figure 2) est moins bien résolu que dans le cas du cristal faiblement dopé.

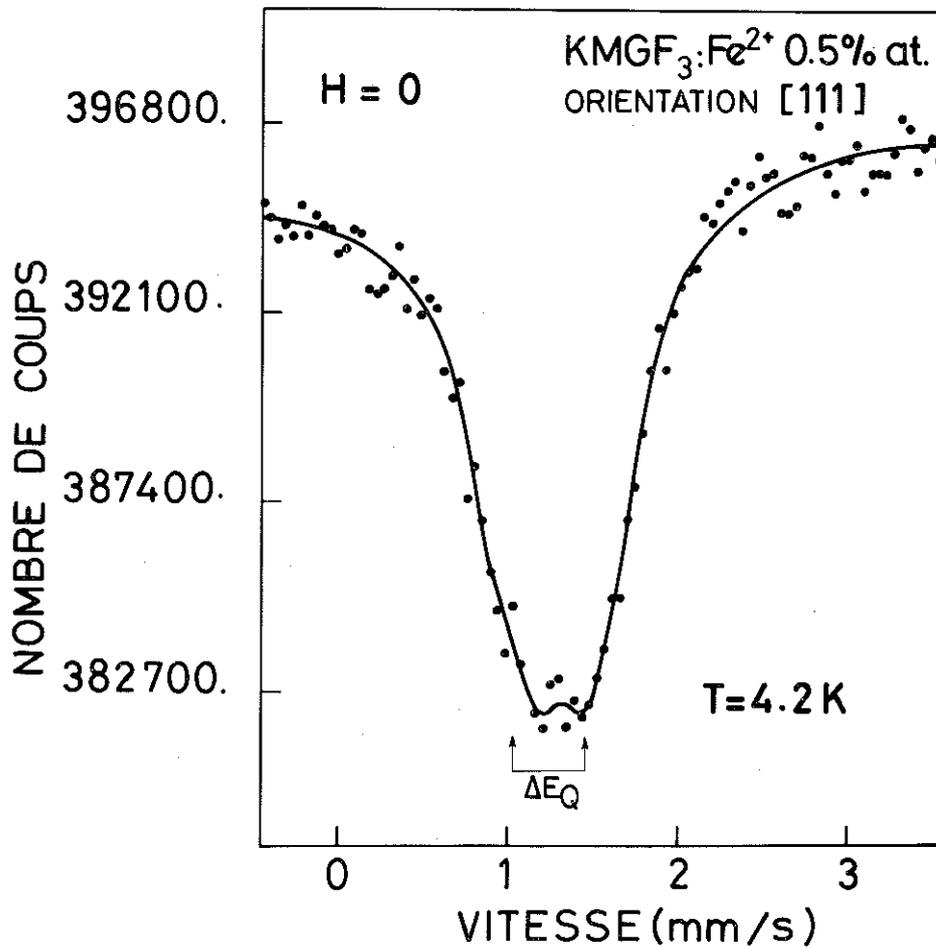


Figure 2 : Spectre Mössbauer du système KMgF_3 dopé à 0,5% at. en ^{57}Fe à $T = 4,2$ K. L'absorption observée est uniquement due à l'état de charge 2+ du Fer.

La largeur de raie plus importante est due à la concentration dix fois plus grande en fer 57 : elle est égale à 0,66 mm/s au lieu de 0,48 mm/s dans le cristal faiblement dopé. Il est vraisemblable que cette dernière valeur a déjà subi un élargissement dû aux contraintes aléatoires attribué par HAM [19] au fait que K_E est différent de K_T . L'ajustement théorique effectué pour ce spectre donne une valeur de l'interaction quadrupolaire ΔE_Q de $0,44 \pm 0,02$ mm/s.

Nous avons ensuite entrepris l'étude sous champ magnétique extérieur variable dans les deux orientations choisies. Dans le cas du triplet fondamental Γ_{5g} ($J_{\text{eff}} = 1$) lorsqu'on applique un champ magnétique H , l'effet Zeeman clive ce triplet en trois sous-niveaux $J_\zeta = 0$ et $J_\zeta = \pm 1$ (chapitre III, paragraphe 2.2). Comme nous voulons étudier l'interaction quadrupolaire à l'intérieur du niveau Zeeman fondamental $J_\zeta = -1$ à 4,2 K, nous devons opérer avec des champs suffisamment importants pour que les niveaux $J_\zeta = 0$ et $J_\zeta = +1$ ne soient pas beaucoup peuplés.

Le tableau VI,3 indique les populations en % relatives aux

H(KOe)	P($J_\zeta = + 1$)	P($J_\zeta = 0$)	P($J_\zeta = - 1$)
50	0,004	0,063	0,928
40	0,012	0,103	0,884
30	0,032	0,160	0,808
20	0,079	0,233	0,686

T A B L E VI,3

Populations de Boltzman en % calculées pour les niveaux Zeeman du triplet fondamental Γ_{5g} du Fe^{2+} dans KMgF_3 pour $T = 4,2$ K

différents niveaux Zeeman issus de Γ_{5g} en fonction de la valeur du champ magnétique appliqué dans le cas de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ ($g = 3,37$) et à 4,2 K.

Ceci nous montre qu'en dessous de 40 KOe, il faut tenir compte dans l'ajustement des spectres de la contribution du niveau Zeeman $J_{\zeta} = 0$ (le champ magnétique hyperfin pour ce niveau $J_{\zeta} = 0$ est égal au champ appliqué). Compte tenu de ce qui précède, nous avons effectué les expériences de spectrométrie Mössbauer sur le système $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ à des champs magnétiques relativement élevés (20 à 50 KOe) à l'aide d'une source de $\text{Cu} : ^{57}\text{Co}$, en prenant soin de calibrer simultanément la vitesse de façon à obtenir une bonne précision sur nos mesures. Les spectres Mössbauer obtenus à $T = 4,2$ K sous champ magnétique variable pour les deux orientations préférentielles du cristal sont présentés sur les figures 3 et 4. Les lignes continues représentent sur ces spectres le résultat du meilleur ajustement par moindres carrés : ces spectres ont été ajustés en utilisant soit des raies indépendantes, soit un jeu de deux doublets quadrupolaires, soit une situation mixte (deux raies indépendantes et un doublet quadrupolaire central). Les différents paramètres sont soigneusement contrôlés et comparés entre les différents types d'ajustement utilisés : nous ne retenons que les paramètres obtenus pour les ajustements dont le facteur de moindre carrés χ^2 est de l'ordre de grandeur du nombre de points à ajuster ($\chi^2 \lesssim 200$).

Les positions des différentes raies composantes des spectres diffèrent très peu dans les deux derniers cas où l'on impose en général l'écart entre les deux raies intérieures ($E_3 - E_2 = 0,157 (E_4 - E_1)$ dans le cas du ^{57}Fe). Cette propriété n'est vraie en toute rigueur que lorsque l'interaction quadrupolaire induite ne dépend pas du champ magnétique H c'est-à-dire lorsque les niveaux Zeeman excités sont loin du fondamental (III,58 et 59). Les flèches positionnées sur les spectres Mössbauer présentés dans ce travail indiquent les énergies (en mm/s) des différentes raies composantes.

Les résultats expérimentaux obtenus dans le cas où le champ magnétique extérieur H est parallèle à la direction de propagation du rayonnement γ sont reportés dans le tableau VI, 4 :

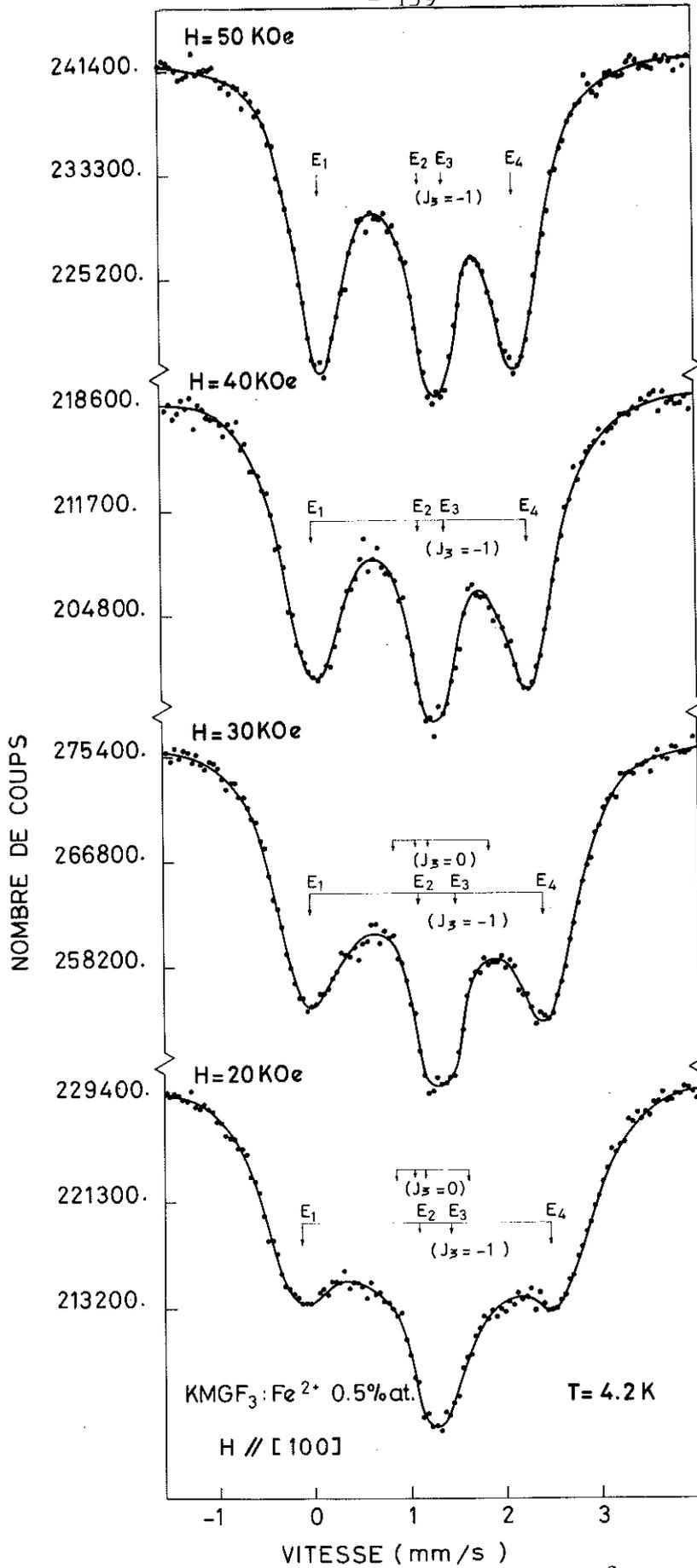


Figure 3 : Spectres Mössbauer du système $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ obtenus à $T = 4,2 \text{ K}$ en présence d'un champ magnétique H appliqué parallèlement à la direction $[100]$ du cristal.

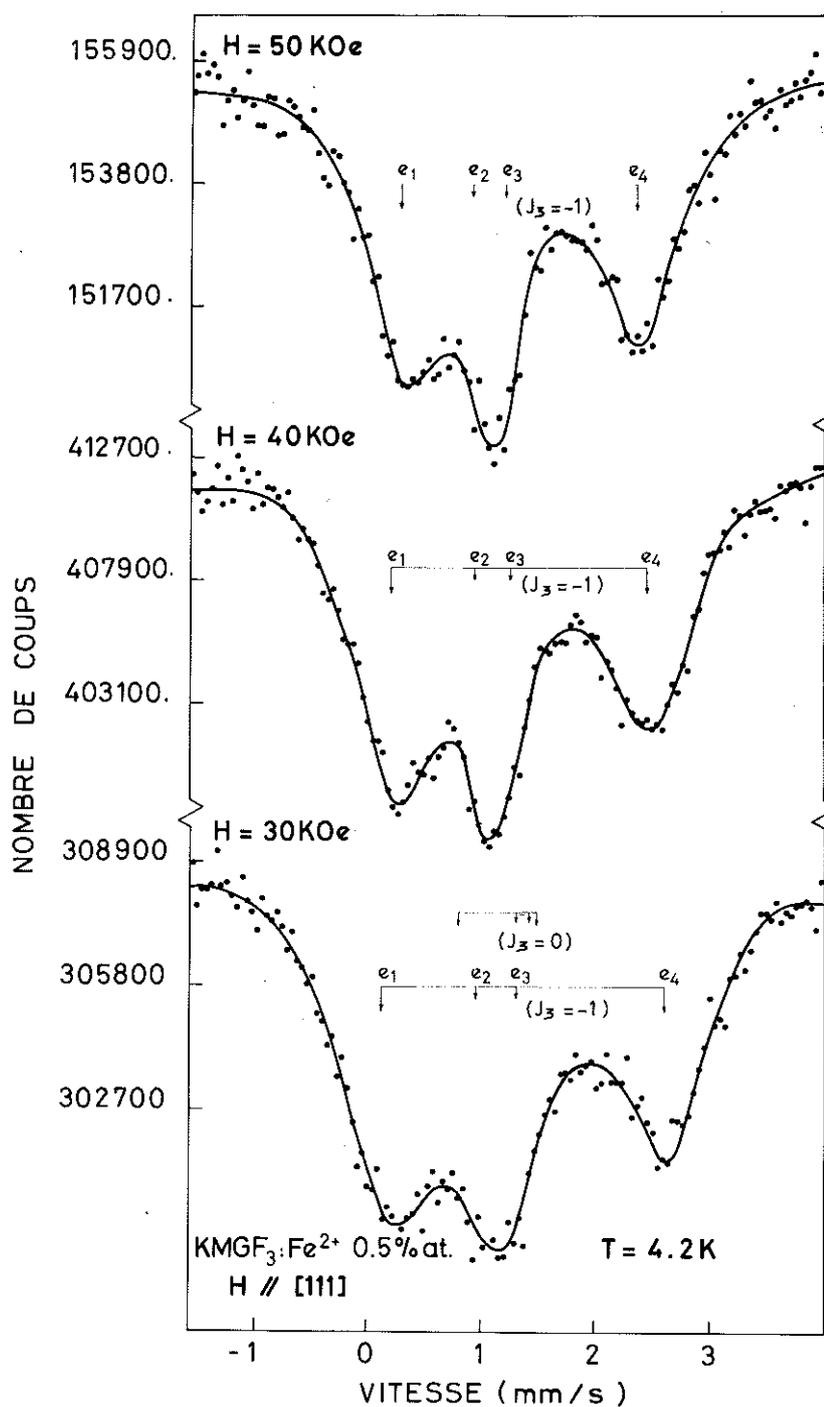


Figure 4 : Spectres Mössbauer du système $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ obtenus à $T = 4,2\text{ K}$ en présence d'un champ magnétique H appliqué parallèlement à la direction $[111]$ du cristal.

H // [100]	E ₄	E ₃	E ₂	E ₁	ΔE _Q
50	2.155	1.41	1.17	-0.12	- 0,305 ± 0,02
40	2.28	1.41	1.15	0.02	- 0,26 ± 0,03
30	2.41	1.49	1.11	- 0.02	- 0,21 ± 0,03
20	2.47	1.43	1.10	- 0.12	- 0,18 ± 0,03
H // [111]	e ₄	e ₃	e ₂	e ₁	ΔE _Q
50	2.39	1.23	0.94	0.30	0.52 ± 0,02
40	2.48	1.27	0.95	0.21	0.47 ± 0,03
30	2.62	1.32	0.96	0.12	0.46 ± 0,03

T A B L E VI,4

Positions en mm/s des raies composantes du spectre hyperfin magnétique correspondant au niveau Zeeman $J_{\zeta} = -1$ en fonction de la valeur du champ magnétique appliqué H exprimée en KOe. Ces valeurs sont déduites des ajustements théoriques effectués par moindres carrés. Pour la décomposition des spectres à 40, 30 et 20 KOe nous avons tenu compte de la contribution du niveau Zeeman $J_{\zeta} = 0$ (voir Table VI,3). L'interaction quadrupolaire induite ΔE_Q exprimée en mm/s est obtenue par les expressions $(E_4 + E_1) - (E_2 + E_3)$ pour H // [100] et $(e_4 + e_1) - (e_2 + e_3)$ pour H // [111] (ANNEXE 1 chapitre III).

Ces valeurs de l'interaction quadrupolaire induite pour les 2 orientations ont été portées en fonction du champ magnétique H sur la figure 5. L'erreur type sur les valeurs de l'interaction quadrupolaire est de $\pm 0,02$ mm/s pour les champs élevés et de $\pm 0,03$ mm/s pour les champs les plus faibles. On remarque que l'interaction quadrupolaire induite décroît linéairement avec le champ magnétique appliqué. La pente des droites obtenues est pratiquement identique dans les 2 orientations étudiées. Les valeurs de l'interaction quadrupolaire induite extrapolées à champ nul sont :

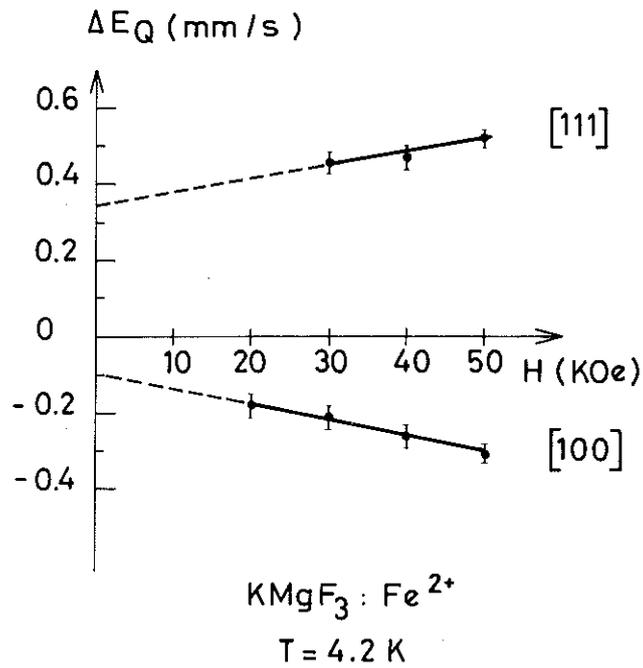


Figure 5 : Valeur de l'interaction quadrupolaire induite ΔE_Q (mm/s) du Fe^{2+} obtenue pour $T = 4,2 \text{ K}$ en fonction du champ magnétique H orienté parallèlement aux directions (100) et (111) du cristal $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$.

$$\Delta E_Q (H // [100])_{H=0} = - 0,10 \pm 0,06 \text{ mm/s}$$

$$\Delta E_Q (H // [111])_{H=0} = + 0,34 \pm 0,10 \text{ mm/s} \quad (\text{VI},6)$$

Ces deux valeurs extrapolées à $H = 0$ nous permettent de calculer cette fois, les valeurs correctes de K_E et K_T en faisant abstraction du terme de l'interaction quadrupolaire qui dépend de H . L'ensemble de ces résultats sera repris plus loin dans la discussion.

B. Etude de l'interaction quadrupolaire induite dans le système
CaO : Fe²⁺ :

Pour les expériences sous champ magnétique variable, nous avons fabriqué une source intense de CaO : ⁵⁷Co contenant la quantité la plus faible possible d'état de charge 1+ du fer. Les spectres Mössbauer obtenus à 300,77, 4,2 et 1,5 K avec cette source à champ magnétique nul sont présentés sur la figure 6. On y remarque la présence de 2 raies dont la plus intense caractérise l'état de charge 2+ du fer dont nous voulons ici étudier le comportement sous champ magnétique. La source utilisée contient d'après l'ajustement réalisé sur le spectre Mössbauer enregistré à 4,2 K pour H = 0, 86 % du fer présent à l'état de Fe²⁺ et 14 % à l'état de Fe¹⁺. Les valeurs de l'interaction quadrupolaire mesurée à 4,2 K et 1,5 K et à champ nul sont identiques à celles obtenues précédemment (Table VI,2). L'ensemble des spectres Mössbauer obtenus dans les orientations [100] et [111] pour des champs compris entre 20 et 55 KOe est présenté sur les figures 7, 8 et 9. Les spectres Mössbauer obtenus à champ fort (H ≥ 40 KOe) sont composés de la superposition de deux structures magnétiques hyperfines : la première relative au niveau Zeeman J_ζ = - 1 issu du triplet fondamental s.o. Γ_{5g} du Fe²⁺, la seconde au niveau Zeeman J_ζ = - 1/2 issu du doublet de KRAMERS fondamental s.o. Γ₆ du Fe¹⁺. Comme dans le cas de KMgF₃ : Fe²⁺, le spectre se complique pour les champs moins importants, car il faut tenir compte de la contribution des structures magnétiques hyperfines relatives aux niveaux Zeeman J_ζ = 0 et J_ζ = + 1 (négligeable dans notre cas) issus du triplet s.o. Γ_{5g}. Les populations en % relatives aux différents niveaux Zeeman issus du triplet s.o. Γ_{5g} en fonction du champ magnétique appliqué sont calculées pour T = 4,2 K dans le cas de CaO : Fe²⁺ (g = 3,298) et présentées sur le tableau VI,5 :

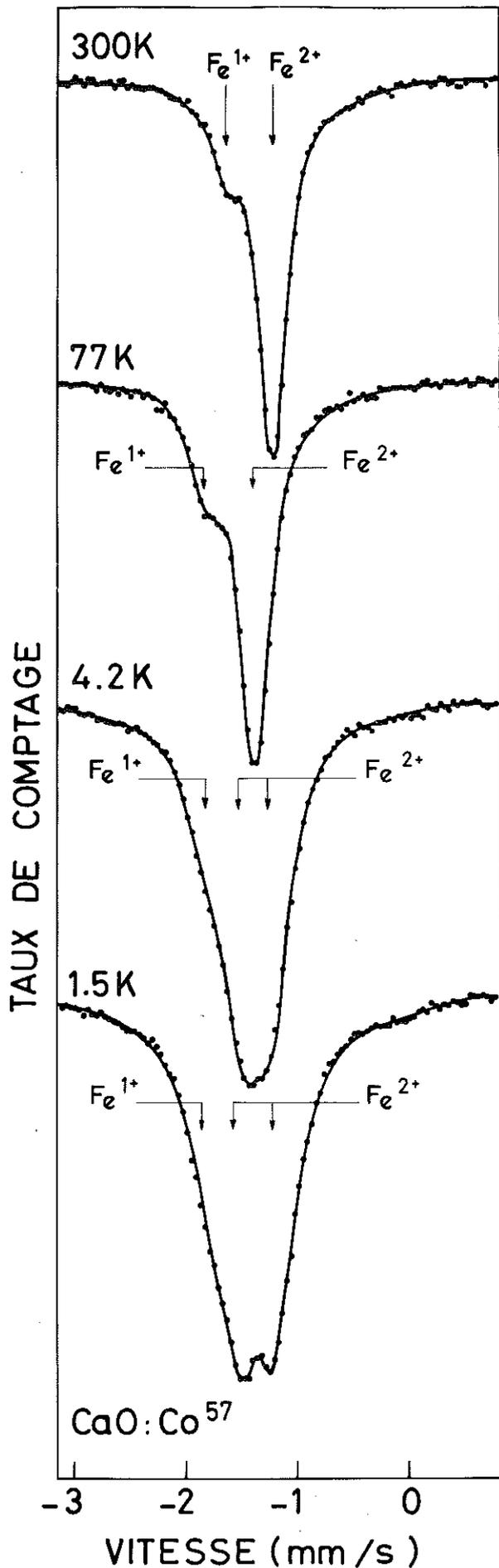


Figure 6 : Spectres Mössbauer de la source $CaO : ^{57}Co$ (utilisée pour les expériences sous champ magnétique variable) enregistrés pour $T = 300 K, 77 K, 4,2 K$ et $1,5 K$ en l'absence de champ magnétique appliqué.

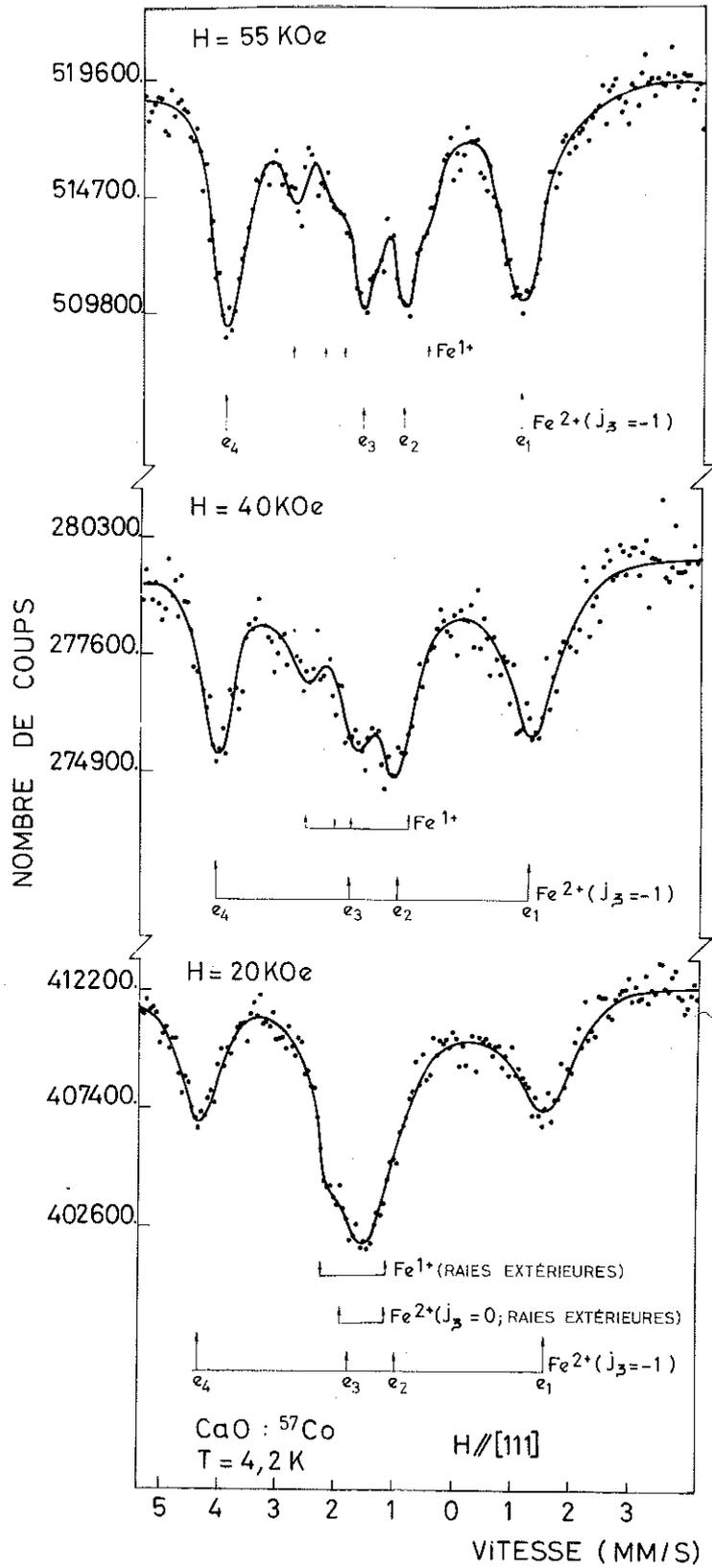


Figure 7 : Spectres Mössbauer du système $\text{CaO} : ^{57}\text{Co}$ obtenus à $T = 4,2 \text{ K}$ en présence d'un champ magnétique $H(\text{KOe})$ appliqué parallèlement à la direction $[111]$ du cristal.

