



**HAL**  
open science

# Etude théorique des multiplets de spin de quelques ions 3D dans des matrices oxydes et fluorures

Khalid Bellafrouh

► **To cite this version:**

Khalid Bellafrouh. Etude théorique des multiplets de spin de quelques ions 3D dans des matrices oxydes et fluorures. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université Claude Bernard - Lyon I, 1990. Français. NNT: . tel-00747434

**HAL Id: tel-00747434**

**<https://theses.hal.science/tel-00747434>**

Submitted on 31 Oct 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

présentée

devant l'Université Claude Bernard Lyon-1

pour l'obtention du

DIPLOME de DOCTORAT

par

BELLAFROUH Khalid

\* \* \* \* \*

Etude théorique  
des multiplets de spin de quelques ions "3d"  
dans des matrices oxydes et fluorures

Soutenue le 21 Juin 1990  
devant la Commission d'Examen

JURY :	M.	G.	BOULON
	Mme	F.	MICHEL-CALENDINI
	MM.	H.	CHERMETTE
		C.	DAUL
		M.	MORENO



# Université Claude Bernard Lyon-1

\*\*\*\*\*

. Président de l'Université	M. le Professeur G. FONTAINE
. 1er Vice-Président "Fédération Santé"	M. le Professeur P. ZECH
. 1er Vice-Président "Fédération Sciences"	M. le Professeur Y. LEMOIGNE
. Président du Comité de Coordination des Etudes Médicales (CCEM)	M. le Professeur P. ZECH
. Secrétaire Général	M. F. MARIANI

## Fédération "Santé"

\*\*\*\*\*

U.F.R. de Médecine GRANGE-BLANCHE	Directeur : Mme le Professeur H. PELLET
U.F.R. de Médecine ALEXIS-CARREL	Directeur : M. le Professeur EVREUX
U.F.R. de Médecine LYON-NORD	Directeur : M. le Professeur L.M. PATRICOT
U.F.R. de Médecine LYON-SUD	Directeur : M. le Professeur H. DEJOUR
U.F.R. de PHARMACIE	Directeur : M. le Professeur VILLARD
U.F.R. d'ODONTOLOGIE	Directeur : M. le Professeur H. MAGLOIRE
INSTITUT de TECHNIQUES de READAPTATION	Directeur : M. le Professeur M. EYSSETTE
Département de BIOLOGIE HUMAINE	Directeur : M. le Professeur P.A. BRYON
Département d'INNOVATION et de COORDINATION PEDAGOGIQUE	Directeur : M. le Professeur G. LLORCA

## Fédération "Sciences"

\*\*\*\*\*

INSTITUT des SCIENCES de la MATIERE (I.S.M.)	Directeur : M. le Professeur E. ELBAZ
INSTITUT des SCIENCES de l'INGENIERIE et du DEVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUES (I.S.I.D.T.)	Directeur : M. le Professeur J. DIMNET
INSTITUT de CHIMIE et BIOLOGIE MOLECULAIRE et CELLULAIRE (I.C.B.M.C.)	Directeur : Mme A. VARAGNAT, Maître de Conférences
INSTITUT d'ANALYSE des SYSTEMES BIOLO- GIQUES et SOCIO-ECONOMIQUES (I.A.S.B.S.E.)	Directeur : M. le Professeur J.M. LEGAY
INSTITUT des SCIENCES de la TERRE, de l'OCEAN, de l'ATMOSPHERE, de l'ESPACE et de l'ENVIRONNEMENT (I.S.T.O.A.E.E.)	Directeur : M. le Professeur S. ELMI
U.F.R. des ACTIVITES PHYSIQUES et SPORTIVES (U.F.R.A.P.S.)	Directeur : M. le Professeur J. CAMY
I.U.T. - A	Directeur : M. le Professeur J. GIELLY
I.U.T. - B	Directeur : M. le Professeur J. PIVOT
Département de 1er Cycle Pluridisciplinaire Sciences	Directeur : M. P. PONCET, Maître de Conférences
Départements de 2ème Cycle :	
.. Sciences de la Vie et de la Terre	Directeur : M. le Professeur J.P. BLANCHET
.. Sciences pour l'Ingénieur	Directeur : M. le Professeur G. ASCH
.. Sciences de l'Analyse et de la Matière	Directeur : Mme le Professeur C. BARBIER-CHAPELET



*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon en étroite collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université de Lyon.*

*Je remercie particulièrement mon Directeur de Thèse, Monsieur Henry Chermette de m'avoir initié aux méthodes de calculs de chimie théorique et pour tous les moyens mis à ma disposition pour réaliser ce travail.*

*Je suis très redevable à Madame Françoise Michel-Calendini de m'avoir constamment guidé et conseillé.*

*Je tiens à remercier Monsieur Georges Boulon pour sa disponibilité et ses encouragements.*

*Monsieur Claude Daul de l'Université de Fribourg (Suisse) m'a fait l'honneur d'être membre de mon jury, ce dont je suis très heureux.*

*Je désire exprimer ma reconnaissance à Monsieur Miguel Moreno de l'Université de Santanders (Espagne) d'avoir voulu examiner ce travail.*

*Mes remerciements vont également à tous mes collègues, Chérifa Mehadji, François Rogemond, Safouh Nour et Youssef Tahri pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus.*



# Résumé

---

Notre travail est consacré à l'étude de la luminescence de quelques ions de transitions ( $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) dans des matrices oxydes et fluorures. La principale grandeur calculée est l'énergie des multiplets de spin, en vue de l'interprétation des spectres d'absorption et de fluorescence. La méthode d'orbitales moléculaires *MS - LSD* est utilisée pour obtenir les énergies monoélectroniques de clusters généralement octaédriques ( $[CrO_6]^{9-}$ ,  $[CoF_6]^{4-}$ ,  $[MnF_6]^{4-}$ ). Les orbitales  $t_{2g}$  servent au calcul des paramètres de Racah B et C, et l'état de transition à déduire la force du champ cristallin 10 Dq. Ces grandeurs sont ensuite utilisées par un modèle de champ des ligands. Cette démarche nous a permis de décrire avec précision l'effet de la distance métal-coordinat sur les énergies des multiplets de spin.

Nous nous sommes également intéressés à la variation avec la distance métal-coordinat, de la grandeur microscopique "constante superhyperfine" pour le cas de  $Mn^{2+}$  dans des matrices fluorées.





# Abstract

---

This work is related to the luminescence of  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  and  $Co^{2+}$  ions in fluoride and oxide hosts. The main calculated value is the spin state multiplet energy, in order to interpret absorption and fluorescence spectra. The MS-LSD method is used to obtain the mono-electronic energies of octahedral clusters  $[CrO_6]^{9-}$ ,  $[CoF_6]^{4-}$ ,  $[MnF_6]^{4-}$ . The  $t_{2g}$  orbitals are used for computing the Racah parameters B and C, and the Slater's transition state to evaluate the 10 Dq crystal field parameter. These values are then used in a ligand field model. This has allowed us to describe precisely the incidence of the ligand-metal distance on the multiplet spin states energies.

In case of the  $Mn^{2+}$  in fluoride hosts, the incidence of the ligand metal distance on the superhyperfine constant has also been investigated.



# Sommaire

---

## Introduction

## Chapitre 1

### Méthode MS- $X\alpha$

Introduction.....	p. 1
I) Fondements théoriques des méthodes MS- $X\alpha$ et MS-LSD .....	p. 1
A) Les méthodes $X\alpha$ ou Hartree-Fock-Slater .....	p. 2
B) La méthode MS- $X\alpha$ .....	p. 6
C) Relaxation, état de transition et self-interaction .....	p. 12
II) Démarche des calculs et paramétrisation .....	p. 14
A) Rayon des sphères .....	p. 14
B) Paramètres $\alpha$ de Slater .....	p. 15
C) Convergence .....	p. 15
D) Procédure de calcul des charges .....	p. 15
III) Extention aux méthodes de fonctionnelles de la densité .....	p. 16
IV) Modèle de cluster .....	p. 17
Références .....	p. 18

## Chapitre 2

### Théories du champ cristallin et des orbitales moléculaires

I) Modèle du champ cristallin .....	p.	1
A) Symétrie $O_h$ .....	p.	1
B) Abaissement de symétrie : perturbations trigonales et tétraogonales .....	p.	3
II) Modèle des orbitales moléculaires .....	p.	4
III) Multiplets de spins .....	p.	5
A) Fonctions d'ondes .....	p.	5
a) Cas de deux électrons "d" .....	p.	5
b) Exemple de construction de termes .....	p.	7
c) Trois électrons "d" .....	p.	8
B) Energie des termes .....	p.	8
a) Modèle de champ fort ionique .....	p.	8
b) Autres modèles .....	p.	9
Références .....	p.	11

## Chapitre 3

### Répartition de la charge de l'intersphère et calcul des intégrales biélectroniques

I) Introduction .....	p.	1
II) Description de la répartition .....	p.	2
III) Mode de répartition .....	p.	3
IV) Calcul des intégrales électrostatiques biélectroniques .....	p.	4
V) Parallèle entre théories CC et OM .....	p.	7
Références .....	p.	9

## Chapitre 4

 $\text{Cr}^{3+}$  dans des matrices oxydes

A - Introduction .....	p. 1
B - Spectroscopic properties of Cr doped spinel compounds through molecular orbital and crystal field models .....	p. 4
I) Introduction .....	p. 5
II) Theoretical background and ground state eigenvalues .....	p. 6
III) Ligand field parameters, spin coupling constants and (CF) transitions from the (MO) results .....	p. 10
IV) Crystal field parameters and term energies .....	p. 13
V) Discussion and conclusion .....	p. 17
C - Application aux grenats .....	p. 23
I) Introduction .....	p. 24
II) Méthodologie .....	p. 24
A) Calcul des valeurs propres .....	p. 24
B) Calculs des intégrales biélectroniques .....	p. 25
III) Résultats théoriques .....	p. 27
IV) Comparaison avec les résultats expérimentaux des grenats dopés au chrome ...	p. 30
V) Conclusion .....	p. 34
Références .....	p. 35

## Chapitre 5

 $\text{Co}^{2+}$  dans la matrice MgO

Introduction .....	p. 1
I) Calcul des niveaux monoélectroniques .....	p. 1
II) Déterminations de B, C, 10Dq et $\xi_{3d}$ .....	p. 4
III) Calcul de B, C, 10 Dq et $\xi_{3d}$ .....	p. 5

IV) Conclusion .....	p. 8
V) Références .....	p. 9

## Chapitre 6

### Détermination de la constante superhyperfine $A_S$ et étude de la luminescence des complexes

#### $MnF_6^{4-}$ par un modèle moléculaire

I) Introduction .....	p. 2
II) Rappels théoriques .....	p. 2
III) Détails du calcul des constantes SHF .....	p. 5
a) Paramètres de l'ion libre .....	p. 5
b) Calcul de $A_s$ pour des distances variant de 1.93 à 2.35 Å .....	p. 5
IV) Analyse des résultats .....	p. 7
a) Variation de la covalence avec la distance .....	p. 7
b) Variation de $A_s$ avec la distance .....	p. 8
V) Etude du spectre de la luminescence de $[MnF_4]^{6-}$ .....	p. 10
VI) Conclusion .....	p. 13

# Introduction

---

Dans ce travail, nous montrons les apports des méthodes de fonctionnelle densité  $MS - X_\alpha$  et  $MS - LSD$  à l'interprétation des spectres optiques d'impuretés luminescentes dans des matrices cristallines. Nous nous sommes plus particulièrement penché sur le cas des ions  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  et  $Co^{2+}$  dans diverses matrices. Dans tous les cas étudiés, nous nous sommes attaché à calculer les multiplets de spin après une évaluation théorique ou semi-empirique des différents paramètres de champ cristallin. En particulier, nous avons utilisé les récents développements des méthodes d'orbitales moléculaires  $MS - X_\alpha$  et  $MS - LSD$  permettant le calcul des intégrales biélectroniques après la redistribution de la charge de l'intersphère.

La première partie regroupe les chapitres I, II et III où nous avons décrit les différentes méthodes théoriques utilisées dans ce travail. Ainsi, le chapitre I décrit la méthode d'orbitales moléculaires (O.M.)  $MS - X_\alpha$ , son extension à d'autres fonctionnelles ( $MS - LSD$ ), le chapitre II donne un aperçu sur les théories du champ cristallin (C.C.) et des O.M., le chapitre III résume la méthode de calcul des intégrales biélectroniques et donne les différentes approches permettant d'utiliser le modèle de C.C. non pas avec des paramètres ajustés, mais avec des grandeurs calculées avec le modèle d'O.M.

La deuxième partie concerne plusieurs applications :

Le chapitre IV est consacré à l'étude de l'ion  $Cr^{3+}$  dans des oxydes, nous étudions les évolutions en fonction de la distance métal-coordinats

- i) des paramètres de Racah B et C
- ii) de la force du champ cristallin 10Dq
- iii) des énergies des termes, afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux concernant les spinelles et les grenats.

Ces deux matériaux ont été choisis car ils sont représentatifs des deux domaines de champ cristallin dits fort et intermédiaire.



Le chapitre V concerne l'étude de la luminescence de  $Co^{2+}$  dans la matrice MgO. Ici, une comparaison avec un travail unrestricted Hartree Fock entre les energies monoélectroniques a permis de montrer l'impossibilité de ce dernier modèle à estimer, de manière satisfaisante, le Dq.

Le chapitre VI est consacré à l'étude de l'ion  $Mn^{2+}$  dans des matrices fluorées et plus particulièrement à la variation de la grandeur microscopique "constante superhyperfine" en fonction de la distance. Une étude de la luminescence de  $[MnF_6]^{6-}$  a également été faite.

Une étude abordant les différents points tels que covalence, les énergies des multiplets et la structure superhyperfine nous a paru intéressante pour tester les capacités de calculs et de prévisions du modèle moléculaire décrit dans la partie I, afin de pouvoir l'utiliser dans des cas très difficiles à interpréter expérimentalement (ions instables, fortes distortions etc..)

# Chapitre 1

---

## Méthode $MS-X\alpha$

### Introduction

L'étude des structures électroniques et de bandes des solides s'est beaucoup développée ces dernières années, ceci étant dû pour une grande part à l'évolution des moyens informatiques de calculs numériques et aux études photoélectriques.

La méthode  $MS - X\alpha$  prend origine dans la méthode  $APW$  (Augmented Plane Waves) [1] qui utilise l'approximation "muffin-tin" d'un potentiel périodique. Ici, le calcul s'applique à un nombre fini d'atomes (cluster) autour duquel on ajoute une sphère externe pour borner le potentiel non périodique. Les fonctions d'ondes des niveaux de cœur peuvent aussi être incluses permettant ainsi de traiter tous les électrons du système et enfin, mis à part l'énergie totale, la méthode  $MS - X\alpha$  permet d'obtenir les valeurs de nombreuses observables qui donnent une comparaison correcte avec l'expérience.

Dans ce qui suit, nous décrivons les méthodes  $MS - X\alpha$  et  $MS - LSD$  après avoir introduit l'approximation du potentiel d'échange. Le lecteur intéressé pourra trouver dans les ouvrages [1-8] une description plus approfondie des méthodes théoriques exposées.

### I) Fondements théoriques des méthodes $MS-X\alpha$ et $MS-LSD$ :

La plupart des méthodes de chimie théorique utilisent pour décrire la fonction d'onde totale, une forme monodéterminantale (déterminant de Slater), construite à partir de fonctions d'onde monoélectroniques  $\varphi_i * \sigma_i$  ( $\sigma_i$  étant la fonction de spin). Les fonctions  $\varphi_i$  peuvent être des ondes planes (dans les méthodes OPW et APW), des fonctions gaussiennes ou encore des fonctions de type Slater (STO).

Cependant, pour que la fonction d'onde totale rende compte des différentes informations sur les propriétés physico-chimiques, le nombre de fonctions de base nécessaire est souvent très grand et le nombre d'intégrales d'échange et coulombienne à calculer croît avec les puissances 3 ou 4 du nombre d'électrons traités, ce qui représente un temps de calcul tel qu'on se trouve limité aux petites molécules. Aussi, certaines méthodes, dont  $MS - X\alpha$  utilisent-elles, pour réduire la dépendance vis à vis de la taille de la base, des approximations supplémentaires.

Partant de la méthode Hartree-Fock, Slater a introduit d'une part une forme déterminantale de la fonction d'onde totale assurant l'antisymétrie de celle-ci, et d'autre part, une approximation du potentiel d'échange, ramenant ainsi, la forme complexe de ce terme à celle d'une fonctionnelle dépendant de la densité locale de charge (approximation statistique en  $\rho^{1/3}$ ). Les équations obtenues sont celles de la méthode HFS [ou  $X\alpha$ ] et permettent une grande simplification des calculs.

Par la suite, Slater a proposé de répartir l'espace moléculaire en trois régions (approximation "muffin-tin") où la fonction d'onde est exprimée en termes de diffusion (ondes entrantes et sortantes), c'est la méthode de diffusion multiple (Multiple Scattering -MS- ou encore Scattered Wave -SW-)

Dans la méthode Hartree-Fock l'approximation monodéterminantale conduit à une sur-estimation de l'énergie totale, la différence avec l'énergie réelle constituant par définition l'énergie de corrélation. Pour y remédier, on utilise généralement la méthode d'interaction de configuration (IC) qui considère une combinaison de déterminants de Slater pondérés, correspondant à différentes configurations. Néanmoins les calculs deviennent très longs et le nombre de déterminants nécessaires important. Avec l'approximation statistique  $X\alpha$  (ou les différentes fonctionnelles de la densité TFD), l'énergie de corrélation est prise en compte en grande partie et les résultats obtenus sont très satisfaisants [5,8].

### A) Les méthodes $X\alpha$ ou Hartree-Fock-Slater

Prenons l'équation de Schrödinger comme point de départ de l'étude d'un système multiélectronique à  $N$  électrons : problème à  $N$  corps :

$$H \psi = E \psi \quad (1)$$

où  $H$  et  $E$  représentent l'hamiltonien du système et l'énergie pour l'état quantique fondamental à  $N$  électrons,  $\psi$ .

La fonction d'onde totale du système  $\psi$  est développée sous la forme d'un déterminant de Slater où les fonctions de base sont les spins-orbitales de la forme  $\phi_i = \varphi_i \cdot \sigma_i$  où  $\varphi_i$  est une fonction d'onde monoélectronique et  $\sigma_i$  la fonction de spin de l'électron dans l'orbitale  $\varphi_i$ . Cette écriture a été introduite par Slater, dans le but d'antisymétriser la fonction d'onde  $\psi$  afin de répondre au principe d'exclusion de *Pauli*. L'état du système à  $N$  électrons est donc antisymétrique à toute permutation de deux électrons.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer où les noyaux des atomes du système sont figés à leurs positions d'équilibre, la projection de l'équation (1) sur un état  $\psi_i$  s'écrit (équation pour un seul électron (1) du système, les énergies étant exprimées en Rydberg) :

$$H(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1) \quad (2)$$

avec

$$H(1) = -\nabla_1^2 + V_n + V_c + V_{Xi}$$

et

$$V_N = -\sum_{\mu} \frac{2Z_{\mu}}{r_{1\mu}} \quad \text{potentiel nucléaire}$$

$$V_c = \sum_j \int n_j \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad \text{potentiel coulombien}$$

$$V_{Xi} = -\sum_j \int n_j \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} P_{12} \psi_j(2) d\tau_2 \quad \text{potentiel d'échange}$$

$V_{Xi}$  traduit l'indiscernabilité des électrons et possède un caractère non local.  $P_{12}$  est l'opérateur de permutation défini par :

$$P_{12} \psi_j(2) \psi_i(1) = \psi_i(2) \psi_j(1)$$

$n_j$  est l'occupation de l'orbitale  $\psi_j$

La résolution du système à  $N$  électrons ainsi formé nécessite la connaissance de la fonction d'onde  $\psi_i$ , celle-ci est en général écrite sous la forme de combinaison linéaire de fonctions d'onde atomiques (LCAO-MO), ce qui rend le résultat dépendant du choix des fonctions de base utilisées.

Pour traiter des atomes ou des petits clusters, une telle technique est généralement valable, par contre dès que l'on avance dans la table périodique, comme le nombre d'intégrales de coulomb et d'échange croît avec la 4<sup>e</sup> puissance du nombre d'électrons, les calculs deviennent impossibles, et les approximations indispensables.

L'équation (2) est insoluble pour des systèmes très grands, et seule une simplification dans l'écriture du potentiel  $V_{X_i}$  permet de dégager des solutions. Partant d'une approximation de gaz d'électrons libres, *Slater* a suggéré de remplacer  $V_{X_i}$  par un potentiel moyen :

$$V_{X\alpha} = -3 \left( \frac{3}{4\pi} \rho(1) \right)^{1/3}$$

où  $\rho(1) = \sum_i n_i \psi_i^+(1) \psi_i(1)$  est la densité de charge au point (1).

Après *Slater*, *Gaspar* [9], puis indépendamment *Kohn* et *Sham* [10], en utilisant la théorie de la fonctionnelle densité, ont pu retrouver une forme analogue de  $V_{X\alpha}$  :

$$V_{X\alpha} = -3 \left( \frac{2}{3} \right) \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(1) \right]^{1/3}$$

La différence entre les deux expressions provient du fait que *Slater* a pris une forme déterminantale de l'énergie totale dans la méthode *Hartree-Fock* :

$$\begin{aligned} \langle E_{HF} \rangle = & \sum_i n_i \int \psi_i^*(1) h_1 \psi_i(1) d\tau_1 + \\ & + \sum_{i,j,i \neq j} n_i n_j \int \psi_i^*(1) \psi_j(2) [\psi_i(1) \psi_j(2) - \psi_j(1) \psi_i(2)] \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

et a fait varier les spin-orbitales  $\psi_i$  dans l'équation (2) de façon à minimiser l'énergie totale. Dans cette expression, le potentiel d'échange-corrélation, noté  $V_{X_{HF}i}$ , est alors remplacé par le potentiel moyen, lui-même réécrit sous la forme :

$$[V_{X_{HF}i}]_{\text{moyen}} = -3 \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(1) \right]^{1/3} = V_{X\alpha}$$

Par contre dans leur approche, *Gaspar*, *Kohn* et *Sham* ont inversé l'ordre des deux étapes : processus de variation et remplacement du terme d'échange-corrélation par l'approximation statistique. Or, ces deux opérations ne commutent pas entre elles. On écrit donc généralement :

$$V_{X\alpha}(1) = -3\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(1) \right]^{1/3}$$

où  $\alpha$ , dit paramètre de *Slater*, a été tabulé par *Schwarz* [11] de façon à ce que les énergies atomiques  $X\alpha$  soient égales aux énergies obtenues dans la méthode *Hartree-Fock*, ce paramètre prend des valeurs intermédiaires aux valeurs théoriques de *Slater* ( $\alpha = 1$ ) et de *Kohn-Sham* ( $\alpha = 2/3$ ).

Après ce qui précède, nous pouvons écrire que l'énergie  $X\alpha$  est donnée par :

$$E_{X\alpha} = \sum_i n_i \int \psi_i^*(1) h_1 \psi_i(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \int \rho(1) \frac{1}{r_{12}} \rho(2) d\tau_1 d\tau_2 - \\ - 9\alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(1)]^{4/3} d\tau_1$$

En utilisant le potentiel d'échange :

$$V_{X\alpha}(1) = -3\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(1) \right]^{1/3} \\ h_1 = -\nabla_1^2 + \sum_{\mu} \int \frac{Z_{\mu}}{r_{1\mu}} \rho(1) d\tau_1$$

On peut alors faire la remarque suivante :

La relation entre l'énergie totale et l'énergie monoélectronique (la valeur propre), est fondamentalement différente dans les méthodes  $X\alpha$  de celle dans *Hartree-Fock*, en effet, dans la première ( $X\alpha$ ), les valeurs propres  $\varepsilon_{iX\alpha}$  solutions de l'équation :

$$[-\nabla_1^2 + V_c(1) + V_{X\alpha}(1)] \psi_i(1) = \varepsilon_{iX\alpha} \psi_i(1)$$

satisfont à la relation :

$$\varepsilon_{iX\alpha} = \frac{\partial \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i}$$

alors que dans la deuxième méthode elles correspondent à des différences finies telles que :

$$\varepsilon_{iHF} = \langle E_{HF(n_i=1)} \rangle - \langle E_{HF(n_i=0)} \rangle$$

et correspondent à la différence entre les énergies des états occupés et non occupés. C'est le théorème de *Koopmans* qui définit le potentiel d'ionisation correspondant à la promotion d'un électron vers le continuum.

B) La méthode  $MS - X\alpha$  :

Pour les calculs de structure de bandes, *Slater* a proposé une méthode (APW), basée sur des fonctions d'onde planes augmentées dans laquelle l'espace est divisé en différentes régions où une orbitale donnée vérifie certaines conditions aux limites. Les fonctions utilisées sont "atomiques" au voisinage des noyaux et ont un comportement d'ondes planes hors de la région atomique (intersphère). Cette répartition de l'espace suppose un potentiel de symétrie sphérique à l'intérieur des sphères et constant entre celles-ci. Cette répartition est dite "muffin-tin".

La méthode  $MS - X\alpha$  utilise non seulement l'approximation statistique d'un gaz d'électrons libres pour le potentiel d'échange, mais aussi, la répartition "muffin-tin" du potentiel. Elle a été suggérée par *Slater* et développée ensuite par *Johnson* (1971) [12] et consiste à découper l'espace occupé par la molécule en trois régions (figure 1) :

- la première région est constituée de sphères atomiques proprement dites centrées sur les noyaux de chaque atome, le potentiel y possède une symétrie sphérique.
- la deuxième région est l'espace entre les sphères atomiques et dans lequel le potentiel est supposé constant, on l'appelle l'intersphère.
- la troisième région est la sphère correspondant à l'espace occupé par la molécule en dehors de laquelle le potentiel possède aussi une symétrie sphérique : c'est l'outersphère. Les fonctions d'onde sont astreintes à des conditions aux limites, ou conditions de raccordement, pour satisfaire la continuité de la fonction d'onde totale ainsi que de sa dérivée entre deux régions différentes de l'espace "muffin-tin" ainsi défini.

Pour simplifier les développements par la suite, nous ne considérerons pas la troisième région.

Partant de l'équation totale de *Schrödinger*, nous pouvons transformer celle-ci en une équation de la forme (en Rydberg) :

$$(\nabla^2 + K^2) \psi(r) = 0 \quad \text{où} \quad [K^2 = E - U]$$

dont la résolvante  $G$  vérifie l'équation :

$$(\nabla^2 + K^2) G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \delta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

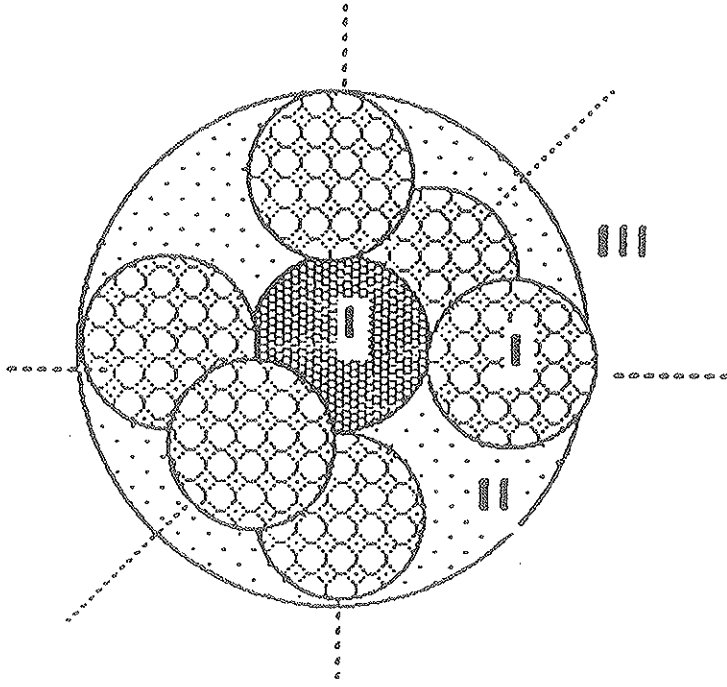


Figure 1 : Répartition "muffin-tin" de l'espace du cluster  $MO_6$ .

on montre que la fonction de Green  $G(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  s'écrit sous la forme :

$$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{iK|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

que l'on peut développer en série de fonctions sphériques définies par :

$$n_\ell(x) = -(-x)^\ell \left( \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^\ell \left( \frac{\cos x}{x} \right) \quad \text{fonction de Neumann sphérique}$$

$$b_\ell(x) = (-x)^\ell \left( \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^\ell \left( \frac{\sin x}{x} \right) \quad \text{fonction de Bessel sphérique}$$

$$h_\ell^{(1)}(x) = b_\ell(x) + i n_\ell(x) \quad \text{fonction de Hankel sphérique de 1}^{\text{ère}} \text{ espèce}$$

$$h_\ell^{(2)}(x) = b_\ell(x) - i n_\ell(x) \quad \text{fonction de Hankel sphérique de 2}^{\text{ème}} \text{ espèce}$$

Il vient alors pour  $G(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  :

$$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = i^{-1} K \sum_{(\ell, m)} b_\ell(kr_1) h_\ell^{(1)}(kr_2) \left[ H_{(r_2 - r_1)} + \left( \frac{b_\ell(kr_2) h_\ell^{(1)}(kr_1)}{b_\ell(kr_1) h_\ell^{(1)}(kr_2)} \right) H_{(r_1 - r_2)} \right] Y_\ell^m(\theta_1, \varphi_1) Y_\ell^{m*}(\theta_2, \varphi_2)$$



La fonction d'onde dans chaque sphère peut elle aussi s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de produits de fonctions radiales et harmoniques angulaires :

$$\psi_{(r)}^{\alpha} = \sum_{(\ell, m)} C_m^{\alpha} R_{\ell}(r_{\alpha}) Y_{\ell}^m(\hat{r}_{\alpha})$$

où  $\alpha$  est le  $\alpha$  ième atome,  $R_{\ell}$  la fonction radiale qui ne dépend que du moment orbital et  $Y_{\ell}^m(\hat{r}_{\alpha})$  la partie angulaire de la fonction d'onde centrée sur le noyau de l'atome  $\alpha$ .

Dans l'intersphère (région II), la solution de l'équation est une superposition (combinaison) d'ondes de diffusion émanant de centres situés sur la surface des autres sphères. La fonction d'onde par rapport à l'atome  $\alpha$  s'écrit :

$$\psi_{(r)}^{\alpha} = \sum_{\beta} \int \left( G_{(r_{\alpha}, r'_{\beta})} \nabla \psi_{(r'_{\beta})} - \psi_{(r'_{\beta})} \nabla' G_{(r_{\alpha}, r'_{\beta})} \right) d\tau'$$

Conformément au schéma de la figure 2,  $d\tau'$  est un élément de surface.

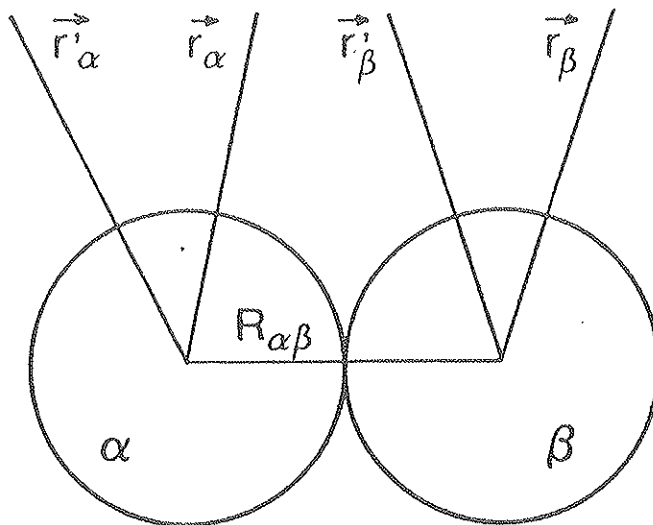


Figure 2

La solution de l'équation de *Schrödinger* pour des ondes de diffusion dans un champ nucléaire (ou constant) est maintenant recherchée pour des états liés, c'est-à-dire  $K^2$  négatif, ce qui donne une expression analogue où l'on introduit les fonctions de *Bessel* modifiées  $T_\ell^{(1)}$  de première espèce et  $S_\ell$  définies par :

$$S_\ell = i^{-\ell} b_\ell(ikr)$$

$$T_\ell^{(1)} = -i^{-\ell} h_\ell^{(1)}(ikr)$$

En substituant les expressions de  $\psi$  et  $G$  dans l'équation de *Schrödinger*, on obtient :

$$\begin{aligned} \psi_{(r)}(r_\alpha > b_\beta) = & \sum_{\beta} \left( \int Y_\ell^m(r_\beta) Y_\ell^{m*}(r'_\beta) \sin\theta' d\theta' d\varphi' \right) K \sum_{(\ell,m)} b_\beta^2 (-1)^\ell T_\ell^{(1)}(kr_\beta) X \\ & X \left[ S_\ell(kr'_\beta) \frac{\partial}{\partial r'} R_\ell(r'_\beta) - R_\ell(r'_\beta) \frac{\partial}{\partial r'} S_\ell(kr'_\beta) \right]_{r'_\beta=b_\beta} C_{\ell m}^\beta Y_\ell^m(\hat{r}_\beta) \end{aligned}$$

où  $b_\beta$  est le rayon de l'atome  $\beta$  et  $T_\ell^{(1)}$ ,  $S_\ell(kr)$  les fonctions de *Bessel* définies plus haut.

Nous pouvons simplifier l'expression de  $\psi_{(r)}$  en introduisant l'opérateur Wronskien  $W$  tel que :

$$W[A, B] = \left( A \frac{\partial B}{\partial r} - B \frac{\partial A}{\partial r} \right)_{r=b_\alpha}$$

il devient alors :

$$\psi_{(r)} = K \sum_{\beta} b_\beta^2 \sum_{(\ell,m)} (-1)^\ell W [S_\ell(kr'_\beta), R_\ell(r'_\beta)]_{r'_\beta=b_\beta} T_\ell^{(1)}(kr_\beta) C_{\ell m}^k Y_\ell^m(\hat{r}_\beta)$$

d'un autre côté, une représentation différente de la fonction d'onde est la superposition d'ondes de diffusion (avec les conditions aux limites convenables) émanant des centres atomiques :

$$\psi_{(r)} = \sum_{\beta} \sum_{(\ell,m)} i^\ell A_{\ell m}^\beta T_\ell^{(1)}(kr_\beta) Y_\ell^m(\hat{r}_\beta)$$

Une identification avec l'équation précédente permet d'obtenir les coefficients

$$A_{\ell m}^\beta = kb_\beta^2 C_{\ell m}^\beta i^\ell W [S_\ell(kr'_\beta), R_\ell(r'_\beta)]_{r'_\beta=b_\beta}$$

Il est possible aussi de représenter la solution dans l'intersphère en terme d'ondes de diffusion d'un atome  $\alpha$  et des ondes incidentes sur  $\alpha$  provenant des autres sphères. Ceci entraîne une transformation de la fonction de *Hankel* (représentant une onde de diffusion) et centrée sur l'atome  $\beta$  en une fonction de *Bessel* (représentant une onde entrante) centrée sur le nouvel atome  $\alpha$ . Une telle transformation s'écrirait :

$$T_\ell(kr_\beta)Y_\ell^m(\hat{r}_\beta) = 2\pi \sum_{(\ell', m')} (-1)^{\ell+\ell'} G_{(\ell m, \ell' m')}^{\alpha\beta} S_{\ell'}(kr_\alpha) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{r}_\alpha)$$

où  $G_{(\ell m, \ell' m')}^{\alpha\beta}$  sont des facteurs qui dépendent de la géométrie de la molécule. D'autre part, les ondes de diffusion sont données par :

$$\psi_{\text{diff}}(r_\beta) = \sum_{(\ell, m)} A_{\ell m}^\beta T_\ell^{(1)}(kr_\beta) Y_\ell^m(\hat{r}_\beta)$$

en substituant l'expression développée de  $T * Y$ , on obtient l'expression de la fonction d'onde incidente sur l'atome  $\alpha$  telle que :

$$\psi_{\text{inci}}(r_\alpha) = \sum_\beta \sum_{(\ell, m)} \sum_{(\ell', m')} A_{\ell m}^\beta 4\pi (-1)^{\ell+\ell'} G_{(\ell m, \ell' m')}^{\alpha\beta} S_{\ell'}(kr_\alpha) (1 - \delta_{\alpha\beta})$$

Nous pouvons maintenant donner l'expression de la fonction d'onde totale dans la région II (intersphère) :

$$\begin{aligned} \psi(r) &= \psi_{\text{diff}}(r_\alpha) + \psi_{\text{inci}}(r_\alpha) \\ &= 4\pi \sum_\beta \sum_{\ell, m} \sum_{\ell', m'} \left[ A_{\ell' m'}^\beta (-1)^{\ell+\ell'} G_{(\ell m, \ell' m')}^{\alpha\beta} S_{\ell'}(kr_\alpha) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{r}_\alpha) \right] (1 - \delta_{\alpha\beta}) + \\ &\quad + \sum_{\ell, m} T_\ell^{(1)}(kr_\alpha) Y_\ell^m(\hat{r}_\alpha) A_{\ell m}^\alpha \\ \psi(r) &= \sum_\beta \sum_{\ell, m} Y_\ell^m(\hat{r}_\alpha) \left[ T_\ell^{(1)}(kr_\alpha) A_{\ell m}^\alpha \right] + \\ &\quad + \sum_{\ell' m'} 4\pi (-1)^{\ell+\ell'} G_{(\ell' m', \ell m)}^{\alpha\beta} S_{\ell'}(kr_\alpha) A_{\ell m}^\beta (1 - \delta_{\alpha\beta}) \end{aligned}$$

on utilise le fait que  $G_{(\ell m, \ell' m')}^{\alpha\beta}$  est hermitien et que  $\ell, m, \ell'$  et  $m'$  sont des indices muets.

Donc, pour une onde partielle définie par les nombres quantiques  $\ell$  et  $m$ , on écrit pour les régions atomiques I et l'intersphère II :

$$\psi_I(r_\alpha) = C_{\ell m}^\alpha R_\ell(kr_\alpha) Y_\ell^m(\hat{r}_\alpha)$$

et :

$$\begin{aligned} \psi_{II}(r_\alpha) &= Y_\ell^m(r_\alpha) \left[ \left( T_\ell^{(1)}(kr_\alpha) A_{(\ell m)}^\alpha \right) \right] \\ &+ \sum_{\beta} \sum_{\ell' m'} 4\pi (-1)^{\ell+\ell'} G_{(\ell' m', \ell m)}^{\alpha\beta} S_\ell(kr_\alpha) A_{\ell m}^\beta (1 - \delta_{\alpha\beta}) \end{aligned}$$

et les conditions aux limites sont imposées telles que :

$$\left( \frac{\partial \psi_I(r_\alpha)}{\psi_I(r_\alpha) \partial r_\alpha} = \frac{\partial \psi_{II}(r_\alpha)}{\psi_{II}(r_\alpha) \partial r_\alpha} \right)_{r_\alpha=b_\alpha}$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} &A_{\ell m}^\alpha W \left[ R_\ell(r_\alpha), T_\ell^{(1)}(kr_\alpha) \right]_{r_\alpha=b_\alpha} = \\ &\sum_{\beta} \sum_{\ell' m'} 4\pi (-1)^{\ell+\ell'} G_{(\ell' m', \ell m)}^{\alpha\beta} W [S_\ell(kr_\alpha), R_\ell(r_\alpha)]_{r_\alpha=b_\alpha} A_{\ell m}^\beta (1 - \delta_{\alpha\beta}) \end{aligned}$$

et enfin, en divisant par le Wronskien  $W$  dans le second terme

$$\begin{aligned} &A_{\ell m}^\alpha \left[ \frac{W \left[ R_\ell(r_\alpha), T_\ell^{(1)}(kr_\alpha) \right]}{W [S_\ell(kr_\alpha), R_\ell(r_\alpha)]} \right]_{r_\alpha=b_\beta} - \\ &\sum_{\beta} \sum_{\ell' m'} 4\pi (-1)^{\ell+\ell'} G_{(\ell' m', \ell m)}^{\alpha\beta} A_{\ell m}^\beta (1 - \delta_{\alpha\beta}) = 0 \end{aligned}$$

qui est une équation matricielle séculaire dont les zéros correspondent aux niveaux liés d'énergies.

Cette expression peut être encore réécrite sous la forme plus simple en définissant le rapport :

$$U_{(\ell,\beta)} = \left[ \frac{W [R_\ell(r_\alpha), T_\ell^{(1)}(kr_\alpha)]}{W [S_\ell(kr_\alpha), R_\ell(r_\alpha)]} \right]_{r_\alpha=b_\beta}$$

$$\sum_{\beta} \sum_{\ell' m'} \left[ \delta_{\alpha\beta} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} U_{(\ell,\beta)} - (-1)^{\ell+\ell'} 4\pi G_{(\ell' m', \ell m)}^{\alpha\beta} \right] A_{\ell m}^{\beta} = 0$$

C'est l'équation fondamentale de la méthode  $MS - X\alpha$ , obtenue en omettant les conditions de raccordement avec l'outersphère. Les coefficients  $A_{\ell m}^{\beta}$  définis par cette équation sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde dans l'intersphère, exprimée sous forme de paquets d'onde émis par chaque centre  $\beta$  et pour chaque couple  $(\ell, m)$ . Une fois le déterminant nul, on obtient ces coefficients et donc, la fonction d'onde dans l'intersphère, le raccordement à ceux dans les sphères atomiques permet d'obtenir la fonction d'onde dans chaque sphère. Les coefficients  $G_{(\ell' m', \ell m)}^{\alpha\beta}$  dépendent de la géométrie et peuvent donc être calculés une seule fois.

Après ce qui précède, on peut faire quelques remarques :

- 1 - la méthode ainsi présentée permet de traiter des clusters ayant un nombre d'atomes relativement grand si l'on connaît la géométrie de celui-ci. Il est possible aussi de traiter des atomes lourds (métaux de transition entre autres) en incluant des corrections relativistes au potentiel. Ces potentiels sont ceux de *Boring* et *Wood* [13].
- 2 - A partir des potentiels convergés, il est possible de calculer l'éclatement des niveaux par l'interaction spin-orbite via un calcul par perturbations.
- 3 - Dans le cas de cluster chargé, on ajoute à celui-ci une sphère dite de *Watson* destinée à le stabiliser en jouant le rôle compensateur de charge des atomes voisins. Ce potentiel est de la forme  $\frac{Q_w}{R_w}$  où  $R_w$  et  $Q_w$  sont le rayon de la sphère de *Watson* (qui est en général pris égal à celui de l'outersphère) et la charge de *Watson* portée par le cluster. Le rôle de celle-ci a été traité dans un travail sur le scintillateur  $ThCl_4 : Pa^{4+}$  [16].

### C) Relaxation, Etat de Transition et Self-Interaction

Dans la méthode *Hartree-Fock*, la signification des énergies monoélectroniques est donnée par le théorème de *Koopmans* :

$$\varepsilon_{iHF} = E_{HF}^o (n_i = n_i^o) - E_{HF}^o (n_i = n_i^o - 1)$$

qui correspond à la différence des énergies totales des états fondamental du système à  $n_i^o$  électrons et final ionisé à  $n_i^o - 1$  électrons. Il en découle que l'énergie d'ionisation est  $I = -\varepsilon_{iHF}$  (énergie de promotion d'un électron sans perturber les autres électrons du système). Dans les méthodes  $X\alpha$ , l'énergie d'ionisation :

$$E_{X\alpha}^o (n_i = n_i^o) - E_{X\alpha}^o (n_i = n_i^o - 1)$$

n'est pas égale à la différence des valeurs propres. A cause de la sous-estimation de l'énergie de self-interaction (qui n'a pas de sens physique) dans le potentiel d'échange, l'énergie  $X\alpha$  d'une orbitale  $i$  s'écrit :

$$\varepsilon_{iX\alpha} = \frac{\partial(E_{X\alpha})}{\partial n_i}$$

où  $E_{X\alpha}$  est l'énergie totale  $X\alpha$  et  $n_i$  l'occupation du niveau  $i$ . Cependant, on peut calculer les énergies d'ionisation ou les énergies d'excitation (pour des transitions électroniques) en prenant, de plus, en compte les effets de la relaxation [15]. Une telle démarche est nécessaire pour comparer les potentiels d'ionisation expérimentaux à ceux prédits par la théorie. Elle consiste à calculer (dans les méthodes  $X\alpha$  ou  $LSD$ ) un "état de transition" [1] situé à mi-chemin entre l'état initial et l'état final, en déplaçant un demi ( $\frac{1}{2}$ ) électron de l'OM de départ (l'état fondamental) à l'OM d'accueil.

L'état de transition est déterminé alors de façon autocohérente (SCF) et deux effets sont inclus simultanément : la relaxation des  $n - 1$  électrons et l'annulation de l'énergie de self-interaction de l'électron.

La relaxation est par définition la différence obtenue entre les énergies d'ionisation des orbitales de l'état final (après convergence) et celles de l'état final calculé avec les orbitales de l'état initial. Dans les calculs d'états de transition, la résolution des équations aux valeurs propres SCF est effectuée avec un nombre d'occupation égal à  $(n_i - \frac{1}{2})$  pour l'orbitale  $i$  considérée et on montre que l'énergie de self-interaction est compensée (à l'ordre 3 près) alors que la relaxation est incluse. C'est une des raisons du bon accord de nombreux calculs  $X\alpha$  avec l'expérience. L'énergie de relaxation s'écrit alors pour l'orbitale  $i$  :

$$\begin{aligned} \Delta E_i^R &= I_i^{NR} - I_i^R \\ &= -\varepsilon_{iX\alpha} + \frac{1}{2} \langle i || i \rangle + \varepsilon_{ix\alpha}^{ET} \end{aligned}$$

$\Delta E_i^R$  est l'énergie de relaxation de l'état  $i$

$\varepsilon_{iX\alpha}$  est l'énergie  $X\alpha$  de l'orbitale  $i$

$\varepsilon_{iX\alpha}^{ET}$  est l'énergie  $X\alpha$  de l'orbitale  $i$  dans l'état transition (ET)

$I_i^{NR}$  est le potentiel d'ionisation de l'état  $i$ , non relaxé (NR)

$I_i^R$  est le potentiel d'ionisation de l'état  $i$ , relaxé (R)

$\frac{1}{2} \langle i || i \rangle$  est le terme de self-interaction ( $E^{SI}$ ) d'un électron sur une orbitale  $i$  avec lui-même.