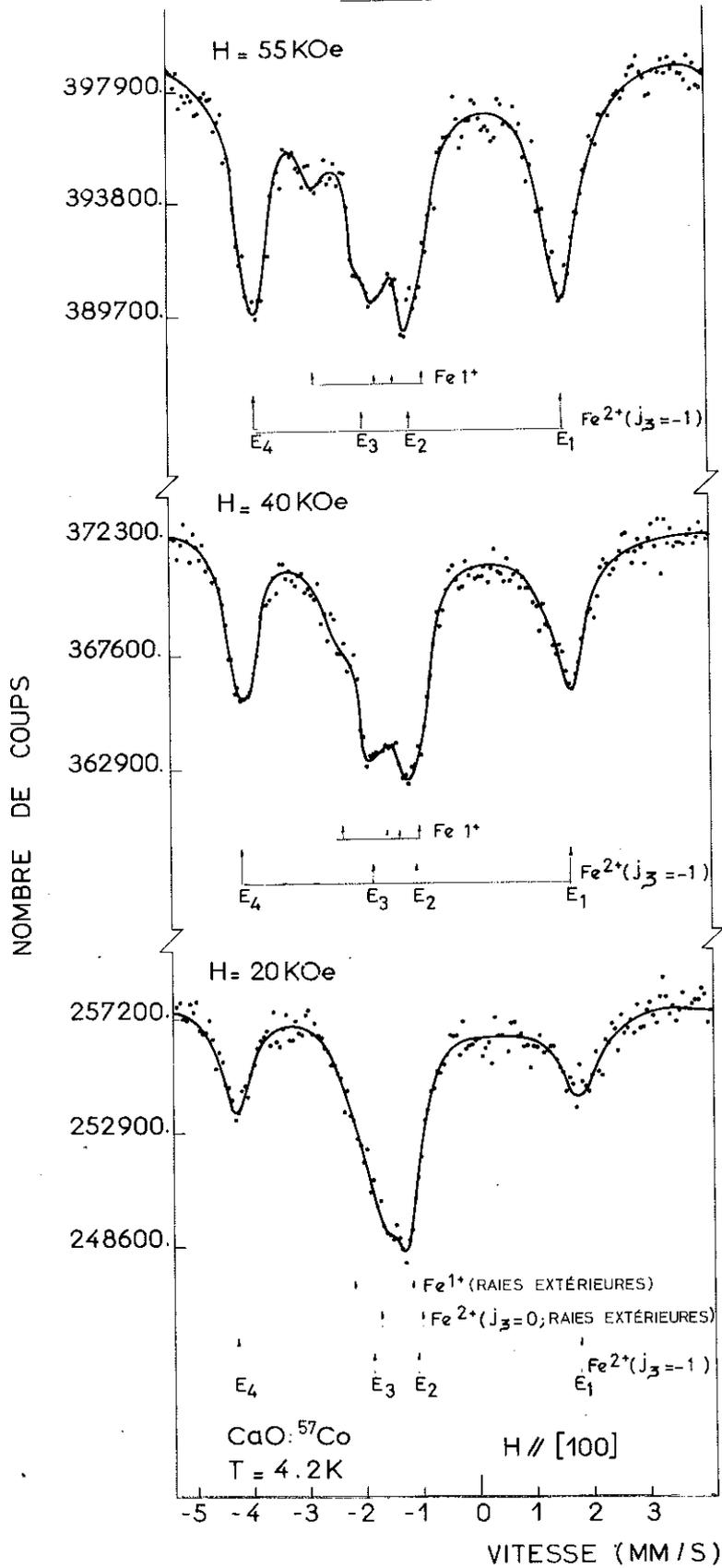


Figure 8 : Spectres Mössbauer du système $\text{CaO} : ^{57}\text{Co}$ obtenus à $T = 4,2 \text{ K}$ en présence d'un champ magnétique $H(\text{KOe})$ appliqué parallèlement à la direction (100) du cristal.

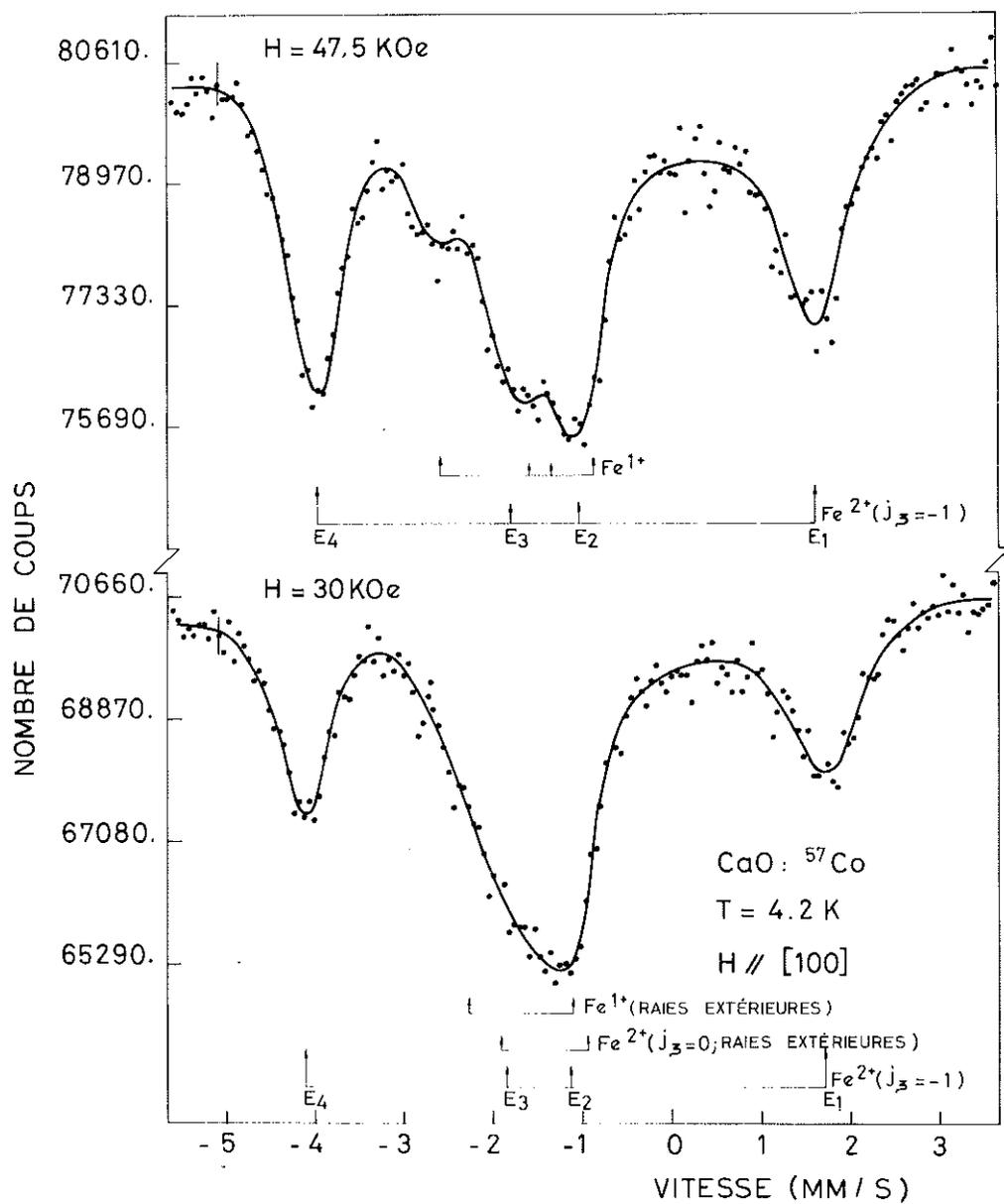


Figure 9 : Spectres Mössbauer de $\text{CaO} : {}^{57}\text{Co}$ enregistrés pour deux valeurs supplémentaires de H dans l'orientation (100) .

H(KOe)	$P(J_{\zeta} = + 1)$	$P(J_{\zeta} = 0)$	$P(J_{\zeta} = - 1)$
55	0,003	0,052	0,945
40	0,013	0,107	0,88
20	0,08	0,24	0,68
5	0,25	0,33	0,42

T A B L E VI,5

Populations de Boltzman en % calculées pour les niveaux Zeeman du triplet fondamental du Fe^{2+} dans CaO pour $T = 4,2$ K

Bien que des résultats partiels aient déjà été présentés pour le système CaO : ^{57}Co avec $H = 55$ KOe (publication VI,5) nous allons reporter dans son ensemble les résultats concernant l'interaction quadrupolaire du système CaO : Fe^{2+} sous champ magnétique variable successivement orienté dans les directions [100] et [111] du cristal.

Les positions des raies composantes du spectre hyperfin magnétique correspondant au niveau Zeeman $J_{\zeta} = - 1$ en fonction du champ appliqué pour $T = 4,2$ K sont reportées sur le tableau suivant :

H // [100]	E_4	E_3	E_2	E_1	ΔE_Q
55	- 3,90	- 1,91	- 1,18	+ 1,56	- 0,75 \pm 0,02
47,5	- 3,98	- 1,85	- 1,03	+ 1,61	- 0,51 \pm 0,03
40	- 4,06	- 1,82	- 1,06	+ 1,65	- 0,47 \pm 0,03
30	- 4,16	- 1,84	- 1,11	+ 1,67	- 0,46 \pm 0,03
20	- 4,24	- 1,83	- 1,13	+ 1,72	- 0,44 \pm 0,05
H // [111]	e_4	e_3	e_2	e_1	ΔE_Q
55	- 4,00	- 1,64	- 0,95	+ 1,05	+ 0,36 \pm 0,02
40	- 4,13	- 1,79	- 0,94	+ 1,24	+ 0,16 \pm 0,03
20	- 4,40	- 1,76	- 1,03	+ 1,51	+ 0,10 \pm 0,05

T A B L E VI,6

Position des raies en mm.s^{-1} du spectre magnétique hyperfin du niveau $J_{\zeta} = -1$ de $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ en fonction de H (K0e). On en déduit ΔE_Q en mm.s^{-1} . L'incertitude typique est de $\pm 0,03$ pour $H \geq 30$ K0e et $\pm 0,05$ pour $H = 20$ K0e (spectre plus complexe).

La précision de la décomposition du spectre Mössbauer est ici un peu moins bonne que dans le cas du système $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ à cause de la superposition d'une structure magnétique hyperfine due à Fe^{1+} (surtout pour les champs faibles). Ceci explique l'incertitude de $\pm 0,05$ mm/s sur ΔE_Q pour $H = 20$ K0e. Nous pouvons remarquer sur la figure 10 que l'interaction quadrupolaire induite décroît très rapidement lorsque H varie de 55 à 40 K0e, puis ensuite plus lentement. Les valeurs de ΔE_Q obtenues dans l'orientation [100] pour $H = 40, 30$ et 20 K0e semblent indiquer une décroissance linéaire de ΔE_Q en fonction de H . Dans l'orientation [111], ΔE_Q est réduite plus que de moitié entre 55 et 40 K0e.

En supposant une loi linéaire de ΔE_Q en fonction de H pour $H < 40$ K0e, suggérée par les mesures effectuées dans l'orientation [100], on obtient comme valeurs de l'interaction quadrupolaire extrapolées à champ nul :

$$\Delta E_Q (H // [100])_{H=0} = -0,40 \pm 0,12 \text{ mm/s}$$

$$\text{et } \Delta E_Q (H // [111])_{H=0} = 0,05 \pm 0,12 \text{ mm/s} \quad (\text{VI},7)$$

Nous voyons qu'elle est très réduite pour l'orientation [111]. L'étude sous champ magnétique variable de $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ montre donc que l'interaction quadrupolaire ne varie pas linéairement avec le champ magnétique appliqué dans la gamme 20 - 55 K0e.

2.3.3. Interaction magnétique hyperfine induite par le champ extérieur

Le champ magnétique H appliqué sur les systèmes étudiés induit à la fois un champ magnétique hyperfin et une interaction quadrupolaire

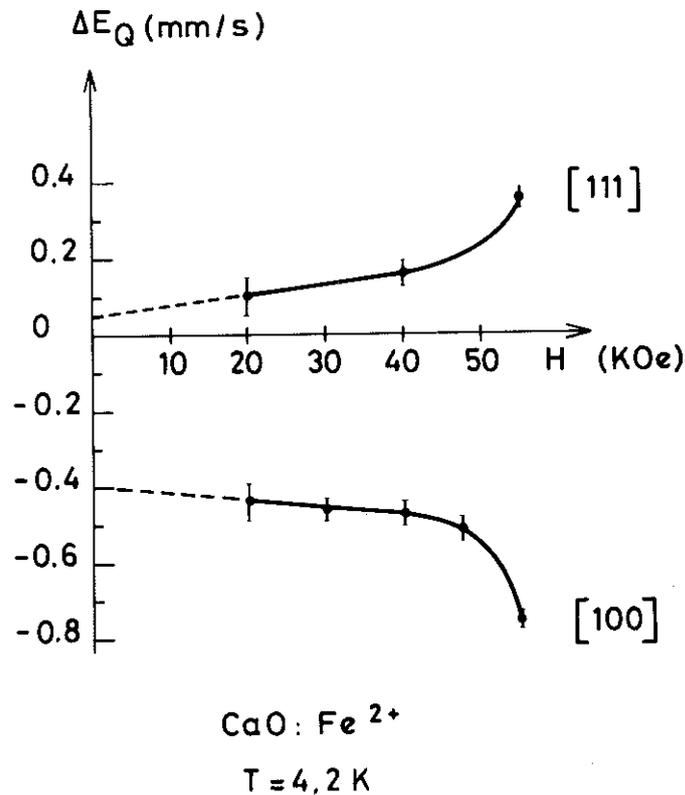


Figure 10 : Valeur de l'interaction quadrupolaire induite ΔE_Q (mm/s) de Fe^{2+} , obtenue pour $T = 4,2$ K, en fonction du champ magnétique H orienté parallèlement aux directions (100) et (111) du cristal CaO : ^{57}Co .

[5]. Les distances entre les raies extrêmes (1 et 4 dans notre notation) des spectres Mössbauer définissent le champ observé au noyau H_N exprimé en KOe (1 mm/s = 30,96 KOe). Le champ magnétique hyperfin au noyau est $H_N = H_{hf} + H$. Le champ de polarisation de coeur (ou de contact) au noyau H_{CP} peut être déduit à partir de la relation $H_{hf} = H_{CP} + H_{ORB} + H_{DIP}$ après une évaluation de H_{ORB} et H_{DIP} [5]. Le spectre du Fe^{2+} observé dépend de la grandeur du temps de relaxation entre les trois états électroniques $J_\zeta = +1, 0, -1$ comparé au temps de précession de Larmor du noyau. Dans le cas de relaxation rapide, le champ hyperfin vu par le

noyau est la valeur moyenne pondérée sur la température des contributions des trois niveaux :

$$H_{hf} = H_{hf}^S B_{J'} \left(g \mu_B H/kT \right)$$

où H_{hf}^S est le champ hyperfin à saturation, $B_{J'}$ est une fonction de Brillouin pour un spin effectif J' . Le spectre est alors constitué de quatre raies Mössbauer (configuration longitudinale, $\eta = 0$) avec un clivage hyperfin $H_{hf} + H$. Si le temps de relaxation est lent devant le temps de précession de Larmor du noyau, la contribution de chaque niveau $J'_Z = +1, 0$ et -1 peut être vue séparément. Le spectre est alors la superposition de trois structures magnétiques hyperfines [5]. Cette dernière situation s'applique au cas de $MgO : Fe^{2+}$. Pour $MgO : Fe^{2+}$, le champ magnétique hyperfin à saturation H_{hf}^S ne dépend pas du champ magnétique appliqué H , tout au moins pour $H \geq 1$ KOe [5]. Sa valeur est négative (-120 KOe) si bien que le champ effectif H_N au noyau diminue lorsque H croît. Nous avons effectué le même type de mesures dans les systèmes $KMgF_3 : Fe^{2+}$ et $CaO : Fe^{2+}$.

A) Champ magnétique hyperfin dans le système $KMgF_3 : Fe^{2+}$

Les ajustements réalisés sur les spectres Mössbauer obtenus à champ magnétique variable dans les deux orientations [100] et [111] permettent d'évaluer la distance entre les raies extrêmes avec une bonne précision. La valeur de H_N est obtenue en prenant la valeur moyenne de cette distance dans les différents ajustements réalisés. Les valeurs de H_N et H_{hf} sont présentées sur le tableau VI,7 suivant :

H // [100]	20	30	40	50
$H_N = E_4 - E_1$	- 80,2	- 75,2	- 70	- 63
H_{hf} (K0e)	- 100,2	- 105,2	- 110	- 113
H // [111]		30	40	50
$H_N = e_4 - e_1$		- 77,4	- 70,5	- 64,7
H_{hf} (K0e)		- 107,4	- 110,5	- 114,7

T A B L E A U VI,7

Valeurs des champs observés au noyau H_N (en K0e) et des champs magnétiques hyperfins H_{hf} (en K0e) obtenues à $T = 4,2$ K pour le niveau $J_\zeta = -1$ du Fe^{2+} dans $KMgF_3$ en fonction du champ magnétique appliqué H. La correspondance mm/s - K0e utilisée est $1 \text{ mm/s} = 30,96 \text{ K0e}$.

L'incertitude sur ces valeurs est de $\pm 0,7 \text{ K0e}$.

Nous remarquons sur ce tableau que les valeurs de H_{hf} sont légèrement différentes dans les deux orientations contrairement au cas de $MgO : Fe^{2+}$. Ce point important sera discuté plus tard.

A l'aide des valeurs du tableau VI,7, nous avons porté sur la figure 11 le champ observé au noyau H_N en fonction de H pour les deux orientations. On observe que H_N décroît linéairement avec le champ magnétique H dans les deux orientations : la pente de la loi linéaire $H_N = f(H // [111])$ est plus grande que celle correspondant à $H_N = f(H // [100])$. Nous présentons d'autre part sur la figure 11 le graphe obtenu en portant les valeurs du champ magnétique hyperfin en fonction de H. Il est clair sur cette figure que le champ magnétique hyperfin H_{hf} croît linéairement avec le champ magnétique appliqué (alors qu'il est constant dans le cas de $MgO : Fe^{2+}$). Sur la figure 12, nous avons tracé les courbes de H_{hf} (K0e) en fonction de H orienté parallèlement à [100] en prenant comme valeurs du champ hyperfin à saturation celles obtenues à 20 K0e et à 50 K0e : $H_{hf}^S = -100,2 \text{ K0e}$ et -113 K0e .

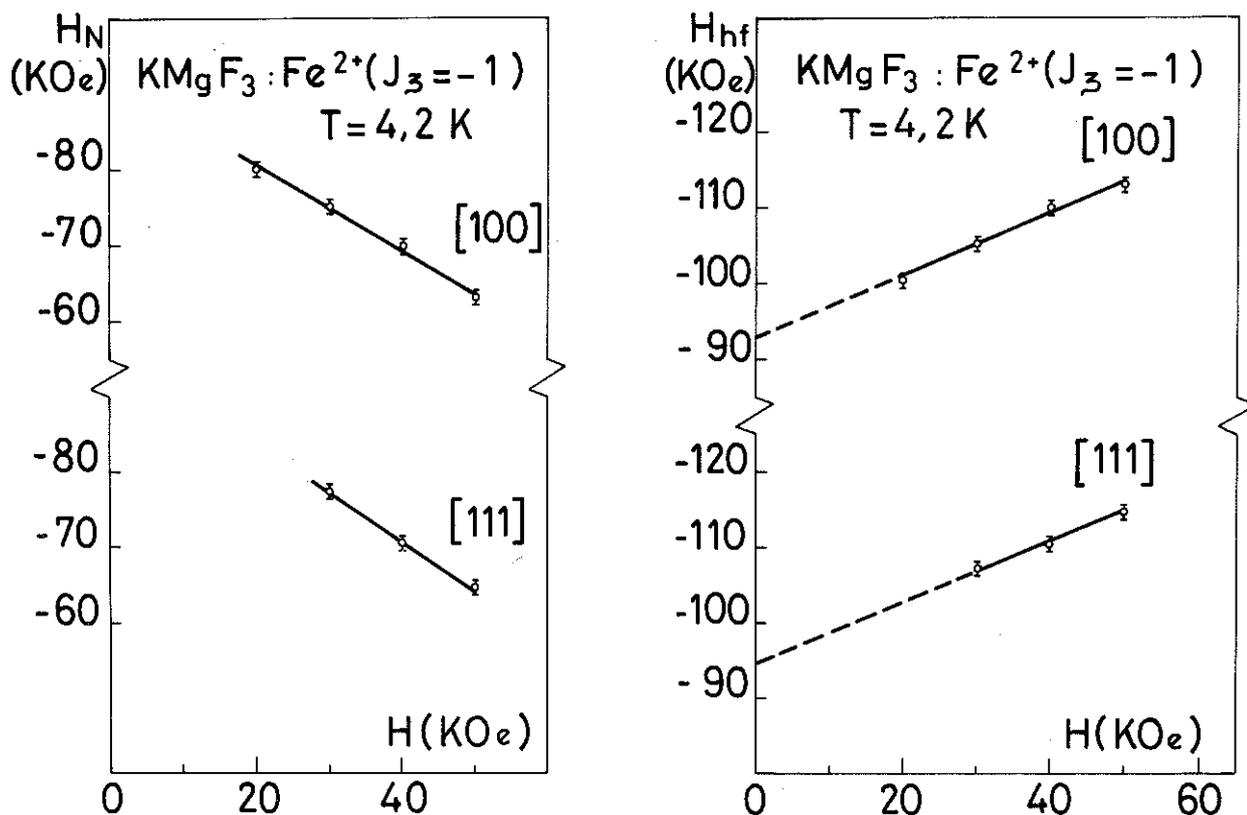


Figure 11 : Champ observé au noyau H_N (KOe) et champ magnétique hyperfin H_{hf} (KOe) en fonction du champ appliqué H (KOe) pour le niveau Zeeman $J_z = -1$ du Fe^{2+} dans KMgF_3 ($T = 4,2 \text{ K}$).

Dans le cas de relaxation rapide, la variation de H_{hf} en fonction de H est représentée par une loi de Brillouin avec $J_{eff} = 1$:
 $H_{hf} = H_{hf}^S B_1 (g \mu_B H/kT)$ (courbes 1 et 2). Dans le cas de relaxation lente, H_{hf} reste constant à la valeur H_{hf}^S au delà d'un champ seuil de l'ordre d'1 KOe (courbes 3 et 4). Sur la figure 12, nous constatons que nos mesures (représentées par des ronds) s'écartent des lois de Brillouin obtenues en supposant la saturation atteinte pour $H = 20 \text{ KOe}$ et $H = 50 \text{ KOe}$.

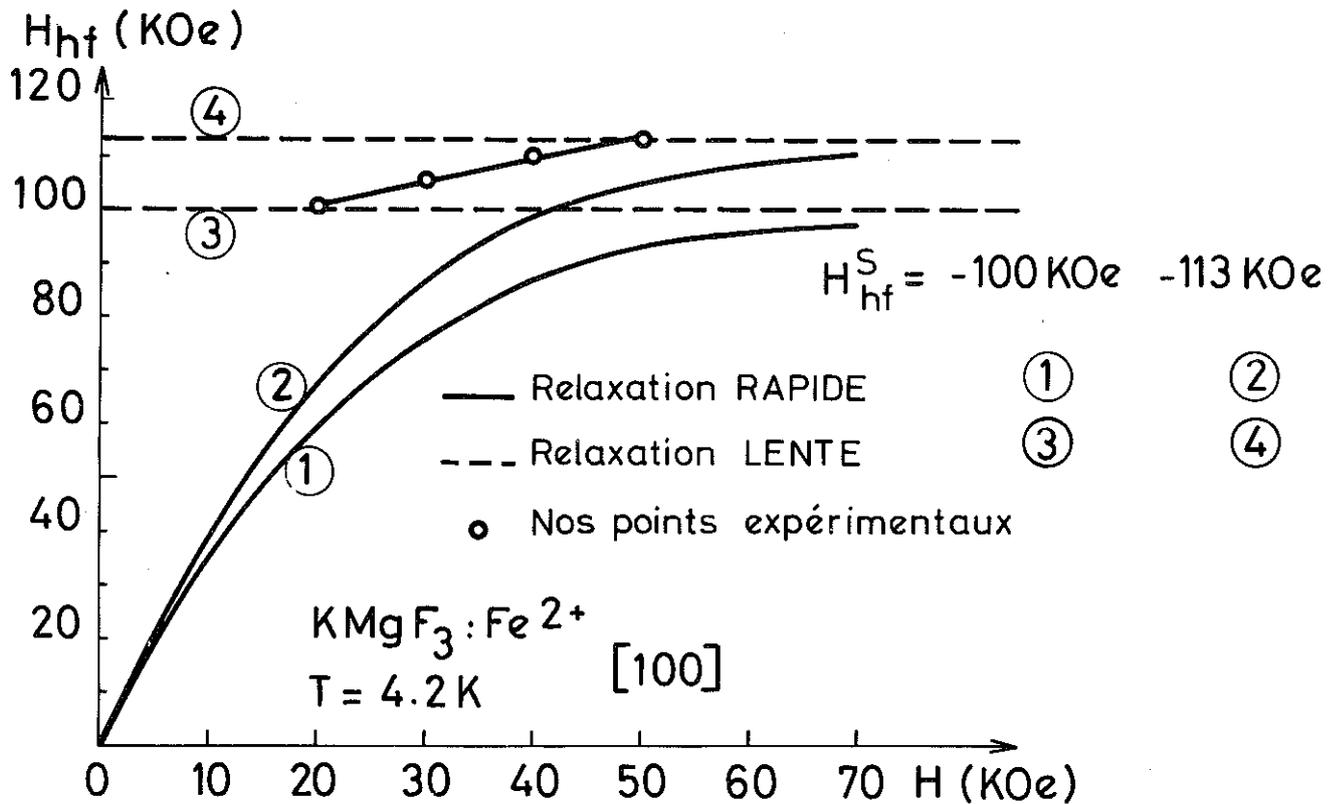


Figure 12 : Dépendance du champ magnétique hyperfin induit H_{hf} (KOe) du Fe^{2+} dans KMgF_3 pour $T = 4,2 \text{ K}$ en fonction du champ magnétique extérieur H (KOe) (orienté parallèlement à (100)). Les lignes continues (1) et (2) représentent le cas de relaxation rapide (donné par une fonction de Brillouin $H_{hf} = H_{hf}^S B_1 \left(\frac{g\mu_B H}{kT} \right)$ et les lignes en pointillé (3) et (4) représentent le cas de relaxation lente. Deux valeurs de H_{hf}^S ont été utilisées pour tracer ces courbes (voir Table VI, 7) : $H_{hf}^S = -100 \text{ KOe}$ et $H_{hf}^S = -113 \text{ KOe}$. Nos points expérimentaux sont représentés par les cercles noirs.

De même que dans $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$, nous sommes dans un cas de relaxation lente, mais en plus le champ hyperfin à saturation dépend ici linéairement du champ magnétique appliqué ce qui n'est pas le cas dans $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$.

Les valeurs de H_{hf} extrapolées à champ nul sont respectivement $- 93 \pm 2$ KOe et $- 94,5 \pm 3$ KOe pour les orientations de H selon [100] et [111] : en extrapolant à champ nul, on s'affranchit du terme hyperfin qui dépend de H et on doit donc obtenir les mêmes valeurs de H_{hf} pour les deux orientations. Le terme isotrope du champ magnétique hyperfin vaut donc $- 94 \pm 3$ KOe. La pente des droites H_{hf} en fonction de H est un peu plus grande pour l'orientation [100] que pour l'orientation [111].

B) Champ magnétique hyperfin dans $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$

De même que dans $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$, nous présentons dans la table VI,8 les valeurs de H_{N} (en KOe) et de H_{hf} (en KOe) en fonction de H :

H // [100]	20	30	40	47,5	55
H_{N} (KOe)	- 184,6	- 180,5	- 176,8	- 173	- 169
H_{hf} (KOe)	- 204,6	- 210,5	- 216,8	- 220,5	- 224
H // [111]	20	-	40	-	55
H_{N} (KOe)	- 183	-	- 166,3	-	- 156,4
H_{hf} (KOe)	- 203	-	- 206,3	-	- 211,4

TABLEAU VI,8 : Valeurs des champs observés au noyau H_{N} (en KOe) et des champs magnétiques hyperfins H_{hf} (en KOe) pour le niveau Zeeman $J_{\zeta} = - 1$ du Fe^{2+} dans CaO en fonction du champ appliqué H (en KOe). L'incertitude sur ces valeurs est de ± 1 KOe.

On peut remarquer sur ce tableau les valeurs très différentes de H_N et H_{hf} pour les deux orientations différentes [100] et [111] lorsque $H = 55$ KOe. Par contre pour $H = 20$ KOe, les champs magnétiques hyperfins ont des valeurs presque identiques dans les deux orientations. Les champs magnétiques hyperfins H_{hf} tendent à devenir isotropes pour les faibles champs magnétiques ($H \leq 20$ KOe). La figure 13 montre le comportement linéaire du champ observé au noyau H_N dans les 2 orientations en fonction de H . De même que pour $KMgF_3 : Fe^{2+}$, le champ magnétique hyperfin à saturation H_{hf}^S croît linéairement avec le champ magnétique appliqué : il croît beaucoup plus rapidement avec H orienté parallèlement à la direction [100] du cristal (figure 13). Comme pour le système précédent les lois de Brillouin n'expliquent pas les points expérimentaux et nous sommes donc encore dans un cas de relaxation lente où de plus le champ hyperfin à saturation H_{hf}^S dépend de H . Les valeurs de H_{hf} extrapolées à champ nul sont respectivement $H_{hf} = -194,5 \pm 2$ KOe et $H_{hf} = -197 \pm 3$ KOe pour les orientations [100] et [111]. Compte tenu des incertitudes, ces valeurs peuvent être considérées comme sensiblement égales (isotropie à champ nul). Le terme isotrope du champ magnétique hyperfin est donc -196 ± 4 KOe.