On associe en général l'énergie de relaxation  $E^R$  à deux contributions ; l'une intra-atomique  $E_{\text{intra}}^R$  représente la relaxation mise en jeu dans le cas de l'atome libre, l'autre extra-atomique  $E_{\text{extra}}^R$  traduit la modification de la relaxation lorsque l'atome est placé dans un environnement chimique, elle représente la relaxation de toutes les orbitales qui sont dans l'état initial "centrées" sur les autres atomes que celui considéré, elle est la plus importante des deux. Dans la mesure où l'on s'intéresse aux déplacements d'énergie plus qu'aux énergies elles-mêmes,  $E_{\text{extra}}^R$  est particulièrement sensible à la nature des orbitales servant à faire écran à la vacance électronique, i.e., aux polarisations de la distribution de charge.

Enfin, les effets de la relaxation sont plus importants pour une orbitale localisée que pour une orbitale moins liée ressentant moins l'attraction nucléaire.

## II) Démarche des calculs et paramétrisation (rayons des sphères, paramètres d'échange $\alpha$ )

### A) Rayon des sphères

Le point de départ des calculs  $MS - X\alpha$  est une superposition de densités électroniques atomiques. Celles-ci sont en général obtenues à partir de fonctions d'onde radiales atomiques calculées selon le programme d'*Herman-Skillman* [31]. Un programme de symétrie permet de calculer les coefficients des orbitales atomiques pour chaque orbitale moléculaire appartenant à chacune des représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule.

À partir de la densité de charge numérique obtenue on détermine le rayon de chaque sphère de façon à ce que chacune contienne la même fraction de  $Z_i$  électrons. ( $Z_i$  étant la charge du noyau à l'intérieur de la sphère) : c'est le critère de *Norman* [17].

Depuis une quinzaine d'années, il est usuel de prendre des sphères se recouvrant légèrement : cette technique qui n'invalide pas l'exactitude des équations de diffusion multiple [18] permet de réduire sensiblement la zone d'intersphère et donc de réduire l'importance de l'approximation "muffin-tin" du potentiel (potentiel constant dans l'intersphère). Un taux de recouvrement de 10 à 25 % est usuellement utilisé [19,20].

### B) Paramètres $\alpha$ de Slater

Si on n'utilise pas une fonctionnelle de la densité (qui utilisent une paramétrisation "universelle"), mais la fonctionnelle  $X\alpha$ , on prend comme déjà signalé, les valeurs de  $\alpha$  tabulés par Schwarz qui donnent à l'énergie  $X\alpha$  d'un atome libre une énergie égale à l'énergie Hartree-Fock.

### C) Convergence

Enfin, une recherche, à partir du potentiel de départ ainsi construit, des niveaux d'énergie (zéros du déterminant séculaire) permet de démarrer le processus itératif jusqu'à la convergence estimée à  $10^{-3}$  ou  $10^{-4}$  et qui est la différence relative entre le potentiel à l'itération  $i$  et l'itération  $i - 1$  au plus mauvais point de la maille.

### D) Procédure de calcul des charges

A la convergence, les trois régions de l'espace moléculaire (atomiques, intersphère et outersphère) contiennent une certaine quantité d'électrons.

Il existe différentes possibilités de report des charges IS et OS : elles sont, soit réparties toutes les deux sur toutes les sphères atomiques dans le même rapport que les charges existant dans chacune des sphères ; soit, seule la charge IS est répartie sur toutes les sphères atomiques alors que la charge OS est répartie uniquement sur les sphères les plus externes (celle-ci est beaucoup plus faible que la charge IS). En fait, on peut proposer d'autres procédures de report de ces charges, mais celle-ci aura toujours un caractère arbitraire.

Il y aussi la méthode de répartition de la charge de l'intersphère par l'expansion des fonctions d'ondes, proposées par Case et Karplus que nous développerons dans le chapitre prochain.

En appliquant l'une ou l'autre des procédures de report pour une bande d'énergie donnée, et en sommant les différentes contributions d'un atome donné à cette bande, on obtient la charge partielle mise en jeu dans cette bande. En sommant sur toutes les bandes, on obtient la population totale de cet atome.

La charge effective d'un atome est alors donnée par la différence entre son numéro atomique et sa charge totale calculée.



### III) Extension aux méthodes de fonctionnelles de la densité

La méthode  $MS - X\alpha$  n'est plus tout à fait récente,[12], mais elle a permis beaucoup d'interprétations de données spectroscopiques (électroniques ou optiques), le principal perfectionnement obtenu ces dernières années provient de l'utilisation d'une autre fonctionnelle de la densité de spin (LSD) à la place de l'approximation  $X\alpha$ .

*Vosko, Wilk et Nusair* [21] ont calculé de manière plus précise l'énergie de corrélation en fonction de la densité électronique et de la polarisation de spin et ils ont présenté une nouvelle formule d'interpolation entre états para- et ferromagnétiques ; ainsi une technique de *Padé* a été utilisée pour faire une interpolation précise des résultats Monte-Carlo de *Ceperley et Adler* [22].

L'énergie d'échange pour un liquide homogène d'électrons peut s'écrire

$$\epsilon_x(r_s, \xi) = \epsilon_x^p(r_s) + \left[ \frac{\epsilon_x^f(r_s) - \epsilon_x^p(r_s)}{f(\xi)} \right]$$

avec  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{-1}{3}}$ , f et p dénote les états ferro- et paramagnétiques

$\xi = \frac{(n_+ - n_-)}{n}$  : fraction de spin polarisé

$$f(\xi) = \left[ \frac{(1+\xi)^{\frac{4}{3}} + (1-\xi)^{\frac{4}{3}} - 2}{2(2^{\frac{1}{3}} - 1)} \right]$$

Il n'y a pas de justification formelle pour écrire  $\epsilon_c(r_s, \xi)$  sous la forme de  $\epsilon_x(r_s, \xi)$  ci-dessus. Mais la densité d'énergie de corrélation peut être écrite en utilisant une technique d'interpolation de *Padé* :

$$\epsilon_c^i = A \left( \ln \left( \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} F(x) - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[ \frac{\ln(x - x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b + 2x_0)}{Q} F(x) \right] \right) \right)$$

avec  $x = r_s^{\frac{1}{2}}$ .  $x_0$ , b et c sont des paramètres d'ajustement ayant des valeurs différentes pour i=p, f.

$$Q = (4c - b^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$X(x) = x^2 + bx + c$$

$$F(x) = \tan^{-1} \frac{Q}{(2x + B)}$$

En définissant la partie de la densité d'énergie de corrélation dépendante du spin par l'expression :

$$\epsilon_c(r_s, \xi) = \epsilon_c^2(r_s) + \Delta\epsilon_c(r_s, \xi)$$

Vosko *et al.* la calculent par une nouvelle expression d'interpolation:

$$\Delta\epsilon_c(r_s, \xi) = \alpha_c(r_s) \frac{f(\xi)}{f''(0)} [1 + \beta_1(r_s)\xi^4]$$

avec  $\beta_1(r_s) = \frac{f''(0)}{\alpha_c(r_s)} \Delta\epsilon_c(r_s, 1) - 1$  et on peut obtenir le potentiel de corrélation par :

$$\mu_c^\pm = \frac{d}{dn_\pm} [n(\vec{r})\epsilon_c(r_s, \xi)]$$

#### IV) Modèle de cluster

L'un des points intéressants à discuter est de savoir jusqu'à quel point un tel modèle (le cluster) est représentatif de la situation d'un ion incorporé dans une matrice .

Des études ont montré que dans le cas de coordinats compacts, la description la plus proche de la réalité du solide massif est obtenue uniquement à partir de l'environnement chimique local le plus proche de l'atome central[23]. En fait, le modèle permet, dans la représentation en orbitales moléculaires, par sa souplesse, d'atteindre les caractéristiques essentielles de la structure électronique.

Pour tenir compte du potentiel du reste du solide, on introduit une sphère appelée sphère de Watson [24]. C'est une sphère chargée, dont le rayon est généralement égal à celui de l'outersphère ( $R_w = R_{out}$ ). Une telle procédure revient en fait à ajouter un potentiel constant à l'intérieur de la sphère de Watson, (sa variation est en  $\frac{-Q_w}{R_w}$ ), et un potentiel décroissant en dehors de la sphère (sa variation est en  $\frac{-Q_w}{r}$ ).

Comme dans le formalisme  $MS - X\alpha$ , seuls les états liés ( énergies négatives) sont obtenus, on ajoute souvent un fraction d'unité de charge à  $Q_w$  qui n'a pas d'autre effet que de translater (quasi-uniformément) les niveaux vers les plus grandes énergies de liaisons, permettant ainsi d'obtenir les niveaux faiblement liés. L'énergie totale n'a plus qu'une signification relative par rapport à des calculs utilisant les mêmes paramètres.

## REFERENCES

1- J.C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids, Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4, McGraw-Hill, New-York (1974).

T. Louks, *Augmented Plane Waves Method*, W. A. Benjamin, New-York (1967).

2- C.R. Natoli, M. Benfatto, S. Doniach, *Phys. Rev. A*34, 4682 (1986).

3- N. Rösch, (SCF- $X\alpha$  SW with applications to molecules and surfaces) in *Electrons in finite and infinite structures* NATO-ASI ed. P. Phariseau, New-York, Plenum press (1977).

4- G. de Broukère, *Advances in Chem. Phys.* 37, (1978).

5- S.T. Panthélides, *Review of Modern Physics*, 50, n°4, (1978).

6- H. Chermette, *Folia Chemica Th. Latina*, 9, 47, (1981).

7- B.D. El-Issa, *Int. J. of Quant. Chem., Symposium*, 15, 419 (1981).

8- L.F. Mattheiss, J.H. Wood, A.C. Switendick, 8, *Methods in Computational Physics* Academic Press (1968).

9- R. Gaspar, *Acta. Phys. Acad. Hung.* 3, 263( 1954).

10- W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A*140, 1133, (1965).

11- K. Schwarz, *Phys. Rev. B*5, 2466 (1971).

K. Schwarz, *Theo. Chem. Acta* 34, 225 (1974).

12- K.H. Johnson, *Advances in Quant. Chem.* 7, 143 (1973).

13- J.H. Wood, A.M. Boring, *Phys. Rev. B*18, 2701, (1978).

A.M. Boring, J.H. Wood, *J. Chem. Phys.* 71, 32, (1978).

D.R. Salahub, "Ab-initio" *Methods in Quantum Chemistry-II*, edited by K.P. Lawley, John Wiley and Sons Ltd. (1987).

- 14- Y. Tahri, H. Chermette, J.C. Krupa, E. Simoni, N. Elkhatib, J. Less Common Met. 158, 105 (1990).
- 15- H. Chermette, A. Goursot, Int. J. Quant. Chem. vol. 29, 1277 (1986).
- 16- F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure calculation, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New-Jersey (1963).
- 17- J.G. Norman Jr., J. Chem. Phys. 61, 4620, (1974).
- 18- F. Herman, A.R. Williams, K.H. Johnson, J. Chem. Phys. 61, 3508 (1974).
- 19- I.P. Batra, O. Robaux, Chem. Phys. Letters 28, 529 (1974).
- 20- N. Rösch, W.G. Klemperer, K.H. Johnson, Chem. Phys. Letters 23, 149 (1973).
- 21- S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- 22- D.M. Ceperly and B.J. Adler, Phy. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- 23- P. Pertosa, Thèse d'état, IPN, Univ. Cl. Bernard Lyon-1 (1980).
- 24- L.M. Brescansin, L.G. Ferreira, Phys. Rev. B20 (8), 3415 (1979).



## Chapitre 2

---

### Théories du champ cristallin et des orbitales moléculaires

#### I) Modèle du champ cristallin (CC)

##### A) Symétrie $O_h$

Les cinq orbitales "3d" dénotées  $\xi, \eta, \zeta, \varepsilon$  et  $\theta$ , sont dégénérées dans le cas de l'ion libre, mais du fait de la géométrie octaédrique des coordonnés, considérés comme des charges ponctuelles, l'ion est soumis en plus à un champ électrostatique octaédrique qui lève partiellement cette dégénérescence. Le développement de Legendre de ce potentiel donne [1] :

$$V_c(r) = Ze^2 \sum_{i=1}^6 \sum_{k=0}^{\infty} \left( \frac{r^k}{r^{k+1}} \right) P_k(\cos(\omega_i)) \quad (1)$$

Ce champ lève partiellement la dégénérescence des orbitales "3d" puisque :

$$\begin{aligned} \langle \xi | V_c(r) | \xi \rangle &= \langle \eta | V_c(r) | \eta \rangle = \langle \zeta | V_c(r) | \zeta \rangle = -4Dq \\ \langle \varepsilon | V_c(r) | \varepsilon \rangle &= \langle \theta | V_c(r) | \theta \rangle = 6Dq \end{aligned}$$

Les orbitales "3d" appartiennent aux représentations  $t_{2g}$  et  $e_g$  et sous tendent dans la symétrie  $O_h$  les représentations :

$$\begin{aligned} \xi, \eta, \zeta &\rightarrow t_{2g} \\ \theta, \varepsilon &\rightarrow e_g \end{aligned}$$

Dans la théorie du champ cristallin, la quantité  $Dq$  représente la force du champ des coordinats. Sur le Tableau (I) nous reportons les variations de  $Dq$  pour  $Cr^{3+}$  en fonction de la distance métal-ligand pour des coordinats chargées respectivement  $-1(F^-)$ ,  $-2(O^{2-})$  et  $-3$  pour représenter le coordinat ( $NH_3$ ) pour lequel on considère que l'Azote supporte toute cette charge, bien que la liaison ne soit pas de type cristalline. Le calcul a été fait avec des orbitales de type "Double Zeta" dont les coefficients ont été pris à partir des tables de Clémenti [2].

$d(\text{Å})$	-1	-2	-3
1.90	1031	2062	3093
1.95	929	1858	2787
2.00	838	1676	2514
2.05	756	1513	2269
2.10	684	1368	2052
2.15	619	1238	1857

Tableau I : Variation de  $Dq(cm^{-1})$  en fonction de la distance pour trois charges ponctuelles (-1, -2, -3) portées par les coordinats dans le modèle CC.

Les valeurs de  $Dq$  calculées pour les charges (-2) et (-3) sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales, alors que celles calculées pour le coordinat chargé -1 sont sous estimées (voir Tableau II).

<i>Cristal</i>	$Dq\ cm^{-1}$	<i>dist. <math>Cr^{3+} - F^-</math> (Å)</i>
$K_2NaCrF_6$	1610	1.93
$K_2NaScF_6$	1560	1.99
$CrF_3$	1460	1.90
$ScF_3 : Cr^{3+}$	1410	2.01

Tableau II : Valeurs de  $Dq$  de  $Cr^{3+}$  dopant des fluorures observés par S. A. Payne *et al.* [3].

### B) Abaissement de symétrie : perturbations trigonales et tétraogonales

La théorie CC permet aussi de traiter des sites octaédriques distordus par l'introduction de paramètres supplémentaires. L'abaissement de symétrie permet de lever partiellement les dégénérescences des orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ .

Dans le cas d'un site tétraogonal ( $D_{4h}$ ), les orbitales 3d sous-tendent les représentations irréductibles suivantes :

$$\begin{aligned} e_g &\rightarrow (a_{1g} + b_{1g})(D_{4h}) \\ t_{2g} &\rightarrow (b_{2g} + e_g)(D_{4h}) \end{aligned}$$

Les énergies supplémentaires dues à la distortion sont comme suit :

$$\begin{aligned} E(b_{1g}) &= 2D_s - D_t \\ E(a_{1g}) &= -2D_s - 6D_t \\ E(b_{2g}) &= 2D_s + D_t \\ E(e_g) &= -D_s + 4D_t \end{aligned}$$

Dans le cas d'une distortion trigonale ( $D_{3d}$ ), nous aurons :

$$\begin{aligned} e_g(O_h) &\rightarrow e_g(D_{4h}) \\ t_{2g}(O_h) &\rightarrow (a_{1g} + e_g)(D_{4h}) \end{aligned}$$

La destruction de l'axe  $C_4$  nous impose l'usage d'une base d'orbitales trigonales trigonale ( $t_{2g}^+, t_{2g}^-, t_{2g}^0, e_g^+, e_g^-$ ).

Les énergies supplémentaires s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} (t_{2g}^\pm | V_t | t_{2g}^\pm) &= D_\sigma + \frac{2}{3}D_\tau \\ (t_{2g}^0 | V_t | t_{2g}^0) &= -2D_\sigma - 6D_\tau \\ (e_g^\pm | V_t | e_g^\pm) &= \frac{7}{3}D_\tau \\ (t_{2g}^\pm | V_t | e_g^\pm) &= \sqrt{2}D_\sigma - \frac{5\sqrt{2}}{3}D_\tau \end{aligned}$$

$V_t$  étant le potentiel dû à la perturbation trigonale.



## II) Modèle des orbitales moléculaires

Les orbitales atomiques  $(\xi, \eta, \zeta)$  et  $(\theta, \varepsilon)$  se mélangent différemment avec une combinaison linéaire d'orbitales des ligands  $(\sigma, \pi)$  formant séparément une base pour chacune des représentations irréductibles du groupe  $O_h$  (comme indiqué dans le Tableau III) et en particulier  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Sur la figure (1) nous donnons les schémas de ces liaisons où les orbitales p des ligands sont représentées par des flèches, et étiquetées selon des axes locaux : celles qui contiennent un des axes X,Y,Z seront notées  $z_i$  et participeront à la formation d'une liaison  $\sigma$  alors que celles qui sont perpendiculaires à ces axes, notées  $x_i, y_i$ , participeront à la formation d'une liaison  $\pi$ .

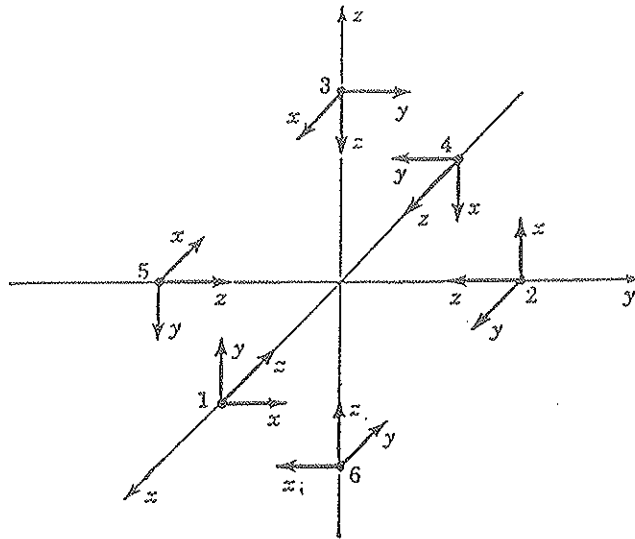


Figure 1 : Représentation des orbitales des coordinaats par des flèches correspondants aux axes locaux

	atome central	orbitales $\sigma$ des coordinaats	orbitales $\pi$ des coordinaats
$a_{1g}$	$s$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6)$	
$e_g$	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_4 - z_5)$	
	$d_{z^2}$	$\frac{1}{3\sqrt{2}}(2z_3 + 2z_6 - z_1 - z_2 - z_4 - z_5)$	
$t_{1u}$	$p_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_4)$	$\frac{1}{2}(x_3 + y_2 - x_6 - y_6)$
	$p_y$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_2 - z_5)$	$\frac{1}{2}(x_1 + y_3 - x_6 - y_4)$
	$p_z$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_3 - z_6)$	$\frac{1}{2}(x_2 + y_1 - x_4 - y_5)$
$t_{2g}$	$d_{xz}$		$\frac{1}{2}(x_3 + y_1 + x_4 + y_6)$
	$d_{yz}$		$\frac{1}{2}(x_2 + y_3 + x_6 + y_5)$
	$d_{xy}$		$\frac{1}{2}(x_1 + y_2 + x_5 + y_4)$

Tableau III : Répartition des orbitales des coordinaats et de l'atome central dans les différentes représentations du groupe  $O_h$ .

La figure 2 montre une comparaison entre les O. M.  $e_g$  et  $t_{2g}$  par un calcul des fonctions d'onde de  $(CrF_6)^{3-}$  obtenues par la méthode MS- $X\alpha$ . Le Tableau (III) donne les expressions analytiques des combinaisons linéaires des orbitales du métal et des coordinats dans quelques représentations du groupe  $O_h$ .

Il existe une différence fondamentale dans la construction des orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ , elles correspondront donc à des énergies différentes ; par la suite, nous ferons un parallèle entre la différence d'énergie entre ces orbitales moléculaires et la valeur de  $10 Dq$  obtenue par le modèle CC.

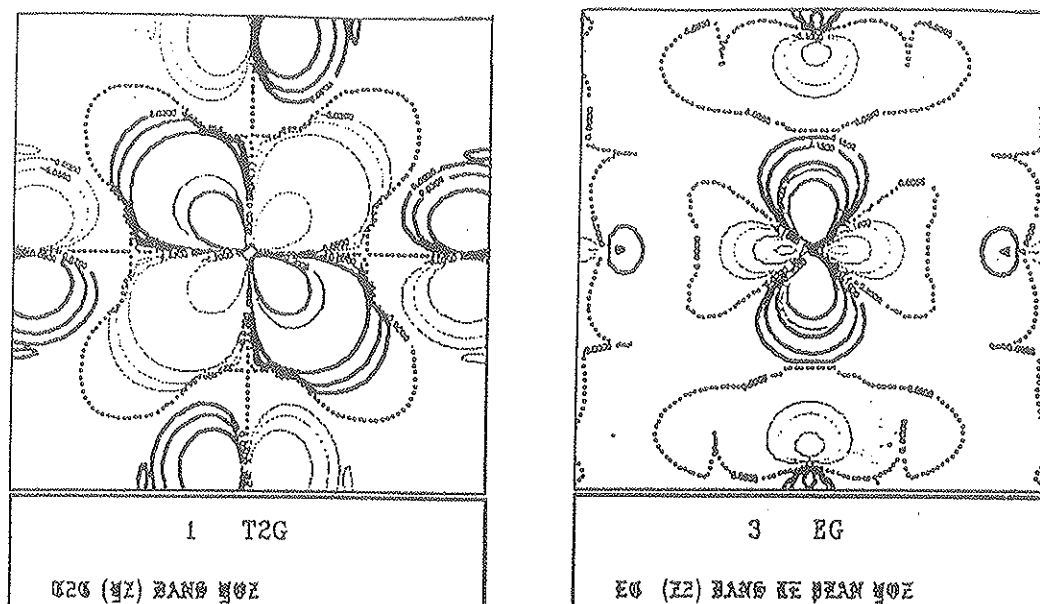


Figure 2 : Représentations d'une O. M.  $t_{2g}$  (a) et d'une O. M.  $e_g$  (b) pour le cluster ( $d_{Cr-F} = 1.93 \text{ \AA}$ ).

### III) Multiplets de spins [1]

#### A) Fonctions d'ondes

Les orbitales utilisées sont, soit purement métalliques selon la théorie du CC, soit mélangées avec les orbitales des ligands selon la théorie des OM ; dans les deux approches, les multiplets de spin gardent la même signification et la même construction.

#### a) Cas de deux électrons "d"

L'hamiltonien du système est :

$$H = f_1 + f_2 + g_{12}$$

où  $f_i$  note un opérateur monoélectronique et  $g_{12}$  un opérateur à deux électrons. L'équation de Schrödinger s'écrit pour ce système

$$H\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) = E\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2)$$

$\sigma_i=1,2$  est la coordonnée de spin prenant les valeurs  $\pm\frac{1}{2}$ ,  $g_{12}$  sera considéré en premier lieu comme une perturbation du système monoélectronique et on résoud d'abord l'équation :

$$H_0\Psi_0(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) = E_0\Psi_0(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2)$$

avec  $H_0 = f_1 + f_2$

Ceci revient à résoudre séparément deux équations pour des opérateurs monoélectroniques  $f_i$ . Avant d'introduire l'opérateur  $g_{12}$ , il faut déterminer les différentes représentations irréductibles ( $\Gamma$ ) issues du produit de deux représentations ; par exemple, deux électrons sur l'orbitale  $t_2$  nous impose la réduction du produit  $t_2 * t_2$  en représentations irréductibles  $A_1$ ,  $E_2$ ,  $T_1$  et  $T_2$ .