3. DISCUSSION

L'examen des résultats expérimentaux obtenus sur les systèmes $KMgF_3 : Fe^{2+}$ et $CaO : Fe^{2+}$ conduit aux observations suivantes :

a) dans le cas de $KMgF_3 : Fe^{2+}$ où la distance $2|\lambda|$ entre les niveaux s.o. fondamental et premiers excités est grande devant le clivage Zeeman de Γ_{5g} ($2|\lambda| \sim 6 (g \mu_B H)$ pour $H = 50$ KOe), les résultats de spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique indiquent une dépendance linéaire entre les interactions quadrupolaires et magnétiques induites et le champ magnétique extérieur H (figure 5 et 11). Ces résultats seront donc comparés à l'analyse théorique développée dans le paragraphe 3 du chapitre III.

b) dans le cas de $CaO : Fe^{2+}$ où la distance $2|\lambda|$ est un peu plus grande que le clivage Zeeman ($2|\lambda| \sim 3 (g \mu_B H)$ pour $H = 50$ KOe) de Γ_{5g} , les résultats de spectrométrie Mössbauer montrent que l'interaction

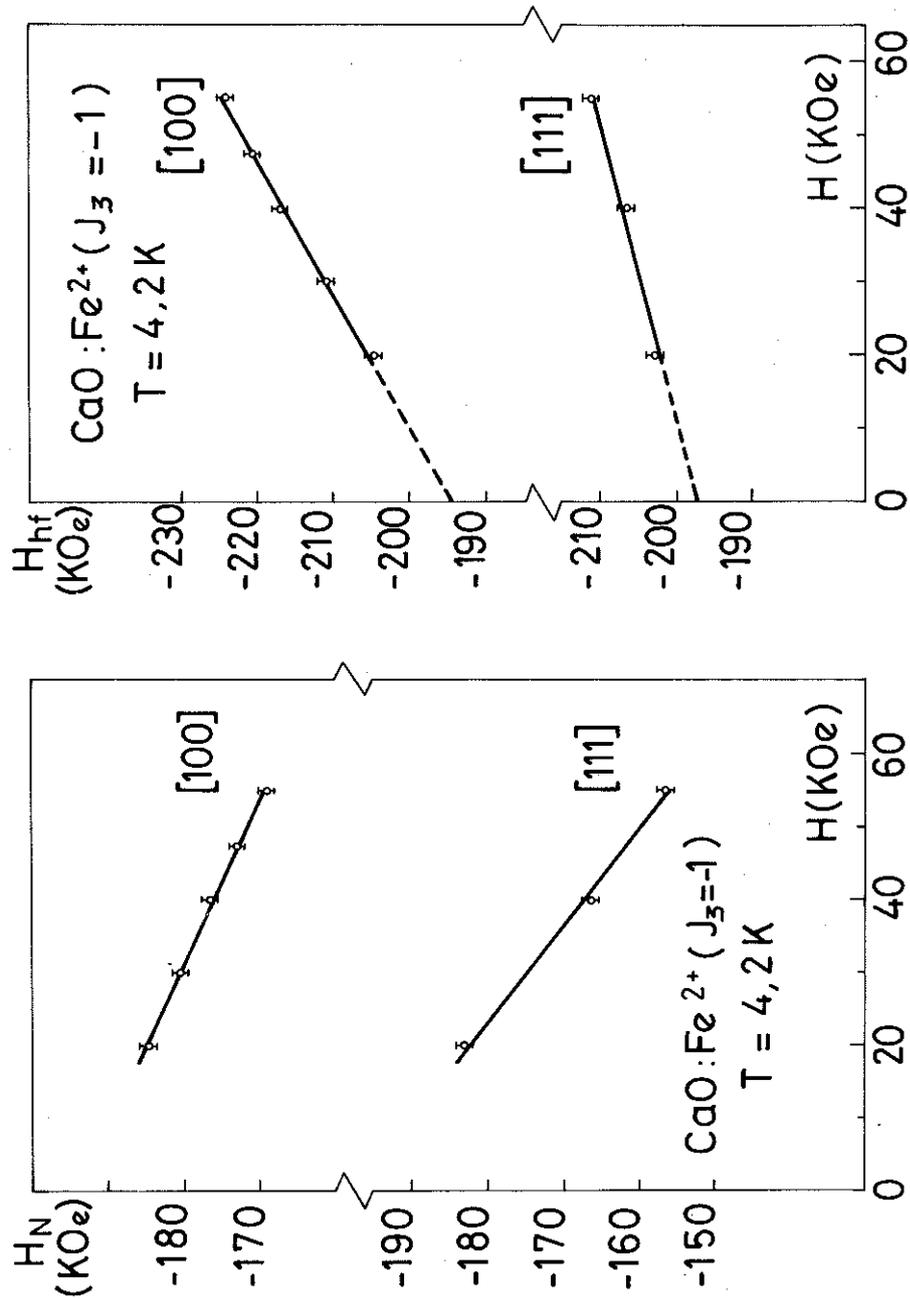


Figure 13 : Champ observé au noyau H_N (Koe) et champ magnétique hyperfin H_{hf} (Koe) en fonction du champ appliqué H (Koe) pour le niveau Zeeman $J_3 = -1$ du Fe^{2+} dans CaO ($T = 4,2 \text{ K}$).

quadrupolaire induite ne varie plus linéairement avec H, au moins pour les champs appliqués importants ($H > 40$ KOe). En effet ΔE_Q décroît brutalement entre 55 et 40 KOe (figure 10). Le champ magnétique hyperfin croît linéairement avec H comme dans le cas précédent, mais est fortement anisotrope entre 40 et 55 KOe (figure 13, tableau VI,8). La comparaison avec l'analyse théorique III,3 est ici beaucoup plus délicate à considérer pour la variation de ΔE_Q en fonction de H. On peut l'admettre dans la région des champs moins importants (entre 40 et 20 KOe) car l'interaction quadrupolaire semble y décroître de façon linéaire (figure 10).

3.1. Comparaison des résultats expérimentaux et de l'analyse théorique du chapitre III,3

3.1.1. Cas de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$

Pour le système $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$, les résultats de spectrométrie infra-rouge lointain sous champ indiquent une distance $2|\lambda|$ d'environ $46,5 \text{ cm}^{-1}$. Cette proximité des niveaux excités Γ_{4g} et Γ_{3g} par rapport au niveau s.o. fondamental Γ_{5g} (interaction vibronique importante) se reflète à la fois dans la valeur du facteur g (3,37) et celles de T_t et τ_1 (Table VI,2). En ce qui concerne la spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique, le clivage Zeeman du niveau s.o. Γ_{5g} est de l'ordre de 8 cm^{-1} , donc environ six fois plus faible que le couplage spin-orbite. Dans la zone explorée 20 - 50 KOe, l'interaction quadrupolaire induite croît linéairement avec le champ appliqué H dans les deux orientations [100] et [111] (figure 5). De même les champs magnétiques hyperfins à saturation dépendent linéairement du champ appliqué et sont peu anisotropes (figure 11). L'ensemble de ces résultats peut être relié à l'analyse théorique du Fe^{2+} dans le cas d'une interaction vibronique importante compte tenu de la dépendance linéaire de l'interaction quadrupolaire induite et du champ magnétique hyperfin H_{hf} avec le champ appliqué H (voir chapitre III,3).

Les valeurs de l'interaction quadrupolaire induite sont données dans cette analyse par la formule III,60 :

$$\Delta E_Q (H // [100]) = 2 P_3 - 4 R_3 H$$

(VI,8)

$$\Delta E_Q (H // [111]) = 2 P_5 - 4 R_5 H$$

Les expressions de P_3 , P_5 et R_3 et R_5 sont explicitées respectivement dans les formules III,39 et III,48 et 49.

En comparant ces expressions avec les résultats expérimentaux présentés sur la table VI,4, on déduit des valeurs de ΔE_Q extrapolées à champ nul :

$$2P_3 = -\frac{2}{7} e^2 Q \langle r^{-3} \rangle K_E(5,5) = -0,10 \pm 0,06 \text{ mm/s}$$

$$2P_5 = \frac{2}{7} e^2 Q \langle r^{-3} \rangle K_T(5,5) = +0,34 \pm 0,10 \text{ mm/s} \quad (\text{VI},9)$$

De ces équations, il sera possible de tirer les valeurs des facteurs de réduction s.o. $K_E(5,5)$ et $K_T(5,5)$.

Comme l'interaction quadrupolaire induite croît en valeur absolue, linéairement avec H dans les deux orientations, ceci indique que le paramètre R_3 est positif, tandis que R_5 est négatif :

$$R_3 = (1,02 \pm 0,4) 10^{-3} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{KOe}^{-1}$$

$$R_5 = (-0,90 \pm 0,6) 10^{-3} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{KOe}^{-1} \quad (\text{VI},10)$$

A partir des formules III,48 et III,49, on peut voir que le paramètre $(-K_L(5,4) + 2K_S(5,4))$ est positif tandis que $(-K_L(5,3) + 2K_S(5,3))$ est négatif. Si on admet $K_E(5,4) \simeq K_T(5,4)$ et $\Delta_1 \simeq \Delta_2$, on obtient la relation suivante entre facteurs de réduction s.o.:

$$K_T(5,3)(-K_L(5,3)+2K_S(5,3)) = -\frac{3}{7} K_T(5,4)(-K_L(5,4)+2K_S(5,4)) \quad (\text{VI},11)$$

En ce qui concerne les champs magnétiques hyperfins, les valeurs extrapolées à champ nul sont peu différentes dans les deux orientations. On peut utiliser la formule (61) du chapitre III en prenant la valeur moyenne des valeurs extrapolées à champ nul dans les 2 directions pour obtenir le terme du champ hyperfin indépendant de H :

$$-(3B^{3/2} - B^{1/2}) = -94 \pm 3 \text{ KOe (voir III,35 et 37).}$$

D'autre part, les champs magnétiques hyperfins à saturation croissent linéairement avec le champ magnétique appliqué et sont faiblement anisotropes. A partir de la formule (III,61), on peut remarquer que les paramètres T_3 et T_5 définis en III,51 sont tous les deux de signe négatif et ont des valeurs voisines. T_5 semble être un peu plus grand que T_3 , compte tenu du fait que les valeurs de H_{hf} [111] sont supérieures à celles de H_{hf} [100], mais cette différence n'est peut être pas significative.

En ce qui concerne les interactions quadrupolaire et magnétique hyperfine, nous constatons que le comportement du système $KMgF_3 : Fe^{2+}$ sous champ magnétique diffère complètement de celui déjà connu de $MgO : Fe^{2+}$ et est compatible avec l'analyse théorique que nous avons développée dans le chapitre III,3 dans le cas où la distance entre les niveaux spin-orbite Γ_{5g} et Γ_{4g} , Γ_{3g} est très réduite par rapport à l'ion libre, mais plus grande que le clivage Zeeman. Le couplage spin-orbite est ici suffisamment grand pour éviter des croisements de niveaux Zeeman issus du jeu de niveaux s.o. Γ_{5g} , Γ_{4g} , Γ_{3g} considéré. Les interactions quadrupolaire et Zeeman nucléaire de deuxième ordre induites par le champ H ne sont pas négligeables dans le cas de $KMgF_3 : Fe^{2+}$. Ces deux contributions dues à la proximité des niveaux s.o. excités s'ajoutent aux interactions quadrupolaire et magnétique pures. L'interaction quadrupolaire et le champ magnétique hyperfin ne sont plus constants comme dans le cas de $MgO : Fe^{2+}$, mais dépendent linéairement de H. L'anisotropie observée dans la valeur de H_{hf} est due à cette interaction Zeeman nucléaire de deuxième ordre. Pour calculer les facteurs de réduction de HAM à partir des valeurs de l'interaction quadrupolaire ΔE_Q obtenue dans les 2 orientations, il faut s'affranchir du terme de 2ème ordre linéaire en H et utiliser les valeurs extrapolées à champ nul.

3.1.2. Cas de $CaO : Fe^{2+}$

Dans le cas de $CaO : Fe^{2+}$, l'interaction quadrupolaire induite décroît abruptement dans la région des champs forts, montrant par là-même la non-validité de "l'approximation linéaire" pour cette région (figure 9), puis décroît plus lentement en dessous de 40 KOe. Les résultats d'infra-rouge lointain indiquent une distance $2|\lambda| = 30 \text{ cm}^{-1}$

très réduite par rapport à l'ion libre (200 cm^{-1}) et en accord avec la valeur de 24 cm^{-1} proposée par WILKINSON. Cette réduction de $2|\lambda|$ se reflète dans la réduction de la partie orbitale du facteur g ($= 3,298$) et également dans les valeurs obtenues pour la température de transition ($T_t = 6,5 \text{ K}$) et le temps de relaxation τ_1 , qui sont beaucoup plus petites que dans les deux autres systèmes. Le fait que le temps de relaxation électronique τ_1 soit, pour une température donnée, beaucoup plus petit que pour $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ et $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$ confirme en effet la grande réduction de $2|\lambda|$. Pour $H = 55 \text{ KOe}$, le clivage Zeeman du niveau fondamental s.o. Γ_{5g} ($\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ entre $J_\zeta = 0$ et $J_\zeta = +1$) et des niveaux excités Γ_{3g} et Γ_{4g} est important et certains niveaux Zeeman issus du jeu de niveaux s.o. Γ_{5g} , Γ_{3g} , Γ_{4g} sont donc très proches les uns des autres et peuvent même se croiser. L'expression de l'interaction quadrupolaire induite doit dans ce cas être beaucoup plus complexe et comporter dans la région des champs les plus élevés des termes quadratiques en H et peut-être même d'ordre supérieur à 2. Par contre dans la région des champs magnétiques inférieurs à 40 KOe , la décroissance moins rapide semble suivre une loi linéaire dans les deux orientations. Les valeurs de l'interaction quadrupolaire extrapolées à champ nul ont dans ce cas une moins bonne précision que dans le cas de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$, car on dispose d'un nombre inférieur de mesures dans la zone linéaire :

$$2P_3 = -\frac{2}{7} e^2 Q \langle r^{-3} \rangle K_E(5,5) = -0,40 \pm 0,12 \text{ mm/s}$$

$$2P_5 = \frac{2}{7} e^2 Q \langle r^{-3} \rangle K_T(5,5) = +0,05 \pm 0,12 \text{ mm/s} \quad (\text{VI},12)$$

Comme l'interaction quadrupolaire croît avec le champ appliqué, R_3 est donc positif et R_5 négatif comme dans $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$. Par contre la décroissance la plus rapide de ΔE_Q en fonction de H a lieu pour l'orientation $[111]$ et R_5 est donc sensiblement supérieur à R_3 .

Les champs magnétiques hyperfins mesurés à champ fort sont nettement différents (Tableau VI,8) et l'anisotropie est donc beaucoup plus marquée que pour $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$. Les champs hyperfins obtenus dans l'orientation $[100]$ sont plus grands que ceux obtenus dans l'orientation $[111]$ (situation inverse pour $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$). La différence $\Delta H_{\text{hf}} = H_{\text{hf}} [100] - H_{\text{hf}} [111]$ diminue lorsque H diminue et déjà pour 20 KOe le

champ hyperfin au noyau peut être considéré comme isotrope. Ceci justifie la validité de l'approximation linéaire dans la région "champs faibles". Il faut remarquer que le champ magnétique hyperfin H_{hf} ne subit pas comme ΔE_Q , une variation rapide dans la région des "champs forts", mais croît linéairement avec H dans les deux orientations. Les paramètres T_3 et T_5 sont négatifs, mais T_3 est beaucoup plus important que T_5 comme on peut le voir sur la figure 13 (situation inverse dans $KMgF_3 : Fe^{2+}$). La partie isotrope (indépendante de H) du champ magnétique hyperfin est obtenue en prenant la moyenne des valeurs extrapolées à champ nul dans les deux orientations : $-(3B^{3/2} - B^{1/2}) = -196 \pm 4$ KOe. Cette valeur de $(H_{hf})_{H=0} = -196$ KOe est beaucoup plus grande que celles obtenues pour $MgO : Fe^{2+}$ $(H_{hf})_{H=0} = -120$ KOe et pour $KMgF_3 : Fe^{2+}$ $(H_{hf})_{H=0} = -94$ KOe. La réduction importante du moment angulaire L_Z due aux effets vibroniques entraîne directement une réduction de la contribution orbitale H_{ORB} au champ magnétique hyperfin ($H_{ORB} = 2\mu_B k_{hf} \langle r^{-3} \rangle \langle L_Z \rangle$). Comme le champ de polarisation de coeur H_{CP} et H_{ORB} sont de signes contraires, H_{hf} se trouve renforcé par la diminution de H_{ORB} .

D'après les résultats développés précédemment, il apparaît que les systèmes $KMgF_3 : Fe^{2+}$ et $CaO : Fe^{2+}$ se comportent de façon différente en ce qui concerne les interactions magnétiques et quadrupolaires hyperfines. Les résultats obtenus pour ces 2 systèmes diffèrent nettement de ceux déjà connus dans le système $MgO : Fe^{2+}$. Ces différences peuvent être attribuées aux caractéristiques du couplage de l'orbitale 3d de l'impureté avec les modes E_g ou T_{2g} du complexe moléculaire. L'interaction vibronique augmentant de $MgO : Fe^{2+}$ à $KMgF_3 : Fe^{2+}$ et $CaO : Fe^{2+}$, les effets de second ordre les plus marqués dus à l'interaction des niveaux s.o. excités avec le niveau fondamental Γ_{5g} ont lieu pour le système $CaO : Fe^{2+}$.

Le cas le plus simple, celui de $MgO : Fe^{2+}$ correspond à un couplage sensiblement égal du triplet électronique avec les 2 modes E_g et T_{2g} : les interactions quadrupolaire et magnétique hyperfines n'y dépendent pas du champ magnétique appliqué H. D'autre part les mesures d'infra-rouge lointain montrent un couplage vibronique peu important; ce système peut donc être analysé par application directe de la théorie de HAM où l'on ne tient pas compte de l'interaction des niveaux s.o. excités et du fondamental.

Par contre, dans les deux autres systèmes, les interactions quadrupolaire et magnétique hyperfines dépendent du champ H : dans ce cas, le type dominant du couplage vibronique doit se discuter à partir des valeurs de l'interaction quadrupolaire induite à champ nul, dans les 2 orientations choisies. A partir des valeurs de l'interaction quadrupolaire extrapolées à champ nul, on remarque:

(1) que pour

CaO : Fe²⁺ on est dans la situation d'un couplage dominant de l'orbitale électronique de l'impureté avec les modes de symétrie E_g du complexe moléculaire car K_E >> K_T (formule VI,12) [19].

(2) dans le cas de

KMgF₃ : Fe²⁺, on est dans le cas d'un couplage dominant de l'orbitale électronique 3d avec les modes de symétrie T_{2g} du complexe car K_T > K_E (formule VI,9). En complément les expériences d'infra-rouge lointain par la mesure du paramètre spin-orbite 2|λ| indiquent un couplage vibronique plus important dans CaO : Fe²⁺ que dans KMgF₃ : Fe²⁺. Il nous paraît alors intéressant de dresser un tableau où nous rassemblons les conclusions essentielles de cette étude expérimentale sur les trois systèmes MgO : Fe²⁺, KMgF₃ : Fe²⁺ et CaO : Fe²⁺ (Tableau VI,9). Sur ce tableau VI,9 le paramètre spin-orbite 2|λ| reflète la force du couplage vibronique. Les valeurs des interactions quadrupolaires extrapolées à champ nul, 2P₃ et 2P₅ permettent d'après la théorie de HAM [19] de connaître le type dominant du couplage vibronique : le facteur de réduction (K_E ou K_T) le plus grand est celui obtenu avec les modes qui se couplent le plus à l'orbitale électronique (chapitre I). Il apparaît donc trois situations complètement différentes pour les trois systèmes :

- (i) MgO : Fe²⁺ : couplage faible et sensiblement égal avec les modes E_g et T_{2g} du complexe moléculaire.
- (ii) KMgF₃ : Fe²⁺ : couplage important et dominant avec les modes de vibration T_{2g} du complexe moléculaire.
- (iii) CaO : Fe²⁺ : couplage fort et dominant avec les modes de vibration E_g du complexe moléculaire.

Systèmes	$2 \lambda $ (cm^{-1})	$2P_3$ (nm/s)	$2P_5$ (nm/s)	type dominant du couplage J.T.	R_3, R_5	$(H_{hf})_{H=0}$ (Koe)	T_3, T_5
MgO : Fe ²⁺	105	- 0,32	+ 0,32	$K_E = K_T$ couplage égal	$R_3 = R_5 = 0$	- 120	$T_3 = T_5 = 0$
KMgF ₃ : Fe ²⁺	46,5	- 0,10	+ 0,34	$K_E < K_T$ couplage dominant avec les modes T _{2g}	$ R_3 > R_5 $ ($R_3 > 0, R_5 < 0$)	- 94	$ T_3 \lesssim T_5 $ ($T_3 < 0, T_5 < 0$)
CaO : Fe ²⁺	30 (24)	- 0,40	+ 0,05	$K_E > K_T$ couplage dominant avec les modes E _g	$ R_3 \ll R_5 $ ($R_3 > 0, R_5 < 0$)	- 196	$ T_3 \gg T_5 $ ($T_3 < 0, T_5 < 0$)

T A B L E VI,9

Valeurs des différents paramètres électroniques liés à l'analyse théorique développée dans le chapitre III. P_3 et P_5 sont les paramètres représentatifs de l'interaction quadrupolaire pure, R_3 et R_5 celles de l'interaction quadrupolaire de 2ème ordre induite par H. T_3 et T_5 sont les paramètres représentatifs de l'interaction Zeeman nucléaire de 2ème ordre induite par H. $(H_{hf})_{H=0}$ sont les valeurs du champ magnétique hyperfin à saturation extrapolées à champ nul.

Compte tenu de ceci, il est intéressant de remarquer le comportement inverse des paramètres R_3 et R_5 d'une part, T_3 et T_5 d'autre part dans les systèmes $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ et $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$. La grandeur relative de ces paramètres doit dépendre du type dominant et de la force du couplage vibronique. Le signe de ces paramètres doit dépendre de la structure des niveaux s.o. vibroniques et donc de l'état triplet électronique considéré. D'après nos résultats, dans le cas d'un état triplet T_{2g} , nous obtenons :

(a) dans le cas où le couplage vibronique est faible, c'est-à-dire où les niveaux s.o. excités Γ_{3g} et Γ_{4g} sont très éloignés du niveau spin-orbite fondamental Γ_{5g} : $R_3 = R_5 = 0$, $T_3 = T_5 = 0$.

(b) dans le cas où le couplage vibronique est important, c'est-à-dire lorsque les niveaux s.o. Γ_{3g} et Γ_{4g} sont proches du fondamental, R_3 , R_5 , T_3 , T_5 sont différents de zéro : $R_3 > 0$, $R_5 < 0$; $T_3 < 0$, $T_5 < 0$.

(1) couplage dominant avec les modes T_{2g} ($K_T > K_E$)

$$|R_3| > |R_5| \quad \text{et} \quad |T_3| < |T_5|$$

(2) couplage dominant avec les modes E_g ($K_E > K_T$)

$$|R_3| < |R_5| \quad \text{et} \quad |T_3| > |T_5|$$

Dans le cas de CaO où le couplage vibronique est fort, R_3 est beaucoup plus petit que R_5 et T_3 beaucoup plus grand que T_5 . Nous voyons donc que ces paramètres extraits des termes des interactions quadrupolaire et magnétique hyperfines qui dépendent linéairement du champ appliqué H peuvent constituer de précieux indicateurs de la force et du type dominant du couplage J.T.

3.2. Calcul des facteurs de réduction

A partir des expressions de $2P_3$ et $2P_5$, il est possible de calculer les facteurs de réduction (voir chapitre III) à l'intérieur du niveau spin-orbite Γ_{5g} . Ce calcul nécessite la connaissance du moment

quadrupolaire du noyau Q et de la valeur $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ du Fe^{2+} dans les différentes matrices. En ce qui concerne Q, nous adoptons la valeur généralement admise actuellement dans la littérature $Q = 0,2$ barn. Le choix des valeurs de $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ pour $MgO : Fe^{2+}$ et $KMgF_3 : Fe^{2+}$ a été discuté en détail dans l'article VI,2 à la fin de ce chapitre. La valeur de $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ pour $CaO : Fe^{2+}$ a été interpolée entre les valeurs de $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ relatives à $MgO : Fe^{2+}$ et $KMgF_3 : Fe^{2+}$ en admettant une loi linéaire entre la variation du déplacement isomérique (D.I.) du Fe^{2+} et celle de $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ (Tableau VI,10). Cette approximation revient à négliger l'influence des effets vibroniques sur $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ et à tenir compte simplement de la réduction de $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ due à la covalence. A l'aide des formules VI,9 et VI,12 on peut alors calculer K_E et K_T :

$$27,5 \cdot 10^{-8} Q \langle r^{-3} \rangle_{3d} K_E(5,5) = 2P_3(\text{eV})$$

$$27,5 \cdot 10^{-8} Q \langle r^{-3} \rangle_{3d} K_T(5,5) = 2P_5(\text{eV}) \quad (\text{VI},12)$$

Systèmes	$MgO : Fe^{2+}$	$CaO : Fe^{2+}$	$KMgF_3 : Fe^{2+}$
D.I. (mm/s)	1,10	1,20	1,40
$\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ (u.a.)	3,0	3,4	4,1

T A B L E VI,10

Valeurs de $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ et de D.I.
(par rapport au ferrocyanure de sodium)
utilisées dans le calcul des facteurs de réduction

On obtient alors le tableau VI,11 :

Systèmes	$2P_3$ (eV)	$K_E(5,5)$	$2P_5$ (eV)	$K_T(5,5)$
MgO : Fe ²⁺	$1,54 \cdot 10^{-8}$	$0,093 \pm 0,009$	$1,54 \cdot 10^{-8}$	$0,093 \pm 0,009$
CaO : Fe ²⁺	$1,92 \cdot 10^{-8}$	$0,102 \pm 0,03$	$0,24 \cdot 10^{-8}$	$0,013 \pm 0,031$
KMgF ₃ : Fe ²⁺	$0,48 \cdot 10^{-8}$	$0,021 \pm 0,012$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$0,072 \pm 0,021$

T A B L E A U VI,11

Valeurs des facteurs de réduction spin-orbite $K_E(5,5)$ et $K_T(5,5)$ pour les différents systèmes étudiés. Nous rappelons que dans le cas de la théorie du champ cristallin (couplage vibronique nul) : $K_E(5,5) = K_T(5,5) = 0,1$.

Si nous avons utilisé pour le calcul de K_E et K_T les valeurs de l'interaction quadrupolaire induite obtenues à 50 KG dans KMgF₃ : Fe²⁺ et à 55 KG dans CaO : Fe²⁺ (ceci revient à négliger les termes linéaires en H), nous aurions obtenu pour KMgF₃ : Fe²⁺, $K_T(5,5) = 0,11$ et pour CaO : Fe²⁺, $K_E(5,5) = 0,19$. Or les valeurs maxima que l'on peut obtenir pour $K_E(5,5)$ et $K_T(5,5)$ sont 0,1; le calcul précédent confirme donc l'existence et l'importance des termes de 2ème ordre linéaires en H dans l'expression de l'interaction quadrupolaire induite par le champ magnétique.

D'autre part à partir des mesures de $2|\lambda|$ obtenues par spectroscopie infra-rouge lointain et du facteur g, on peut déduire la valeur du facteur de réduction orbital $K(T_1)$:

(i) au premier ordre par la relation

$$2|\lambda|_{\text{mesurée}} = K(T_1) 2\lambda_{\text{F.I.}} \quad (\text{VI,14})$$

$\lambda_{\text{F.I.}}$ est la valeur du couplage spin-orbite pour l'ion libre ($\lambda_{\text{F.I.}} = -100 \text{ cm}^{-1}$).

(ii) au deuxième ordre à l'aide des relations (voir publication VI,1)

$$g = 3 + 0,5 K(T_1) + 3,6 g_s$$

$$2|\lambda|_{\text{mesurée}} = 2|\lambda|_{\text{F.I.}} K(T_1) - 8\lambda_s \quad (\text{VI,15})$$

λ_s est le paramètre de 2ème ordre de l'interaction spin-orbite qui tient compte de l'effet sur le triplet vibronique fondamental de tous les états vibroniques excités. g_s est défini par la relation $g_s = \frac{-\lambda_s}{\lambda_{\text{F.I.}}}$. Les

équations (VI,15) ne sont applicables en toute rigueur que dans le cas d'un couplage J.T. fort et égal ($K_E \simeq K_T$).

Les valeurs du coefficient de réduction du moment orbital $K(T_1)$ obtenus par le calcul au premier ordre et au deuxième ordre sont reportées sur la Table VI,12 :

$K(T_1)$	MgO : Fe ²⁺	KMgF ₃ : Fe ²⁺	CaO : Fe ²⁺
calcul 1er ordre	0,52	0,23	0,15
calcul 2ème ordre	\simeq 0,64	\simeq 0,40	\simeq 0,29

T A B L E VI,12

Valeurs du facteur de réduction orbital $K(T_1)$ obtenues dans un calcul de 1er ordre et 2ème ordre. Ces dernières valeurs ne sont qu'approximatives car le calcul n'est valable que dans le cas d'un couplage vibronique fort et égal.

Nous voyons sur la table VI,12 que l'opérateur moment angulaire orbital peut être considérablement réduit par le couplage vibronique (si $E_{JT} = 0$, $K(T_1) = 1$). Il s'en suit qu'en plus de la réduction du facteur g et du paramètre du couplage spin-orbite 2λ , la contribution

orbitale au champ magnétique hyperfin sera très réduite dans le cas de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ et surtout de $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$, par rapport à sa valeur dans $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$.

3.3. Discussion sur les valeurs des facteurs de réduction

a) pour $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$, on est dans le cas d'un couplage vibronique faible et égal avec les modes de vibration E_g et T_{2g} car les facteurs de réduction s.o. $K_E(5,5) = K_T(5,5) = 0,093$ sont proches de ceux obtenus par la théorie du champ cristallin ($K_E(5,5) = K_T(5,5) = \frac{1}{10}$). Des résultats expérimentaux de dichroïsme circulaire dans le système $\text{CaO} : \text{F}^+$ ont été expliqués en considérant un couplage égal de l'état électronique excité p aux modes de vibration E_g et T_{2g} [20] [21]. Les conséquences du couplage égal dans ce système sont les suivantes pour les facteurs de réduction orbitaux [20] :

$$K_E = K_T \quad \text{et} \quad 5K_E = 3K(T_1) + 2 \quad (\text{VI}, 16)$$

Dans le cas de $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$, la valeur de $K(T_1)$ est environ 0,64 et celle de K_E environ 0,93 (en supposant un facteur de transformation entre états orbitaux et états s.o. égal au facteur donné par VAN VLECK $\sigma = \frac{1}{10}$). Deux raisons essentielles font que la relation VI,16 soit approximativement vérifiée dans le cas de $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$:

(i) cette relation a été établie pour des niveaux orbitaux, c'est-à-dire dans une situation où l'interaction spin-orbite n'intervient pas.

(ii) le facteur de transformation $\sigma = \frac{1}{10}$ a été calculé par VAN VLECK entre les états orbitaux et les états s.o. purs. Dans le cas d'un couplage vibronique appréciable, ce facteur qui relie les états orbitaux aux états s.o. vibroniques peut être légèrement différent de $\frac{1}{10}$ et affecter par là-même la valeur de K_E proposée.

Dans le cas de couplage égal, une relation existe entre les constantes magnéto-élastiques G_{11} et G_{44} (publication VI,1). A l'aide du modèle de charges ponctuelles, on obtient pour l'ion Fe^{2+} dans des

cristaux cubiques la relation :

$$G_{11} = \frac{4}{3} G_{44} \frac{\omega_E}{\omega_T} \quad (\text{VI}, 17)$$

où ω_E et ω_T sont les fréquences effectives des modes E_g et T_{2g} . La valeur moyenne des différentes mesures effectuées sur G_{11} et G_{44} dans $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$ (Tableau VI,1) conduit à un rapport $\frac{G_{11}}{G_{44}} \sim 1,59 \pm 0,30$. Ceci nous amène donc à proposer un rapport entre les fréquences effectives ω_E et ω_T voisin de 1 pour le système $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$:

$$\frac{\omega_E}{\omega_T} \sim 1,2 \pm 0,2.$$

b) pour $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$, nous sommes dans le cas d'un couplage vibronique important et de type dominant avec les modes de symétrie T_{2g} du complexe. Nous avons vu dans le chapitre I que l'analyse théorique complète d'un couplage vibronique entre un triplet orbital et les modes T_{2g} du complexe est un problème épineux du fait que les opérateurs électroniques standards de symétrie T_{2g} ne sont pas diagonaux dans la base des états du triplet. Compte tenu du fait que $K_T(5,5) \sim 3,5 K_E(5,5)$, nous pouvons négliger en première approximation le couplage de l'impureté aux modes E_g et admettre comme dans le cas de $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$ un facteur de transformation $\sigma = \frac{1}{10}$ entre états orbitaux et états s.o. vibroniques. Les facteurs de réduction orbitaux ainsi obtenus $K_E \sim 0,21$ et $K_T \sim 0,72$ (voir Table VI,11) peuvent être comparés aux expressions évaluées numériquement par CANER et ENGLMAN [22] dans le cas d'un couplage fort aux modes de vibration T_{2g} et à celles extrapolées par HAM à partir d'une théorie de perturbation adaptée au cas d'un couplage faible (figure 14) [19]. Les expressions de K_E , K_T et $K(T_1)$ appropriées au couplage faible sont données dans la formule I,22. Nous constatons que les valeurs de K_E et K_T se situent à environ égale distance entre les courbes de K_E et K_T proposées par CANER et ENGLMAN et HAM pour une valeur du paramètre $k = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{E_{JT}}{E_{\text{hw}}} \sim 1,2$. Il n'est donc pas possible de trancher en faveur de l'un ou l'autre des calculs, compte tenu des incertitudes qui affectent les valeurs de K_E et K_T .

On peut également remarquer que les valeurs de K_E et de $K(T_1)$ sont très réduites et peu différentes l'une de l'autre, ce qui doit être approximativement vérifié dans le cas d'un couplage dominant avec les modes T_{2g} . Dans le cas d'un couplage uniquement avec les modes T_{2g} , les opérateurs de type E et T_1 sont en effet très réduits [19] [22] (K_E et $K(T_1)$ égaux à zéro dans la limite du couplage fort), tandis que l'opérateur de symétrie T_2 tend vers une valeur asymptotique $K_T = \frac{2}{3}$ dans la limite du couplage fort. La valeur de K_T obtenue dans notre cas (0,72) n'est d'ailleurs pas très éloignée de cette limite, ce qui montre l'importance du couplage vibronique. En admettant une fréquence effective d'environ 400 cm^{-1} pour le complexe, la valeur de k obtenue précédemment nous conduit à une énergie Jahn-Teller $E_{JT} \simeq 260 \text{ cm}^{-1}$. L'ordre de grandeur de cette énergie J.T. est comparable à celui calculé pour le niveau triplet orbital excité T_{2g}^4 du Co^{2+} dans MgO , $E_{JT} \simeq 400 \text{ cm}^{-1}$ et dans KMgF_3 , $E_{JT} \simeq 200 \text{ cm}^{-1}$ (publication II,1).

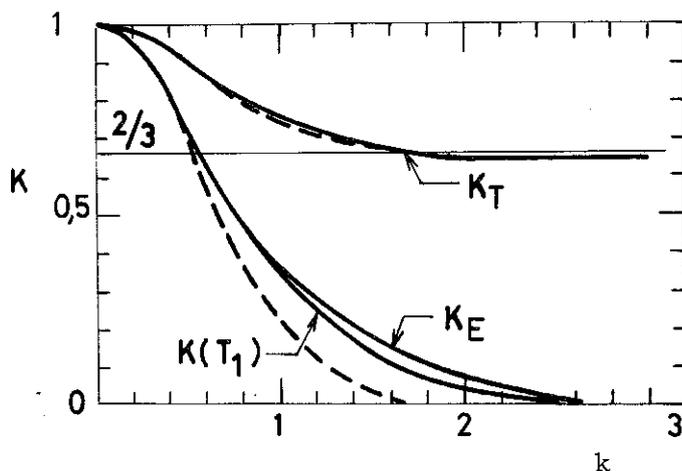


Figure 14 : Facteurs de réduction K_E , K_T et $K(T_1)$ obtenus pour l'état vibronique fondamental dans le cas du couplage Jahn-Teller d'un état triplet orbital avec seulement le mode vibrationnel T_{2g} . Les courbes en trait plein représentent les résultats des calculs numériques de CANER et ENGLMAN (22) dans le cas d'un couplage fort. Les courbes en pointillé représentent les expressions approchées données par l'équation I,22 qui prolongent les calculs de perturbation de HAM obtenus dans le cas d'un couplage faible. Le paramètre k en abscisse est défini par la relation $k^2 = \frac{3}{2} (E_{JT}/\hbar\omega)$ où E_{JT} est l'énergie Jahn-Teller et $\hbar\omega$ l'énergie du mode vibrationnel.

c) en ce qui concerne le système $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$, les valeurs des facteurs de réduction s.o. $K_E(5,5) = 0,102$ et $K_T(5,5) = 0,013$ (situation $K_E \gg K_T$) indiquent qu'on est en présence d'un couplage dominant avec les modes de vibration E_g du complexe. D'autre part les observables g , $2|\lambda|$, T_t , ΔE_Q subissent des réductions conséquentes propres à un couplage vibronique fort. Si l'on se réfère à la théorie de HAM [19] relative au cas d'un couplage uniquement avec les modes de symétrie E_g , on obtient pour les facteurs de réduction orbitaux (formule I,20) les expressions suivantes :

$$K_E = 1 \quad K(T_1) = K_T = \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{E_{JT}}{\hbar\omega_E}\right) \quad (\text{VI},18)$$

Nous voyons dans ce cas que les opérateurs électroniques se transformant comme E ne sont pas affectés par un couplage avec les modes E_g . En utilisant le facteur de transformation entre niveaux s.o. et orbitaux ($\frac{1}{\sigma} = 10$), la valeur de K_E obtenue est très proche de 1. L'analyse théorique de ce système peut alors être effectuée en négligeant le couplage vibronique avec les modes T_{2g} . Si on utilise la relation (VI,18) avec la valeur $K_T = 0,13$, pour $\hbar\omega_E = 400 \text{ cm}^{-1}$ on obtient une énergie J.T. $E_{JT} \simeq 540 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur ne doit pas être considérée comme une valeur précise, mais elle montre l'ordre de grandeur de l'énergie J.T. associée au couplage vibronique avec les modes E_g .

L'analyse théorique de la courbe reliant l'interaction quadrupolaire induite ΔE_Q dans les deux directions en fonction du champ appliqué H peut se faire sans trop de problèmes dans le cas d'un couplage vibronique fort avec les modes E_g .

3.4. Origine des différents types de couplage vibronique

Dans le cas de l'impureté Fe^{2+} en site octaédrique dans trois composés ioniques différents MgO , CaO , KMgF_3 , nous avons observé trois situations distinctes en ce qui concerne le type dominant du couplage entre l'orbitale électronique 3d de l'impureté et les modes de vibration E_g et T_{2g} du complexe moléculaire :

(a) $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$ couplage égal ($K_E = K_T$)

(b) CaO : Fe^{2+} couplage dominant avec les modes E_g ($K_E > K_T$)

(c) KMgF_3 : Fe^{2+} couplage dominant avec les modes T_{2g} ($K_T > K_E$)

En général, les coefficients de couplage d'un ion paramagnétique 3d aux modes E_g et T_{2g} calculés dans le modèle de charges ponctuelles vérifient l'inégalité $V_E > V_T$, ce qui signifie que le couplage dominant se fait dans la plupart des cas avec les modes de symétrie E_g [23]. Nous avons d'ailleurs calculé V_E et V_T pour le Fe^{2+} dans les matrices étudiées et trouvé un rapport $V_E/V_T \simeq 1.6$. Le type dominant du couplage vibronique déterminé pour le système CaO : Fe^{2+} et même MgO : Fe^{2+} s'accorde avec la précédente discussion, contrairement à celui de KMgF_3 : Fe^{2+} . Nous avons donc cherché la nature des causes physiques qui puisse expliquer la différence de comportement entre ces systèmes. Le type dominant du couplage vibronique dépend des constantes de force entre l'impureté centrale et les ions environnants. Dans ce travail, nous nous sommes toujours limités pour décrire le couplage de l'impureté avec le réseau au modèle du complexe moléculaire (impureté + ligandes premiers voisins), c'est-à-dire :

a) le système est paramagnétique et toute interaction entre les ions J.T. est négligée.

b) seul le couplage de l'ion paramagnétique avec les plus proches voisins est pris en compte.

c) les premiers voisins sont complètement découplés du reste du réseau et vibrent à une fréquence unique ω .

Il est certain que le fait de se limiter au couplage avec les premiers voisins dans un cas de symétrie octaédrique rend, dans la grande majorité des cas, le calcul de charges ponctuelles favorable à un couplage dominant avec les modes E_g dirigés vers les ligandes (car $V_E > V_T$). Les cas de CaO : Fe^{2+} et MgO : Fe^{2+} peuvent s'expliquer dans ce modèle de couplage aux premiers voisins oxygène : la différence entre le couplage égal et dominant de type E_g peut être due aux positions différentes des ions oxygène par rapport à l'impureté Fe^{2+} , donc à l'origine aux tailles

différentes des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} de la matrice hôte.

Par contre dans le cas du système $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$, le type dominant du couplage aux modes T_{2g} s'explique difficilement dans le contexte du modèle du complexe moléculaire. Ceci nous amène donc à considérer ici le couplage de l'impureté aux seconds voisins.

Sur la figure 15, nous présentons les structures de MgO et KMgF_3 . Dans la structure de KMgF_3 , nous pouvons remarquer que l'impureté fer (en site substitutionnel de Mg) est d'abord entourée d'un octaèdre de fluor F^- ($M = 19$) à une distance d'environ 2,05 Å ($\text{Mg} - \text{F} = \frac{\alpha}{2} = 1,99$ Å), puis d'un cube d'ions K^+ ($M = 39$) à une distance égale environ à $\frac{\alpha\sqrt{3}}{2} = 3,4$ Å. Nous remarquons donc sur cette structure que les seconds voisins K^+ sont positionnés dans la direction $[111]$, alors que les premiers voisins oxygène le sont dans les directions $[100]$. Si l'on suppose que le couplage vibronique de l'impureté aux seconds voisins n'est pas négligeable ici, ceci peut favoriser le coefficient de couplage V_T aux modes trigonaux T_{2g} et expliquer ainsi le type dominant T_{2g} du couplage vibronique pour le système $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$.

La situation cristallographique est un peu différente dans le cas de MgO (CaO isomorphe) : l'impureté fer est entourée d'un octaèdre d'oxygène ($M = 16$) premiers voisins à une distance d'environ 2,15 Å, puis d'un cube d'ions Mg^{2+} seconds voisins ($M = 24$) à une distance d'environ 2,97 Å. Il faut remarquer ici que les ions Mg^{2+} second voisins sont positionnés dans la direction $[110]$. Dans le cas de $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$ et $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$, le couplage de l'impureté aux second voisins (en $[110]$) ne doit pas avoir un effet important sur le coefficient de couplage V_T relatif aux modes trigonaux T_{2g} comme dans le cas précédent.

Une étude récente de DAVIDSON et Coll. [24] et VARRET et IMBERT [25] sur le système KFeF_3 a confirmé qu'il se transforme à basse température ($T_N = 112$ °K) en une phase trigonale antiferromagnétique. Ces auteurs ont d'autre part montré :

(a) que dans cette phase antiferromagnétique, les spins sont alignés parallèlement à la direction de distorsion $[111]$ et une interaction

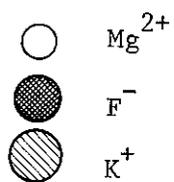
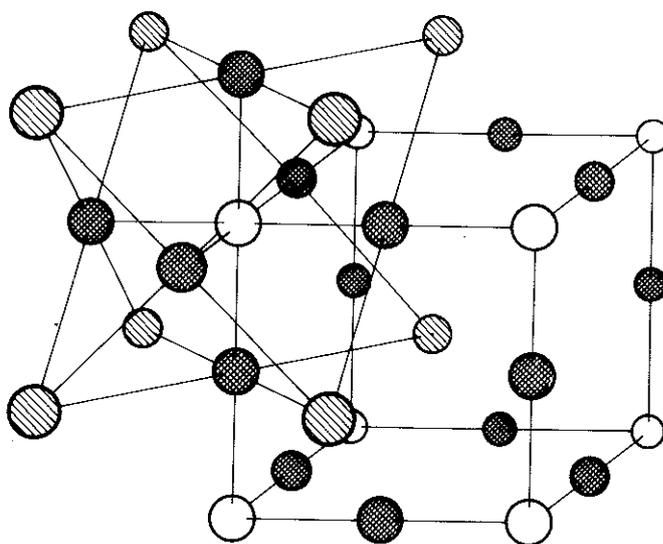
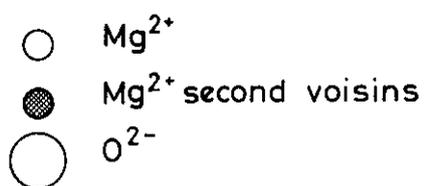
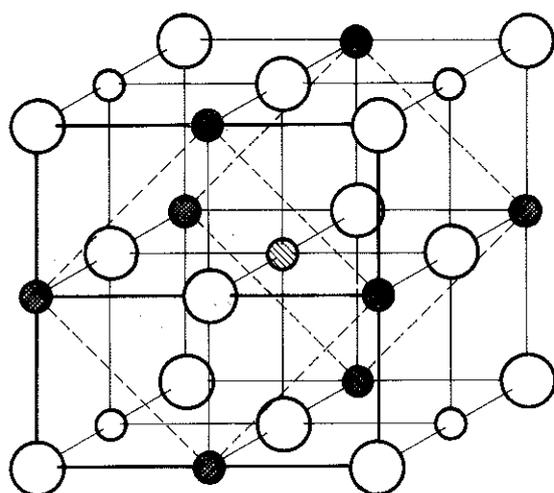


Figure 15 : Structures cristallographiques de MgO et $KMgF_3$.

quadrupolaire positive semble induite par l'ordre magnétique.

(b) que les spectres d'un cristal sous contrainte indiquent que les contraintes ont pour effet d'élever la température de Néel et de causer une rotation de la direction des spins. Ceci montre que la direction des spins est fortement couplée à la direction de la distorsion (ceci est dû probablement à la faible valeur de la distorsion spontanée). Les problèmes de l'origine du gradient de champ électrique et de l'apparition de l'ordre antiferromagnétique en [111] touchent de très près la connaissance du mécanisme responsable de la transition. Deux mécanismes différents peuvent être proposés :

1) la transition à 112 K est due à un effet Jahn-Teller dynamique coopératif comme suggéré par GOODENOUGH et Coll. [26] pour RbFeF_3 . Dans une telle situation, la distorsion peut être tétragonale ou trigonale selon que le couplage de l'orbitale électronique 3d du Fe^{2+} est dominant avec les modes de vibration E_g ou T_{2g} du complexe. Le fait que la distorsion observée soit trigonale indique dans cette hypothèse que le couplage de l'orbitale 3d du fer est dominant avec les modes trigonaux T_{2g} . Cette distorsion coopérative du réseau a pour effet de faire varier brusquement les intégrales d'échange entre ions magnétiques et s'accompagne donc de la transition para-antiferromagnétique. L'anisotropie importante qui résulte de cette distorsion amène les spins à s'aligner dans la direction [111] du cristal.

2) la transition antiferromagnétique qui apparaît à $T_N = 112$ K peut s'accompagner d'une déformation élastique du réseau (phénomène de magnétostriction). Dans cette hypothèse le problème est ensuite d'expliquer pourquoi les spins sont alignés selon la direction [111] ou encore pourquoi on observe une distorsion trigonale.

À la suite de l'un ou l'autre de ces mécanismes l'apparition de l'ordre magnétique semble induire un gradient de champ électrique axial colinéaire à la direction des spins [27]. Le signe positif de l'interaction quadrupolaire confirme qu'elle peut être induite par le champ interne H_{hf} parallèle à la direction des spins [111]. En effet dans $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$, le signe de l'interaction quadrupolaire induite ΔE_Q lorsque

le champ extérieur H est orienté parallèlement à la direction $[111]$ est positif.

Dans l'une ou l'autre de ces hypothèses, il est difficile d'expliquer pourquoi la distorsion a lieu dans la direction $[111]$ sans considérer le couplage dynamique de l'ion Fe^{2+} avec le réseau. Le fait que le système $KFeF_3$, qui dans la phase haute température est extrêmement similaire à $KMgF_3 : Fe^{2+}$ (perovskite cubique paramagnétique) se distorde selon la direction $[111]$ montre que le couplage vibronique dominant a lieu avec les modes trigonaux T_{2g} . Notamment dans l'hypothèse 1) où la transition est attribuée à un effet Jahn-Teller coopératif en présence d'un champ magnétique interne, la distorsion trigonale est directement due au fait que le couplage des orbitales 3d du fer est plus important avec les modes trigonaux T_{2g} qu'avec les modes E_g . On peut se rendre compte que le type dominant du couplage vibronique dépend de façon très sensible des constantes de force qui lient l'impureté centrale aux premiers et éventuellement aux secondsvoisins, car dans le cas de $RbFeF_3$, le couplage dominant a lieu avec les modes E_g (distorsion en $[100]$). Cette propriété a déjà été mise en évidence pour expliquer la différence de type de couplage entre les deux systèmes $MgO : Fe^{2+}$ et $CaO : Fe^{2+}$. La taille des ions M des systèmes MO ($M = Ca, Mg$) et $MFeF_3$ ($M = K, Rb$) semble donc jouer un rôle important dans les propriétés du couplage vibronique.

En conclusion de ce qui précède, la distorsion trigonale qui apparaît dans $KMgF_3$ pour $T < T_N$ va dans le sens du couplage dominant de type T_{2g} observé pour le système $KMgF_3 : Fe^{2+}$.

- A N N E X E 1 -

CAS DE CaO : Fe¹⁺

Il a été possible d'obtenir sur les spectres Mössbauer les mieux résolus du système CaO : ⁵⁷Co (pour H compris entre 55 et 40 KOe) les positions précises des raies composantes du spectre magnétique hyperfin du Fe¹⁺ (isoélectronique de Co²⁺) dans CaO pour les deux orientations choisies :

H // [100]	E ₄	E ₃	E ₂	E ₁	ΔE _Q	H _N	H _{hf}
55 KOe	- 2,82	- 1,68	- 1,38	- 0,86	+ 0,62	+ 60,7	+ 5,7
47,5 KOe	- 2,54	- 1,59	- 1,33	- 0,90	+ 0,52	+ 50,8	+ 3,3
40 KOe	- 2,32	- 1,57	- 1,33	- 1,02	+ 0,44	+ 40,3	+ 0,3
H // [111]	e ₄	e ₃	e ₂	e ₁	ΔE _Q	H _N	H _{hf}
55 KOe	- 2,87	- 2,32	- 1,98	- 0,54	- 0,89	+ 72,2	+ 17,2
40 KOe	- 2,56	- 2,07	- 1,80	- 0,80	- 0,51	+ 54,5	+ 14,5

T A B L E A U VI,13

Valeurs de la position des raies, de l'interaction quadrupolaire en mm/s et des champs magnétiques hyperfins H_N et H_{hf} en KOe en fonction de H pour le système CaO : Fe¹⁺. Les incertitudes sur les valeurs de ΔE_Q et de H_{hf} sont respectivement ± 0,03 mm/s et ± 1 KOe.

Ce tableau montre clairement :

(i) les valeurs différentes de ΔE_Q et de H_{hf} lorsque H est orienté parallèlement aux directions [100] et [111] du cristal. Comme dans le cas du Fe²⁺, il existe donc une anisotropie appréciable des interactions

quadrupolaires et magnétiques hyperfines.

(ii) que le signe de ΔE_Q s'est inversé par rapport au Fe^{2+} . En effet ici ΔE_Q est positif dans l'orientation [100] et négatif dans l'orientation [111].

(iii) que ΔE_Q et H_{hf} décroissent avec le champ magnétique appliqué. Sur la figure 16, nous avons porté les valeurs de ΔE_Q obtenues dans l'orientation [100] en fonction de H . L'interaction quadrupolaire induite ΔE_Q ($H // [100]$) semble décroître de façon linéaire : sa valeur extrapolée à champ nul est proche de zéro.

(iiii) le champ magnétique hyperfin est plus grand dans l'orientation [111] que dans [100] (situation inverse de Fe^{2+}).

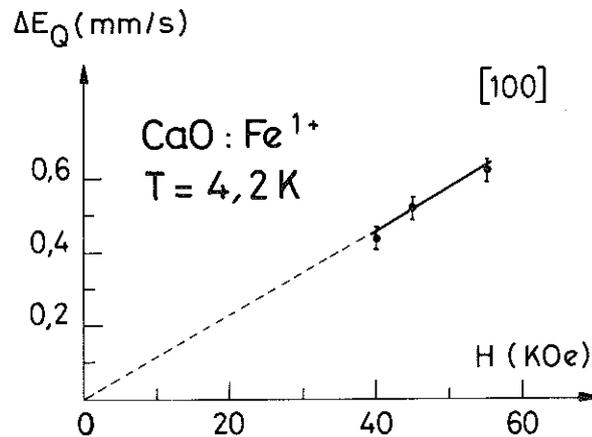


Figure 16 : Valeur de l'interaction quadrupolaire induite ΔE_Q (mm/s) de Fe^{1+} , obtenue pour $T = 4,2$ K, en fonction du champ magnétique H orienté parallèlement à la direction [100] du cristal $CaO : Co^{57}$.

Jusqu'à ce jour, aucune interaction quadrupolaire n'avait été observée pour le Fe^{1+} (isoélectronique du $\text{Co}^{2+} - 3d^7$) dans un système cubique car l'interaction quadrupolaire pure est nulle pour un ion paramagnétique avec un doublet de KRAMERS (dans ce cas Γ_6) comme état électronique fondamental. T. et D.K. RAY [26] ont montré que l'interaction quadrupolaire observée ici est une interaction quadrupolaire de 2ème ordre induite par le champ magnétique élevé (40 - 55 KG). Cette interaction quadrupolaire induite est due au mélange des états spin-orbite excités avec le doublet de KRAMERS fondamental par l'interaction Zeeman électronique. Cet effet peut être grand si les niveaux s.o. excités se trouvent près du niveau fondamental. De même que pour Fe^{2+} , l'analyse de la dépendance de l'interaction quadrupolaire observée en orientant H parallèlement aux axes [100] et [111] du cristal donne une information intéressante sur le type dominant du couplage vibronique de l'impureté Fe^{1+} dans CaO. En ce qui concerne le champ magnétique hyperfin à saturation, on voit que H_{hf}^{S} croît avec H. Si on porte H_{hf} en fonction de H, on vérifie qu'il s'écarte des lois de Brillouin pour $J' = \frac{1}{2}$ entre 40 et 55 KOe. Cette propriété est également due à l'influence des niveaux s.o. excités (notamment Γ_8) sur le fondamental Γ_6 . Une déviation de H_{hf} par rapport à la loi de Brillouin a également été observée par CHAPPERT et Coll. dans le système MgO : Fe^{1+} pour H supérieur à 80 KOe [5]. Cet écart à la loi de Brillouin se produit dans CaO : Fe^{1+} pour des champs magnétiques H plus faibles que dans MgO : Fe^{1+} à cause de la réduction plus importante de l'interaction s.o..

L'analyse de l'anisotropie des interactions quadrupolaires et magnétiques induites par H [26] est analogue à celle effectuée pour le Fe^{2+} dans le paragraphe 3 du chapitre III. Les différences essentielles avec l'analyse proposée pour le Fe^{2+} dans le cas d'un couplage vibronique fort sont :

(1) l'interaction quadrupolaire observée pour le Fe^{1+} dans CaO est purement induite par le champ magnétique H : elle est donc due uniquement au terme de 2ème ordre de l'interaction quadrupolaire qui dépend de la distance entre les niveaux s.o. fondamental Γ_6 et premier excité Γ_8 . Ces valeurs de ΔE_Q induites par le champ H sont même plus importantes que dans le cas de CaO : Fe^{2+} (Tableau VI,13). Ceci souligne donc

l'importance que peut prendre ce type d'interaction dans une situation de couplage vibronique fort. Dans l'orientation [100] où nous avons réalisé des mesures pour trois valeurs de H, ΔE_Q semble décroître linéairement lorsque H diminue et sa valeur extrapolée à champ nul est proche de zéro (figure 16). Ceci est une confirmation du fait que ΔE_Q est purement induite par le champ et est donc nulle à champ nul.