Pour chaque représentation irréductible, il faut chercher la base formée de déterminants de Slater qui la diagonalise. Les différents  $\Gamma$  possibles sont appelés termes ou multiplets de spins. Dans la suite des calculs, il suffit de diagonaliser des matrices de moindre dimension que l'on trouve entre états de même  $\Gamma$ . Un niveau d'énergie ( ou état) sera caractérisé par le couple  $S\Gamma$ , il aura une dégénérescence  $(2S+1)\Gamma$  et il sera noté  $^{2S+1}\Gamma$ . Les  $(2S+1)\Gamma$  fonctions propres du terme  $^{2S+1}\Gamma$  seront notées  $\Psi(\alpha S\Gamma M\gamma)$  avec  $\gamma$  représentant l'élément de base de la représentation irréductible  $\Gamma$  ( par exemple  $\gamma = \xi, \eta, \zeta$  pour  $\Gamma = t_2$  et  $\alpha$  est l'indice qui distingue les différents états de même  $S\Gamma$ . Les deux équations monoélectroniques issues de l'équation précédente donnent :

$$f_k\Phi_k(r\sigma) = E_k\Phi_k(r\sigma)$$

$\Phi_k(r\sigma)$  est une fonction d'onde monoélectronique comprenant une partie orbitalaire et une partie de spin,  $\phi_k(r) * (\alpha(\sigma) \text{ ou } \beta(\sigma))$  avec  $\alpha(\sigma) = 1$  si  $\sigma = 1/2$ ,  $\beta(\sigma) = 1$  si  $\sigma = -1/2$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  étant nul pour les autres valeurs de  $\sigma$ .

La fonction d'onde totale sera le produit des deux fonctions d'ondes. En tenant compte du principe de Pauli concernant l'antisymétrie, elle s'exprime par un déterminant de Slater :

$$\Psi_{0kl}^A(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) = \begin{vmatrix} \phi_k(r_1\sigma_1) & \phi_l(r_1\sigma_1) \\ \phi_k(r_2\sigma_2) & \phi_l(r_2\sigma_2) \end{vmatrix}$$

## b) Exemple de construction de termes.

Considérons le cas où deux électrons se mettent sur l'orbitale  $t_2$ , le produit de représentations  $t_2 t_2$  peut être réduit en représentation irréductible :

$$t_2 t_2 = A_1 + E_2 + T_1 + T_2$$

Une fonction d'onde relative à un terme est une combinaison linéaire de déterminants de Slater et doit satisfaire les conditions suivantes :

1) Pour n'importe quel opérateur de symétrie  $R$  appartenant au groupe  $O_h$  elle doit se transformer de la manière suivante :

$$R\Psi(\alpha S\Gamma M\gamma) = \sum_{\gamma'} D_{\gamma\gamma'}(R)\Psi(\alpha S\Gamma' M\gamma)$$

où  $D_{\gamma\gamma'}(R)$  est une matrice de rotation.

2) Elle doit satisfaire aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} S^2\Psi(\alpha S\Gamma M\gamma) &= S(S+1)\Psi(\alpha S\Gamma M\gamma) \\ S_Z\Psi(\alpha S\Gamma M\gamma) &= M\Psi(\alpha S\Gamma M\gamma) \end{aligned}$$

3) Elle doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

Les fonctions d'ondes correspondant à  $t_2 t_2$  s'écrivent:

$$\Psi(t_2^2 S\Gamma M\gamma) = \sum_{m_1 m_2} \sum_{\gamma_1 \gamma_2} |\phi(t_2 m_1 \gamma_1)\phi(t_2 m_2 \gamma_2)| \langle \frac{1}{2}m_1 \frac{1}{2}m_2 | SM \rangle \langle T_2 \gamma_1 T_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle$$

$\langle \frac{1}{2}m_1 \frac{1}{2}m_2 | SM \rangle$  note le coefficient de Wigner et  $\langle T_2 \gamma_1 t_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle$  le coefficient de Clebsch Gordan. Beaucoup de ces combinaisons sont nulles et seuls les termes  $^1A_1, ^1E, ^3T_1, ^1T_2$  sont possibles.

De même, en faisant la combinaison d'un électron issu de  $t_2$  et un autre de  $e$  on obtient tous les termes en résolvant

$$\begin{aligned} \Psi(t_2 e S\Gamma\gamma) &= \sum_{m_1 m_2} \sum_{\gamma_1 \gamma_2} |\phi(t_2 m_1 \gamma_1)\phi(e_g m_2 \gamma_2)| \langle \frac{1}{2}m_1 \frac{1}{2}m_2 | SM \rangle \\ &\langle T_2 \gamma_1 E \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle \end{aligned}$$

### c) Trois électrons "d"

On va examiner le cas de trois électrons placés sur  $t_2$  ; la fonction d'onde se construit en ajoutant un électron  $t_2$  à chacun des termes de  $t_2^2$  :  ${}^1A_1, {}^1E, {}^3T_1, {}^1T_2$  et doit satisfaire aux conditions citées plus haut, on obtient :

$$\Psi(t_2^2(S_0\Gamma_0)t'_2) = \sum_{m_0 m_3} \sum_{\gamma_0 \gamma_3} \Psi(t_2^2 S_0 \Gamma_0 M_0 \gamma_0) \Phi(t'_2 m_3 \gamma_3) \langle S_0 M_0 \frac{1}{2} m_3 | SM \rangle \\ \langle \Gamma_0 \gamma_0 t'_2 \gamma_3 | \Gamma \gamma \rangle$$

### B) Energies des termes

Les matrices électrostatiques, qui présentent des éléments de matrice non nuls entre états de même  $S\Gamma$ , s'expriment au moyen de onze paramètres[5] : 10Dq qui différencie les états d'une même configuration et les dix intégrales biélectroniques nommées a, b, c, d, e, f, g, h, i, j. Néanmoins, différentes approximations simplificatrices permettent de réduire le nombre de paramètres et donnent lieu à différents modèles.

#### a) Modèle de champ fort ionique

Ce modèle considère les ligands comme des charges ponctuelles dépourvues de toute structure et dont l'influence sur l'atome central est due seulement à leurs charges, leur disposition géométrique, et leur distance par rapport à ce dernier, ainsi les fonctions d'ondes des ligands ne sont pas prises en compte. Donc, les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  ont exactement la même partie radiale, ce qui a pour conséquence directe de réduire chacune des dix intégrales électrostatiques en une combinaison linéaire de trois intégrales (A, B, C). Comme A intervient uniquement sur la diagonale des matrices électrostatiques sous la forme 3A et que l'on calcule des différences d'énergie entre termes, les énergies des multiplets de spins s'écriront simplement en fonction de 10Dq, B, C.

Le rapport  $\frac{C}{B}$  est une constante pour un ion donné. Pour  $Cr^{3+}$ , on trouve la valeur 3.7 avec les fonctions d'ondes  $X_\alpha$ . Cependant, les valeurs prises pour ce rapport par les expérimentateurs sont très variables et il est fixé selon les besoins de l'ajustement des résultats spectroscopiques avec le modèle CC.

L'énergie des termes peut être plus précise en introduisant un quatrième paramètre représentant l'interaction spin orbite,  $\xi_{3d}$ , et qui a pour effet de mélanger et de lever la dégénérescence des termes.

Ce modèle est très utilisé mais il n'explique pas pourquoi les paramètres B et C dans une matrice cristalline sont inférieurs à ceux de l'ion libre, car il ne tient pas compte de la covalence.

## b) Autres modèles

## Modèle de champ fort covalent

Dans ce modèle, les orbitales  $t_2$  et  $e$  sont des orbitales moléculaires c'est-à-dire formées par un mélange d'orbitales des ligands et de l'ion métallique.

$$\begin{aligned} t_2 &= c_1 "d" + c_2 "π" \\ e &= c_3 "d" + c_4 "σ" + c_5 "π" \end{aligned}$$

et les 10 intégrales électrostatiques en champ cristallin cubique s'écrivent :

$$\begin{aligned} a &= (n_{t_2})^2(A + 4B + 3C) + 2n_{t_2}(1 - n_{t_2})J_{MC} \\ &\quad + \frac{1}{4}(1 - n_{t_2})^2(J_m + 2K_m + 3J_{cc}) \\ b &= (n_{t_2})^2(A - 2B + C) + 2n_{t_2}(1 - n_{t_2})J_{MC} \\ &\quad + \frac{1}{4}(1 - n_{t_2})(J_m + 3J_{cc}) + \frac{1}{8}(2n_{\sigma} - n_{\pi})^2 K_m \\ c &= \sqrt{3}(2n_{t_2}n_e B - \frac{1}{8}n_{\pi}(1 - n_e)k_m) \\ d &= n_{t_2}n_e(A - 2B + C)(n_{t_2}(1 - n_e) + n_e(1 - n_{t_2}))J_{MC} \\ &\quad + \frac{1}{4}(1 - n_{t_2})(1 - n_e)(J_m + 3J_{cc}) + \frac{3}{8}n_t(1 - n_e)K_m \\ e &= (n_e)^2(A + 4B + 3C) + 2n_e(1 - n_e)J_{MC} \\ &\quad + \frac{1}{4}(1 - n_e)^2(J_m + 3J_{cc}) + \frac{1}{2}(1 - n_e)^2 K_m \\ f &= (n_e)^2(4B + 3C) + \frac{1}{4}(1 - n_e)^2 K_m \\ g &= n_{t_2}n_e(B + C) + \frac{1}{16}n_{\pi}(1 - n_e)(J_m + k_m - J_{cc}) \\ &\quad + \frac{1}{16}(1 - n_{t_2})(1 - n_e)k_m \\ h &= \sqrt{3}(n_{t_2}n_e B + \frac{1}{16}n_{\pi}(1 - n_e)(J_m + K_m - J_{CC})) \\ i &= \sqrt{3n_{t_2}n_en_{t_2}}B + \frac{1}{16}\sqrt{n_{\pi}(1 - n_e)}(2n_{\sigma} - n_{\pi})(J_m - K_m - J_{cc}) \\ j &= (n_{t_2})^2(3B + C) + \frac{1}{16}(2n_{\sigma} - n_{\pi})^2(J_m + k_m - J_{cc}) \\ &\quad + \frac{1}{4}(1 - n_{t_2})^2 K_m \end{aligned}$$

où A, B, C, sont les paramètres de Racah,  $J_{MC}$  et  $J_{CC}$  les intégrales coulombiennes directes métal-coordonat et coordinat-coordonat,  $J_m, K_m$  les intégrales coulombiennes moyennes directe et d'échange respectivement.  $n_{t_2}, n_e, n_{\pi}$ , et  $n_{\sigma}$  sont données en fonction des intégrales de recouvrement S sous la forme :

$$\begin{aligned}
n_{t_2} &= (c_1)^2 + \frac{2}{3}\sqrt{6}c_1c_2S(d, \pi) \\
n_e &= c_3(c_3 - 2\sqrt{3}c_4S(d, \sigma) + \frac{2}{3}\sqrt{2}c_5S(d, \pi)) \\
n_\pi &= (c_5)^2(1 + \frac{1}{6}S(\sigma, \sigma) + \frac{11}{16}S(\pi, \pi) + \frac{2}{3}\sqrt{2}c_3c_5S(d, \pi) - \\
&\quad \frac{2}{3}\sqrt{2}c_4c_5(S(\pi, \pi) - S(\sigma, \sigma)))
\end{aligned}$$

Le modèle de champ fort covalent fait intervenir beaucoup de paramètres et c'est pourquoi il existe des modèles approchés de ce dernier.

**Modèle de Lohr [6] :**

Ici, les paramètres suivants sont pris égal à zéro :

$$\begin{aligned}
J_{MC} &= J_{CC} = J_m = k_m = 0 \\
n_{t_2} &\neq n_e
\end{aligned}$$

**Modèle de Koide et Pryce [7]**

$$\begin{aligned}
J_{MC} &= J_{CC} = J_m = k_m = 0 \\
n_{t_2} &= 1 \\
n_e &= (1 - \varepsilon)
\end{aligned}$$

Ce dernier modèle conduit aux expressions :

$$\begin{aligned}
a &= A + 4B + C \\
b &= A - 2B + C \\
c &= 2\sqrt{3}B(1 - \varepsilon) \\
d &= (A - 2B + C)(1 - \varepsilon) \\
e &= (A + 4B + 3C)(1 - \varepsilon)^2 \\
f &= (4B + C)(1 - \varepsilon)^2 \\
g &= (B + C)(1 - \varepsilon) \\
h &= \sqrt{3}B(1 - \varepsilon) \\
i &= \sqrt{3}B\sqrt{(1 - \varepsilon)} \\
j &= 3B + C
\end{aligned}$$

Le modèle de champ fort ionique se déduit de ce dernier en faisant  $\varepsilon=0$ .

## REFERENCES

- 1- S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, "Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals", Academic Press New York (1970).
- 2- E. Clémenti, J. Chem. Phys. Vol 41, N2 (1964).
- 3- S. A. Payne, L. L. Chase and W. F. Krupke, J. Lum. 40&41 305 (1988).
- 4- C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill, New York, N. Y. (1962).
- 5- J. S. Griffiths, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press, Cambridge (1980).
- 6- L. L. Lohr, Jr., J. Chem. Phys. 45, 3611(1966); 55, 27 (1971).
- 7- S. Koide et M. H. L. Pryce, Philos. Mag. 3 607(1958).





# Chapitre 3

---

## Répartition de la charge de l'intersphère et calcul des intégrales biélectroniques

### I) Introduction

La méthode SCF- $X\alpha$  a été surtout appliquée aux calculs des structures électroniques de complexes de métaux de transition, ou de molécules organiques possédant beaucoup d'atomes et elle a permis notamment d'interpréter beaucoup de résultats XPS.

L'état de transition permet [1] d'interpréter les spectres d'absorption ou d'émission dans les domaines de l'ultraviolet ou du visible. Cependant, il ne conduit pas généralement directement aux différents multiplets, mais à des valeurs moyennes de ces derniers, ainsi par exemple dans le cas de  $BaTiO_3$  dopé au  $Cr^{3+}$  Moretti *et al* [2] trouvent que la configuration  $t_{2g} \uparrow^3$  correspond au terme  ${}^4A_2$ .  $t_{2g} \uparrow^2 t_{2g} \downarrow$  à un état  ${}^2X$  comprenant les termes  ${}^2E$ ,  ${}^2T_1$  et  ${}^2T_2$ , donc l'application de l'état de transition ne permet pas d'obtenir l'énergie de chaque terme.

En vue d'inclure la région de l'intersphère dans les calculs, deux principales démarches ont été faites.

1) L'évaluation des intégrales dans cette région peut se faire directement par des méthodes numériques complexes qui sont applicables à des cas simples comme le calcul des propriétés à un électron [3-7].

2) La deuxième méthode consiste à répartir la charge de l'intersphère entre les différentes sphères atomiques par l'expansion des fonctions d'ondes au delà des rayons des sphères atomiques [8-11]. C'est cette méthode qui sera utilisée par la suite dans nos calculs. L'information angulaire contenue dans les fonctions d'ondes MS- $X\alpha$  est préservée servant ainsi à une meilleure estimation des propriétés étudiées.

La procédure de répartition de charge de l'intersphère, initialement conçue par Case et Karplus [8] pour décrire des propriétés monoélectroniques, a été étendue par Cook et Karplus [11] à l'évaluation de l'opérateur à deux électrons  $\frac{1}{|r_1 - r_2|}$ , on peut ainsi déterminer les intégrales d'échanges et de Coulomb et de manière générale les intégrales électrostatiques à deux électrons qui seront nécessaires à l'évaluation des multiplets de spin.

## II) Description de la répartition

Chaque orbitale moléculaire issue de la méthode MS-X $\alpha$  est la somme d'un terme à un seul centre ( $\Phi_1$ ) représentant son expression dans les sphères atomiques et dans l'outersphère, et d'un terme multicentrique ( $\Phi_2$ ) représentant son expression dans l'intersphère.

$$\Phi_1(r) = \sum_{l,m} C_{l,m}^\alpha P_l^\alpha(r) Y_{l,m}(\gamma_\alpha) \quad (1)$$

$$\Phi_2(r) = \sum_{\alpha} \sum_{l,m} A_{l,m}^\alpha J_l(\gamma_\alpha) Y_{l,m}(\gamma_\alpha) \quad (2)$$

$C_{l,m}^\alpha$  : coefficient du développement dans la base des fonctions d'ondes atomiques,

$P_l^\alpha(r)$  : fonction radiale numérique associée à une énergie,  $\epsilon$  pour un atome  $\alpha$ ,

$Y_{l,m}(\gamma_\alpha)$  : harmonique sphérique réelle.

La répartition de la charge de l'intersphère entre les sphères atomiques est réalisée afin d'éviter l'intégration numérique dans la région de l'intersphère. Elle se fait par l'extension des parties radiales des fonctions d'ondes au-delà des rayons des sphères atomiques.

Après l'expansion de la partie radiale et la distribution de la charge de l'intersphère, chaque orbitale moléculaire peut s'écrire :

$$\Phi_i(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} C_{i,l,m}^\alpha P_{i,l}^\alpha(r) & \text{pour } r \in \alpha \\ 0 & \text{pour } r \notin \alpha \end{cases}$$

L'indice "i" note le niveau d'énergie  $\epsilon_i$ . L'extension de la partie radiale de chaque fonction d'onde se fait en traitant chaque atome individuellement et de manière auto-cohérente. On aboutit à une limite d'intégration (ou rayon de sphère) différente pour chaque fonction d'onde suivant la fraction de charge qu'il lui a été attribuée. Nous donnerons des exemples des différentes orbitales pour les clusters considérés dans la suite de ce travail. Les coefficients de développement  $C_{i,l,m}^\alpha$  et les énergies  $\epsilon_i$  obtenues par MS-X $\alpha$  seront considérés comme

inchangés, de même le potentiel  $V_\alpha(r)$  et les fonctions radiales  $P_{i,l}^\alpha(r)$  resteront aussi inchangés à l'intérieur des sphères atomiques ( $r \leq b_\alpha$ ).

Pour  $r \geq b_\alpha$ , la procédure de répartition de la charge est utilisée pour obtenir une fonction d'onde numérique  $P_{i,l}^\alpha$  et un potentiel  $V_\alpha$  pris sous la forme  $\frac{A(Q_\alpha - Z_\alpha)}{r}$ , où A est une constante qui sera déterminée pour assurer la continuité du potentiel entre les deux régions. Des discontinuités apparaissent dans le nouveau potentiel à cause des changements brutaux dans les valeurs du potentiel d'échange d'un point à un autre. Ces discontinuités sont traitées numériquement et de manière auto-cohérente, un critère de convergence de l'ordre de  $10^{-5}$  est pris pour le potentiel. La partie radiale de la fonction d'onde dans cette nouvelle région sera obtenue en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger.

### III) Mode de répartition

La fraction  $\Delta q_l^\alpha$  de la charge de l'interphère (Qint) qui sera attribuée à une fonction d'onde appartenant à l'atome  $\alpha$  est proportionnelle au produit de la surface de la sphère par la densité de charge moyenne à la surface de cette sphère. La densité de charge moyenne d'une orbitale moléculaire à la surface d'une sphère atomique est donnée par :

$$\sum_{l,m} (C_{l,m}^\alpha P_l^\alpha(b_\alpha))^2$$

Dans le cas de sphères tangentes, l'aire d'une sphère atomique est donnée simplement par  $4\pi b_\alpha^2$ . Mais dans le cas le plus général où les sphères ne sont pas tangentes, c'est-à-dire lorsqu'il y a recouvrement avec une sphère de type  $\beta$ , cette surface est réduite d'un facteur

$$f_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \frac{(R_{\alpha\beta}^2 + b_\alpha^2 - b_\beta^2)}{4R_{\alpha\beta}b_\alpha}$$

où  $R_{\alpha\beta}$  est la distance entre l'atome  $\alpha$  et l'atome  $\beta$ . Donc, dans le cas général la fraction de charge est donnée par

$$\Delta q_l^\alpha = N^{-1} q_{int} 4\pi b_\alpha^2 \left[ 1 - \sum_{\beta=\alpha} f_{\alpha\beta} \right] \sum_m (C_{l,m}^\alpha P_l^\alpha(b_\alpha))^2$$

où N est le facteur de normalisation donné par :

$$N = \sum_\alpha \sum_{l,m} 4\pi b_\alpha^2 \left[ 1 - \sum_{\beta=\alpha} f_{\alpha\beta} \right] (C_{l,m}^\alpha P_l^\alpha(b_\alpha))^2$$

### IV) Calcul des intégrales électrostatiques biélectroniques

L'évaluation des intégrales électrostatiques à partir des nouvelles fonctions d'onde sur l'opérateur  $\frac{1}{(r_1 - r_2)}$  se fait en développant ce dernier différemment selon qu'il connecte un ou deux centres. Si les deux électrons sont localisés dans la même sphère atomique  $\alpha$ , le développement de Laplace nous donne :

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \left( \frac{4\pi}{2\mu + 1} \right) \left( \frac{r_-^\mu}{r_+^{\mu+1}} \right) \sum_{\sigma=-\mu}^{\mu} Y_{\mu\sigma}(\gamma_1) Y_{\mu\sigma}(\gamma_2)$$

où  $r_- = \min(r_1, r_2)$  et  $r_+ = \max(r_1, r_2)$ . Si les électrons appartiennent aux atomes  $\alpha$  et  $\beta$  différents, le développement suivant est utilisé :

$$\frac{1}{|-r_1 + r_2 + r_3|} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} D_{\mu\nu} \frac{r_1^\mu r_2^\nu}{r_3^{\mu+\nu+1}} \sum_{\sigma=-\mu}^{\mu} \sum_{\rho=-\nu}^{\nu} \sum_{\tau=-(\mu+\nu)}^{\mu+\nu} \langle \mu\sigma | \nu\rho | (\mu+\nu)\tau \rangle$$

$$Y_{\mu\sigma}(\gamma_1) Y_{\nu\rho}(\gamma_2) Y_{\mu+\nu,\tau}(\gamma_3)$$

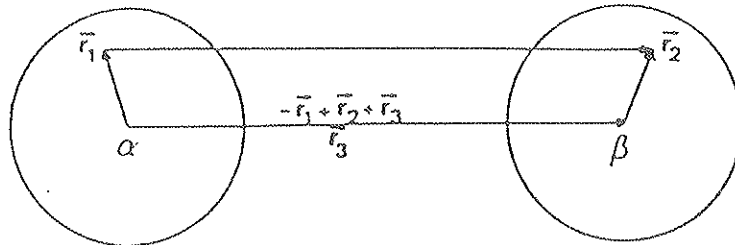


Figure 1

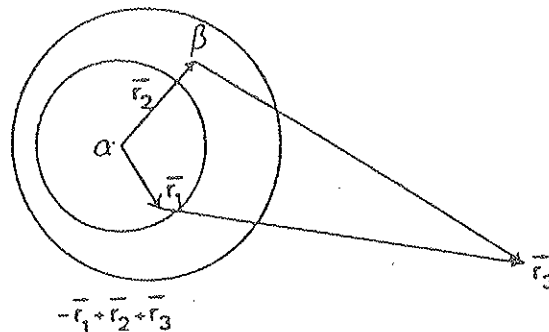


Figure 2

Avec

$$D_{\mu\gamma} = \frac{(4\pi)^2 (-)^\nu (2(\mu+1)-1)!!}{(2\mu+1)!!(2\nu+1)!!}$$

une intégrale à deux électrons s'écrira comme suit :

$$\begin{aligned} \langle ij|kl \rangle &= \int \phi_i(r_1)\phi_j(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi_k(r_2)\phi_l(r_2) dr_1 dr_2 \\ &= \sum_{\alpha\beta} \sum_{l_i, m_i} \sum_{l_j, m_j} \sum_{l_k, m_k} \sum_{l_l, m_l} C_{l_i, m_i}^\alpha C_{l_j, m_j}^\alpha C_{l_k, m_k}^\beta C_{l_l, m_l}^\beta \langle X_i^\alpha X_j^\alpha | X_k^\beta X_l^\beta \rangle \end{aligned}$$

où  $X_i^\alpha = P_{il}^\alpha(r_\alpha) Y_{l_i, m_i}(\gamma_\alpha)$

Le calcul de  $\langle X_i^\alpha X_j^\alpha | X_k^\beta X_l^\beta \rangle$  se fait en considérant les trois cas suivants.

1<sup>er</sup> cas :  $\alpha = \beta$  (les deux sphères ont même centre) : on applique alors le développement (1) et on obtient :

$$\begin{aligned} \langle X_i^\alpha X_j^\alpha | X_k^\alpha X_l^\alpha \rangle &= \left[ \sum_{\mu=0}^{\min(i+l_j, l_k+l_l)} \int_0^\infty r_1^{-\mu+1} P_{il_i}^\alpha(r_1) P_{jl_j}^\alpha(r_1) dr_1 \int_0^{r_1} r_2^{\mu+2} P_{kl_k}^\alpha(r_2) P_{ll_l}^\alpha(r_2) dr_2 \right. \\ &\quad \left. \int_0^\infty r_2^{-\mu+1} P_{kl_k}^\alpha(r_2) dr_2 \int_0^{r_1} r_1^{\mu+2} P_{il_i}^\alpha(r_1) P_{jl_j}^\alpha(r_1) dr_1 \right] \\ &= \sum_{\sigma=-\mu}^{\mu} \left( \frac{4\pi}{2\mu+1} \right) \langle \mu\sigma | l_i m_i | l_j m_j \rangle \langle \mu\sigma | l_i m_i | l_j m_j \rangle \end{aligned}$$

2<sup>ème</sup> cas : ( $\alpha = \beta$ ),  $\alpha$  et  $\beta$  étant différents de l'outersphère. Dans ce cas, on utilise le développement (3) avec  $r_1$  décrivant la sphère  $\alpha$ ,  $r_2$  décrivant la sphère  $\beta$  et  $r_3$  est défini sur la figure (1), l'intégrale devient alors :

$$\begin{aligned} \langle X_i^\alpha X_j^\alpha | X_k^\beta X_l^\beta \rangle &= \sum_{\mu=0}^{l_i+l_j} \sum_{\nu=0}^{l_k+l_l} r_3^{-\mu-\nu+1} \int r_1^{\mu+2} P_{il_i}^\alpha(r_1) P_{jl_j}^\alpha(r_1) dr_1 \int r_2^{\nu+2} P_{kl_k}^\beta(r_2) P_{ll_l}^\beta(r_2) dr_2 \\ &= \sum_{\sigma=-\mu}^{\mu} \sum_{\rho=-\nu}^{\nu} \sum_{\tau=-(\mu+\nu)}^{\mu+\nu} D_{\mu\nu} \langle \mu\sigma | \nu\rho | (\mu+\nu)\tau \rangle \langle \nu\rho | l_k m_k | l_l m_l \rangle \\ &= \langle \mu\sigma | l_i m_i | l_j m_j \rangle Y_{\mu+\nu, \tau}(\gamma_3) \end{aligned}$$

3<sup>ème</sup> cas :  $\alpha \neq \beta$ , avec  $\beta$  est l'outersphère.  $r_1 \in \alpha, r_3 \in \beta$  à l'outersphère, avec  $r_2$  vecteur pointant de la sphère  $\alpha$  vers le centre de l'outersphère fig(2). Dans ce cas, le développement donne :

$$\begin{aligned} \langle X_i^\alpha X_j^\alpha | X_k^\beta X_l^\beta \rangle &= \sum_{\mu=0}^{l_i+l_j} \sum_{\nu=0}^{l_k l_l} r_2^\nu \int r_1^{\mu+2} P_{il_i}^\alpha(r_1) P_{jl_j}^\alpha(r_1) dr_1 \int r_3^{-\nu-\mu+1} P_{kl_k}^\beta(r_3) P_{ll_l}^\beta(r_3) dr_3 \\ &= \sum_{\sigma=-\mu}^{\mu} \sum_{\rho=-\nu}^{\nu} \sum_{\tau=-(\mu+\nu)}^{\mu+\nu} D_{\mu\nu} \langle \mu\sigma | \nu\rho | (\mu+\nu)\tau \rangle \langle \nu\rho | l_k m_k | l_l m_l \rangle \\ &= \langle \mu\sigma | l_i m_i | l_j m_j \rangle Y_{\mu+\nu, \tau}(\gamma_3) \end{aligned}$$

Dans l'application aux calculs des énergies des multiplets de spins pour des ions "3d" dans des symétries très hautes  $O_h$  et selon le formalisme de Griffith [12] les intégrales biélectroniques se réduisent à :

$$\langle X_i^\alpha X_j^\alpha | X_k^\beta X_l^\beta \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} R^k A^k \delta(s^i s^k) \delta(s^j s^l)$$

où  $R^k(n^i l^i, n^j l^j, n^k l^k, n^l l^l)$  regroupe les différentes intégrales sur la partie radiale et  $A^k$  est l'intégrale de Gaunt. Notons que selon Condon-Shortley [13],  $R^k$  est équivalente à  $F^k$  et que pour des électrons équivalents (ici des électrons "d")  $k$  prend seulement les valeurs 0,2,4. On peut donc calculer les intégrales dites de Slater :

$$F_0 = F^0 \quad F_2 = \frac{1}{49} F^2 \quad F_4 = \frac{1}{441} F^4$$

et en déduire alors les paramètres de Racah  $B = F_2 - 5F_4$  et  $C = 35F_4$ . Les énergies des multiplets seront calculés soit en utilisant les paramètres de Racah, soit les dix intégrales a, b, c, d, e, f, g, h, i, j (cette deuxième méthode est plus rigoureuse car elle tient compte des différences qui existent entre les orbitales de type  $t_{2g}$  et de type la  $e_g$ , crée par les différences de covalence et d'énergie).

Cette méthode, proposée et développée par C. Daul et A. Goursot [14] pour l'étude des composés  $MnF_6^{2-}$ ,  $CrF_6^{3-}$  et  $CrCl_6^{3-}$  a permis d'obtenir des résultats théoriques en très bon accord avec l'expérience.

## V) Parallèle entre théories CC et OM

Un parallèle entre le modèle moléculaire et celui du champ cristallin initialement proposé par Adachi *et al.* [15] pour la méthode Hyper-Hartree-Fock, reste applicable à la méthode MS-X $\alpha$  puisque les deux méthodes utilisent la fonctionnelle de la densité pour moyenniser statistiquement le potentiel d'échange. Ainsi, les différents termes d'échange et de Coulomb peuvent être définis de la manière suivante :

$$\hat{J}_{\downarrow,\downarrow} = \hat{J}_{\uparrow,\uparrow} = A - 2B + C$$

$$\hat{J}_{\uparrow,\downarrow} = A + 7 \frac{C}{5}$$

$$\hat{K} = 5 \frac{B}{2} + C$$

où A, B et C sont les paramètres de Racah.

L'énergie totale peut alors être estimée suivant :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = & \epsilon_0(n_t + n_e) - 6Dq n_t + n_{\uparrow} n_{\downarrow} \hat{J}_{\uparrow,\downarrow} + \frac{1}{2} n_{\uparrow} (n_{\uparrow} - 1) \\ & + \frac{1}{2} n_{\downarrow} (n_{\downarrow} - 1) (\hat{J}_{\downarrow,\downarrow} - \hat{K}) + \frac{1}{2} n_{\uparrow} (n_{\uparrow} - 1) (\hat{J}_{\uparrow,\uparrow} - \hat{K}) + \text{constante} \end{aligned}$$

où

$$n_t = n_{t\uparrow} + n_{t\downarrow}$$

$$n_e = n_{e\uparrow} + n_{e\downarrow}$$

$$n_{\uparrow} = n_{t\uparrow} + n_{e\uparrow}$$

$$n_{\downarrow} = n_{t\downarrow} + n_{e\downarrow}$$

On sait que les valeurs propres dans la méthode X $\alpha$  sont les dérivées partielles de l'énergie totale  $\langle E \rangle$  par rapport à l'occupation. On obtient par exemple l'énergie du niveau  $t_{\uparrow}$  :

$$\epsilon_{t_{\uparrow}} = \epsilon_0 - 6Dq + n_{\downarrow} \hat{J}_{\uparrow,\downarrow} + (n_{\uparrow}) \hat{J}_{\uparrow,\downarrow} + (n_{\uparrow} - \frac{1}{2})$$

et à partir de l'état de transition on peut calculer les différentes grandeurs.



$$\begin{aligned}\Delta E_1 &= \epsilon_{e_1} - \epsilon_{t_1} = \epsilon_{e_1} - \epsilon_{t_1} = 10Dq \\ \Delta E_2 &= \epsilon_{t_1} - \epsilon_{t_1} = \mu_d \left( 7\frac{B}{2} + 7\frac{C}{5} \right)\end{aligned}$$

$\mu_d = n_{t_1} - n_{t_1}$  et  $\Delta E_1$  est identifié à  $10 Dq$ , mais différents auteurs considèrent ce paramètre comme l'énergie séparant les barycentres des deux configurations  $t_{2g}^3$  et  $t_{2g}^2 e$ .

Nous avons également fait un parallèle entre état de transition et les paramètres de Racah.

Dans la symétrie octaédrique et en spins polarisés, l'état fondamental de  $Cr^{3+}$  est  $t_{2g} \uparrow^3$  et correspond en termes de déterminants de Slater à  $|\xi\eta\zeta|$ .

La transition :  $t_{2g} \uparrow^3 \rightarrow t_{2g} \uparrow^2 t_{2g} \downarrow$  revient à inverser l'un des trois spins, mais comme l'orbitale  $t_{2g}$  est dégénérée, l'état final sera une combinaison linéaire des trois possibilités.

Dans la symétrie  $C_{4v}$ , la dégénérescence est partiellement levée [ $t_{2g}$  donne  $e_g + b_{2g}$ ] la transition décrite plus haut sera :

$$e_g \uparrow^2 b_{2g} \uparrow \rightarrow e_g \uparrow^2 b_{2g} \downarrow$$

L'état de transition correspondrait à :

$$\begin{aligned}\Delta E_2 &= \langle |\xi\eta\zeta|V|\xi\eta\zeta \rangle - \langle |\xi\eta\zeta|V|\xi\eta\zeta \rangle \\ &= j + j'\end{aligned}$$

$j'$  est l'intégral correspondant à l'utilisation de l'orbitale  $b_{2g}$

En symétrie octaédrique, la combinaison linéaire des états possibles formant l'état final E après la transition devrait donner

$$\begin{aligned}\Delta E_2 &= \langle \mathcal{E}|V|\mathcal{E} \rangle - \langle |\xi\eta\zeta|V|\xi\eta\zeta \rangle \\ &= 2j = 2(B + 3C)\end{aligned}$$

On obtient donc une combinaison linéaire des paramètres de Racah, pour pouvoir utiliser cette équation il faut choisir un rapport entre B et C.

Cette méthode a été appliquée pour la magnétoplombite et les spinelles.

## REFERENCES

- 1- J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* 6, 1 (1972).
- 2- P. Moretti and F.M. Michel Calendini *Phys. Rev.* B34, N12 (1986).
- 3- S.B. Woodruff and M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.* 65, 3687 (1976).
- 4- S.B. Woodruff and M. Wolfsberg, *Chem. Phys. Lett.* 56, 125 (1978).
- 5- J.B. Danese and J.W.D. Conolly, *J. Chem. Phys.* 61, 3063 (1974).
- 6- J.B. Danese, *ibid.* 61, 3071 (1974). *Chem. Phys. Lett.* 45, 150 (1977).
- 7- C.H. Li, *Int. J. Quantum Chem.* S10, 193 (1976).
- 8- D. Case and M. Karplus *Chem. Phys. Lett.* 39, 33 (1976).
- 9- M. Cook and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 72, 7 (1980) .
- 10- D. Case, M. Cook and M. karplus *J. Chem. Phys.* 73, 3294 (1980).
- 11- M. Cook and M. karplus, *Chem. Phys. Lett.* 84, 565 (1981) .
- 12- E.U. Condon and G.H. Shortley "The Theory of Atomic Spectra", London, Cambridge University Press.
- 13- J.S. Griffith, *the Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press (1971).
- 14- C. Daul and A. Goursoy *Int. J. Quant. Chem.* 29, 779 (1986).
- 15- H. Adachi, S. Shiokawa, C. Satoko and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* 47, 1528 (1979).



# Chapitre 4

---

## $Cr^{3+}$ dans des matrices oxydes

### A - Introduction

$Cr^{3+}$  est un centre actif dont les propriétés spectroscopiques peuvent servir comme sonde structurale, c'est aussi un excellent agent nucléant en effet il a été montré qu'il est responsable de la croissance de cristaux spinelles de type  $MgAl_2O_4$  et  $ZnAl_2O_4$  dans les verres de cordiérite et gahnite. Cet aspect a été largement décrit dans de précédents travaux [1, 2].

En complémentarité avec les techniques de caractérisation (diffraction X, diffusion X aux petits angles, microscopie électronique à transmission, diffraction électronique), une analyse complète des spectres optiques peut nous renseigner sur l'environnement immédiat de  $Cr^{3+}$ . Ainsi, la technique de spectroscopie à haute résolution permet de tirer beaucoup d'informations des spectres optiques, comme par exemple le travail de Nie [3] sur  $ZnAl_2O_4$  où des raies voisines de la "R Line" ( $N_1$  et  $N_2$ ) permettent de déceler plusieurs sites. Mais dans les vitrocéramiques la coexistence de plusieurs types de structures et de sites, dont quelques un sont de champ faible, rend les spectres très complexes à analyser.

La partie B de ce chapitre est une étude théorique concernant les spectres optiques de plusieurs spinelles ( $ZnAl_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $ZnGa_2O_4$  et  $ZnCr_2O_4$ ) pouvant contribuer à leur identification dans les vitrocéramiques (figure 1).

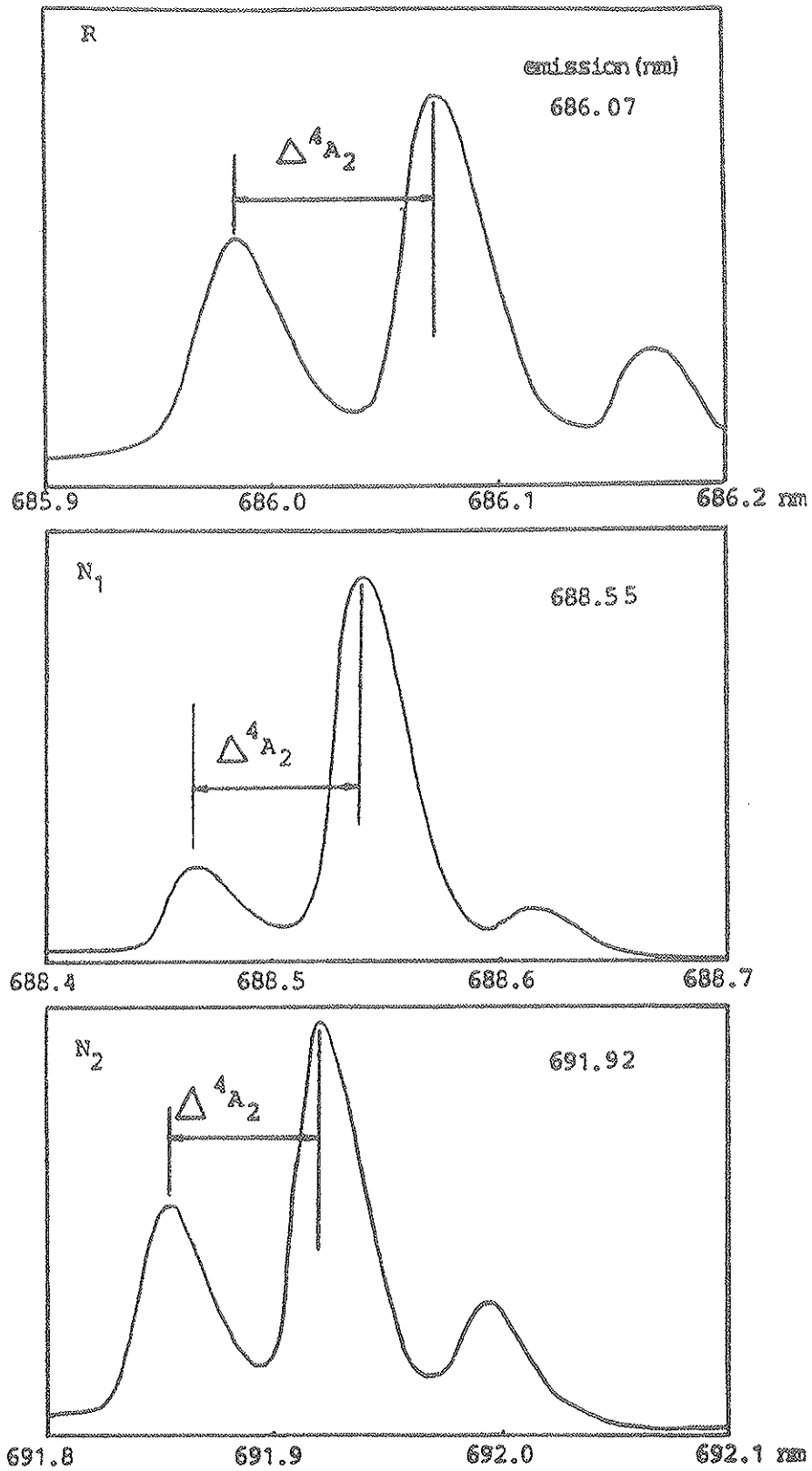


Figure 1 Excitation et émission à basse température (4.2 K) au voisinage de la "R line" dans  $ZnAl_2O_4 : Cr^{3+}$ .

Trois approches différentes des paramètres à utiliser dans le modèle du champ cristallin ont été réalisées :

- Les paramètres sont tirés directement des spectres expérimentaux, (positions des raies et leurs structures).
- Les paramètres sont obtenus en utilisant l'état de transition (chapitre I).
- Les paramètres B et C, qui sont en fait des intégrales biélectroniques, sont calculées à partir des fonctions d'ondes issues de  $MS - X\alpha$ .

Ces trois approches sont comparées avec les résultats expérimentaux et l'on conclut sur le pouvoir descriptif de méthode d'orbitales moléculaires.

La partie C de ce chapitre concerne l'étude de l'effet de la distance  $Cr - O$  sur les valeurs de Dq, B et C et ainsi nous avons déduit un diagramme représentant la variation de l'énergie des multiplets de spin avec la distance. Une comparaison a été faite avec les résultats expérimentaux des grenats de Ga qui illustrent bien la zone dite de "champ intermédiaire".

Suivant la distance métal-coordinat et la nature de ce dernier, l'émission de  $Cr^{3+}$  peut se présenter suivant l'une des trois formes reportées sur la figure 2 :

- Zone I : Champ cristallin faible, le niveau  ${}^4T_2$  est sous le niveau  ${}^2E$ , l'émission se traduit par une bande large à la transition  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  (figure 2.a) correspondant au cas de  $LLGG : Cr^{3+}$

- Zone II : Champ cristallin intermédiaire correspondant au croisement des niveaux  ${}^2E$  et  ${}^4T_2$ , la bande d'émission (figure 2.b) est constituée d'une bande large est d'une raie plus fine, reflétant la compétition entre l'émission du niveau  ${}^4T_2$  et  ${}^2E$  vers le fondamentale. La série des grenats de type Ga dopés au chrome YGG, GGG, YSGG GSGG fait partie de cette zone (figure 3).

- Zone III : Région de champ fort ( ${}^2E$  sous  ${}^4T_2$ ) dont l'émission se traduit par une raie fine (figure 1.c) résultant du transfert d'énergie entre les niveaux  ${}^4T_2$  et  ${}^2E$ . Les spinelles développées dans la prochaine partie de ce chapitre (B) font partie de cette zone ainsi que le Rubis et la plus part des matériaux des oxydes.

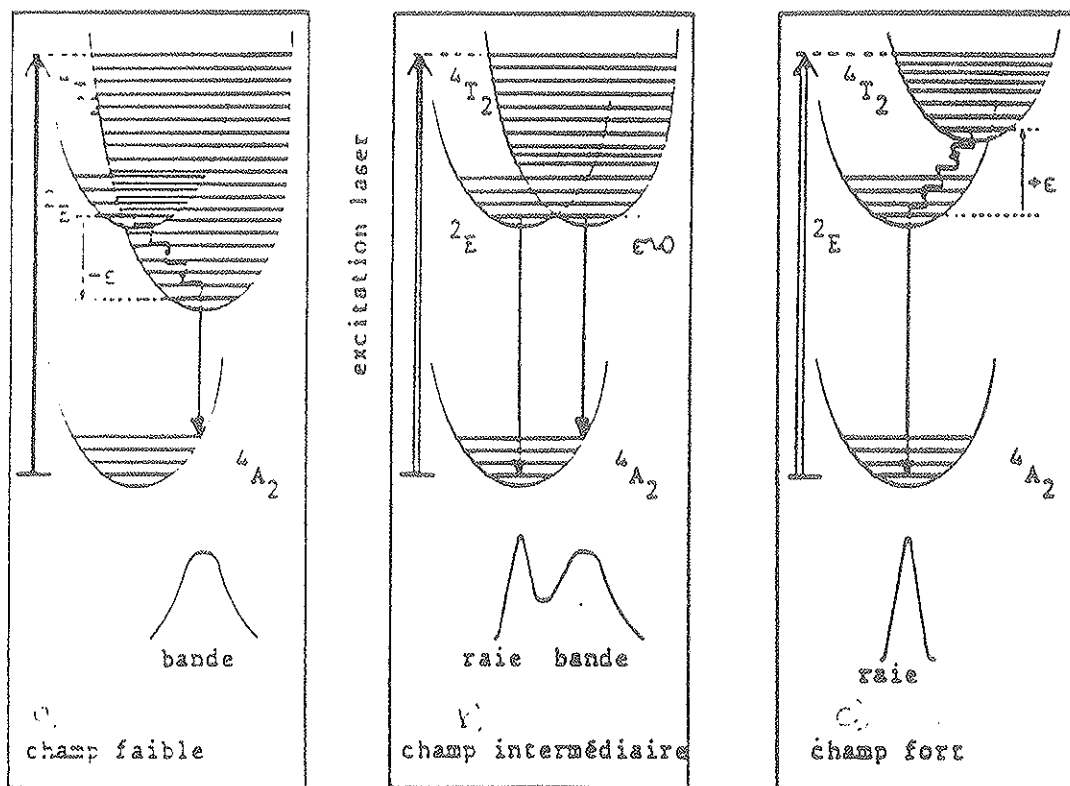


Figure 2 Spectroscopie de  $Cr^{3+}$  selon la force du champ cristallin.