(2) les signes de ΔE_Q sont inversés par rapport à ceux obtenus pour CaO : Fe²⁺. Cette propriété se justifie de façon satisfaisante dans leur analyse [26].

(3) le couplage dominant a lieu avec les modes T_{2g} ($K_T > K_E$). Il serait alors très intéressant dans le cadre de cette analyse de mesurer ΔE_Q pour d'autres valeurs importantes de H de façon à pouvoir déduire les valeurs de K_E , K_T , $K(T_1)$ et du couplage s.o. Δ . Pour cette étude, une nouvelle source de CaO : ⁵⁷Co où l'on favorisera la présence en quantité importante de Fe¹⁺ doit être élaborée en atmosphère réductrice à 1200°C.

(4) la déviation de H_{hf} par rapport aux lois de Brillouin observée dans CaO : Fe¹⁺ pour H compris entre 40 et 55 KOe est consistante avec l'hypothèse de couplage vibronique fort et de proximité des niveaux excités. Une déviation semblable a été observée pour H > 80 KOe dans MgO : Fe¹⁺.

EVIDENCE OF EQUAL JAHN-TELLER COUPLING TO E_g AND T_{2g} MODES IN $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ FROM FAR INFRARED STUDIES

T. Ray and J.R. Regnard

D.R.F., Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, Centre de Tri, 38041, Grenoble-Cedex France

and

J.M. Laurant and A. Ribeyron

C.R.T.B.T., Centre National de la Recherche Scientifique, B.P. 166, Centre de Tri, 38042, Grenoble-Cedex France

(Received 21 September 1973 by E.F. Bertaut)

From a study of the dependence of the far infrared (f.i.r.) spectra of $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ on impurity concentration and temperature, we identify them as due to magnetic dipole transition between the $J = 1$ and $J = 2$ states of Fe^{2+} and a resonant mode. The novelty of the work lies in demonstrating that in $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ the electronic orbital triplet is equally coupled to the E_g and T_{2g} modes of vibration and consequently vibronic interactions maintain the J -degeneracies.

EXPERIMENTAL results on circular dichroism in CaO:F^+ have been explained by considering the excited electronic p state to be coupled equally to E_g and T_{2g} modes of vibration.^{1,2} In this note, we report the first direct evidence of the ground orbital triplet of a paramagnetic impurity in a cubic crystal viz. $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ to be equally coupled to the E_g and T_{2g} modes of vibration of the molecular cluster around the impurity.

The consequences of this equal coupling are: (i) If $K(E)$, $K(T_1)$ and $K(T_2)$ denote the reduction parameters of E_g , T_{1g} and T_{2g} type operators respectively, the $K(E) = K(T_2)$ and $5K(E) = 3K(T_1) + 2$.² (ii) A relation can be worked out between the magneto-elastic constants G_{11} and G_{44} . For Fe^{2+} ion in cubic crystals this is $G_{11} = \frac{4}{3} G_{44} \omega_E/\omega_T$, with effective point charge model of the ligands. ω_E and ω_T are the frequencies of the E_g and T_{2g} modes respectively. (iii) Thirdly, if the second order effects of higher orbitals can be neglected in the spin-orbit (s.o) splittings of the ground vibronic triplet i.e. if the

s.o. levels can be qualified by effective quantum number J , then with equal coupling, the spherical symmetry and hence the J -degeneracies of the s.o. states would be maintained when vibronic interactions are introduced. This is independent of the strength of coupling. In $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ the ground orbital level ${}^5T_{2g}$ splits into three s.o. levels, with a Γ_{5g} lying lowest. The next higher is 5-fold degenerate (Γ_3 and Γ_4) and the highest is 7-fold degenerate (Γ_1 , Γ_4 and Γ_5). These three levels can be represented by $J = 1, 2$ and 3 respectively. The second order s.o. splitting due to the excited electronic orbital E_g lying at about $10,000 \text{ cm}^{-1}$ above the ground orbital T_{2g} is small and would be further reduced due to Jahn-Teller (JT) quenching and thus can be neglected. In this system G_{11} and G_{44} are found to be 1340 and 1000 cm^{-1} unit strain⁻¹ by apr experiments.³ The experimental value of 1.34 for the ratio G_{11}/G_{44} in $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ is therefore very close to the theoretical value one would expect under equal coupling and assuming ω_E and ω_T to be equal. Thus we conclude that $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ is a case where the ground electronic orbital is coupled

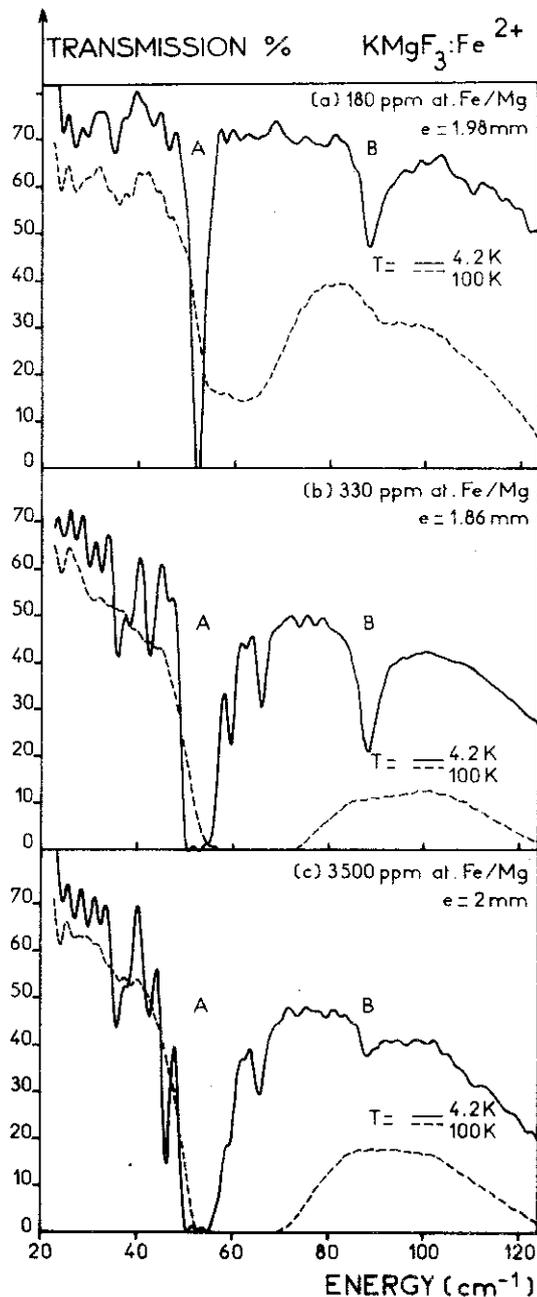


FIG. 1. Transmission spectra of $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ at 4.2 and 100 K for three samples *a*, *b* and *c*.

equally to E_g and T_{2g} modes and hence only one magnetic dipole transition between the s.o. levels ($J = 2$ and $J = 1$) is expected to be observed.

The f.i.r. measurements on $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ were made with a Michelson interferometer. The spectra were registered from 20 to 240 cm^{-1} . For frequencies

higher than 160 cm^{-1} , the samples are opaque due to optical mode absorption in KMgF_3 . The resolution is 1.66 cm^{-1} . The crystals studied vary in iron impurity concentration from 180 to 3500 ppm atomic Fe/Mg. These were cleaved in 1–2 mm slices parallel to (100)-plane. Chemical analysis was done by atomic absorption spectrophotometry and for the more concentrated samples by X-ray fluorescence. Here we report the results of three samples *a*, *b* and *c* with 180, 330 and 3500 ppm at. Fe/Mg respectively. The transmission spectra are shown in Fig. 1 for 4.2 and 100 K. Two principal lines *A* and *B* are observed at about 52 and 88 cm^{-1} respectively at 4.2 K. The line-positions (ν), their absorption coefficients α_{max} , line width (W) and integrated intensities (I) are noted in Table 1. α is calculated from the simplified formula $\alpha = 1/e \ln T_0/T$ where e , T and T_0 are the thickness, the real and the background transmissivity of the sample respectively. The results are summarized as follows:

(i) The line *B* which is about 20 times less intense than the line *A* in the dilute sample, first increases with concentration and then decreases in the highly concentrated sample. The line *A* which is sharp and narrow in the dilute sample shows a complex structure in the more concentrated ones. It is evident that the line *A* increases in width and integrated intensity with concentration though precise calculations could not be made due to signal saturation.

(ii) The line *B* decreases in intensity as temperature is raised from 4.2 to 100 K. At the higher temperature it disappears almost totally in the concentrated samples. The line *A* is very broad at 100 K and is saturated in the concentrated samples. The integrated intensity increases with temperature and at 100 K it is twice that at 4.2 K as measured in sample *a*.

Other features include a shift to higher frequencies with temperature which is 10 and 3 cm^{-1} for the lines *A* and *B* respectively as temperature changes from 4.2 to 100 K. Also the line *B* shows a fairly asymmetric shape. Earlier experiments⁴ determined the i.r. active modes TO_1 , TO_2 and TO_3 of pure KMgF_3 to be at 140, 295 and 450 cm^{-1} respectively at $\mathbf{K} = 0$ and the frequencies of the TA and LA phonons to be 70 and 94 cm^{-1} respectively at $\mathbf{K} = \pi/a$. The lines *A* and *B* which we observe in the doped KMgF_3 must be due to the presence of Fe^{2+} impurity. From our earlier arguments, one should expect only

Table 1. Line positions (ν), maximum absorption coefficients (α_{\max}), line-widths (W) and integrated intensities (I) of the transmission spectra of Fig. 1. Note that sample a' has the same impurity concentration as a but has a thickness of 1 mm. I is in arbitrary units

Sample	T (°K)	line	ν (cm^{-1})	α_{\max} (cm^{-1})	W (cm^{-1})	I
a'	4.2	A	52.6	42.3	1.5	113
		B	88.2	2.1	3.9	37
	100	A	62.0	5.9	17.2	192
		B	92.0	0.6	8.8	18
	4.2	A	52.8	>20	≤ 6	—
		B	88.3	4.2	4	83
b	100	A	63.5	>19	≤ 20	—
		B		very weak		
	4.2	A	52.8	>22	≤ 8	—
		B	88.2	0.9	5	25
	100	A	62	>20	≤ 24	—
		B		very weak		

one magnetic dipole transition between levels of Fe^{2+} , so that the remaining line should be due to a resonant mode. No published results on the characteristics of resonant modes in crystals with perovskite structure are available but studies in alkali halides reveal that⁵ (i) for low concentrations, the intensity of the resonant mode increases linearly with the concentration of the impurity. (ii) The resonant modes decrease in intensity with increase in temperature due to anharmonic coupling between the resonant and lattice modes.⁶ Also the line shape shows asymmetric change with temperature.⁷ These results and the consideration that resonant mode spectra should suffer large damping if the impurity concentration is high enough to cause interactions between overlapping modes, lead us to assign the line B to a resonant mode in $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$. The line A , on the other hand, is understood as due to magnetic dipole transitions between vibronic s.o. states ($J = 1$ and 2) of Fe^{2+} because the intensity of this line increases with concentration and temperature and also it shows complex line structures which is strongly dependent on temperature. It is interesting to note that though the temperature dependence of the magnetic dipole transition between vibronic s.o. states is not known,

one can qualitatively argue that the line which corresponds to transitions between phonon-coupled electronic states would show an increase both in intensity and width as more and more excited vibronic s.o. states take part in the transition as temperature rises.

Thus, taking $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ to be a case of fairly strong J-T coupling of the orbital triplet T_{2g} we can write⁸

$$\mathcal{H}_{s.o.} = \lambda_0 l \cdot S + \lambda_s (l_x^2 S_x^2 + l_y^2 S_y^2 + l_z^2 S_z^2) + (l_x l_y S_x S_y + l_y l_x S_y S_x + \dots)$$

where $l = 1$ is the effective angular momentum of the triply degenerate vibronic orbital states $|T_{2g}^i 00,000\rangle$. $\lambda_0 = -\lambda_{\text{free-ion}} K(T_1)$ and λ_s is the second order parameter incorporating the s.o. effect on the splitting of the ground vibronic triplet due to the presence of all excited vibronic states. Only one parameter is sufficient in the second order part of the Hamiltonian because of equal coupling. Thus the vibronic s.o. levels with $J = 1, 2$ and 3 arising from the vibronic orbital triplet are of energies $-3\lambda_0 + 9\lambda_s$, $-\lambda_0 + \lambda_s$ and $2\lambda_0 + 4\lambda_s$ respectively. From the ground state,

the only allowed magnetic dipole transition is to the excited state $J = 2$ at frequency ω_0 given by $\hbar\omega_0 = 2\lambda_0 - 8\lambda_s$. Also the effective Zeeman Hamiltonian (with $H \parallel Z$) for the ground vibronic s.o. triplet is given by:

$$\mathcal{H}_z = \beta H_z (\gamma l_z + 2S_z) + \beta g_s \{ 2l_z^2 H_z S_z + (l_x l_z + l_z l_x) S_x H_z + (l_y l_z + l_z l_y) S_y H_z \}.$$

Here $\gamma = -\lambda_0/\lambda_{f.i.}$ and $g_s = -\lambda_s/\lambda_{f.i.}$ and the g -value of the ground vibronic s.o. triplet is given by $g = 3 + 0.5 K(T_1) + 3.6g_s$. With 3.37 for the g -value⁹ and 52.5 cm^{-1} for the $\Delta J = \pm 1$ transition, we get $K(T_1) = 0.43$ and $\lambda_s = 4.3 \text{ cm}^{-1}$. From the Fig. 1 of reference (2) we then get $K(E) = K(T_2) \simeq 0.63$. These values we intend to check by measuring the change in the quadrupole splitting of the Fe^{2+} Mössbauer line with orientation of an external magnetic field. For $\text{MgO}:\text{Fe}^{2+}$ also, the observation of the single infrared line¹⁰ can be attributed to nearly equal J - T coupling.

It may be noted here that the appearance of a quadrupolar doublet in the Mössbauer line of Fe^{2+} in MgO at $T = 14^\circ\text{K}$ was explained by Ham¹¹ as due to the effects of random strains in lifting the electronic s.o. degeneracy. The disappearance of the quadrupolar splitting was attributed to motional narrowing of these strain-split states due to rapid electronic relaxation by Orbach process. In $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ the quadrupole doublet appears at about $T = 11.5 \text{ K}$.¹² Applying Ham's theory, the first excited s.o. level of Fe^{2+} in $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ should be at 110 cm^{-1} which is in large disagreement with our identification of the 52.5 cm^{-1} line as this separation in $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$. This discrepancy can probably be explained by incorporating in Ham's theory the idea of the nuclear relaxation time as the governing factor in the quadrupole splitting of the Mössbauer line and also by taking into account the effect of the resonant mode in the electronic relaxation.

Next, in explaining the complex structure of A , we propose that the sidelines whose intensities increase

rapidly with impurity concentration are due to exchange coupled pairs of Fe^{2+} ions. The strong J - T coupling would reduce the magnitude of exchange splitting in comparison to the cases¹³ of non- J - T ions. Also for strong J - T coupled ions the possibility of cluster formation is enhanced.¹⁴ Detailed calculations on the sidelines are being carried out.

Very recently, Frankel *et al.* have reported¹⁵ the f.i.r. spectra of $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ at two fairly low concentrations at 1.8 K and have identified the line at 87 cm^{-1} to be the magnetic dipole transition. If experiments were done at different temperatures and with different concentrations, this line would have shown a rapid damping both with the increase in concentration and with the increase in temperature which are in marked contrast to the dependence shown by the 52 cm^{-1} line. These observations do not justify their conclusion. Also, the order of magnitude of the splitting in the 52 cm^{-1} line ($2-4 \text{ cm}^{-1}$) is unlikely to be due to pair spectra in the resonant mode but are reasonable for exchange splitting in strongly J - T coupled ions. The change in the shape of the 87 cm^{-1} line with external magnetic field has been mentioned in reference 15 but the observation seems to be too preliminary and no significant deduction can be made.

In conclusion, we emphasize the interesting points in this study: (i) $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ is a case of strong and equal J - T coupling of the electronic orbital with E_g and T_{2g} modes. As a consequence, in f.i.r. only one electronic transition is observed whose frequency is greatly quenched from the pure-ionic value. (ii) $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ has a resonant mode at about 88 cm^{-1} to study which one should take account not only the usual mass and force-constant changes but also the effect of the dynamical J - T effects of the lattice phonons. In order to verify these results in details it is necessary to (a) measure spin-lattice relaxation time in this system, (b) make a more detailed study of the temperature dependence of the f.i.r. spectra and (c) investigate the effect of magnetic field, and if possible of stress on these lines.

REFERENCES

1. ESCRIBE C. and HUGUES A.E., *J. Phys.* C4, 2537 (1971) and references therein.
2. O'BRIEN M.C.M., *J. Phys.* C4, 2524 (1971). ROMESTAIN R. and MERLE d'AUBIGNÉ Y., *Phys. Rev.* B4, 4611 (1971).

3. WIGMORE J.K., ROSENBERG H.M. and GARROD D.K., *J. Appl. Phys.* **39**, 682 (1968).
4. HUNT G.R., PERRY C.H. and FERGUSON J., *Phys. Rev.* **134**, A688 (1964); YOUNG E.F. and PERRY C.H., *J. Appl. Phys.* **38**, 4624 (1967).
5. TAKENO S., *Prog. Theor. Phys.* **38**, 995 (1967) and references therein.
6. TAKENO S. and SIEVERS A.J., *Phys. Rev. Lett.* **15**, 1020 (1965).
7. WEBER R. and NETTE P., *Phys. Lett.* **20**, 493 (1966).
8. HAM F S., *Phys. Rev.* **138**, A1727 (1965).
9. VALLIN J.T. and PIPER W.W., *Solid State Commun.* **9**, 823 (1971).
10. WONG J.Y., *Phys. Rev.* **168**, 337 (1968).
11. HAM F.S., *Phys. Rev.* **160**, 328 (1967).
12. FRANKEL R.B., CHAPPERT J., REGNARD J.R., MISETICH A. and ABELEDO C.R., *Phys. Rev.* **B7**, 2469 (1972).
13. BELORIZKY E., NG S.C. and PHILLIKO T.G., *Phys. Rev.* **181**, 467 (1969).
14. STEVENS K.W.H. and NOVAK P., *J. Phys.* **C3**, 1703 (1970).
15. FRANKEL R.B., ABELEDO C.R. and MISETICH A., *Solid State Commun.* **12**, 1147 (1973).

Les spectres infra-rouge lointain du système $\text{KMgF}_3: \text{Fe}^{2+}$ obtenus en fonction de la concentration en impureté et de la température nous ont permis d'identifier, d'une part la transition dipolaire magnétique entre les états $J = 1$ et $J = 2$ du Fe^{2+} et d'autre part la présence d'un mode résonnant. La nouveauté de ce travail est de démontrer que dans le système $\text{KMgF}_3: \text{Fe}^{2+}$ le triplet orbital électronique est couplé de façon égale aux modes de vibration E_g et T_{2g} du complexe octaédrique. En conséquence, les interactions vibroniques maintiennent les dégénérescences en J .

Electronic Properties of Fe^{2+} in Cubic KMgF_3 from Mössbauer Spectroscopy*

R. B. Frankel

*Francis Bitter National Magnet Laboratory, † Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, Massachusetts 02139*

and

J. Chappert and J. R. Regnard

Centre d'Etudes Nucleaires, Grenoble, France

and

A. Misetich

*Francis Bitter National Magnet Laboratory, † Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, Massachusetts 02139*

and Comision Nacional de Energia Atomica, Gerencia de Investigaciones, Buenos Aires, Argentina

and

C. R. Abeledo

Chemistry Department, Brandeis University, Waltham, Massachusetts 02154

(Received 5 November 1971)

Iron-doped KMgF_3 single crystals have been studied by Mössbauer spectroscopy of Fe^{57} . Single lines due to Fe^{2+} and Fe^{3+} are observed at room temperature. For $T < 12$ K, the Fe^{2+} line splits into a quadrupole doublet with a splitting $\Delta E_Q = 0.44 \pm 0.02$ mm/sec. Comparison with a random-strain model due to Ham yields a value of 120 cm^{-1} for the position of the first excited spin-orbit split level. Magnetic hyperfine structure in external magnetic fields at low temperature is observed and analysis yields a value of -495 ± 30 kOe for the core-polarization hyperfine field in Fe^{2+} and a value of 4.1 a. u. for $\langle 1/r^3 \rangle$.

I. INTRODUCTION

We have used Mössbauer spectroscopy with Fe^{57} to study the electronic properties of the ground state of Fe^{2+} in the cubic crystal KMgF_3 . It is interesting to compare this system with Fe^{2+} in cubic MgO , which has been well studied.¹⁻⁴ Jahn-Teller effects manifest themselves in MgO primarily as a reduction of the effective spin-orbit splitting and as a reduction of the orbital contribution to the magnetic moment. As covalency can produce similar reductions, comparison of the two systems may provide some insight into the relative importance of covalency and Jahn-Teller coupling.

Another interesting comparison of $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ and $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ concerns the hyperfine-interaction parameters. The magnetic hyperfine structure can be observed by applying an external magnetic field and the external field also induces electric-quadrupole hyperfine structure. Also, as shown below, random-strain splitting of the ground state of Fe^{2+} results in a quadrupole splitting at low temperature.² Taken together, analysis of these measurements yields the relative magnitudes of $\langle 1/r^3 \rangle$ and the core-polarization hyperfine field H_c in the two systems.

In Sec. II A below, we present the experimental results; in Secs. II B-II D we review the theory of random-strain splitting due to Ham which is relevant to this work; in Sec. III we evaluate and discuss the results.

II. EXPERIMENTAL RESULTS AND EVALUATION

A. Experiments

Single crystals of 0.05-at. % Fe^{57} -doped KMgF_3 were grown by the Czochralski method. Mössbauer measurements were made from 4.2 K to room temperature and in external magnetic fields up to 80 kOe, with absorbers which were 0.8-mm slices in a $[100]$ direction. The room-temperature spectrum is shown in Fig. 1. There are two single lines with isomeric shifts (relative to sodium ferrocyanide) of 0.77 and 1.42 mm/sec which we assign to Fe^{3+} and Fe^{2+} , respectively. At low temperature, the Fe^{2+} line is split into a symmetric doublet⁵ with separation of 0.44 mm/sec, as is shown in the $T = 4.2$ K spectrum in Fig. 1. On raising the temperature the splitting suddenly collapses to a single line at 12 K. At 4.2 K small values of applied magnetic field ($H_0 > 1$ kOe) induce a hyperfine field of -110 kOe at the nucleus (Fig. 2) which also collapses at 12 K. Measurements in fields up to 80 kOe at 4.2 K show that

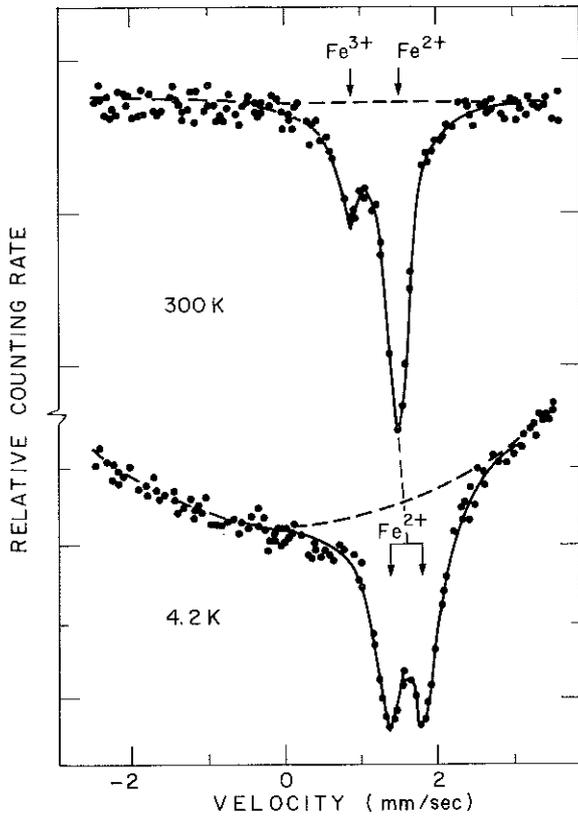


FIG. 1. Mössbauer spectra of Fe-doped KMgF_3 at 300 and 4.2 K showing the appearance of an Fe^{2+} quadrupole doublet at low temperature. The source is Co^{57} in chromium.

this is the full hyperfine field. In the larger applied fields, a quadrupole interaction of 0.44 mm/sec is observed.

These phenomena are very similar to the behavior of Fe^{2+} in cubic MgO , which has been studied in detail.²⁻⁴ In particular, the quadrupole doublet at low temperature and its narrowing at 12 K indicate that the triply degenerate Fe^{2+} ground state is split by random strains in the KMgF_3 .

B. Fe^{2+} Strain-Induced Quadrupole Interaction

The onset of Fe^{2+} low-temperature quadrupole splitting observed in a cubic host in the absence of an external magnetic field was first interpreted by Ham on the basis of crystal-field theory.² An electric field gradient is produced at the Fe^{57} nucleus by the valence electrons of Fe^{2+} combined with random strains in the crystal which remove the electronic degeneracy of the ground-state triplet.

The ground state of the ferrous ion is $3d^6 \ ^5D$ with $L=2$ and $S=2$ (Fig. 3). The crystalline cubic field splits the ground term into a lower-orbital triplet and an upper-orbital doublet, separated by $10Dq \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$. The orbital triplet, which behaves as an $L=1$ manifold, is further split by the spin-orbit interaction into a number of levels of which a Γ_{5g} triplet is lowest, with an effective $J'=1$. In the presence of an arbitrary static strain (strain splitting small compared to spin-orbit coupling) the threefold degeneracy may be lifted. Each electronic eigenstate may then be written as

$$|\psi\rangle = a|\xi\rangle + b|\eta\rangle + c|\zeta\rangle, \quad (1)$$

where $|\xi\rangle$, $|\eta\rangle$, and $|\zeta\rangle$ transform, respectively, like yz, zx, xy , and a, b, c are real coefficients. The quadrupole splitting due to the interaction between the nuclear-quadrupole moment Q of Fe^{57} and the electronic state $|\psi\rangle$ was calculated by Ham²

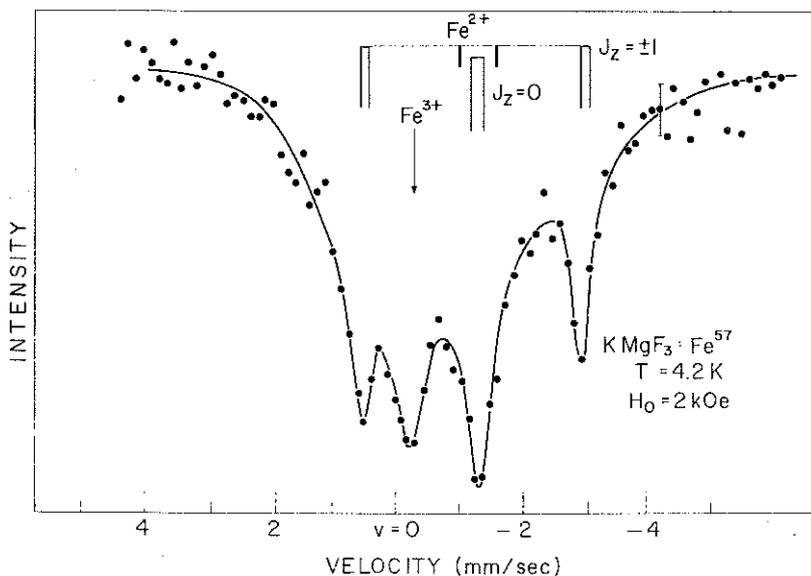


FIG. 2. Mössbauer spectrum of Fe-doped KMgF_3 at 4.2 K and in a longitudinal magnetic field of 2 kOe. The stick diagrams indicate the lines due to the $J_z = \pm 1$ and $J_z = 0$ states, respectively, all of which are appreciably populated at this field and temperature.

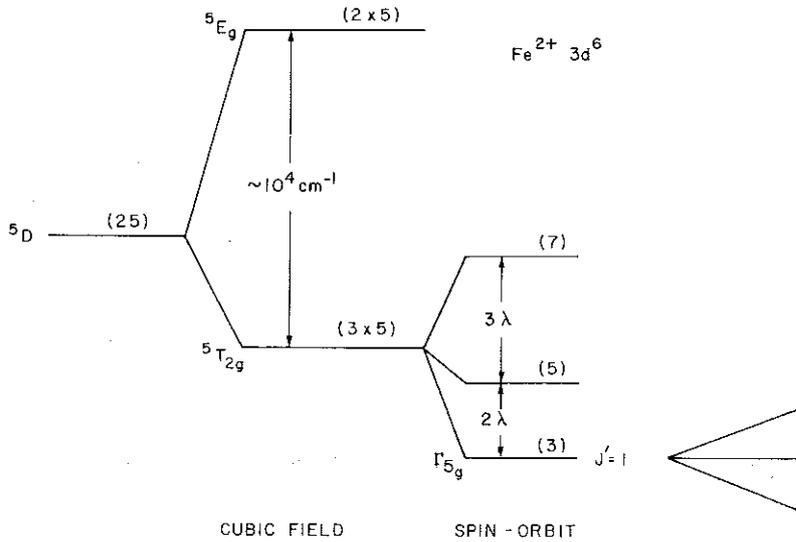


FIG. 3. Energy level diagram of the Fe³⁺ ⁵D term.

and is given by

$$\Delta E_Q = 3 \left[c_3^2 + \frac{1}{3} (16c_5^2 - 9c_3^2) (a^2b^2 + b^2c^2 + c^2a^2) \right]^{1/2}, \quad (2)$$

where c_3 and c_5 are coefficients of the electric-quadrupole-interaction operator. Using a point-charge crystal-field model, c_3 and c_5 are shown by Ham to be related,

$$-3c_3 = 4c_5 = + (3/35) \langle 1/r^3 \rangle (1-R) e^2 Q / I(2I-1), \quad (3)$$

where $\langle 1/r^3 \rangle$ refers to the expectation value using one-electron d orbitals, $1-R$ represents Sternheimer shielding, and I is the Fe⁵⁷ 14.4-keV excited-state nuclear spin. Inserting this into Eq. (2), we get

$$\Delta E_Q = (1/35) \langle 1/r^3 \rangle (1-R) e^2 Q \quad (4)$$

for $I = \frac{3}{2}$. Since Eq. (4) is independent of the coefficients a, b, c , the magnitude of ΔE_Q is the same for the three $|\psi\rangle$ states, i. e., the ΔE_Q is independent of the magnitude of the strain splitting. Therefore a unique quadrupole splitting will be observed at temperatures sufficiently low that the relaxation time τ for transitions among the three electronic states $|\psi\rangle$ is long compared to $\hbar/\Delta E_Q$.

The disappearance of the Fe²⁺ quadrupole doublet above⁵ 12 K is due to motional narrowing resulting from rapid transitions among the three strain-split electron states of each Fe²⁺ ion. Ruling out a direct process for phonon-induced transitions [because of the small strain splitting ($\sim 10^{-2}$ cm⁻¹)] Ham proposed that in MgO:Fe²⁺ relaxation occurs by an Orbach mechanism involving the next Fe²⁺ spin-orbit level. In the case of Fe²⁺ in MgO the motional narrowing occurs at 14 K, and Ham calculated that the energy separation between the spin-orbit-split levels was reduced from the free-

ion value of $2\lambda = 200$ to 95 cm⁻¹ and pointed out that covalent bonding or Jahn-Teller coupling could be responsible for such a reduction. This calculation of the energy separation in Fe²⁺ in MgO was later confirmed by far-infrared spectroscopy⁶ and spin resonance,⁷ and the Orbach mechanism was confirmed by measurements of the exact temperature dependence of the collapse of the quadrupole splitting.⁴

Using the same theory, we can obtain an estimate of the energy separation of the first spin-orbit-split level in Fe²⁺ in KMgF₃. At 12 K, where the motional narrowing occurs, τ_1 , the electronic relaxation time, is equal to $\hbar/\Delta E_Q$ with $\Delta E_Q = 0.44$ mm/sec, i. e., $\tau_1 = 3.0 \times 10^{-8}$ sec. For an Orbach-type relaxation process, the temperature dependence of τ_1 is given by²

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{6G_{44}^2 \Delta^3}{\pi \rho \hbar^4 V_T^5} \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{V_T}{V_L} \right)^5 \right] e^{-\Delta/kT}, \quad (5)$$

where $\Delta = 2|\lambda|$, ρ ($= 3.15$ g/cm³) is the density of KMgF₃, V_T and V_L are the velocities of propagation of transverse and longitudinal sound waves, and G_{44} is the strain-coupling coefficient for Fe²⁺ in KMgF₃. Taking $V_L = 6.47 \times 10^5$ cm/sec, $V_T = 3.94 \times 10^5$ cm/sec,⁸ and $G_{44} = 1000$ cm⁻¹,⁹ we find $\Delta \approx 120$ cm⁻¹. This value is somewhat higher than the value calculated by Ham² and observed by Wong⁶ for MgO:Fe²⁺ (105 cm⁻¹), but still is significantly reduced from the free-ion value of 200 cm⁻¹. As the strain-coupling coefficients G_{11} and G_{44} are nearly twice as large in KMgF₃:Fe²⁺ as in MgO:Fe²⁺ and since the Jahn-Teller energy is proportional to the square of the coupling coefficients, larger Jahn-Teller effects are expected in KMgF₃:Fe²⁺ than in MgO:Fe²⁺ which would manifest themselves as a larger reduction of the spin-orbit coupling in KMgF₃.

C. Fe²⁺ Magnetic Hyperfine Interaction.

We shall now discuss the Fe²⁺ magnetic hyperfine interaction induced at the iron nucleus by an external magnetic field. For paramagnets we may write the observed field at the nucleus H_n as

$$\vec{H}_n = \vec{H}_0 \pm \vec{H}_{\text{hf}}, \quad (6)$$

where H_0 is the external applied field and H_{hf} is the field at the nucleus due to the hyperfine interaction. The observed hyperfine spectrum will depend on whether the relaxation rate among the three electron states $J'_\alpha = +1, 0, -1$ is fast or slow compared with the Larmor precession time of the nucleus. In the former case, fast relaxation, the hyperfine field seen by the nucleus is the thermal average of the contributions of the three levels,

$$H_{\text{hf}} = H_{\text{hf}}^s B_{J'}(g \mu_B H_0 / kT), \quad (7)$$

where H_{hf}^s is the saturation hyperfine field, $B_{J'}$ is a Brillouin function for an effective spin J' , and g is the electron g factor. The spectrum should then consist of four lines (γ rays observed along the field direction) with a splitting corresponding to $|\vec{H}_0 - \vec{H}_{\text{hf}}|$. On the other hand, if the relaxation rate is slow there is no average over the three states and each contribution is seen separately. The states $J'_\alpha = \pm 1$ give rise to hyperfine fields of equal magnitude but with opposite signs, and the state $J'_\alpha = 0$ gives only a central quadrupole-split doublet. Therefore we expect the spectrum to be the superposition of the three patterns, the outermost lines of the $J'_\alpha = +1$ and $J'_\alpha = -1$ states being now separated by $H_{\text{hf}}^s + H_0$ and $H_{\text{hf}}^s - H_0$, respectively. As H_0 increases, the splitting between the electronic levels becomes greater and the relative line intensities vary due to changes in the Boltzmann distribution.

As in MgO:Fe²⁺, we find the latter case, slow relaxation, to be appropriate for Fe²⁺ in KMgF₃. Thus the full hyperfine splitting of ~ 110 kOe is observed in magnetic fields such that the magnetic field splitting is large with respect to the random-strain splitting; this occurs for $H_0 \sim 1$ kOe, which gives us a rough upper limit of the random-strain splitting of $1.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$, using the known g factor in KMgF₃, $g = 3.37$.¹ Above 12 K, the spectrum motionally narrows as in the zero-field case to the fast relaxation regime.

The hyperfine field at the nucleus may be written as a sum of terms

$$H_{\text{hf}} = H_C + H_{\text{ORB}} + H_{\text{DIP}}, \quad (8)$$

where H_C , H_{ORB} , and H_{DIP} are the core-polarization, orbital, and dipolar contributions. In terms of the electronic state,

$$H_{\text{hf}} = 2[H_C/2\langle S_\alpha \rangle \langle S_\alpha \rangle + 2\mu_B k_{\text{hf}} \langle 1/r^3 \rangle \langle L_\alpha \rangle$$

$$+ \frac{1}{2}\mu_B k_{\text{hf}} \langle 1/r^3 \rangle [3\langle L_\alpha^2 \rangle - L(L+1)\langle S_\alpha \rangle], \quad (9)$$

where $H_C/2\langle S_\alpha \rangle$ is the core-polarization field per spin and k_{hf} is an orbital hyperfine reduction factor. For $J'_\alpha = \pm 1$, $\langle L_\alpha \rangle$ and $\langle S_\alpha \rangle$ are $\pm \frac{1}{2}$ and $\pm \frac{3}{2}$, respectively, and for $J'_\alpha = 0$, both are zero.

Values for $\langle 1/r^3 \rangle$ have been calculated by Watson and Freeman¹⁰ and it is possible to use the measured EPR reduction factor k_{ee} to obtain the hyperfine reduction factor k_{hf} , allowing the calculation of the dipolar and orbital terms. This procedure, however, only yields an estimate of H_C because as discussed in Ref. 3 there are uncertainties in k_{hf} and calculated values of $\langle 1/r^3 \rangle$. Another approach is to take the value of $\langle 1/r^3 \rangle$ from the calculation of the electric field gradient, Eq. (4), because as shown by Freeman and Watson¹⁰ the $\langle 1/r^3 \rangle$ appropriate to magnetic interactions only differs by at most 10% from that appropriate to electric interactions. Such a procedure also allows a more self-consistent comparison of the hyperfine parameters for Fe²⁺ in MgO and in KMgF₃.

D. Magnetic-Field-Induced Quadrupole Interaction

The origin of the magnetic-field-induced quadrupole interaction is completely independent of the strain-induced coupling mentioned above. The theory has been explicated by Ham in his discussion of Fe²⁺ in MgO.² In large applied fields (~ 50 kOe) at 4.2 K, the Zeeman splitting ($\sim 9 \text{ cm}^{-1}$) is much larger than the strain splitting ($\sim 1.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$), and the ground-state wave functions are the eigenstates of J'_α with α in the direction of H_0 . Using crystal-field theory, Ham showed that for H_0 along [100] or [111], ΔE_Q is proportional to $+3C_3$ or $+4C_5$, respectively, i. e., ΔE_Q will have the same magnitude but opposite signs in the two cases. This was observed in Fe²⁺ in MgO.^{4,5} In Fe²⁺ in KMgF₃ at 50 kOe and 4.2 K only the $J'_\alpha = -1$ state is populated and for H_0 parallel to [100], we observed $\Delta E_Q = 0.44 \text{ mm/sec}$, and the interaction is negative, in agreement with Ham's theory and confirming the value of the electric-quadrupole splitting obtained from the random-strain split regime.

III. DISCUSSION

From Eq. (4) we see that the difference in ΔE_Q for Fe²⁺ in KMgF₃ and in MgO is due to a change in $\langle 1/r^3 \rangle$. Both Ingalls¹¹ and Hazony¹² have proposed correlations between ΔE_Q and $\langle 1/r^3 \rangle$ for ferrous compounds. Ingalls¹¹ uses susceptibility data and hyperfine-interaction measurements in FeSiF₆ · 6H₂O to obtain $\Delta E_Q = 4.1 \text{ mm/sec}$ and $\langle 1/r^3 \rangle = 3.5 \text{ a. u.}$, where ΔE_Q is a "bare" electric-quadrupole-coupling constant which is obtained from the measured low-temperature quadrupole splitting (3.6 mm/sec at 4.2 K) by calculating

the effect of the mixing of the ground state with higher-lying states by the crystal field and by the spin-orbit coupling. Johnson and Ingalls then obtain $\langle 1/r^3 \rangle = 3.0 \pm 0.3$ a. u. for FeF_2 ,¹³ from $\Delta E_0 = 3.5$ mm/sec, and use this value of $\langle 1/r^3 \rangle$ to calculate H_{DIP} and H_{ORB} for FeF_2 and are then able to obtain $H_C = -518 \pm 25$ kOe. In $\text{MgO}:\text{Fe}^{2+}$, Ham estimates¹¹ that the observed quadrupole splitting at low temperature is about 9% of the bare quadrupole splitting yielding $\Delta E_0 = 3.5$ mm/sec from which $\langle 1/r^3 \rangle \approx 3.0$ a. u. If we take the effects of dynamic quenching and covalency to be roughly the same for Fe^{2+} in MgO and for Fe^{2+} in KMgF_3 , we obtain for the latter case $\Delta E_0 = 4.8$ mm/sec and $\langle 1/r^3 \rangle_{\text{eff}} = 4.1$ a. u. Using these values we now calculate the H_{DIP} and H_{ORB} terms in Eq. (9) (Table I) and obtain $H_C = -344$ kOe and $H_C = -372$ for Fe^{2+} in MgO and Fe^{2+} in KMgF_3 , respectively. These values refer to $\langle S_\alpha \rangle = \frac{3}{2}$. The values of the core-polarization field in various compounds generally quoted in the literature refer to $\langle S_\alpha \rangle = 2$ and these values for the two systems at hand are

$$H_C = -460 \text{ kOe for } \text{Fe}^{2+} \text{ in } \text{MgO} ,$$

$$H_C = -495 \text{ kOe for } \text{Fe}^{2+} \text{ in } \text{KMgF}_3 .$$

It is difficult to assign errors for these values, but roughly 5% is probably appropriate. The largest error concerns the normalization for $\langle 1/r^3 \rangle$. This was calculated by Ingalls¹¹ from hyperfine parameters obtained by Johnson¹⁴ which were extrapolations from incomplete magnetization and could involve some error, especially if the hyperfine field is not strictly proportional to the magnetization (in the case of relaxation effects, for example).

Hazon¹² has recently noted the correlations between H_C , $\langle 1/r^3 \rangle$, and the isomer shift for various ferrous compounds. His schema differ from that of Ingalls in that he uses the low-temperature quadrupole splittings instead of the "bare" values defined by Ingalls.¹¹ Still, he fortuitously obtains the same value of $\langle 1/r^3 \rangle$ for FeF_2 as Johnson and Ingalls¹³ (see above), but he estimates $\langle 1/r^3 \rangle = 3.8$ a. u. for $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. This is a point that clearly needs further study. In any case, Hazon notes that $H_C \sim -500$ kOe for ferrous compounds with large quadrupole splittings (= large values of $\langle 1/r^3 \rangle$) and large isomer shifts (IS) (relative to iron metal). Covalency effects manifest themselves as a reduction in IS, ΔE_0 , and H_C . Our results are in qualitative agreement with this trend. Chappert *et al.*¹⁵ have recently reconsidered the IS scale for Fe^{57} based on the isomer shifts of Fe^{2+} and Fe^{3+} in KMgF_3 and concluded that Fe^{2+} in KMgF_3 is almost purely ionic. The isomeric shift in Fe^{2+}

TABLE I. Hyperfine parameters for $\text{MgO}:\text{Fe}^{2+}$ and $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$.

	$\text{MgO}:\text{Fe}^{2+}$ ^a	$\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$
g	3.428	3.37 ^b
$\langle 1/r^3 \rangle$	3.0 a. u.	4.1 a. u.
ΔE_0	0.32 mm/sec	0.44 mm/sec
$H_C(\langle S \rangle = 2)$	-460 kOe	-495 kOe
H_{DIP}	+6 kOe	+7 kOe
H_{ORB}	+218 kOe	+255 kOe
H_{hf}^s	-120 kOe	-110 kOe
IS	-1.06 mm/sec	-1.46 mm/sec

^aReference 3. [The values quoted here differ from those in Table III of Ref. 3 because here we have taken a different value of $\langle 1/r^3 \rangle$ (see text).]

^bJ. T. Vallin and W. W. Piper, quoted in Ref. 1.

in MgO indicates some covalency, and this reflects itself in the smaller quadrupole splitting and H_C .

In conclusion, we have found using Mössbauer spectroscopy that Fe^{2+} in KMgF_3 behaves very similarly to Fe^{2+} in MgO , in that the threefold degenerate ground state expected from simple crystal-field theory is split by random strains into three close-lying singlet states and that a quadrupole splitting is observed at low T because, as in MgO , relaxation processes between the strain-split levels are very slow. From a comparison of the hyperfine parameters, we find that covalency effects play a role in reducing the value of $\langle 1/r^3 \rangle$ and H_C in $\text{MgO}:\text{Fe}^{2+}$, whereas these parameters approach the free-ion values for $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$. As in $\text{MgO}:\text{Fe}^{2+}$, we find that in $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$ the spin-orbit-coupling constant is considerably reduced from the free-ion value. In fact, the values of the spin-orbit-coupling constants in the two systems are remarkably similar. Ham *et al.*¹ estimated that in $\text{MgO}:\text{Fe}^{2+}$ covalency effects could account for at most 10% of the reduction in the spin-orbit-coupling constant. Above we found that covalency in $\text{MgO}:\text{Fe}^{2+}$ reduced the hyperfine-coupling parameters relative to $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$, which suggests that the difference in the values of Δ in the two systems (120 cm^{-1} in $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$, 105 cm^{-1} in $\text{MgO}:\text{Fe}^{2+}$) is due to covalency. If the remaining reduction is due to Jahn-Teller effects, then we find that these effects are roughly the same in the two systems, even though the value of G_{44} in KMgF_3 is twice as large as in MgO . However, this may be simply coincidental and perhaps ascribable to different details of the phonon spectrum in the two systems. As Ham *et al.* have noted¹ the g factors in the two systems differ and suggest larger Jahn-Teller effects in $\text{KMgF}_3:\text{Fe}^{2+}$.

*Work supported by the Air Force Office of Scientific Research.

†Now supported by the National Science Foundation.

¹F. S. Ham, W. M. Schwarz, and M. C. M. O'Brien,

- Phys. Rev. 185, 548 (1969).
- ²F. S. Ham, Phys. Rev. 160, 328 (1967).
- ³J. Chappert, R. B. Frankel, A. Misetich, and N. A. Blum, Phys. Rev. 179, 578 (1969).
- ⁴H. R. Leider and D. N. Pipkorn, Phys. Rev. 165, 494 (1968).
- ⁵J. Chappert, R. B. Frankel, A. Misetich, and N. A. Blum, J. Phys. Suppl. C 1, 941 (1971).
- ⁶J. Y. Wong, Phys. Rev. 168, 337 (1968).
- ⁷R. L. Hartman, E. L. Wilkinson, and J. G. Castle, Bull. Am. Phys. Soc. 12, 642 (1967).
- ⁸H. M. Rosenberg and J. K. Wigmore, Phys. Letters 24A, 317 (1967).
- ⁹J. K. Wigmore, H. M. Rosenberg, and D. K. Garrod, J. Appl. Phys. 39, 682 (1968).
- ¹⁰R. E. Watson and A. J. Freeman, Phys. Rev. 123, 2027 (1961).
- ¹¹R. Ingalls, Phys. Rev. 188, 1045 (1969).
- ¹²Y. Hazony, Phys. Rev. B 3, 711 (1971).
- ¹³D. P. Johnson and R. Ingalls, Phys. Rev. B 1, 1013 (1970).
- ¹⁴C. E. Johnson, Proc. Phys. Soc. (London) 92, 748 (1967).
- ¹⁵J. Chappert, J. R. Regnard, and J. Danon, Compt. Rend. 272, 1070 (1971).
-

CONTRIBUTED PÂPERS RELATED TO SUMMARY TALKS.

MÖSSBAUER STUDY OF CUBIC IRON-DOPED KMgF₃
IN THE PRESENCE OF A MAGNETIC FIELD

J. R. REGNARD

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, DRF/Groupe d'Interactions Hyperfines
B. P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble, France

Résumé. — Des monocristaux de KMgF₃ dopés avec du ⁵⁷Fer ont été étudiés par spectroscopie Mössbauer avec et sans champ magnétique. L'interaction quadrupolaire induite par un champ extérieur de 50 kOe est $-0,36 \pm 0,03$ mm/s et $0,65 \pm 0,05$ mm/s lorsque le champ est parallèle respectivement aux directions (100) et (111) du cristal. Utilisant le modèle de Ham, on en conclut que le couplage de l'orbitale électronique 3d avec les modes de vibration de type T_{2g} est plus important qu'avec les modes de type E_g. Des expériences récentes du même type ont montré la situation inverse dans le cas du système CaO : Fe²⁺.

Abstract. — Iron-doped KMgF₃ single crystals have been studied by the Mössbauer technique in the presence of a magnetic field. The quadrupole interaction induced by a 50 kOe external field is -0.36 ± 0.03 mm/s and $+0.65 \pm 0.05$ mm/s when the field is successively oriented parallel to the (100) and (111) directions of the cubic crystal. Using Ham's model, one can deduce that the coupling of the electronic triplet state with the T_{2g} modes of vibration is more important than coupling with the E_g modes. Recent experiments of the same type with the system CaO : Fe²⁺ have shown the inverse of the above behavior.

A comparison of Mössbauer spectra in the absence of a magnetic field and with a magnetic field oriented respectively in the (100) and (111) directions of Fe²⁺-doped cubic crystals can give useful information concerning the coupling of the 3d electron orbital of Fe²⁺ with the E_g and T_{2g} modes of vibration of the ligand complex. According to HAM's theory [1, 2], the quadrupole splitting, due to random strain-field effects and with suitably long relaxation times, obtained at low temperatures for Fe²⁺ impurities in cubic crystals in the absence of a magnetic field is :

$$\Delta E_Q = 12 P [K_E^2 + 3(K_T^2 - K_E^2) (a_i^2 b_i^2 + b_i^2 c_i^2 + c_i^2 a_i^2)]^{1/2} \quad (1)$$

where K_E and K_T are the reduction factors relative to the coupling of the 3d electron orbital with the E_g and T_{2g}-type modes of vibration of the ligand complex. a_i, b_i, c_i are the real coefficients which account for the mixing of the three states of the fundamental spin-orbit triplet, Γ_{5g} , due to the presence of a weak internal strain field, and

$$P = \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{14I (2I - 1)}$$

Application of an external magnetic field parallel to the (100) direction of the crystal will induce a quadrupole interaction which is opposite in sign to the interaction induced when the field is applied parallel to the (111) direction. In the former case the interaction is proportional to K_E , while in the latter it is propor-

tional to K_T . The expressions for the quadrupole interaction in the two directions are :

$$\Delta E_Q(H \parallel (100)) = -12 P K_E$$

and

$$\Delta E_Q(H \parallel (111)) = 12 P K_T. \quad (2)$$

In addition, if we represent the energies of the Mössbauer transitions in the (100) orientation by E_1, E_2, E_3, E_4 and in the (111) orientation by e_1, e_2, e_3, e_4 , it is possible to assign a positive energy shift to lines 1 and 4 and a negative shift to lines 2 and 3 :

$$\begin{aligned} (e_1 - E_1) &= (e_4 - E_4) = 3 P (K_E + K_T); \\ (e_2 - E_2) &= (e_3 - E_3) = -3 P (K_E + K_T), \end{aligned} \quad (3)$$

For the cubic crystal MgO : Fe²⁺, Chappert *et al.* [3] have measured the same quadrupole interaction induced by a magnetic field in the (100) and (111) direction : $|\Delta E_Q| = 0.32 \pm 0.04$ mm/s. If one measures in this case $|e_i - E_i|$ as previously defined, one obtains a value of about 0.165 mm/s. From eq. (2) and (3), it can be seen immediately that the electronic triplet state of the Fe²⁺ impurity in MgO is equally coupled with the E_g and T_{2g} modes ($K_E = K_T$) consistent with the conclusions of Ham *et al.* [2]. In the case of Fe²⁺-doped KMgF₃, isomer shift measurements indicate a greater ionicity in this system than in the system MgO : Fe²⁺. However the electronic observables g and 2λ [4, 5] are more strongly reduced than for MgO : Fe²⁺, indicating the importance of dynamic Jahn-Teller coupling. Similarly the strain coupling coefficients for Fe²⁺ in

KMgF₃, $G_{111} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ and $G_{44} = 1000 \text{ cm}^{-1}$, are nearly twice as large as the values observed in the system MgO : Fe²⁺. A Mössbauer study in the presence of a magnetic field for Fe²⁺-doped KMgF₃ is of interest because of its similarity to Fe²⁺-doped MgO and in the context of the preceding discussion. The present study constitutes a preliminary report of the observations in the system KMgF₃ : Fe²⁺ obtained both with and without the application of an external magnetic field. In order to evaluate eq. (2) and (3) experimentally single crystals of KMgF₃ doped with 0.05 at % ⁵⁷Fe have been used. The crystals were grown by the Czochralski method and cleaved in 0.7 mm slices parallel to the (100) plane. For orientation in the (111) direction a sample holder having an orientation of 54° with respect to the (100) plane has been used. In this case, the geometry was less favourable (reduced area of the crystal and more significant absorption). The Mössbauer spectrum at 4.2 K, without a magnetic field consists of a quadrupole doublet with a splitting of 0.44 mm/s [7]. Mössbauer experiments have also been carried out at 4.2 K with the same crystal successively oriented in the two directions in an external magnetic field parallel to the direction of emission of the γ -rays. A 50 kOe magnetic field has been used to obtain a

94 % contribution of the $J' = -1$ state of the Γ_{5g} spin-orbit triplet (effective $J = 1$) thus simplifying the Mössbauer spectra to only four lines (Fig. 1). From the separation between lines 1 and 4, one can deduce the value of the Fe²⁺ hyperfine field $H_{hf} = -115 \text{ kOe}$, which is slightly different in the two orientations. The quadrupole interaction in the (100) direction $(E_4 - E_3) - (E_2 - E_1)$ has been measured to be $-0.36 \pm 0.03 \text{ mm/s}$ and the (111) direction $(e_4 - e_3) - (e_2 - e_1) = +0.65 \pm 0.05 \text{ mm/s}$. The mean value of the energy shift of the Mössbauer lines, as defined in eq. (3), is

$$\overline{|e_i - E_i|}_{i=1 \text{ to } 4} = 0.25 \pm 0.04 \text{ mm/s}.$$

In contrast to the MgO : Fe²⁺ results the present data imply a very different value for the induced quadrupole interaction in the two crystallographic directions in the case of KMgF₃ : Fe²⁺. These results can be accounted for in two ways : (i) the coupling of 3d orbital with the E_g and T_{2g} modes may not be equal (ii) the difference in the two values may be attributed to the presence of second-order terms in the quadrupolar Hamiltonian for example due to a pseudo-quadrupole interaction. In the case of (ii), one can calculate the induced quadrupole interaction in the two directions :

$$\begin{aligned} \Delta E_Q(H \parallel (100)) &= (E_4 - E_3) - (E_2 - E_1) = \\ &= -12 PK_E + \frac{2 A_J^2}{\Delta} \quad \text{for (100)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_Q(H \parallel (111)) &= (e_4 - e_3) - (e_2 - e_1) = \\ &= +12 PK_T + \frac{2 A_J^2}{\Delta} \quad \text{for (111)} \end{aligned}$$

where A_J is the hyperfine constant and Δ the Zeeman splitting between the $J' = -1, 0, +1$ spin-orbit states. The second term $2 A_J^2/\Delta$, which is always positive, can diminish ΔE_Q in the (100) direction and increase ΔE_Q in the (111) direction by the same amount. Unfortunately, since the magnitude of this term is on the order of $2 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ it cannot account for the observed difference in ΔE_Q in the two directions which amounts to $2.9 \times 10^{-1} \text{ mm/s}$. One way to account for our results consists in an unequal coupling ($K_E \neq K_T$) of the 3d orbital with the E_g and T_{2g} modes. If one assumes $K_E \neq K_T$, using eq. (2) and (3), one can deduce $3 PK_E = 0.09 \pm 0.02 \text{ mm/s}$ and

$$3 PK_T = 0.16 \pm 0.04 \text{ mm/s}.$$

With these values of $3 PK_E$ and $3 PK_T$ one can calculate the mixing $(a_i^2 b_i^2 + b_i^2 c_i^2 + c_i^2 a_i^2)$ defined in eq. (1) of the three fundamental spin-orbit states by the strain field. This mixing is found to be 0.065 in the case of KMgF₃ : Fe²⁺. In order to evaluate K_E and K_T quantitatively, it is now necessary to have a reliable value of the term $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ in this system. Hazony [8] has recently noted a correlation between H_C , $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$

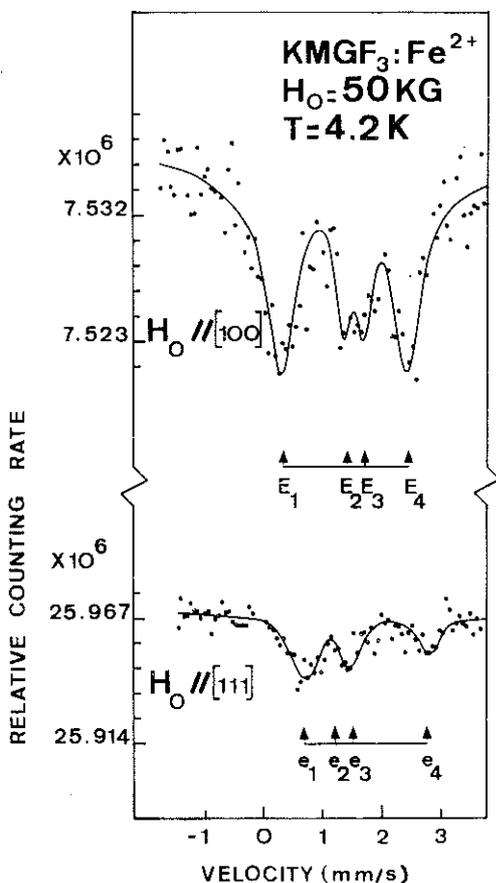


FIG. 1. — Mössbauer spectra of KMgF₃ : Fe²⁺ at 4.2 K in the presence of a 50 kOe magnetic field parallel to the (100) and (111) directions of the crystal. The solid line is a least square fit of the data.

and the isomer shift for various ferrous compounds. As suggested by the isomer shift and H_C values for $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ [7, 9], one can use for this calculation the free-ion value $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ of 5.1 a. u. as approximately correct. A reasonable value for Q is taken to be 0.21 ± 0.03 barn. It is now possible to give an approximate evaluation of K_E and K_T within the spin-orbit triplet: $K_E \approx 0.058$ and $K_T \approx 0.10$. According to HAM's theory, it is concluded that the coupling of the electronic triplet state with the T_{2g} mode is more important than the coupling with the E_g mode ($K_T > K_E$).