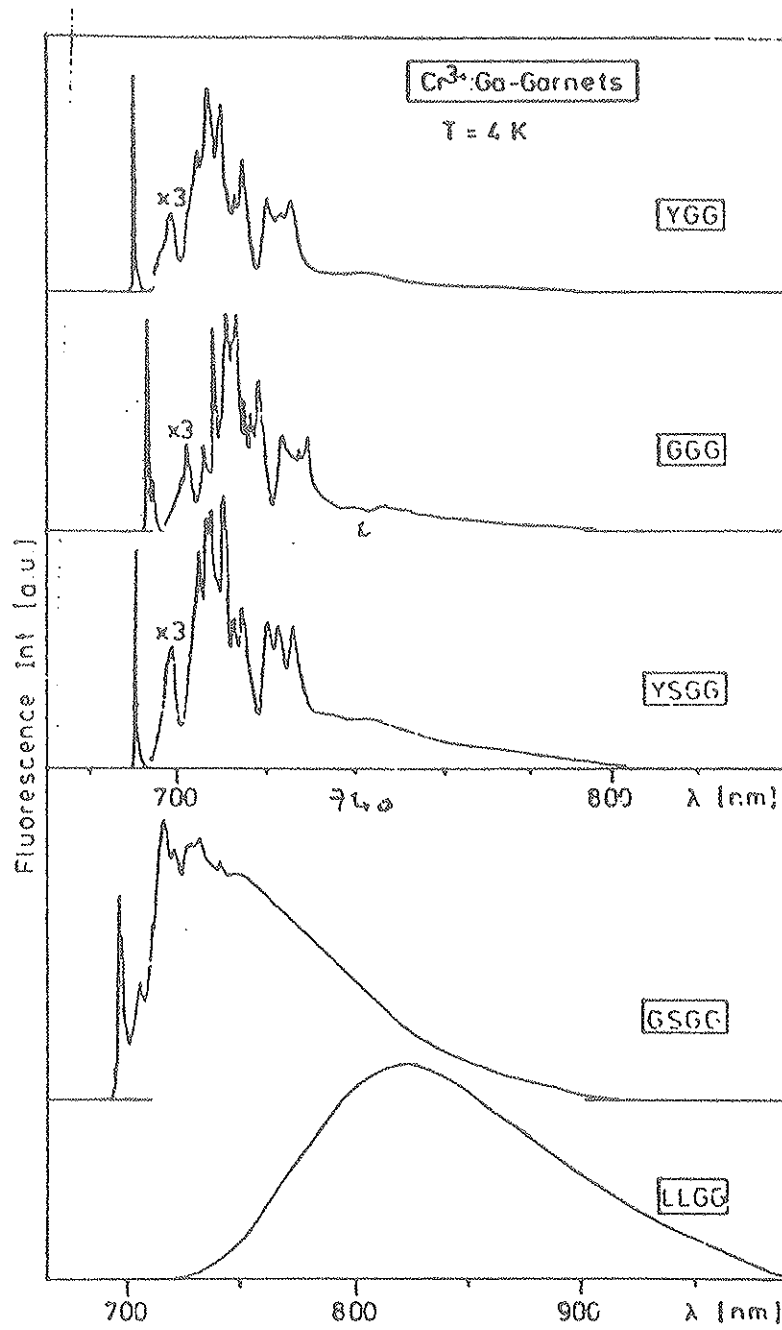


Figure 3 Spectre de fluorescence de Cr<sup>3+</sup> dans YGG, GGG, YSGG, GSGG et LLGG [4].



## REFERENCES

- 1- W. Nie, Thèse de doctorat, Université Cl. Bernard, Lyon-1 (1989).
- 2- V. Ponçon, Thèse de doctorat, Université Cl. Bernard, Lyon-1 (1987).
- 3- W. Nie, F. Michel-Calendini, C. Linares, G. Boulon and C. Daul, *J. Luminescence* 46, 177 (1990).
- 4- B. Struve, G. Huber, *Appl. Phys.* B36, 195 (1985).

## B - Spectroscopic properties of Cr doped spinel compounds through molecular orbital and crystal field models

K. Bellafrouh<sup>a)</sup>, F. Michel-Calendini<sup>b)</sup>, C. Linares<sup>b)</sup>, C. Daul<sup>c)</sup>, H. Chermette<sup>a)</sup>

a) Institut de Physique Nucléaire (IN2P3), Université Lyon-I,

b) Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, UA 442 du CNRS, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France,

c) Institut de Chimie Inorganique, Université de Fribourg, CH-1700 Fribourg, Switzerland.

### Abstract

*The ground state electronic structures of  $Cr^{3+}$  trapped in spinel like hosts are obtained for  $ZnAl_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $ZnGa_2O_4$  and  $ZnCr_2O_4$  oxydes using a molecular orbital model and the  $MS - LSD$  method. Electronic integrals, spin orbit and crystal field parameters are deduced from the molecular orbital eigenvalues and wave functions ; these theoretical results are discussed in regards of the parameters obtained from a classical crystal field of the absorption  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ,  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  bands, of the  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  emission lines. The molecular orbital calculations are able to provide quite correct estimations of the spectroscopic parameters, which are analysed according to the  $Cr - O$  distances in the four spinel compounds.*

## I) Introduction

The spectroscopic properties of  $Cr^{3+}$  doped spinel like crystals, of  $ZnAl_2O_4$  type, have been investigated for several years [1, 2, 3] by luminescence and absorption techniques. The optical spectra reveal the presence of several sites for  $Cr^{3+}$  ions, but the exact nature of the luminescent centers still a subject of controversy.

Recently, these chromium doped crystals have been more specially studied for their participation to the crystallisation processes in  $Cr$  doped glasses and sol-gels, where  $Cr^{3+}$  is both a luminescent probe and a nucleating agent [4]. In particular, these materials include  $ZnAl_2O_4$  gahnite microstructures doped with chromium, revealed by emission lines similar to that of crystal ones, with in particular the well-known R emission lines due to  $Cr^{3+}$  substituted at the 16d  $Al^{3+}$  site of the spinel structure, and additional lines giving evidence for sites more or less perturbed than the principal 16 d one for  $Cr^{3+}$  [2].

In many publications, the absorption and emission spectra are interpreted by calculating the positions of lower excited terms like  ${}^2E$ ,  ${}^4T_2$ ,  ${}^4T_1$  relatively to the ground  ${}^4A_2$  one, using crystal field (CF) approaches, either the classical Tanabe and Sugano cubic model [5], or a more refined one including trigonal perturbations and spin orbit interactions [1, 2, 6]. The aim of the present work is to complete these previous ones by reporting the results of molecular orbital (MO) calculations performed for  $Cr^{3+}$  ion in the  $ZnAl_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $ZnGa_2O_4$  and  $ZnCr_2O_4$  spinel compounds as done previously for  $LaMgAl_{11}O_{19} : Cr$  [7, 8].

The ([24] CF) Racah and spin orbit parameters are estimated from the (MO) calculations, and discussed in regards of the these obtained from the experimental spectroscopic data through the (CF) fitting process described earlier in  $ZnAl_2O_4 : Cr$  [1],  $MgAl_2O_4 : Cr$  [1],  $ZnGa_2O_4 : Cr$  [3] and applied recently to the R,  $N_1$  and  $N_2$  sites in  $ZnAl_2O_4$  powders [6]. The method has been described earlier to discuss the spin multiplet structures of  $Cr^{3+}$  in cubic oxydes [9].

The paper is divided as follows. Part 2 describes the theoretical background, the ground state eigenvalues and the covalency effects for the four spinel hosts. Part 3 is devoted to the obtention of spectroscopic parameters deduced from the (MO) calculations. Part 4 includes the experimental data, taken from previous works [1, 2, 3] for  $ZnGa_2O_4$  and  $MgAl_2O_4$  and obtained recently by Nie et al. for  $ZnAl_2O_4$  [5] and  $ZnCr_2O_4$  [10]. Part 5 includes the analysis of the two sets of results in regards of the local geometry of  $Cr^{3+}$  ions in the different hosts. The approximations and the limits of the two models, namely the molecular and the (CF) ones, are reviewed and criticized.

## II) Theoretical background and ground state eigenvalues

$AB_2O_4$  spinel crystals belong to the  $O_h^7$  space group and the local geometry around the A and B sites is shown in figure 1. The  $A^{2+}$  cation occupies the 8a positions with a tetrahedral coordination while  $B^{2+}$  is at the 16d positions, surrounded by a trigonally distorted oxygen octahedron ( $D_{3d}$  symmetry). The cell parameter  $a$ , the oxygen parameters ( $u$ ) and the metal-oxygen distances, taken from references [11, 12, 13] are summarized in table 1,  $d$  denoting the  $Cr - O$  distance.

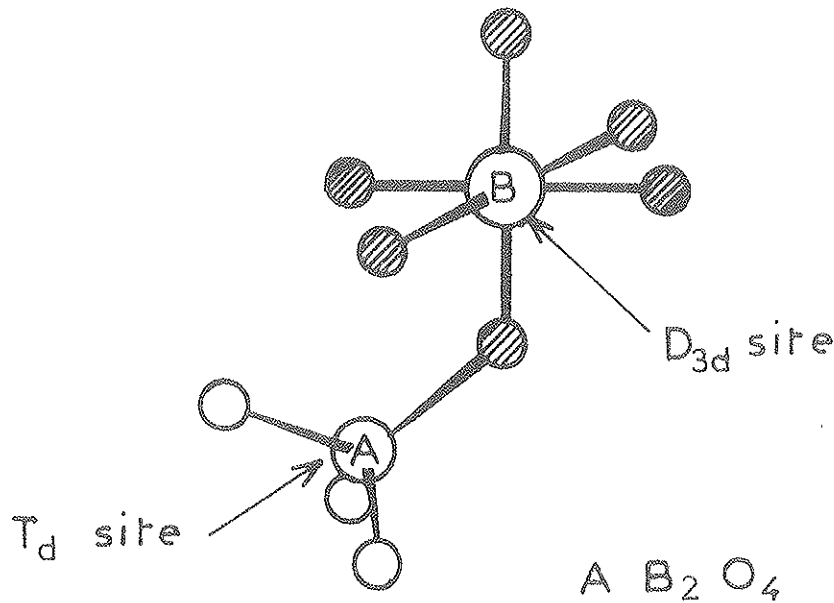


Figure 1 : Local structure of B and C sites in  $AB_2O_4$  spinel oxide showing the oxygen coordination in cubic and tetrahedral sites.  $\circ$  and  $\otimes$  are oxygens for two sites.

	$a(\text{\AA})(\text{cell parameter})$	$u(\text{oxygen parameter})$	$d(\text{\AA})(B^{3+} - O)$
$ZnAl_2O_4(a)$	8.086	0.236	1.915
$MgAl_2O_4(a)$	8.083	0.238	1.929
$ZnGa_2O_4(b)$	8.330	0.232	1.945
$ZnCr_2O_4(c)$	8.330	0.235	1.966

Table 1 : Cell parameters for spinel compounds from references, [11](a), [12](b), and [13](c).

By doping,  $Cr^{3+}$  substitutes the  $B^{2+}$  site. The inversion process present in many spinels, the lattice relaxation and some local changes of the geometry due to the place taken by the doping agent, induce additional lines in the emission spectra besides the main R line, this latter being ascribed to the  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  transition of  $Cr^{3+}$  in an ideal unperturbated 16d position.

In the present work, we focus our attention to the localisation of  $Cr^{3+}$  at 16d positions, and we discard any relaxation or distortion effects in the (MO) model. The Cr site is then described by a  $D_{3d} CrO_6^{9-}$  cluster. We use the MS-LSD method to obtain the electronic eigenvalues. It has been already applied to  $Cr^{3+}$  embedded in oxyde crystals, [7, 9, 14] and the methodology described in these references applies to the present work. This method is well documented in the literature and we recall here only its principle. Cr and O atoms are surrounded by so-called atomic spheres, overlapping by a 10% amount, and an outersphere (OS), centered at the Cr position, defines the extramolecular region. Finally a Watson sphere with same radius as OS, bears a +9e charge to account for the remaining of the potential of the crystal. The potential is spherically averaged in the OS and atomic spheres, and kept constant in the intersphere region. The exchange and correlation potential is determined according to the LSD approximation of Vosko *et al.* [15]. We use the spin polarised option of the method, including the relativistic corrections to obtain the spin-orbit parameters for each (MO). The atomic sphere sizes, basis sets and coordinates are shown in table 2. The electronic structures are calculated self-consistently.

a)  $ZnAl_2O_4$

$Ox_1$	2.3974	$\pm 1.3853$	$\pm 2.3299$
$Ox_2$	-2.3974	$\pm 1.3853$	$\pm 2.3299$
$Ox_3$	0.	$\mp 2.7707$	$\pm 2.3299$

$$R_{Cr} = 2.1063 \quad R_{Ox} = 1.8746 \quad R_{Out} = 5.4936$$

b)  $ZnCr_2O_4$

$Ox_1$	2.4495	$\pm 1.4144$	$\pm 2.4093$
$Ox_2$	-2.4495	$\pm 1.4144$	$\pm 2.4093$
$Ox_3$	0.	$\mp 2.8285$	$\pm 2.4093$

$$R_{Cr} = 2.1608 \quad R_{Ox} = 1.9235 \quad R_{Out} = 5.6364$$

e)  $ZnGa_2O_4$ 

$Ox_1$	2.3837	$\pm 1.3762$	$\pm 2.4367$
$Ox_2$	2.3837	$\pm 1.3762$	$\pm 2.4367$
$Ox_3$	0.	$\pm 2.7524$	$\pm 2.4367$

$$R_{Cr} = 2.1377 \quad R_{Ox} = 1.9026 \quad R_{O_{ut}} = 5.5762$$

d)  $MgAl_2O_4$ 

$Ox_1$	2.4418	$\pm 1.4098$	$\pm 2.3113$
$Ox_2$	-2.4418	$\pm 1.4098$	$\pm 2.3113$
$Ox_3$	0.	$\pm 2.8197$	$\pm 2.3113$

$$R_{Cr} = 2.1202 \quad R_{Ox} = 1.8899 \quad R_{O_{ut}} = 5.5363$$

Table 2 : Oxygen atomic positions and atomic sphere radii  $R_i$  in Cr doped spinel compounds (in atomic units).

In order to estimate the effect of trigonal distortions, similar MS-LSD calculations on  $D_{3d}$  and  $O_h [CrO_6]^{9-}$  clusters, associated to the  $d$  values found for the four spinel crystals has been performed. The second case represents the perfectly cubic situation of  $Cr^{3+}$ , in absence of any trigonal distortion. It is worthwhile to recall that in most publications about  $Cr^{3+}$  doped oxides exhibiting laser properties, like ruby, interpretation are carried out using the cubic Tanabe and Sugano 3d diagram derived for  $O_h$  symmetry, although these materials present always a  $D_{3d}$  trigonal site. So it is convenient to see how far these customary uses remain valid.

To this end,  $Cr^{3+}$  eigenvalues are reported for the two spinel crystals with the lower and higher "d" parameters. Data for  $ZnAl_2O_4$  are given in figure 2, while the  $ZnCr_2O_4$  ones are shown in figure 3. In each case, the first calculation is associated to an  $O_h [CrO_6]^{9-}$  cluster with the distance  $d$  of the related spinel structure. For  $ZnCr_2O_4$ , the results of relativistic calculations are given too. These figures show only the antibonding Cr 3d states, referred to the highest  $O_{2p}$  level, which is assumed to be the valence band edge ( $t_{1g}$  for a cubic cluster and  $a_{2g}$  for a  $D_{3d}$  one). Inner oxygen and chromium occupied levels, as well as Cr 4s and Cr 4p empty ones are discarded, since they are out of interest in the 3d-3d transitions. It may be noticed that the relativistic corrections remain weak, as expected, for the 3d states.

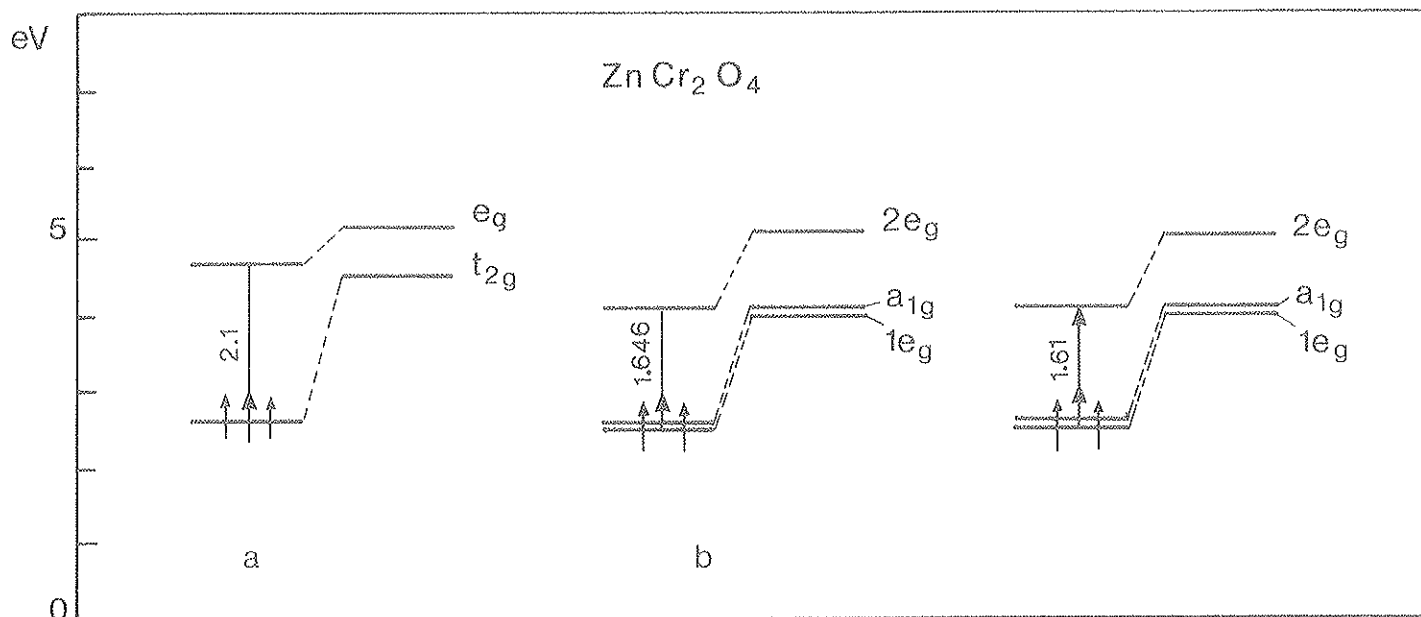


Figure 2 : Energies of  $Cr^{3+}$  3d antibonding states relative to the oxygen valence band edge, in cubic (a) and  $D_{3d}$  (b).

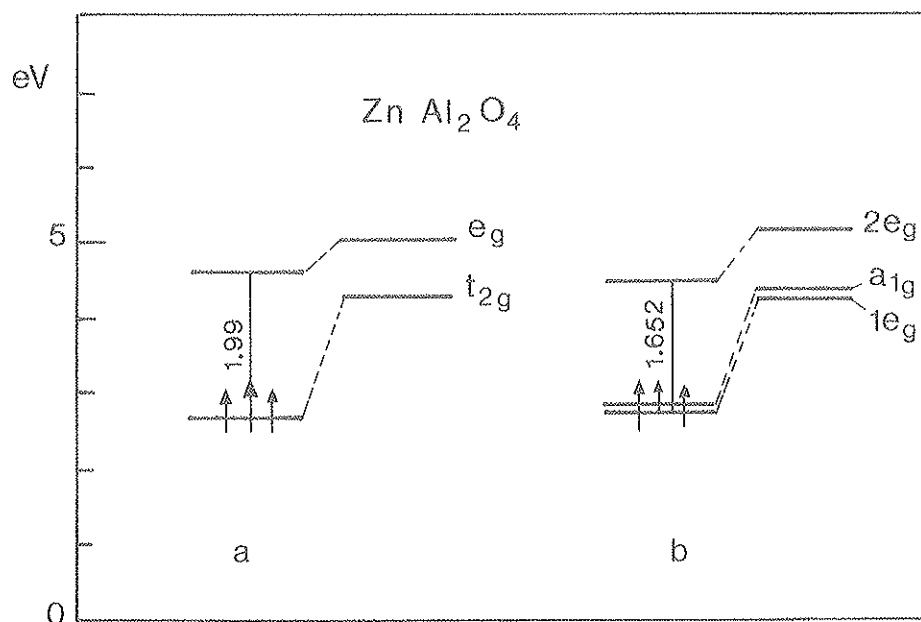


Figure 3 :  $Cr^{3+}$  3d antibonding states relative to the  $O_{2p}$  valence band edge in  $ZnCr_2O_4$  oxyde ( $d=1.966\text{\AA}$ ). (a)  $O_h$  cluster, (b)  $D_{3d}$  cluster.

The  $O_h$  to  $D_{3d}$  symmetry change induces significant variations in the energy eigenvalue pattern. The  $t_{2g}$  levels are splitted by about 0.05 eV, with  $1e_g$  lying lower than  $a_{1g}$ . The main change occurs in the position of the  $e_g$  level, which moves downwards by 0.3 to 0.5 eV with the symmetry lowering. Consequently, the  $t_{2g} \rightarrow e_g$  transition, usually associated to  $10 Dq$ , is strongly deflected in the  $D_{3d}$  cluster. Moreover, the splitting of  $t_{2g}$  orbital into  $a_{1g}$  and  $e_g$  ones takes part to the decompositions of  ${}^4T_2$ ,  ${}^4T_1$ , and  ${}^2E$  terms into  ${}^4A_2$ ,  ${}^4E$ ,  ${}^4A_1$  and  ${}^2E$  ones in combination with the spin orbit effects.

A similar behaviour is observed for the spin forbidden transitions  $t_{2g} \uparrow \rightarrow t_{2g} \downarrow$  and the  $D_{3d}$  related ones  $a_{1g} \uparrow \rightarrow a_{1g} \downarrow$  and  $1e_g \uparrow \rightarrow 1e_g \downarrow$ . The latter are between 0.2 to 0.3 eV lower than in the cubic case. This also would be responsible of the behaviour of the  ${}^2E$  terms in the spinel compounds.

The general trend is a decrease of the  $t_{2g} \uparrow (a_{1g}, 1e_g) \rightarrow 2e_g (\downarrow)$  transition when  $d$  increases as it is expected by crystal-field theory, but the  $a_{1g} \rightarrow 1e_g$  splitting remains nearly constant along the sequence. The  $\uparrow$  to  $\downarrow$  spin splittings of the  $t_{2g}(a_{1g}, 1e_g)$  states increase slightly with  $d$  (0.05 eV for the extreme  $d$  values). As it will be seen later, this is related to the increase of theoretical B and C parameters with  $d$ .

The  $a_{1g}$  and  $1e_g$  levels remain well localized, with about 70% of the electronic distribution in the chromium sphere. The empty  $2e_g$  levels are much more delocalized in the outersphere region, with less than 15% of the electronic distribution in the chromium sphere. Indeed, they exhibit a Rydberg character.