Recently these same types of experiments have been carried out in the $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ system. The quadrupole interaction induced by a field of 55 kOe is found to be -0.74 ± 0.04 and $+0.35 \pm 0.04$ mm/s in the (100) and (111) orientations, respectively. Contrary to the $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ case, in the $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ system the Jahn-Teller coupling seems to be more important with the E_g modes of vibration of the complex ($K_E > K_T$). As a complementary study the

far infra-red spectra of pure and 150 ppm Fe-doped CaO have been obtained and it is found the electronic transitions $\Gamma_{5g} \rightarrow \Gamma_{4g}$ and $\Gamma_{5g} \rightarrow \Gamma_{3g}$ are located at 30 cm^{-1} and 32.6 cm^{-1} respectively (the energy distance 2λ between Γ_{5g} and Γ_{4g} , Γ_{3g} is 200 cm^{-1} for the free ion). This result is in good agreement with the value proposed by Wilkinson $2\lambda = 23 \text{ cm}^{-1}$ [10].

In conclusion, Mössbauer experiments with a magnetic field for $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ and $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ indicate an unequal coupling of the fundamental electronic triplet state with the E_g and T_{2g} modes of the complex. For $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ there is an important Jahn-Teller interaction with a dominant coupling of the electronic triplet with the T_{2g} modes ($K_T > K_E$) while for $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ an even stronger Jahn-Teller interaction with a dominant coupling with the E_g modes ($K_E > K_T$).

Acknowledgments. — The author would like to thank Dr. T. Ray for helpful discussions and Dr. J. Chappert for having suggested this problem.

References

- [1] HAM, F. S., *Phys. Rev.* **160** (1967) 328.
- [2] HAM, F. S., SCHWARZ, W. M. and O'BRIEN, M. C. M., *Phys. Rev.* **185** (1969) 548.
- [3] CHAPPERT, J., FRANKEL, R. B., MISETICH, A. and BLUM, N. A., *Phys. Rev.* **179** (1969) 578.
- [4] VALLIN, J. T. and PIPER, W. W., *Solid State Commun.* **9** (1971) 823.
- [5] RAY, T., REGNARD, J. R., LAURANT, J. M. and RIBEYRON, A., *Solid State Commun.* **13** (1973) 1959.
- [6] FRANKEL, R. B., ABELEDO, C. R. and MISETICH, A., *Solid State Commun.* **12** (1973) 1147.
- [7] WIGMORE, J. K., ROSENBERG, H. M. and GARROD, D. K., *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 682.
- [8] FRANKEL, R. B., CHAPPERT, J., REGNARD, J. R., MISETICH, A. and ABELEDO, C. R., *Phys. Rev.* **5** (1972) 2469.
- [9] HAZONY, Y., *Phys. Rev.* **3** (1971) 711.
- [10] REGNARD, J. R. and PELZL, J., *J. Phys. Stat. Sol.* **56** (1973) 281.
- [10] WILKINSON, E. L., *Phys. Rev.* **6** (1972) 2517.

MÖSSBAUER STUDY OF ^{57}Fe IN DOPED CaO CRYSTALS

J.R. Regnard

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, BP. 85, Centre de Tri - 38041, Grenoble - Cedex, France

(Received 9 November 1972 by E.F. Bertaut)

^{57}Co -doped CaO single crystals have been studied by the Mössbauer technique. Three charge states Fe^{1+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} are observed. Below 6.5 K a Fe^{2+} quadrupole doublet appears. Using Ham strain model we discuss and compare our results with Fe^{2+} -doped KMgF_3 and MgO which indicate that the dynamical Jahn-Teller effect is very important in $\text{CaO}:\text{Fe}^{2+}$.

MÖSSBAUER spectra of ^{57}Fe in cobalt-doped MgO ¹ and iron-doped KMgF_3 ^{2,3} have been explained by Ham's theory:⁴ the Fe^{2+} quadrupole splitting is due to random strain-field effects on the triply degenerate ground state and suitably long relaxation time. We have undertaken a detailed study of the quadrupole splitting, isomer shift and the width of the Mössbauer line $\text{Fe}^{2+}:\text{CaO}$. Random strains can lift the threefold degeneracy of the Γ_{5g} spin-orbit triplet (effective $J = 1$) and a quadrupole splitting ΔE_q is to be expected at temperatures sufficiently low when the relaxation time τ_1 for electronic transitions within the three states is long compared to the quadrupolar precession time $\tau_2 = \hbar/\Delta E_q$.

In the $\text{CaO}:\text{Fe}^{2+}$ experiments, we have used single crystals of CaO doped with $^{57}\text{CoCl}_2$, as a source. The doped crystals were annealed at 1250°C in air for 60 hr followed by slow cooling.

The room-temperature Mössbauer spectrum consists of three single lines having I.S. of -1.63 mm/sec, -1.20 mm/sec and -0.63 mm/sec relative to sodium ferrocyanide. These lines are identified as due to Fe^{1+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} (Fig. 1). The intensities of Fe^{1+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} lines were found to be 10, 85 and 5 per cent respectively of the total absorption. At 77 K the 1+ line increased in intensity at the expense of the 2+ line making the two lines nearly equal in strength: 45 and 55% for the 1+ and 2+ states respectively. The I.S. is -1.81 mm/sec for Fe^{1+} and -1.35 mm/sec for Fe^{2+} . As the temperature is lowered the Fe^{2+} single

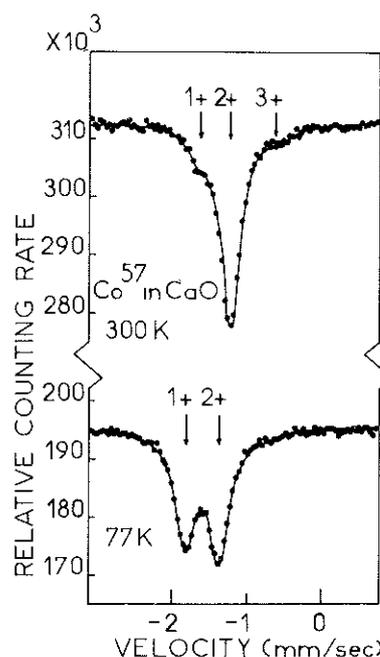


FIG. 1. Mössbauer spectra of Co-doped CaO at 300 and 77 K.

line changes abruptly at 6.5 K (Fig. 2) to a quadrupole doublet with a splitting $\Delta E_q = 0.34$ mm/sec corresponding to $\tau_2 = \hbar/\Delta E_q \sim 4 \times 10^{-8}$ sec. A broadening of the Fe^{2+} lines has also been observed both above and below the transition temperature T_i (Table 1).

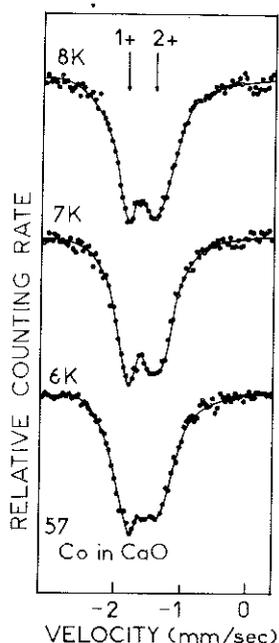


FIG. 2. Mössbauer spectra of Co-doped CaO just above and below the transition temperature.

The second order Doppler shift (S.O.D.S.) values indicate that the Debye temperature associated with Fe^{2+} is higher than for Fe^{1+} in both CaO and MgO.¹ From the change in the line intensity between 77 K and room temperature, we deduce the effective Debye temperatures θ_D to be 400 ± 80 K for Fe^{2+} and 150 ± 50 K for Fe^{1+} . The S.O.D.S. values calculated with these θ_D in the Debye approximation are in good agreement with the observed experimental values. The I.S. values indicate clearly that the covalency in CaO is less than in MgO as expected by the dilatation of the ligand oxygen octahedron surrounding the iron impurity⁵ (larger oxygen-iron distances in the CaO case). Detailed analysis of the I.S. values for the multivalent states of Fe in different ligand environment on the basis of covalency, overlap and volume effects will be published separately.⁵

The temperature T_t at which the Fe^{2+} line splits up into a doublet decreases from 14 K in MgO, to 11.5 K in KMgF_3 and 6.5 K in CaO. Assuming an Orbach type relaxation process as proposed by Ham,⁴ τ_1 is exponentially dependent on the energy $\Delta = 2\lambda$, between the ground state Γ_{5g} and the next spin-orbit levels (Γ_{3g} and Γ_{4g}). As τ_1 is proportional to $\exp(\Delta/kT)$, we deduce from the transition temperature

T_t , that the relaxation time τ_1 is shorter in CaO than in MgO. This may be due to a larger reduction of $\Delta = 2\lambda$ in CaO from the free ionic value of 200 cm^{-1} , due to covalency or dynamic Jahn-Teller (J.T.) effects or both. As covalency in CaO is less than in MgO, we attribute this reduction to an important Jahn-Teller coupling which would also reduce the g value and the energy 2λ .

Table 1. Isomer shift δ and linewidth Γ of the Fe^{2+} Mössbauer line in CaO as functions of temperature

T (K)	CaO : Fe^{2+} ($T_t = 6.5 \text{ K}$, $\Delta E_q = 0.34 \text{ mm/sec}$)	
	δ (mm/sec)	Γ (mm/sec)
300	-1.20 ± 0.02	0.32 ± 0.03
77	-1.35 ± 0.02	0.34 ± 0.03
8	-1.36 ± 0.02	0.57 ± 0.03
6	-1.35 ± 0.03	0.51 ± 0.03
4.2	-1.36 ± 0.03	0.52 ± 0.03
1.5	-1.37 ± 0.03	0.42 ± 0.03

The g and 2λ values are 3.298^6 and 23 cm^{-1}^7 for CaO: Fe^{2+} and 3.428^8 and 105 cm^{-1}^9 for MgO: Fe^{2+} , respectively. These values are further evidences of a stronger J.T. coupling in CaO. A complete dynamic quenching of the orbital part of the Zeeman interaction will give $g \sim 3.0$. This must also reduce the orbital contribution to the hyperfine magnetic field measured by Chappert *et al.*¹⁰ : H_{ORB} (CaO: Fe^{2+}) = 145 koe instead of H_{ORB} (MgO: Fe^{2+}) = 254 koe. The broadening of the Fe^{2+} lines below T_t which has been observed in CaO: Fe^{2+} occurs also in KMgF_3 : Fe^{2+} , but it is not observed in MgO: Fe^{2+} . Ham⁴ has argued that an important dynamical Jahn-Teller effect may lead to a quadrupole splitting depending on the strains. Accordingly a broadening of the quadrupole doublet in the low temperature Mössbauer spectrum is expected due to random local strains.

Acknowledgements – I would like to thank J. Chappert for suggesting this problem, and F.S. Ham, T.Ray and J. Pelzl for stimulating discussions.

REFERENCES

1. CHAPPERT J., FRANKEL R.B. and MISETICH A., *Phys. Rev.* **179**, 578 (1969).
2. FRANKEL R.B., CHAPPERT J., REGNARD J.R., MISETICH A. and ABELEDO C.R., *Phys. Rev.* **5**, 2469 (1972).
3. CHAPPERT J., REGNARD J.R., FRANKEL R.B., MISETICH A. and BLUM N.A., *J. Phys.* **32**, 941 (1971).
4. HAM F.S., *Phys. Rev.* **160**, 328 (1967).
5. REGNARD J.R. and PELZL J., *Phys. Status Solidi* (to be published).
6. SHUSKUS A.J., *J. Chem. Phys.* **40**, 1602 (1964).
7. WILKINSON E.L., *Bull. Am. Phys. Soc.* **17**, 148 (1972).
8. LOW W. and WEGER M., *Phys. Rev.* **118**, 1119 (1960).
9. WONG J.Y., *Phys. Rev.* **168**, 337 (1968).
10. CHAPPERT J., FRANKEL R.B. and BLUM N.A., *Phys. Lett.* **25**, 149 (1967).

Des monocristaux d'oxyde de calcium dopés au Cobalt 57 ont été étudiés par la spectrométrie Mössbauer. Nous avons observés la présence de trois états de charge du fer : Fe^{1+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} . Suivant le modèle de champ de contraintes proposé par Ham, nous discutons et comparons nos résultats avec ceux obtenus pour le Fe^{2+} en impureté dans KMgF_3 et MgO . La conclusion essentielle de notre étude est la présence d'un effet Jahn-Teller dynamique très important pour le Fe^{2+} en impureté dans l'oxyde de calcium.

MÖSSBAUER AND FAR INFRARED EVIDENCE FOR A DOMINANT E_g VIBRONIC COUPLING IN $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$

J.R. Regnard and J. Chappert

Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble, DRF/Groupe Interactions Hyperfines,
B.P 85, Centre de Tri, 38041, Grenoble, Cedex, France

and

A. Ribeyron

C.R.T.B.T. Centre National de la Recherche Scientifique, B.P 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble, Cedex, France

(Received 9 August 1974 by E.F. Bertaut)

The $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ system has been studied by Mössbauer spectroscopy in external magnetic fields and by far infrared spectroscopy. Using Ham's model, one can conclude that the $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ system exhibits a very strong dynamic Jahn–Teller interaction with a dominant coupling with the E_g modes of vibration of the ligand complex.

IN THE PRESENT paper, we wish to report new experimental data concerning Fe^{2+} impurities in cubic CaO using two complementary techniques: far infrared (FIR) spectroscopy and magnetic field Mössbauer (MFM) spectroscopy. FIR spectroscopy can provide a direct measure of the structure of the fundamental electronic triplet state ${}^5T_{2g}$ e.g. the energy difference $2|\lambda|$ between the fundamental Γ_{5g} and the first excited spin–orbit levels Γ_{3g} and Γ_{4g} .^{1–3} It is well known that for ferrous ions $2|\lambda|$ may be reduced by dynamic Jahn–Teller effects.⁴ The amount of reduction of $2|\lambda|$ from the free ion value is an indication of the strength of the coupling. On the other hand MFM spectroscopy can give useful information concerning the coupling of the electronic triplet ${}^5T_{2g}$ with a doubly degenerate vibrational mode (E_g) and a triply degenerate mode (T_{2g}). In particular it allows the determination of the dominant type of coupling.

The lowest energy level of the Fe^{2+} ion ($3d^6$) in a cubic crystalline field is ${}^5T_{2g}$ which is split into six levels by first and second order spin–orbit coupling. The lowest three levels are Γ_{5g} , Γ_{3g} and Γ_{4g} . Crystal field theory predicts that the Γ_{3g} and Γ_{4g} levels lie at 192 and 198 cm^{-1} above the Γ_{5g} level. A recent study

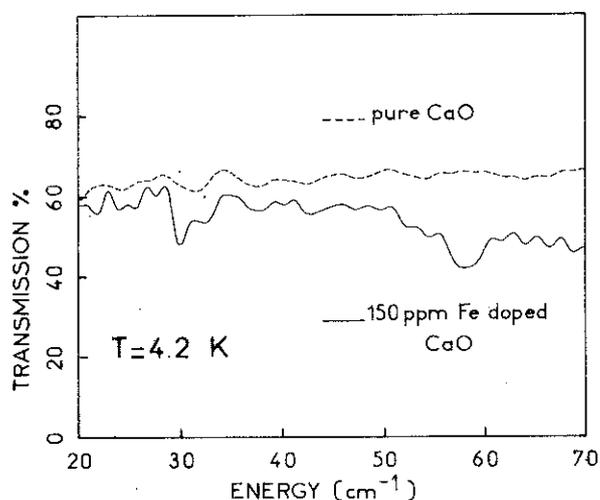


FIG. 1. Far infrared absorption spectra of pure (dotted line) and 150 ppm Fe-doped (solid line) CaO at 4.2 K in the 20–70 cm^{-1} frequency range.

by Meyer *et al.*³ of $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$ shows evidence for the non-degeneracy of the first excited spin orbit levels (Γ_{4g} , Γ_{3g}). These authors also inferred from the relative absorption factors of the two lines that the

Jahn–Teller effect shifts the Γ_{4g} component more than the Γ_{3g} component. The FIR study of the CaO : Fe²⁺ system is of interest because the Jahn–Teller coupling in this system is more important than in MgO : Fe²⁺, as is expected from the g values.^{5,6} On the other hand covalency effects are smaller than in MgO.

1. FIR MEASUREMENTS

We report here the FIR preliminary results on the system CaO : Fe²⁺. The FIR measurements were made with a Michelson interferometer at 4.2 and 100 K. Pure and 150 ppm Fe-doped CaO single crystals were cleaved in 5 mm slices parallel to the (100) plane. The FIR spectrum of the pure crystal at 4.2 K shows no absorption in the 10–80 cm⁻¹ frequency range (see Fig. 1). With the Fe-doped crystal, the spectrum shows at 4.2 K a group of two peaks at 30 and 32.6 cm⁻¹ having absorption coefficients of 0.47 and 0.28 cm⁻¹ respectively, and an additional broad absorption line at 58 cm⁻¹ (Fig. 1). When temperature is raised from 4.2 to 100 K, the line at 58 cm⁻¹ weakens considerably and also shifts to a higher frequency (64 cm⁻¹) while the 30 and 32.6 cm⁻¹ lines merge into a broad line at 34 cm⁻¹ with about the same integrated intensity. These results are very similar to those reported by Meyer *et al.*³ for MgO : Fe²⁺. We have attributed the two absorption peaks at 30 and 32.6 cm⁻¹ to the $\Gamma_{5g} \rightarrow \Gamma_{4g}$ and $\Gamma_{5g} \rightarrow \Gamma_{3g}$ transitions. The energy differences between the fundamental and the two excited levels $2|\lambda|$ and also between the Γ_{4g} and Γ_{3g} levels are considerably smaller than the MgO : Fe²⁺ values, but the structure of the spin orbit levels remains the same. The broad absorption line observed at 58 cm⁻¹ may be attributed to a resonant mode because it decreases with an increase in temperature. Therefore the FIR results indicate a very strong Jahn–Teller coupling for the CaO : Fe²⁺ system as suggested by the strongly reduced value of the spin–orbit coupling $2|\lambda| \approx 30$ cm⁻¹ in fairly good agreement with the value obtained by Wilkinson⁷ from microwave relaxation measurements $2|\lambda| = 24$ cm⁻¹ ($2|\lambda|$ free ion ≈ 200 cm⁻¹). We are now involved in a detailed FIR study of the temperature and magnetic field dependence of these lines.

2. MÖSSBAUER MEASUREMENTS

Concurrently with the above FIR experiments CaO : ⁵⁷Co single crystals have been studied as sources

in MFM spectroscopy. The Mössbauer spectrum of the CaO : ⁵⁷Co source, at 4.2 K, in zero magnetic field consists of a quadrupole doublet with a splitting of 0.28 ± 0.03 mm/sec attributed to Fe²⁺ (86 per cent) superimposed on a single line attributed to Fe³⁺ (14 per cent).⁸ Application of an external magnetic field parallel to the (100) direction of the crystal induces a magnetic interaction and a magnetically induced quadrupole interaction (MIQI). Ham⁴ has predicted that the Fe²⁺ MIQI is expected to change sign when the field is rotated from the (100) to the (111) direction. In the former case the interaction is proportional to K_E while in the latter it is proportional to K_T (K_E and K_T are the Ham reduction factors relative to the E_g and T_{2g} modes respectively).⁹ The expressions for the quadrupole interaction ΔE_Q defined as the energy difference between line spacing 4–3 and 2–1 are:

$$\Delta E_Q [H \parallel (100)] = -12PK_E$$

and

$$\Delta E_Q [H \parallel (111)] = +12PK_T$$

where

$$P = \frac{e^2Q\langle r^{-3} \rangle}{14J(2I-1)}$$

For CaO : Fe²⁺ a magnetic field $H_{\text{ext}} = 55$ kG has been applied at 4.2 K so that 95 per cent of the Fe²⁺ ions are in the $J_Z = -1$ state of the Γ_{5g} spin orbit triplet (effective $J = 1$). Thus with the external magnetic field parallel to the direction of emission of the γ -rays, the Fe²⁺ Mössbauer spectrum reduces to only four lines and the total Mössbauer spectrum consists of the superposition of two four line patterns corresponding to the Fe²⁺ and Fe³⁺ charge states contributions¹⁰ (see Fig. 2). For Fe²⁺ the MIQI is -0.74 ± 0.04 and $+0.36 \pm 0.04$ mm/sec when H_{ext} is oriented parallel to the (100) and (111) directions of the cubic crystal respectively (Table 1). It appears that the quadrupole interaction changes not only in sign, but also in magnitude. This behavior is significantly different from that observed in the MgO : Fe²⁺ system¹¹ (equal MIQI in the two directions). Recent experiments of the same type with the system KMgF₃ : Fe²⁺ have shown the inverse of the above behavior concerning the relative magnitude of the MIQI for the two orientations.¹² In the CaO : Fe²⁺ system the quadrupole interaction in the (100) direction is greater than that in the (111) direction and indicates a dominant coupling of the electronic triplet state with the E_g modes of vibration of the complex

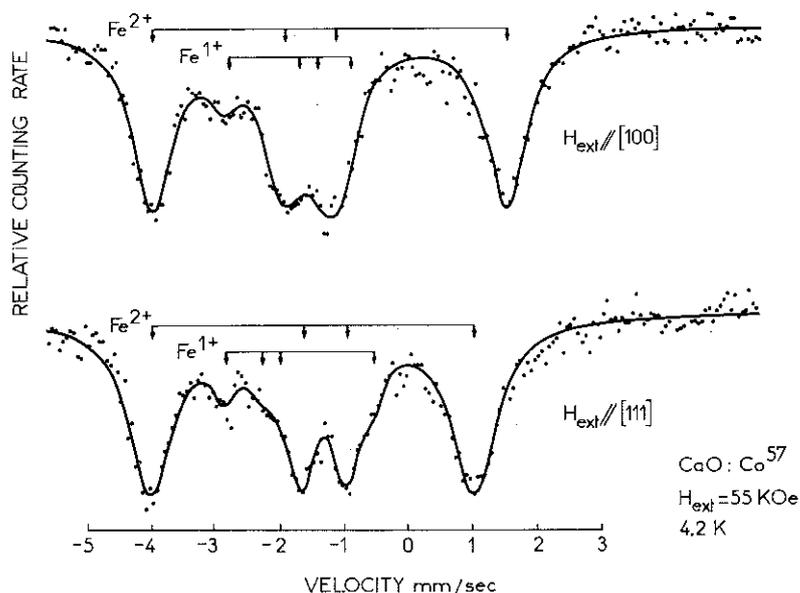


FIG. 2. Mössbauer spectra of $\text{CaO} : ^{57}\text{Co}$ at 4.2 K in the presence of a 55 kG magnetic field parallel to the (100) and (111) directions of the crystal and also to the propagation direction of the γ -rays. Stick diagrams deduced from the best least-square fit (solid line) indicate lines positions of the Fe^+ and Fe^{2+} contributions.

Table 1. Values of the quadrupole interaction ΔE_Q , effective field H_{eff} and hyperfine field H_{hf} observed for Fe^{2+} and Fe^+ in CaO for two directions of the external field (55kG)

	Orientation	ΔE_Q (mm/sec)	H_{eff} (kOe)	H_{hf} (kOe)
Fe^{2+}	(100)	-0.74	-169	-224
	(111)	+0.36	-157	-212
Fe^+	(100)	+0.62	+60.7	+6
	(111)	-0.89	+72.2	+17

(corresponding to a tetragonal distortion of the ligand octahedron).

Another remarkable feature of the present results is the observation of different values of the hyperfine field H_{hf} when H_{ext} changes direction: $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{2+})$ is -224 and -212 kOe when H_{ext} is parallel to the (100) and (111) directions of the crystal respectively (Table 1). Although no detailed explanation is presently available, one can tentatively attribute these differences either to changes in the dipolar and orbital terms of the hyperfine field (the core polarisation field is isotropic) or to a possible pseudo-nuclear Zeeman contribution to the hyperfine field [this second order

term can be important because of the small distance between the spin orbit levels Γ_{5g} and $(\Gamma_{4g}, \Gamma_{3g})$].

It should be noted that a similar behavior of MIQI and H_{hf} with respect to the direction of H_{ext} is observed for the Fe^+ contribution (Table 1). A detailed explanation of this behavior will be published separately.¹³

In conclusion FIR and Mössbauer studies of the system $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ demonstrate the importance of dynamic Jahn-Teller interaction which strongly reduces the spin-orbit coupling from free ion values. This system is an example of dominant coupling of an

electronic triplet state with the E_g modes of vibration of the ligand complex.

Acknowledgements — We would like to thank Drs. T. Ray and D.K. Ray for helpful discussions. We are also indebted to Dr. F. Varret for the help with the Mössbauer programs and to Dr. Y. Merle d'Aubigne for furnishing pure CaO samples.

REFERENCES

1. WONG J.Y., *Phys. Rev.* **168**, 337 (1968).
2. FRANKEL R.B., ABELEDO C.R. and MISETICH A., *Solid State Commun.* **12**, 1147 (1973); RAY T., REGNARD J.R., LAURANT J.M. and RIBEYRON A., *Solid State Commun.* **13**, 1959 (1973).
3. MEYER P., REGIS M. and FARGE Y., *Phys. Lett.* **48A**, 41 (1974).
4. HAM F.S., *Phys. Rev.* **160**, 328 (1967).
5. LOW W. and WEGER M., *Phys. Rev.* **118**, 1119 (1960).
6. SHUSKUS A.J., *J. Chem. Phys.* **40**, 1602 (1964).
7. WILKINSON E.L., *Phys. Rev.* **6**, 2517 (1972).
8. REGNARD J.R., *Solid State Commun.* **12**, 207 (1973).
9. HAM F.S., SCHWARZ W.M. and O'BRIEN M.C.M., *Phys. Rev.* **185**, 548 (1969).
10. CHAPPERT J., FRANKEL R.B. and BLUM N.A., *Phys. Lett.* **25A**, 149 (1967).
11. LEIDER H.R. and PIPKORN D.N., *Phys. Rev.* **165**, 494 (1968); CHAPPERT J., FRANKEL R.B. and MISETICH A., *Phys. Rev.* **179**, 578 (1969).
12. REGNARD J.R., *Proc. Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect*, Bendor, 1974 (to be published in the *J. Phys.*).
13. RAY T. and REGNARD J.R. (to be published).

Le système CaO : Fe²⁺ a été étudié par spectroscopie Mössbauer sous champ magnétique extérieur et par spectroscopie infra-rouge lointain. En appliquant le modèle de Ham, on peut déduire que le système CaO : Fe²⁺ présente une interaction Jahn-Teller dynamique très importante caractérisée par un couplage dominant avec les modes de vibration de type E_g du complexe moléculaire.

REFERENCES

- [1] W. LOW et M. WEGER,
Phys. Rev. 118, 1130 (1960).

- [2] A.J. SHUSKUS,
J. Chem. Phys. 40, 1602 (1964).

- [3] J.T. VALLIN et W. PIPER,
Sol. St. Comm. 9, 823 (1971).

- [4] H.R. LEIDER et D.N. PIPKORN,
Phys. Rev. 165, 494 (1968).

- [5] J. CHAPPERT, R.B. FRANKEL, A. MISETICH et N.A. BLUM,
Phys. Rev. 179, 578 (1969).

- [6] J. CHAPPERT, R.B. FRANKEL et N.A. BLUM,
Bull. Am. Phys. Soc. 12, 352 (1967).

- [7] J.Y. WONG,
Phys. Rev. 168, 337 (1968).

- [8] E.L. WILKINSON, R.L. HARTMAN et J.G. CASTLE,
Phys. Rev. 171, 299 (1968).

- [9] E.L. WILKINSON,
Phys. Rev. 6, 2517 (1972).

- [10] J. CHAPPERT, R.B. FRANKEL et N.A. BLUM,
Phys. Lett. 25A, 149 (1967).

- [11] G.D. WATKINS et E. FEHER,
Bull. Am. Phys. Soc. 7, 29 (1962).

- [12] N.S. SHIREN dans Proceedings of the XIth Colloque Ampère Eindhoven
North Holland publishing Company Amsterdam p. 114 (1962).
- [13] M.F. LEWIS et A.M. STONEHAM,
Phys. Rev. 164, 271 (1967).
- [14] J.K. WIGMORE, H.M. ROSENBERG et D.K. GARROD,
J. Appl. Phys. 39, 682 (1968).
- [15] P. MEYER, M. REGIS et Y. FARGE,
Phys. Lett. 48A, 41 (1974).
- [16] A. HJORTSBERG, B. NYGREN et J.T. VALLIN,
Sol. St. Comm. 16, 105 (1975).
- [17] R.B. FRANKEL, C.R. ABELEDO et A. MISETICH,
Sol. St. Comm. 12, 1147 (1973).
- [18] H.M. ROSENBERG et J.K. WIGMORE,
Phys. Letters 24A, 317 (1967).
- [19] F.S. HAM,
Jahn-Teller effects in electron paramagnetic Resonance spectra,
Report n° 68 C.246 G.E. SCHENECTADY (1968);
F.S. HAM, W.M. SCHWARZ et M.C.M. O'BRIEN,
Phys. Rev. 185, 548 (1969).
- [20] M.C.M. O'BRIEN,
J. Phys. C4, 2524 (1971).
- [21] R. ROMESTAIN et Y. MERLE D'AUBIGNE,
Phys. Rev. B4, 4611 (1971).
- [22] M. CANER et R. ENGLMAN,
J. Chem. Phys. 44, 4054 (1966).
- [23] C.A. BATES, P.E. CHANDLER et K.W.H. STEVENS,
J. Phys. C (Sol. St. Physics) 4, 2017 (1971).

- [24] G.R. DAVIDSON, M. EIBSCHÜTZ et H.J. GUGGENHEIM,
Phys. Rev. B 8, 1864 (1973).
- [25] F. VARRET et P. IMBERT,
Phys. St. Solidi B56, 127 (1973).
- [26] J.B. GOODENOUGH, N. MENYUK, K. DWIGHT et J.A. KAFALAS,
Phys. Rev. 2, 4640 (1970).
- [27] G.R. HOY et K.P. SINGH,
Phys. Rev. 172, 514 (1968).
- [28] T. et D.K. RAY à paraître dans Physical Review.

CHAPITRE VII

CONCLUSION et PERSPECTIVES

L'étude des effets vibroniques dans les triplets orbitaux a été développée dans ce travail à la fois sur le plan théorique et sur le plan expérimental :

Sur le plan théorique, nous avons effectué l'analyse de l'effet Jahn-Teller dynamique de l'ion Co^{2+} dans MgO . Nous avons montré en particulier que les valeurs du couplage spin-orbite et de l'effet Zeeman dans les niveaux orbitaux fondamental ${}^4\text{T}_{1g}$ et excité ${}^4\text{T}_{2g}$ ne pouvaient s'expliquer par la théorie du champ cristallin, mais nécessitaient la prise en compte d'effets vibroniques dans le modèle du complexe moléculaire. L'originalité de cette étude est due au fait qu'on examine pour un même ion deux triplets orbitaux ${}^4\text{T}_{1g}$ et ${}^4\text{T}_{2g}$ pour lesquels l'importance respective de l'énergie Jahn-Teller et de l'interaction spin-orbite diffère très nettement. Nous avons été amené pour cela à effectuer le calcul numérique complet dans le cas de ${}^4\text{T}_{1g}$ ($\mathcal{H}_{\text{s.o.}} \sim \mathcal{H}_{\text{vib}}$) et utiliser directement la théorie de HAM dans le cas du triplet orbital excité ${}^4\text{T}_{2g}$ ($\mathcal{H}_{\text{vib.}} \gg \mathcal{H}_{\text{s.o.}}$). Dans cette analyse nous avons montré que les effets de covalence sont petits à la fois pour T_{1g} et T_{2g} et que la fréquence effective du mode de vibration E_g du complexe qui interagit avec les triplets orbitaux T_{1g} et T_{2g} est environ la même : $\hbar\omega_{\text{E}} \approx 400 \text{ cm}^{-1}$.

Parallèlement à cela, nous nous sommes consacrés à l'étude du triplet orbital fondamental T_{2g} du Fe^{2+} et avons examiné, notamment en relation avec nos mesures de spectrométrie Mössbauer, l'influence d'un couplage vibronique important sur les interactions quadrupolaire et magnétique hyperfines induites par un champ magnétique extérieur. Après avoir explicité la théorie de HAM, nous avons montré que celle-ci n'est

applicable que lorsque le couplage spin-orbite est suffisamment important devant l'interaction Zeeman électronique (résultant de l'application de H) de façon à pouvoir négliger tout mélange entre états spin-orbite. L'analyse que nous avons développée dans le cas de couplage vibronique important indique que l'interaction quadrupolaire et le champ magnétique hyperfin induits doivent, d'une part dépendre linéairement du champ appliqué et d'autre part présenter une certaine anisotropie selon que le champ appliqué est dirigé suivant les directions [100] ou [111] du cristal.

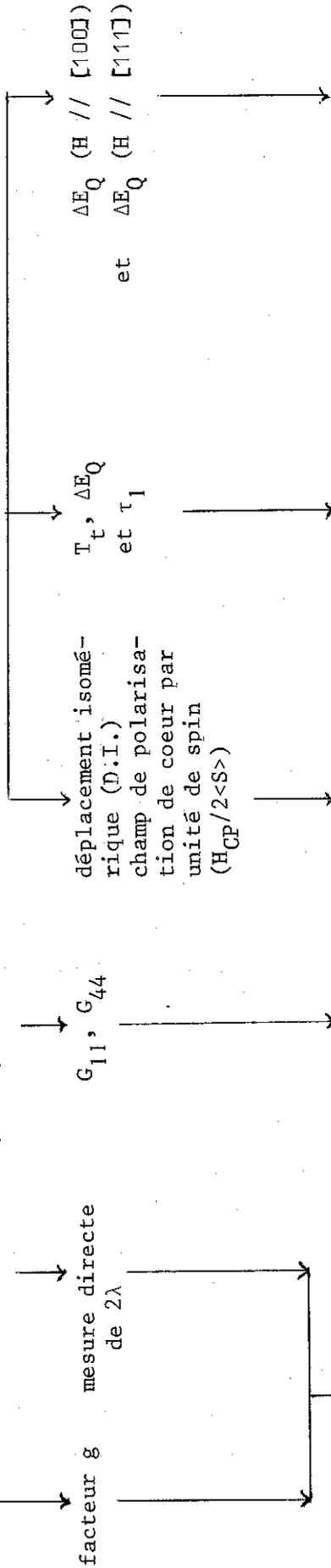
Sur le plan expérimental, nous avons orienté nos travaux sur l'étude de l'impureté Fe^{2+} en symétrie octaédrique dans des réseaux cubiques ioniques (CaO , KMgF_3). Nous avons choisi pour examiner le problème du couplage vibronique du Fe^{2+} dans ces matrices deux techniques essentielles : la spectrométrie Mössbauer et la spectroscopie infra-rouge lointain. Les informations expérimentales tirées de ces deux techniques nous ont permis de mettre en évidence l'influence des effets vibroniques sur la réduction des valeurs de certaines observables électroniques ; particulièrement dans le cas du Fe^{2+} (Tableau VII-1). La spectroscopie infra-rouge lointain nous a apporté une information directe de la valeur du couplage spin-orbite du Fe^{2+} dans KMgF_3 ($2|\lambda| = 46,5 \text{ cm}^{-1}$) et CaO ($2|\lambda| = 30 \text{ cm}^{-1}$), nous permettant ainsi de juger de la force du couplage Jahn-Teller. L'application d'un champ magnétique extérieur nous a été utile dans le cas de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ pour pouvoir distinguer les pics d'absorption dus aux transitions électroniques de ceux correspondant aux modes de phonons. A l'aide des mesures du couplage spin-orbite $2|\lambda|$ ainsi obtenu, nous avons pu déduire une estimation du facteur de réduction du moment angulaire orbital L_z , $K(T_1)$ ou K_L .

Parallèlement à cela, nous avons développé l'étude complète de ces systèmes par spectroscopie Mössbauer avec ou sans champ magnétique :

Le premier volet de notre étude expérimentale consacré à l'étude de la covalence a concerné la mesure du déplacement isomérique du Fe^{2+} dans les matrices étudiées : nous avons montré que la covalence du Fe^{2+} diminue lorsqu'on passe de MgO à CaO , puis à KMgF_3 . Dans ce cadre de

MESURES STATIQUES sous
contrainte uniaxiale
(R.P.E) et R.P.A.

R.P.E. Infra-rouge
lointain



facteur g mesure directe
de 2λ

- force du couplage J.T
- évaluation du facteur de
réduction du moment orbi-
tal K_L ou K(T₁).

Tableau VII-1 - Schéma des informations sur le couplage vibronique du Fe²⁺
dilué dans les matrices cubiques qu'on peut tirer des différentes techniques.

travail, nous nous sommes également intéressés au problème de la calibration du déplacement isomérique du ^{57}Fe , mettant à profit la présence d'états de charge multiples du fer (Fe^{1+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) dans les matrices MgO , CaO , KMgF_3 et CaF_2 . Nous en avons déduit que la calibration proposée en 1961 par WALKER et Coll. était erronée principalement en ce qui concerne les composés ferriques et conduisait à une constante de calibration deux fois trop grande. Nous avons cherché à multiplier les états de charge observés en irradiant nos cristaux dopés, au rayonnement γ très énergétique, à basse température. Les densités électroniques au noyau utilisées dans le calcul de la constante de calibration ont été estimées par un calcul d'orbitales moléculaires dans le cas du système KMgF_3 . Enfin, nous avons proposé par extrapolation des valeurs du déplacement isomérique du Fe^{1+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} dans MgO , CaO , KMgF_3 et CaF_2 à covalence nulle, une limite inférieure de la constante de calibration. La valeur de la variation relative du rayon nucléaire du ^{57}Fe que nous proposons $\frac{\Delta R}{R} \approx -0,59 \times 10^{-3}$ est en très bon accord avec d'autres travaux récents.

Le second volet, le plus important de ce travail, est celui qui a permis de mettre en évidence le type dominant du couplage Jahn-Teller pour l'ion Fe^{2+} dans KMgF_3 et CaO . Cette partie de notre travail, qui constitue une extension du travail réalisé sur le système $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$, a apporté des renseignements précieux et utiles sur l'importance du couplage vibronique et d'autre part sur le type dominant du couplage vibronique avec les modes de vibration de symétrie E_g et T_{2g} (couplage permis avec seulement ces deux modes).

Dans un premier temps nous avons montré que les valeurs de la température de transition T_t , de l'interaction quadrupolaire ΔE_Q induite par les contraintes à basse température et du temps de relaxation électronique τ_1 (mesure pour $T = T_t$) apportent des renseignements précieux sur la proximité des niveaux s.o. excités par rapport au fondamental, qui confirment ceux obtenus directement par infra-rouge lointain.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué une étude détaillée en spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique, des interactions quadrupolaire et magnétique hyperfines induites en fonction du champ magnétique

appliqué H. C'est ici que nous avons obtenu les résultats à la fois les plus intéressants et les plus surprenants : les interactions quadrupolaire ΔE_Q et magnétique hyperfine H_{hf} varient avec H (constantes dans $MgO : Fe^{2+}$). Nos résultats montrent de façon nette que :

(a) dans le cas de $KMgF_3 : Fe^{2+}$

- l'interaction quadrupolaire induite croît linéairement avec le champ magnétique appliqué dans les deux orientations choisies. Sa valeur est toujours plus importante lorsque H est orienté parallèlement à [111].
- le champ magnétique hyperfin croît également linéairement avec H dans les deux orientations et est faiblement anisotrope.

(b) dans le cas de $CaO : Fe^{2+}$

- l'interaction quadrupolaire induite ΔE_Q semble suivre un comportement linéaire pour $H < 40$ KOe puis croît de façon abrupte dans la région des champs forts ($H > 40$ KOe), pour les deux orientations. ΔE_Q est plus importante lorsque H est orienté parallèlement à [100].
- le champ magnétique hyperfin croît linéairement avec H, mais présente une anisotropie beaucoup plus marquée que dans le cas précédent.

Les résultats d'infra-rouge lointain nous suggérant une forte réduction de l'interaction spin-orbite $2|\lambda|$ dans ces deux systèmes, nous avons alors comparé ces résultats expérimentaux avec l'analyse théorique adaptée au cas de couplage vibronique fort. Nous avons ainsi vérifié la compatibilité de notre analyse théorique avec les résultats obtenus dans le cas de $KMgF_3 : Fe^{2+}$ et ceux obtenus à champs faibles dans $CaO : Fe^{2+}$. La dépendance de l'interaction quadrupolaire et du champ magnétique hyperfin induits en fonction de H est donc due aux termes quadrupolaires et Zeeman nucléaires de 2ème ordre linéaires en H. Nous avons ainsi montré que les effets vibroniques peuvent profondément modifier l'interaction quadrupolaire induite dans le cas où les niveaux excités sont proches du fondamental. L'interprétation du type dominant du couplage J.T. nécessite alors d'extrapoler la valeur de l'interaction quadrupolaire induite, à champ nul. Nous avons également souligné le fait que le champ magnétique hyperfin à saturation peut présenter une anisotropie importante dans le cas de couplage vibronique fort.

A l'aide des mesures de ΔE_Q effectuées pour H parallèle successivement aux directions [100] et [111] du cristal, nous avons montré que dans le cas de $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$, le couplage vibronique dominant se fait avec les modes tetragonaux E_g , tandis que dans $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ il a lieu avec les modes trigonaux T_{2g} . Ces résultats tranchent avec ceux obtenus dans le cas du système $\text{MgO} : \text{Fe}^{2+}$: couplage égal aux modes E_g et T_{2g} . A l'aide de cet ensemble de mesures, nous avons pu calculer les facteurs de réduction s.o. $K_E(5,5)$ et $K_T(5,5)$ et comparer ensuite nos résultats aux théories développées dans les différents cas particuliers de couplage. Nous avons souligné la singularité du type dominant T_{2g} du couplage vibronique pour le triplet fondamental T_{2g} de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$. Il est possible dans ce cas que l'orbitale électronique du Fer soit couplée aux modes vibrationnels des ions K^+ (second voisins) positionnés dans la direction [111].

Nous avons pu tirer dans le cadre de l'étude du système $\text{CaO} : {}^{57}\text{Co}$ sous champ des informations très intéressantes en ce qui concerne le Fe^{1+} dans CaO . Nous avons observé dans ce cas une interaction quadrupolaire et magnétique hyperfines induites qui croissent avec le champ magnétique appliqué. La différence essentielle avec le Fe^{2+} réside dans le fait que cette interaction quadrupolaire est due uniquement au terme de 2ème ordre induit par H, parce que l'interaction quadrupolaire pure induite est nulle dans le cas d'un doublet de KRAMERS. Nous obtenons en effet pour ΔE_Q une valeur extrapolée à champ nul dans la direction [100] proche de zéro. Ceci souligne l'importance que peut prendre dans une situation de couplage vibronique fort (proximité des niveaux excités) le terme quadrupolaire de 2ème ordre linéaire en H.

En conclusion il est intéressant de souligner le monolithisme de ce travail, caractérisé par l'étude des effets vibroniques dans les impuretés paramagnétiques à triplet orbital fondamental (Fe^{2+} et Co^{2+}) en symétrie octaédrique dans des matrices cubiques ioniques. La diversité des informations que l'on a pu dégager de l'ensemble des mesures effectuées par spectroscopie infra-rouge lointain et surtout par spectrométrie Mössbauer a été pour nous à la fois passionnante et formatrice, car elle

nous a permis de mettre en évidence le rôle joué par la covalence et par l'effet Jahn-Teller dynamique sur les propriétés des différentes interactions accessibles par ces techniques.

D'autre part, nous constatons qu'une corrélation étroite lie les aspects expérimentaux et théoriques développés dans ce problème du couplage vibronique dans les triplets orbitaux et nous voulons souligner ici l'apport fécond qui résulte de la confrontation de ces deux aspects. Nous voulons également attirer l'attention sur le fait que le problème de l'effet Jahn-Teller dynamique est un problème toujours compliqué et que nous avons eu la chance de le traiter dans un cas de symétrie cubique et d'impureté diluée.

PERSPECTIVES -

Nous présentons ici quelques directions de travail que nous aimerions développer :

. sur le plan théorique :

- a)- Il est possible d'effectuer l'analyse complète du problème de $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ qui s'avère être un cas de couplage vibronique fort et dominant avec les modes E_g . Les paramètres de l'interaction quadrupolaire de 2ème ordre R_3 et R_5 , de l'interaction Zeeman nucléaire de 2ème ordre T_0 , T_3 , T_5 peuvent être calculés numériquement en fonction des facteurs de réduction K_E , K_T , $K(T_1)$ et de la distance Δ entre Γ_{5g} et Γ_{4g} , Γ_{3g} (approximation $\Delta_1 \approx \Delta_2$). Un calcul de perturbation n'est pas valable ici, car Δ n'est pas grand devant l'interaction Zeeman. Il doit laisser place à un calcul numérique permettant de déterminer les états en présence de l'interaction.
- b)- Dans le cas de $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$, le problème semble à priori plus délicat à résoudre du fait que le couplage vibronique dominant a lieu avec les modes trigonaux T_{2g} . L'analyse théorique de cette situation de couplage vibronique pourrait certainement apporter des éclaircissements notables sur le cas de la distorsion trigonale qui apparaît dans la phase antiferromagnétique ($T_N = 112 \text{ K}$) de KFeF_3 .

. sur le plan expérimental :

- a)- En ce qui concerne l'ion Co^{2+} dans MgO , nous n'avons pas pu déterminer par infra-rouge lointain la transition électronique entre les états s.o. Γ_6 et Γ_8 à cause d'une absorption importante due aux phonons. Nous proposons donc que l'étude par spectroscopie RAMAN dont les résultats préliminaires ont été donnés par BILLAT, VALLET et MON soit développée et affinée.
- b)- En ce qui concerne le système $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ nous pensons effectuer l'étude complète par spectroscopie infra-rouge lointain sous champ magnétique qui doit permettre de déterminer la structure du multiplet spin-orbite et de confirmer la transition dipolaire magnétique observée.
- c)- Pour les systèmes $\text{CaO} : \text{Fe}^{2+}$ et $\text{KMgF}_3 : \text{Fe}^{2+}$ une étude très fine en fonction de la température de la largeur de raie Mössbauer autour de la transition T_t entre une raie unique et un doublet quadrupolaire permettrait d'apporter des renseignements intéressants à la fois sur la nature de cette "transition" et sur la mesure des temps de relaxation vus par le noyau. Elle permettrait en outre de confirmer si le mécanisme de relaxation Orbach est toujours prédominant.
- d)- En vue d'améliorer les estimations des facteurs de réduction $K_E(5,5)$ et $K_T(5,5)$ nous avons l'intention d'effectuer des expériences Mössbauer sous champs moyens (5 - 20 kOe), à des températures de 1.5 K et même si possible 0.3 K.
- e)- L'effet Mössbauer concernant les effets vibroniques dans le triplet orbital fondamental du Fe^{2+} peut être prolongée par l'étude du système $\text{SrO} : \text{Fe}^{2+}$ où une interaction Jahn-Teller encore plus importante devrait donner des résultats intéressants.
- f)- L'étude des interactions vibroniques, cette fois, dans le doublet orbital fondamental E_g du Fe^{2+} est intéressante à considérer dans un système tel que $\text{CaF}_2 : \text{Fe}^{2+}$ où nous avons testé par les mesures de déplacement isomérique une covalence presque nulle. Toute réduction des

paramètres électroniques peut ici être interprétée comme résultant du couplage vibronique du doublet orbital fondamental avec les phonons. Cette étude est envisagée en parallèle de celle effectuée par P. IMBERT sur le système $\text{ZnS} : \text{Fe}^{2+}$ qui présente une situation de couplage analogue.

- g)- Il serait extrêmement intéressant de préciser la variation des interactions quadrupolaire et magnétique induites du Fe^{1+} dans CaO avec le champ magnétique H , car ici l'interaction quadrupolaire est uniquement due au mélange avec les niveaux excités. On peut déduire de cette étude les valeurs de K_E , K_T , $K(T_1)$ et Δ dans le cas du Fe^{1+} . Ceci nécessite la fabrication d'une nouvelle source où l'on doit favoriser à l'extrême la présence de l'état de charge $1+$ du fer.
- h)- Comme prolongement de (g), il serait d'ailleurs intéressant de développer comme l'ont signalé T. et D.K. RAY des expériences de spectrométrie Mössbauer sous champs magnétiques intenses (100-150 KOe) dans le cas des ions de Terres Rares ayant un doublet de KRAMERS comme niveau fondamental. En effet dans un grand nombre de cas de composés de Terres Rares tels que DyVO_4 , DySb il y a des transitions de phase cristallographiques induites par les phonons. Comme l'ion Dy^{3+} dont le doublet de KRAMERS est le fondamental est un ion qui convient parfaitement à la spectrométrie Mössbauer, nous suggérons que des expériences Mössbauer sous champs intenses soient réalisées par l'ion Dy^{3+} substitué dans YVO_4 et YSb : ceci peut donner des informations intéressantes sur les effets vibroniques dans les systèmes de Terres Rares.
- i)- Enfin un autre volet consisterait à étudier les interactions de paires entre ions J.T. fortement actifs. L'étude théorique de l'interaction de paires pour des ions J.T. fortement actifs est intéressante à étudier en relation avec la dépendance significative des spectres Mössbauer et infra-rouge lointain observés dans KMgF_3 , en fonction de la concentration des ions Fer.



AUTRES PARTICIPATIONS DE L'AUTEUR

J.R. REGNARD, J.C. HOCQUENGHEM, *Journal de Physique*, Colloque C1 32, 268 (1971).

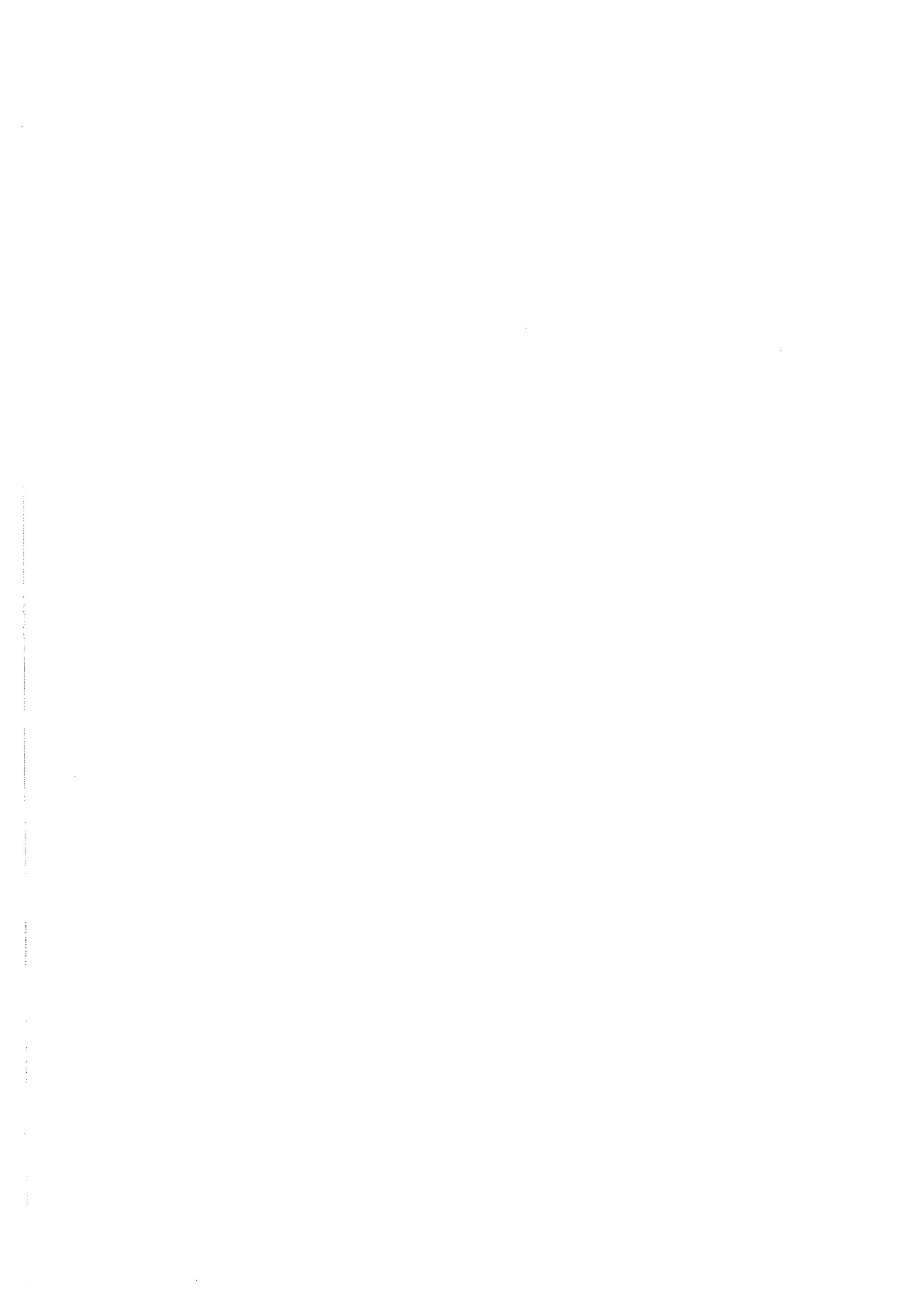
J. CHAPPERT, J.R. REGNARD, R.B. FRANKEL, A. MISETICH et N.A. BLUM, *Journal de Physique*, Colloque C1 32, 941 (1971).

J.R. REGNARD, "Proceedings" de la Conférence Internationale sur les Applications de l'Effet Mössbauer, Ayeleth Hashahar Israël (1972).

J.R. REGNARD et J. CHAPPERT, *Journal de Physique* 34, 721 (1973).

J.M.D. COEY, S.K. DEB et J.R. REGNARD, *Journal de Physique*, Colloque C1 35, 97 (1974).

J. CHAPPERT et J.R. REGNARD, *High Field Mössbauer spectroscopy, using water-cooled magnets*, Colloque "Physique sous champs magnétiques Intenses", Grenoble 1974.



- E R R A T A -

Page 11 : lire $\bar{v}^2 V = 0$ au lieu de $v^{-2} V = 0$

Page 18 : lire $V_{\text{dyn}} = V_0(q)$ au lieu de $V_{\text{dyn}} = V(q_0)$

Page 23 : lire $\langle \psi_m | \theta(q) | \psi_n \rangle$ au lieu de $\langle \psi_m | \theta(q) | \phi_n \rangle$.

Page 41 : lire $\Gamma_{8,1}$ au lieu de Γ_8^1

Page 43 : lire (voir Tableau II de l'article II,1) au lieu de
(voir Tableau III de l'article II,1).

Page 86 : lire Thèse de troisième cycle de l'auteur GRENOBLE 1970

Page 116 (bas de la page) : remplacer a) par b)

Page 207 (bas de la page) : lire en présence de l'interaction Zeeman
électronique.