### III) Ligand field parameters, spin coupling constants and (CF) transitions from the (MO) results

#### A) Spin orbit coupling constants

The spin orbit parameters  $\xi_{nl}$  are calculated for every radial function  $R_{nl}(r)$  using the operator :

$$\xi(r) = 2\left(\frac{\alpha_{fs}^2}{4}\right)\left(1 + \frac{\alpha_{fs}^2}{4}(\epsilon - V)\right)^{-1} \frac{1}{r} \frac{dv}{dr}$$

as described in earlier works [16,17]. In the present calculation, we focus our attention on the  $\xi_{3d}$  spin orbit coupling constants, deduced from the  $\xi_{3di}$  parameters relevant to the antibonding orbitals, with  $i$  running over  $a_{1g} \uparrow$ ,  $a_{1g} \downarrow$ ,  $1e_g \uparrow$ ,  $1e_g \downarrow$ , and  $\xi_{3di}$  takes the form :

$$\xi_{3d} = \frac{1}{6} \sum_i \rho_i \xi_{3di}$$



$\rho_i$  denoting the Cr 3d character of the  $i^{th}$  orbital. The summation is limited to the ( $O_h$ )  $t_{2g}$  orbital, since they are the only 3d orbital sufficiently localized around the Cr atom; therefore the upper  $2e_g \uparrow$  and  $2e_g \downarrow$  levels are discarded, due to their Rydberg characters just mentioned.

The  $a_{1g}$  and  $1e_g$  orbitals have similar values of  $\xi_{3di}$  around  $360 \text{ cm}^{-1}$  for the occupied states and  $345 \text{ cm}^{-1}$  for the empty ones, for every spinel crystal. After weighting by the  $\rho_i$  densities,  $\xi_{3d}$  parameters decrease towards a value around  $240 \text{ cm}^{-1}$  ( $238 \text{ cm}^{-1}$  for  $ZnAl_2O_4$ ,  $248.5 \text{ cm}^{-1}$  for  $ZnCr_2O_4$ )

### 3.2 Crystal field and Racah parameters

We present in this section two types of estimation of the (CF) and Racah parameters from LSD results. The first one uses the transition state concept applied to d-d transitions representative of the first excited terms of  $3d^3$  ions. This approach has been used previously for chromium doped magnetoplumbite type crystal  $LaMgAl_{11}O_{19} : Cr$  [6, 7] and by others authors [10, 19]. All these publications estimate the 10 Dq parameter by the energy difference :

$$10Dq \sim E(e_g \uparrow)^{0.5} - E(t_{2g} \uparrow)^{2.5}$$

in the  $e_g(\uparrow)^{0.5}t_{2g}(\uparrow)^{2.5}$  configuration of  $d^3$  in  $O_h$  symmetry, making use of the Slater's transition state concept (TS)[20].

The interpretation of the  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$  term is somewhat different from one author to the other. It is commonly admitted that the  $[\Delta E_{TS} = E(t_{2g} \downarrow)^{0.5} - E(t_{2g} \uparrow)^{2.5}]$  energy represents the barycenter of the  ${}^2E$ ,  ${}^2T_1$ ,  ${}^2T_2$  terms issued from the  $t_{2g}(\downarrow)^{2.5}t_{2g}(\uparrow)^{0.5}$  configuration as stated by Ohnishi *et al.* [10]. Otherwise, Adachi *et al.* [19] stated that  $\Delta E_{TS}$  represents the sum  $21[\frac{B}{2} + \frac{C}{5}]$  on the basis of an electrostatic element analysis. Furthermore these authors assumed the equality  $E(t_{2g} \downarrow) - E(t_{2g} \uparrow) = E(e_g \downarrow) - E(e_g \uparrow)$ . It is not possible to agree with this last equality on the basis of the  $X_\alpha$  or LSD results. Furthermore, a detailed analysis of the determinantal orbitals implied in the  $\Delta E_{X_\alpha}$  transition shows this energy is twice the electrostatic integral  $j$  ( $< \xi\eta | \xi\eta >$ ), with in the Griffith's notations [21]; When the spin orbit coupling is neglected, the  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$  transition is expressed as  $3j$  ( $j = 3B + C$ ). The results obtained from these calculations are denoted as **a** (for  $O_h$  cluster) and **b** (for  $D_{3d}$  cluster) in table 3.

The second approach to compute the bielectronic integrals from the  $X_\alpha$  results is the method described by Daul *et al.*[22] for MS- $X_\alpha$  orbitals. It has been applied earlier to  $Cr^{3+}$

in  $CrO_6^{9-}$  cubic clusters for  $d$  varying from 1.9 to 2.1 Å [9]. We outline the principle of this calculation. The two electron integrals first based of the atomic wave function expansion, the intersphere region charge being partitioned into atomic spheres according to the method proposed by Case and Karplus [23]. The electrostatic integrals depend upon the covalency between Cr and O atoms, and of the radial part of the 3d orbital. Then, the symmetry,  $t_{2g}$  or  $e_g$ , of the (MO) is taken into account in these evaluations. In the (CF) framework, the ten electrostatic integrals reduce to the three A, B, C Racah parameters [21], but it has been shown that their values may be strongly dependent on electrostatic integrals used to derive them from the (MO) model. This is also a covalency effect, which is different for  $t_{2g}$  and  $e_g$  orbitals, and with is completely neglected in the CF scheme. In particular, the values of B and C obtained from the  $\xi, \eta, \zeta$   $t_{2g}$  orbitals are the more reliable for a further use in the (CF) description[9]. We give in table 3, the B and C parameters issued from  $t_{2g}$  orbitals, relevant to cubic clusters with  $d$  representative of the spinel compounds. These B and C values allow to estimate the  ${}^2E - {}^4A_2$  energy difference as  $3j$ , while  $10 Dq$  may be obtained from the transition  $t_{2g}^{2.5} \rightarrow e_g^{0.5}$ , in the unpolarized spin case. These data are displayed in table 3(c).

	$ZnAl_2O_4$	$MgAl_2O_4$	$ZnGa_2O_4$	$ZnCr_2O_4$
$d(\text{Å})$	1.915	1.929	1.945	1.966
$1e_g \rightarrow 2e_g(a)$	17790	17138	16614	17323
$1a_{1g} \rightarrow 2e_g(a)$	17306	16710	15993	16805
$10Dq(a)$	17629	16710	15993	16805
$10Dq(c)$	16280	16050	15820	15450
$B(c)$	765	772	781	793
$C(c)$	2848	2885	2907	2952
${}^2E(c)$	15429	15603	15750	15993
${}^2E(b)$	16635			18135
$10Dq(b)$	18640			17260

Table 3 : Crystal field parameters and term energies ( $cm^{-1}$ ) from spin unrestricted TS calculations in the  $D_{3d}(a)$  and  $O_h(b)$  symetries. B and C values reffered as (c) are obtained from electrostatic integrals [9] while  $10 Dq$  is given by the TS procedure using spin restricted calculations for  $O_h [CrO_6]^{9-}$  clusters.

We see that the transition state (TS) procedure produces  $10 Dq$  values decreasing with increasing  $d$  in the cubic clusters. This is not so evident when the (CF) strenght is estimated from  $D_{3d}$  clusters (data a ) using transition from spin polarized eigenvalues. This gives a first exemple of the corrections induced by the trigonal distortions against the variations due only to the metal-ligand distance. We will come back on this point latter.

Finally, B and C increase slowly with d, as well as the  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$  energies, evaluated either from TS procedure ( ${}^2E(b)$ ) or from bielectronic integrals ( ${}^2E(c)$ ). This may be ascribed to the high charge (9-) of the small  $CrO_6$  clusters, where  $O^{2-}$  ( $2p^6$ ) ions are considered. Then, an increase of atomic radii which account for the increase of d, favours an electron transfer from the OS to the atomic sphere regions, and this transfer is probably overestimated. Indeed similar studies carried out on the  $[MnF_6]^{4-}$  clusters, bearing (-3e) charge, show a stability of B et C in the 1.9 to 2.1 Å range.

#### IV) Crystal field parameters and term energies

We use the optical data of references [1] and [3] for  $MgAl_2O_4$  and  $ZnGa_2O_4$ , [5] for  $ZnAl_2O_4$ , and [10] for  $ZnCr_2O_4$ . These optical results are used for fitting procedure allowing to derive the term energies from a (CF) model, applied to  $d^3$  configurations in trigonally distorted (CF) using the parameter set Dq,  $D\sigma$ ,  $D\tau$ ,  $\xi_{3d}$ , B and C. This procedure is described in details in reference [5].

The program used to obtain the term energies is a general one wich uses the strong field scheme. The analytical expressions of the one electron matrix elements inside the  $t_{2g}$  and  $e_g$  manifold are expressed in terms of the trigonal basis orbitals  $a_{1g}\pm$ ,  $e_g\pm$  according to Ballhausen [24] :

$$\alpha_1 = \langle a_{1g} \pm | V_{trig} | a_{1g} \pm \rangle = -4Dq - 2D\sigma - 6D\tau \quad (1)$$

$$\alpha_2 = \langle 1e_g \pm | V_{trig} | 1e_g \pm \rangle = -4Dq + D\sigma + \frac{2}{3}D\tau \quad (2)$$

$$\alpha_3 = \langle 2e_g \pm | V_{trig} | 2e_g \pm \rangle = 6Dq + \frac{7}{3}D\tau \quad (3)$$

$$\alpha_4 = \langle 2e_g \pm | V_{trig} | 2e_g \pm \rangle = \frac{\sqrt{2}}{3}(3D\sigma - 5D\tau) = v' \quad (4)$$

The  $v'$  and  $v$  (equal to  $\alpha_1 - \alpha_2$ ) parameters are defined by Pryce *et al.* [25].

The  $120 \times 120$  electrostatic matrix elements are then generated and expressed in function of  $D\sigma$ ,  $D\tau$ , Dq, B, C and  $\xi_{3d}$ .

The effects of spin-orbit and trigonal distortions on the term energies are analysed as follow. A cubic fit of  ${}^2E$ ,  ${}^4T_2$  and  ${}^4T_1$  terms is obtained using a Dq, B, and C parameter set neglecting the spin orbit constant. This leads to the results denoted as "cubic" in table 4. Then, the trigonal parameters  $D\sigma$ ,  $D\tau$  and the spin orbit coupling constant  $\xi_{3d}$  are introduced and a refined fit is achieved using the experimental splittings of  ${}^4A_2$ ,  ${}^2E$  and  ${}^4T_1$  terms, with

small modifications of the initial cubic parameters. These parameter sets are denoted as “trigonal” in table 4.

Compound	$ZnAl_2O_4$	$MgAl_2O_4$	$ZnGa_2O_4$	$ZnCr_2O_4$
A) Cubic				
$Dq$	1891	1845	1807	1710
$B$	665	670	666	661
$C$	3192	3216	3197	3173
$\frac{Dq}{B}$	2.84	2.75	2.71	2.59
$\frac{C}{B}$	4.8	4.8	4.8	4.8
B) Trigonal				
$Dq_{cub}$	1868	1819	1804	1706
$Dq$	1712	1704	1715	1628
$D_\sigma$	-760	-600	-300	-280
$D_\tau$	400	295	230	200
$B$	686	687	653.5	647.5
$C$	3224	3229	3263	3238
$\xi_{3d}$	250	250	250	250
$v$	-387	-167	-633	-493
$v'$	-2018	-1544	-966	-867
$\frac{C}{B}$	4.7	4.7	5.0	5.0

Table 4 : Crystal field, Racah and significant related parameters used in CF calculations ( $cm^{-1}$ ).

The calculated terms are compared to experiment in table 5. The absorption spectra taken from references [1] for  $ZnAl_2O_4$ ,  $ZnGa_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$  and [10] on  $ZnCr_2O_4$  powder are reported in figure 4a. They are compared to the calculated levels, convoluted by of 0.6 eV FMHW gaussian, given in figure 4.b. Moreover, to take into account the weak oscillator strength of  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ ,  ${}^2T_1$  and  ${}^2T_2$  transitions, these latter levels are weighted by a factor 0.5. The main contributions are then composed of  ${}^4T_1$  and  ${}^4T_2$  terms. These figures show clearly the decrease of these term energies when d increases.

compound		$ZnAl_2O_4$		$MgAl_2O_4$		$ZnGa_2O_4$		$ZnCr_2O_4$	
level		1.915		1.929		1.945		1.966	
<i>cubic</i>	<i>trigonal</i>	<i>calc.</i>	<i>obs.</i>	<i>calc.</i>	<i>obs.</i>	<i>calc.</i>	<i>obs.</i>	<i>calc.</i>	<i>obs.</i>
${}^4A_2$	${}^4A_2$	0	0	0	0	0	0	0	0
		1.95	1.9	1.5	1.8	0.9	1.0	0.9	1.0
${}^2E$		14568	14575	14653	14654	14549	14549	14411	14410
		578	584	659	660	586	589	441	441
${}^2T_1$	${}^2E$	15045		15148		15022		14889	
		174		251		108		971	
	${}^2A_2$	833		740		453		15277	
${}^4T_2$	${}^3A_1$	18811		18231		17900		16943	
		852		287		913		963	
	${}^4E$	878	18800	296	18500	18109	18400	17104	17390
		962		394		176		171	
		997		410		221		225	
		19047		441		281		215	
${}^2T_2$	${}^2A_1$	21332		21524		21681		21373	
	${}^2E$	23136		22855		22589		22171	
		144		876		597		193	
${}^4T_1$	${}^4A_2$	24268	23810	24046	24100	23844	23500	22822	22420
		276		051	313	845	2848	825	290
	${}^4E$	26773		25952		253094		24127	
		781	26920	958	25800	315	25000	139	23870
		783		959		320		149	
		788		967		328		156	

Table 5 : Energy level in spinel like compounds doped by  $Cr^{3+}$ .

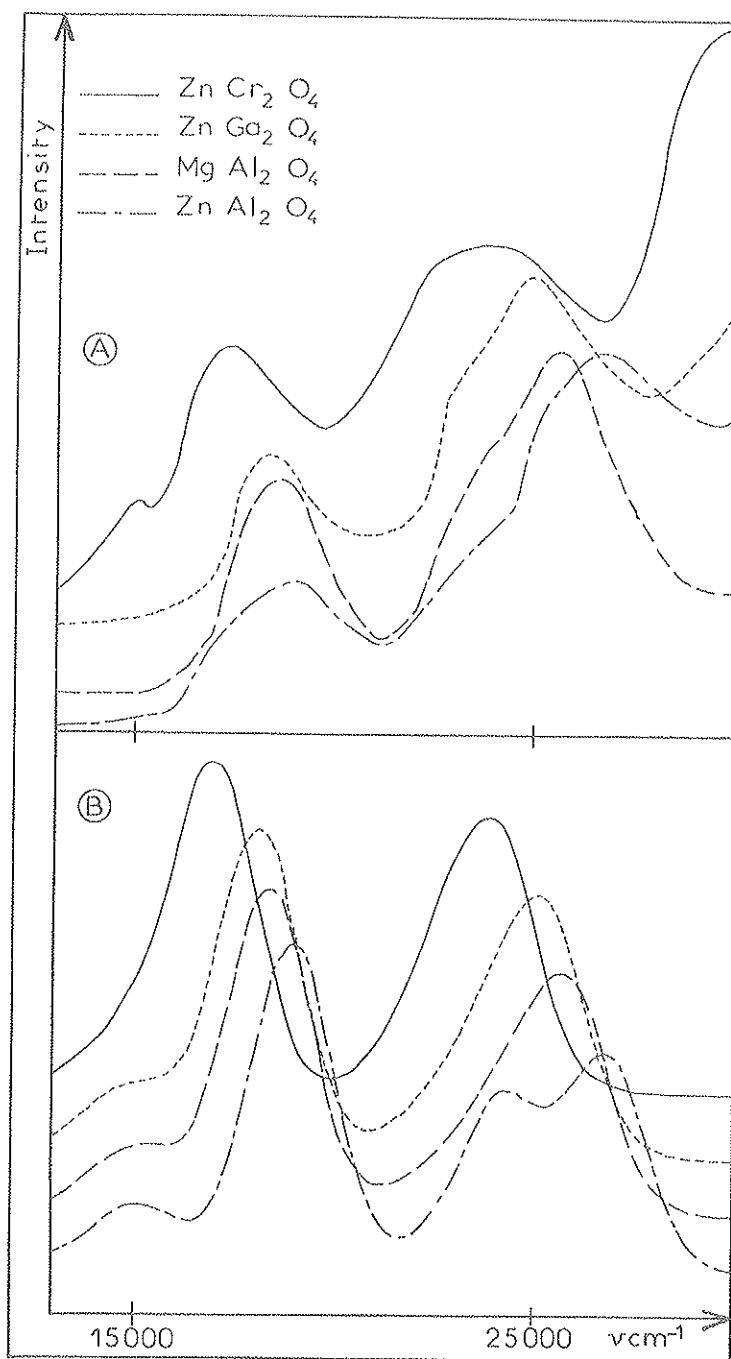


Figure 4 : Experimental (A) and calculated (B) absorption spectra for  $AB_2O_4$  spinels.

A more complete analysis of the relative weight of each transition is drawn from the calculation of the transition intensities. It is known that  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  transitions are mostly electric dipole allowed (ED), while for  ${}^4T_2$  and spin doublets issued from  ${}^2E$ ,  ${}^2T_1$  and  ${}^2T_2$ , the magnetic dipole (MD) ones contribute for a large amount to the band intensities. The MD oscillator strength of the  ${}^2E$  lines for  $ZnAl_2O_4$ , (setting it equal to 1). Then along the sequence, a slight increase of  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$  oscillator strength is observed, which is almost doubled for  $ZnCr_2O_4$ . Further, the  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  ( ${}^2T_2$ ) oscillator strength remains nearly stable

approximately equal to 0.8 (respectively 0.2) relatively to  ${}^2E$ . The oscillator strengths of the transition issued from the  ${}^4T_2$  substates increase deeply from  $ZnAl_2O_4$  to  $ZnCr_2O_4$ , and are respectively around 120 to 250 times larger than the reference. Concerning the  ${}^4T_1$  states, the MD contribution remains of the same magnitude as the  ${}^2E(1.25)$ , setting up clearly the weak part of the MD interaction to the total intensity of the absorption band.

## V) Discussion and conclusion

The examination of the parameter set deduced from (MO) calculations and experimental data show a general agreement between the Dq, B, C and  $\xi_{3d}$  values predicted by theory or deduced from experiment. It is not possible to relate quantitatively the orbital  $t_{2g}$  splitting to  $D_\sigma$  and  $D_\pi$  parameters, but the absolute values of the  ${}^4T_2$  splitting into  ${}^4A_1$  and  ${}^4E$  term is of the same magnitude as the  $1e_g$  and  $1a_{1g}$  orbital splitting.

We examine now more carefully the behaviour of the first excited terms  ${}^2E$  and  ${}^4T_2$  according to the distance d.

To this end, we draw laws in  $\alpha d^p$  for the energies of  ${}^2E$  and  ${}^4T_2$  terms using a regression analysis. First, the mean experimental energy dependance of  ${}^2E$  lines (expressed in  $cm^{-1}$ ) may be fitted by a law of the type  $E({}^2E)_e = 19809 d^{-0.4653}$ , with d in ( $\text{\AA}$ ). The weak exponent of d is coherent with the observed behaviour of  ${}^2E$  which remains nearly constant with d. On the other hand, the experimental mean energy of the observed  ${}^4A_2$  and  ${}^4E$  terms forming the cubic  ${}^4T_2$  one,  $E({}^4T_2)_e$  follows the law :

$$E({}^4T_2)_e = 1.19 \cdot 10^5 d^{-2.83}$$

while the dependance of the 10 Dq given by TS calculations (see table 3 and data c), equivalent to the cubic  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  transition, may be represented by  $E({}^4T_2)_t = 1.3410^5 d^{-3.26}$ , while in the purely ionic framework, 10 Dq is assumed to follow a  $d^{-5}$  law. To test the departure of the present data from this law, we construct 10  $Dq_e$  and 10  $Dq_t$  laws in  $d^{-5}$  by fitting  $10Dq_i = \alpha_i d^{-5}$  laws, with i standing for e (experimental results) and t (theoretical), with  $\alpha_i$  obtained by setting  $10 Dq_i = E({}^4T_2)$  for  $d=1.966 \text{\AA}$ .

These previous laws versus d are reported in figure 5. First, it is seen that the  $d^{-5}$  laws are very far from the actual behaviour of  ${}^4T_2$  terms versus d. The differences between the  $p_t$  (or  $p_e$ ) exponents with the ionic  $p=-5$  one come essentially from covalency effects. Indeed the electronic distributions in the  $t_{2g}$  ( $a_{1g}, 1e_g$ ) orbitals show a localisation of 70% of the electrons in the Cr region.

Moreover, the difference observed between the theoretical parameter  $p_t = -3.26$  and the experimental one  $p_e = -2.83$  may be analysed as follow. First of all, the theoretical parameter is relevant to a purely cubic case, it gives the zero phonon energy of  ${}^4T_2$  peak, and it assumes that the lattice remains undistorted when Cr substitutes Al or Ga. In our opinion, the second factor is certainly the more important. To support this assumption, we choose the case of  $ZnCr_2O_4$ . The  $Cr^{3+}$  ion is intrinsic to the the crystal, and this eliminates the third factor. Moreover, we neglect the trigonal effects, assuming that  $E({}^4T_2)_t = 15100 \text{ cm}^{-1}$  (table 2) represents the zero-phonon energy of the transition. This provides a shift  $({}^4T_2)_e - ({}^4T_2)_t$  of about  $2300 \text{ cm}^{-1}$  which may represent the shift between the maximum of the absorption of  ${}^4T_2$  band and its zero phonon energy, this latter being not observed. One further assumption is to keep this shift constant along the spinel sequence. This latter correction leads to the  $E({}^4T_2)_{e0}$  energies for the zero phonon experimental lines, described by the expression  $E({}^4T_2)_{e0} = 1.34 d^{-3.26}$ ; this behaviour is nearly similar to the one found for  $E({}^4T_2)_t$  [3]. One more argument in favor of a zero phonon shift around  $2300 \text{ cm}^{-1}$  is that spinels are expected to belong the intermediate (CF) region corresponding to  $E({}^4T_2) = E({}^2E)$ ; indeed, in some cases, a  ${}^4T_2$  band has been observed besides the  ${}^2E$  emission line, for  $ZnAl_2O_4 : Cr$ . This band has been attributed to a distorted site of  $Cr^{3+}$ . The analysis of curves in figure 5 shows that the crossing point between  $({}^4T_2)_e$  and  $({}^2E)_e$  curves is repelled to  $d = 2.1 \text{ \AA}$ , while the  $({}^4T_2)_{e0}$  and  $({}^2E)_e$  one is near  $d = 2 \text{ \AA}$ . This last situation, already observed in Cr doped garnets [9] is much more compatible with eventual dilatations of the spinel lattices created by the Cr substitution at the Al site in  $ZnAl_2O_4$  which would be at the origin of the simultaneous observation of  ${}^2E$  line and  ${}^4T_2$  band for same Cr sites, designing an intermediate (CF) situation. Let us recall that a similar situation is encountered in  $LaMgAl_{11}O_{19} : Cr$  crystals where typical Cr-O distances are  $1.98$  and  $1.96 \text{ \AA}$ , these crystals presenting tunable laser properties [7, 8].



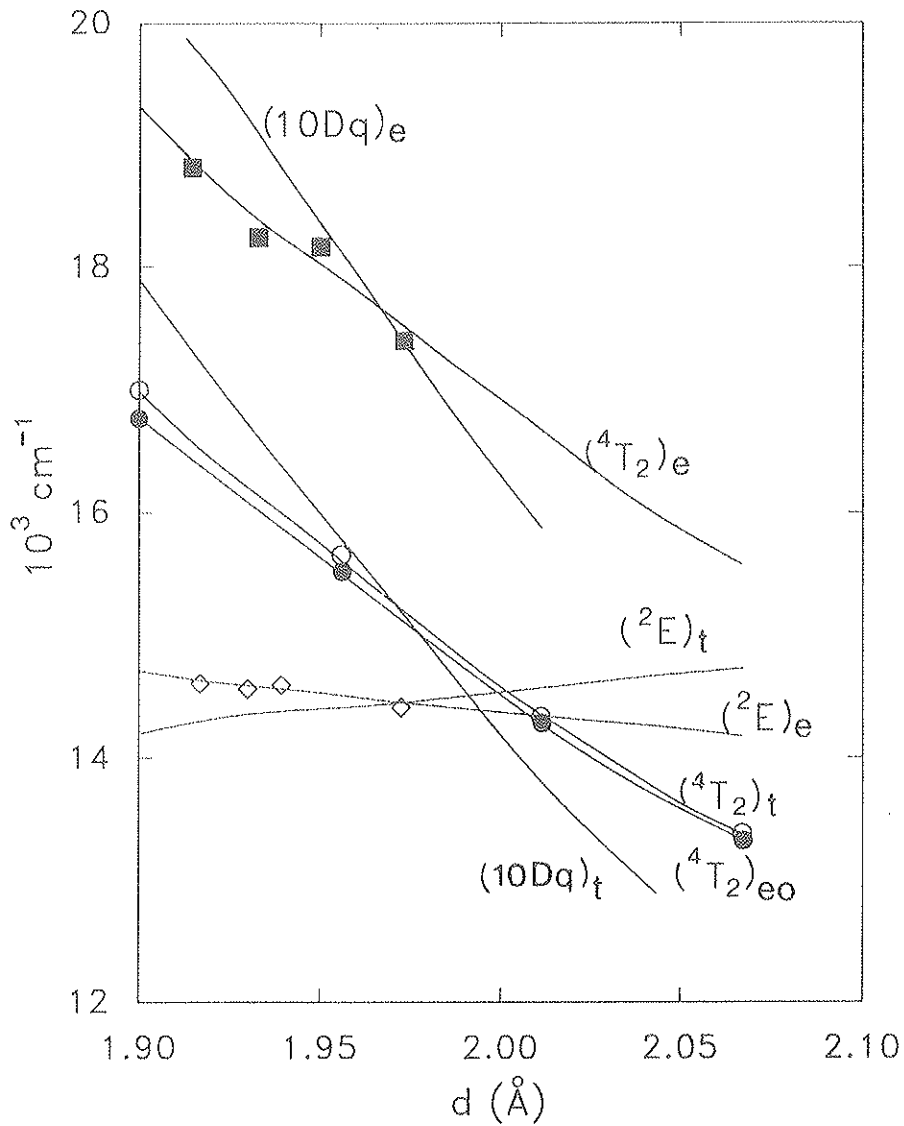


Figure 5 : Term energies calculated from LSD result (t) compared to experimental ones (e) various spinel compounds

- experimental  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  energies
- ◇ experimental  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  energies
- theoretical  ${}^4T_2$  energies compared to zero phonon ●

We come now to the examination of additional  $N_1$  and  $N_2$  lines in  $ZnAl_2O_4 : Cr$  emission spectra, described by  ${}^2E$  doublets located at 14455 and 14509  $cm^{-1}$  for  $N_2$  and 14524 and 14589  $cm^{-1}$  for  $N_1$  while the  ${}^4T_2$  maxima lie respectively at 18620  $cm^{-1}$  ( $N_2$ ) and 18420 ( $N_1$ ) [10]. Due to the small decrease of  ${}^4T_2$  energies compared to the one associated to the R site (table 5), a general dilatation of the lattice parameter is expected. Moreover, the  ${}^2E$  energies relevant to  $N_1$  lines are quite similar to the ones observed for R line in  $ZnGa_2O_4 : Cr$ , this seems to indicate that the  $N_1$  site in  $ZnAl_2O_4$  has local geometry similar to the Ga site in  $ZnGa_2O_4$ , which implies modifications of d and u parameters. For  $N_2$ , the  ${}^4T_2$  energy indicates a d distance near the  $ZnCr_2O_4$  one. The trigonal distortions are important enough in this case to modify significantly the  ${}^2E$  line. Cation inversion between the two principal classes of  $Cr^{3+}$  ions ( $B^4$  or  $A^6$ ), has been invoked in references [2, 10].

In conclusion, the theoretical crystal field parameters deduced from (MO) calculations provide useful knowledge to describe the trends in the spectroscopic data observed along a sequence of spinel compound. In particular, the Racah and spin orbit parameters are predicted with a good accuracy. The analyse of specific sites of  $Cr^{3+}$  doping ions may be attempted on the basis of these previous results.

## REFERENCES

- [1] D.L. Wood, G.F. Imbusch, R.M. Macfarlane, P. Kisliuk and D.M. Larkin, *J. Chem. Phys.* 48, 5255 (1968).
- [2] J. Derkosch and W. Mikenda, *J. Lumin.* 28, 431 (1983).
- [3] H.M. Kahan and R.M. Macfarlane, *J. Chem. Phys.* 54, 5197 (1971).
- [4] V. Ponçon, M. Bouderbala, G. Boulon, A.M. Lejus, R. Reisfeld, A. Buchand, M. Ish-Shalom, *Chem. Phys. Letters* 130, 444 (1986).
- [5] S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura : *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* Academic Press New York (1970).
- [6] W. Nie, F.M. Michel Calendini, C. Linares, G. Boulon, *J. of Luminescence*, 46, 177 (1990).
- [7] F. Michel-Calendini, *Proceedings of Advances in Laser ILSIV, Atlantic City* (1987).
- [8] F. Michel-Calendini, K. Bellafrouh, V. Ponçon et G. Boulon, *Journal de Physique (Paris)*, 48, Colloque C7, 497 (1987).
- [9] K. Bellafrouh, H. Chermette, C. Daul, A. Goursot, F. Michel-Calendini, *J. Chimie Physique* 86, 933 (1989).
- [10] W. Nie, G. Boulon, C. Mai, C. Esnouf, Xu Rundjun, J. Zarzycki, *J. Non. Crys. Solids*, to appear.
- [11] Von P. Fischer, *Zeit fur Krist.* 124, 275 (1967).
- [12] J.C. Slater, *Quantum theory of Molecules and Solids*. Vol II, McGraw Hill New York, London , p. 345 (1965).
- [13] P.M. Racah, R.J. Bouchard and Wold, *J. Applied Phys.* 37, 1436 (1966).
- [14] P. Moretti and F.M. Michel-Calendini, *Phys. Rev. B* 34, 8538 (1986).
- [15] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980).

- [16 ] A. Goursot and H. Chermette, *Can. J. Chem.* 29, 779 (1986).
- [17] M. Boring and J. H. Wood, *J. Chem. Phys.* 71, 32 (1979).
- [18] S. Ohnishi et S. Sugano, *Jap. J. of Appl. Phys.* Vol. 21, No.5, L309 (1982).
- [19] H. Adachi, S. Shiokawa, M. Tsukada, C. Satoko and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* 47, 1528 (1979).
- [20] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. IV Vol. IV, McGraw Hill New York, London, (1974).
- [21] J.S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, (1971).
- [22] C. Daul and A. Goursot, *Inst. J. Quantum Chem.* 39, 779 (1986).
- [23] D. Case and M. Karplus, *Chem. Phys.* 72, 7 (1980).
- [24 ] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw Hill, New York (1962).
- [25] M. H. L. Pryce and W. A. Runciman, *Dis. Faraday Soc.* 26, 34 (1958).

	$a(\text{\AA})(\text{cell parameter})$	$u(\text{oxygen parameter})$	$d(\text{\AA})(B^{3+} - O)$
$ZnAl_2O_4(a)$	8.086	0.236	1.915
$MgAl_2O_4(a)$	8.083	0.238	1.929
$ZnGa_2O_4(b)$	8.330	0.232	1.945
$ZnCr_2O_4(c)$	8.330	0.235	1.966

Table 1 - Cell parameters for spinel compounds from references, [11](a), [12](b), and [13] (c).

	$ZnAl_2O_4$	$MgAl_2O_4$	$ZnGa_2O_4$	$ZnCr_2O_4$
$d(\text{\AA})$	1.915	1.929	1.945	1.966
$1e_g \rightarrow 2e_g(a)$	17790	17138	16614	17323
$1a_{1g} \rightarrow 2e_g(a)$	17306	16710	15993	16805
$10Dq(a)$	17629	16710	15993	16805
$10Dq(c)$	16280	16050	15820	15450
$B(c)$	765	772	781	793
$C(c)$	2848	2885	2907	2952
${}^2E(c)$	15429	15603	15750	15993
${}^2E(b)$	16635			18135
$10Dq(b)$	18640			17260

Table 3 - Crystal field parameters and term energies ( $cm^{-1}$ ) from spin unrestricted TS calculations in the  $D_{3d}(a)$  and  $O_h(b)$  symmetries. B and C values referred as (c) are obtained from electrostatic integrals [9] while 10Dq is given by the TS procedure using spin restricted calculations for  $O_h [CrO_6]^{9-}$  clusters.

a)  $ZnAl_2O_4$ 

$Ox_1$	2.3974	$\pm 1.3853$	$\pm 2.3299$
$Ox_2$	-2.3974	$\pm 1.3853$	$\pm 2.3299$
$Ox_3$	0.	$\mp 2.7707$	$\pm 2.3299$

$$R_{Cr} = 2.1063 \quad R_{Ox} = 1.8746 \quad R_{O_{ut}} = 5.4936$$

b)  $ZnCr_2O_4$ 

$Ox_1$	2.4495	$\pm 1.4144$	$\pm 2.4093$
$Ox_2$	-2.4495	$\pm 1.4144$	$\pm 2.4093$
$Ox_3$	0.	$\mp 2.8285$	$\pm 2.4093$

$$R_{Cr} = 2.1608 \quad R_{Ox} = 1.9235 \quad R_{O_{ut}} = 5.6364$$

c)  $ZnGa_2O_4$ 

$Ox_1$	2.3837	$\pm 1.3762$	$\pm 2.4367$
$Ox_2$	2.3837	$\pm 1.3762$	$\pm 2.4367$
$Ox_3$	0.	$\pm 2.7524$	$\pm 2.4367$

$$R_{Cr} = 2.1377 \quad R_{Ox} = 1.9026 \quad R_{O_{ut}} = 5.5762$$

d)  $MgAl_2O_4$ 

$Ox_1$	2.4418	$\pm 1.4098$	$\pm 2.3113$
$Ox_2$	-2.4418	$\pm 1.4098$	$\pm 2.3113$
$Ox_3$	0.	$\pm 2.8197$	$\pm 2.3113$

$$R_{Cr} = 2.1202 \quad R_{Ox} = 1.8899 \quad R_{O_{ut}} = 5.5363$$

**Table 2** - Oxygen atomic positions and atomic sphere radii  $R_i$  in Cr doped spinel compounds (in atomic units).

<i>Compound</i>	<i>ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>
A) Cubic				
<i>D<sub>q</sub></i>	1891	1845	1807	1710
<i>B</i>	665	670	666	661
<i>C</i>	3192	3216	3197	3173
$\frac{D_q}{B}$	2.84	2.75	2.71	2.59
$\frac{C}{B}$	4.8	4.8	4.8	4.8
B) Trigonal				
<i>D<sub>q<sub>cub</sub></sub></i>	1868	1819	1804	1706
<i>D<sub>q</sub></i>	1712	1704	1715	1628
<i>D<sub>σ</sub></i>	-760	-600	-300	-280
<i>D<sub>τ</sub></i>	400	295	230	200
<i>B</i>	686	687	653.5	647.5
<i>C</i>	3224	3229	3263	3238
<i>ξ<sub>3d</sub></i>	250	250	250	250
<i>v</i>	-387	-167	-633	-493
<i>v'</i>	-2018	-1544	-966	-867
$\frac{C}{B}$	4.7	4.7	5.0	5.0

Table 4 - Crystal field, Racah and significant related parameters used in CF calculations ( $cm^{-1}$ ).

## C - Application aux grenats

*Publié au Journal de Chimie Physique (4, 86 (1989))*

Calcul des multiplets de spin de l'ion  $Cr^{3+}$   
pour des clusters  $(CrO_6)^{9-}$   
Application à la luminescence des grenats de Ga  
dopés au chrome

K. Bellafrouh<sup>(1)</sup>, H. Chermette<sup>(1)</sup>, C. Daul<sup>(2)</sup>, A. Goursot<sup>(3)</sup>  
et F. Michel-Calendini<sup>(4)</sup>

(1) Institut de Physique Nucléaire (IN2P3) F-69622 Villeurbanne, France

(2) Institut de Chimie Inorganique, Université de Fribourg, Suisse

(3) Ecole Nationale Supérieure de Chimie, F-34075, Montpellier, France

(4) Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, F-69622 Villeurbanne, France

(Reçu le 29.9.88, accepté le 14.12.88)

### Résumé

La luminescence de  $Cr^{3+}$  a été étudiée de manière extensive et la dépendance du spectre d'absorption avec la distance Cr-O a été mise en évidence<sup>1,2,3</sup>. Dans le présent travail, on a calculé les intégrales électrostatiques (a, b, c, d, e, f, g, h, i, j)<sup>7</sup>, nécessaires à la détermination des multiplets de spin. Mais du fait de la délocalisation de l'orbitale  $e_g$  dans la région de l'outersphère, nous nous sommes ramenés au modèle proposé par Tanabe et Sugano<sup>1</sup>. L'influence de la distance Cr-O (0.19 à 0.22 nm) sur la structure électronique a été étudiée, et à partir des diagrammes de termes, on a discuté les résultats expérimentaux relatifs aux grenats dopés au chrome.

### Abstract

The  $Cr^{3+}$  luminescence in various garnets host has been studied and the dependence of the absorption spectrum on the Cr-O bond distance has already been evidenced. In this work, electrostatic integrals have been calculated in order to determine spin multiplets. However the strong delocalisation of the  $e_g$  molecular orbital in the outersphere inhibits accurate determinations. Therefore the incidence of the Cr-O distance on the terms diagrams has been studied in regards to Tanabe Sugano model. A comparison with experimental results obtained for  $Cr^{3+}$  doped garnets is discussed.



## I. Introduction

Les matrices électrostatiques des éléments de transition  $d^n$  s'expriment dans un environnement cubique au moyen de 10 intégrales et de "10 Dq", quantité qui traduit la force du champ cristallin<sup>1</sup>. L'approche théorique faite par Racah d'une part et par Tanabe et Sugano d'autre part, permet de réduire ce nombre d'intégrales à 3. En effet il est montré que chacune d'elle peut s'exprimer au moyen de A, B, C et que les multiplets de spin dépendent uniquement de 3 paramètres (B, C, 10 Dq). Nous travaillons dans la symétrie octaédrique ( $O_h$ ) prépondérante du site de  $Cr^{3+}$ .

## II. Méthodologie

La méthode MS- $X\alpha$ <sup>4</sup> permet d'obtenir les orbitales moléculaires du cluster  $(CrO_6)^{9-}$  et en particulier celles des niveaux 3d du chrome, à partir desquelles seront évaluées les intégrales biélectroniques de l'opérateur  $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ .

### A) Calcul des valeurs propres

Afin de déterminer les valeurs propres du cluster on a utilisé la méthode MS- $X\alpha$  dans sa version spins non polarisés. Les paramètres utilisés sont regroupés dans le tableau I.

Paramètres  $\alpha$

$$\alpha_{Cr} = 0.71296 \quad \alpha_{Ox} = 0.74447$$

$$\alpha_{Os} = \alpha_{is} = 0.73996$$

$$\text{Charge de Watson : } Q(CrO_6) = 9.5$$

$$\text{Rayon des sphères : } R_{Ox}/R_{Cr} = 0.89$$

Tableau I : Paramètres  $X_\alpha$ .

Signalons que les paramètres d'échange  $\alpha$  sont tirés des tables de Schwarz<sup>5</sup> et que le rapport  $R_{Ox}/R_{Cr}$  satisfait au critère de Norman<sup>6</sup> pour des sphères tangentes. On obtient ainsi les énergies des différentes orbitales 3d, telles qu'elles sont décrites sur la figure 1, pour une distance Cr-O=0.2 nm. Les distributions électroniques en % respectivement dans l'intersphère, l'outersphère et les régions atomiques sont également indiquées.

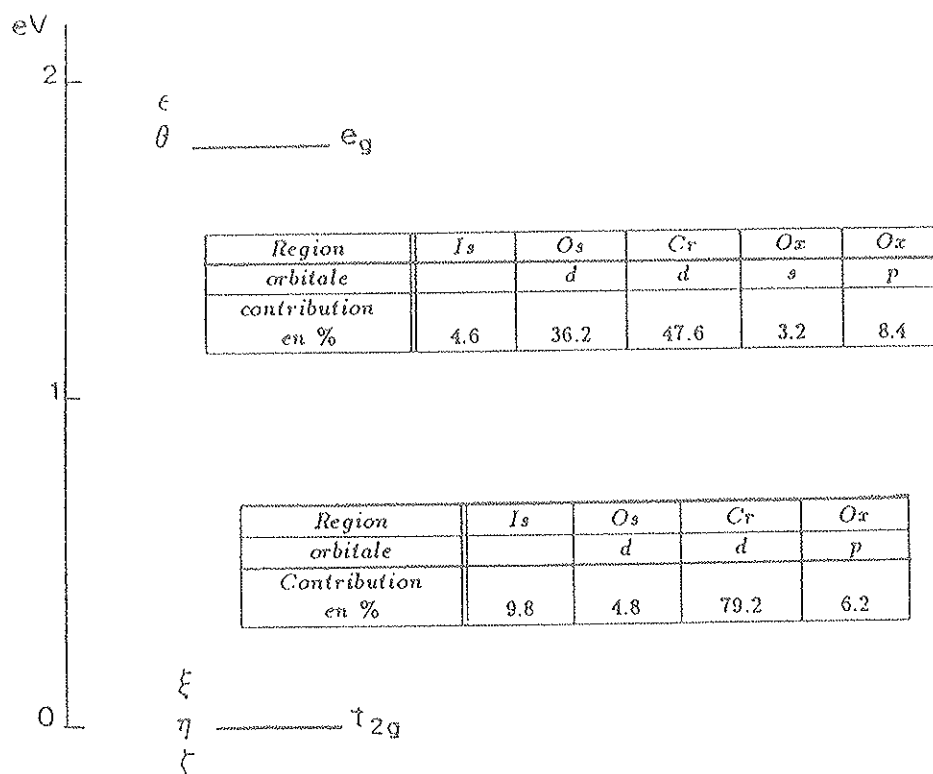


Figure 1 : Eclatement des niveaux "3d" du Chrome dans la symétrie  $O_h$ .

On remarque que le niveau  $e_g$  est très délocalisé dans la région extramoléculaire (figure 1). Nous discuterons par la suite de l'effet de cette délocalisation sur le calcul des intégrales électrostatiques. La contribution des oxygènes dans l'orbitale  $t_{2g}$  reste faible, en effet ceux-ci établissent une liaison de type  $\pi$  avec l'ion central dans cette représentation, et de nombreux auteurs considèrent cette orbitale comme une orbitale purement métallique.

## B) Calculs des intégrales biélectroniques

Une méthode de calcul des intégrales biélectroniques à partir des résultats des calculs MS- $X\alpha$  a été développée par C. Daul et A. Gourso<sup>7</sup>. Nous en rappelons les grandes lignes.

Dans les calculs des propriétés à deux électrons il est nécessaire d'utiliser une fonction d'onde où la distribution de charge n'est pas "muffin-tin", ce qui n'est pas le cas des résultats MS- $X\alpha$ . D'autre part, si on sait calculer les intégrales nécessaires à l'intérieur des sphères atomiques et de l'outersphère, le calcul dans la région de l'intersphère est délicat, dû à la forme irrégulière du domaine d'intégration et à la nature de la fonction d'onde à cet endroit.

En effet, la fonction d'onde dans les régions atomiques s'écrit sous la forme :

$$\Psi_i^\alpha(\vec{r}) = \sum_{l,m} C_{i,l,m}^\alpha P_{i,l,m}^\alpha(r_\alpha) Y_{l,m}(\omega_\alpha)$$

tandis que celle de la région de l'intersphère s'écrit :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{i,l,m}^o \eta_l(kr_o) + \sum_{\alpha=1}^N A_{i,l,m}^\alpha j_l(kr_\alpha) Y_{l,m}(\omega_\alpha)$$

$C_{i,l,m}^\alpha; A_{i,l,m}^\alpha; A_{i,l,m}^o$  sont des coefficients déterminés en imposant la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée à la surface des sphères.

$j_l(kr)$  : fonction de Bessel sphérique,  $\eta_l(kr)$  : fonction de Neuman.

Pour palier à ces deux difficultés, D. Case *et al.*<sup>8</sup> ont proposé de répartir la charge de l'intersphère dans les régions atomiques par l'expansion des fonctions d'ondes au delà des rayons des sphères  $b_\alpha$ .

La répartition se fait de manière auto-cohérente à partir d'une première valeur du potentiel au delà des rayons atomiques, évaluée sous la forme :

$$V_\alpha(r) = a \frac{(Q_\alpha - Z_\alpha)}{r} \quad \text{pour} \quad r > b_\alpha$$

où  $Q_\alpha$  est la charge effective de l'atome et  $Z_\alpha$  son nombre atomique.

A l'issue de ces deux étapes on obtient des fonctions d'ondes moléculaires de la forme :

$$\begin{cases} \Phi_i(\vec{r}) = \sum_{l,m} C_{i,l,m}^\alpha P_{i,l,m}^\alpha(\vec{r}_\alpha) Y_{l,m}(\omega_\alpha) & \text{pour } r \in \alpha \\ \Phi_i(\vec{r}) = 0 & \text{pour } r \in \alpha \end{cases}$$

Sur cette nouvelle fonction d'onde sera évalué l'opérateur à deux électrons  $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$  dans la symétrie octaédrique  $O_h$ . Ainsi, on peut calculer les intégrales électrostatiques de la forme suivante :

$$\langle ij|kl \rangle = \int \Phi_i(\vec{r}_1) \Phi_j(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Phi_k(\vec{r}_1) \Phi_l(\vec{r}_2)$$

où  $\Phi$  a la forme donnée plus haut.† Ces intégrales électrostatiques dépendent donc des coefficients  $C_{i,l,m}^\alpha$  et ainsi de la covalence entre le métal et les coordinats et se réduisent à :

$$\sum_{k=0}^{\infty} R^k * A^k$$

où  $R^k$  est une intégrale de Slater (notée  $F^k(dd)$  par Tanabe et Sugano) et  $A^k$  est une intégrale de Gaunt. Chaque intégrale de Slater fait intervenir la partie radiale des orbitales "3d", du fait que la fonction radiale de  $t_{2g}$  est différente de celle de  $e_g$  les résultats vont dépendre du jeu de fonctions d'ondes choisi.

Les dix intégrales électroniques s'expriment, en symétrie cubique, en fonction des trois paramètres de Racah A, B, C (exemple :  $a = \langle \xi\xi | \xi\xi \rangle = A + 4B + 3C$ ) qui dépendent eux même des intégrales de Slater de la manière suivante :

$$A = F_0 - 49F_4, \quad B = F_2 - 5F_4, \quad C = 35F_4$$

### III. Résultats théoriques

Les valeurs des différentes intégrales pour la distance Cr-O = 0.2 nm, sont reportées dans le tableau II.

On remarque que les 10 intégrales se répartissent en quatre groupes :

a, b, j, qui utilisent uniquement les fonctions d'onde de type  $t_{2g}$ ,

e, f, qui utilisent les fonctions d'onde de type  $e_g$ ,

c, d, g, h, basées sur 2 fonctions  $t_{2g}$  et 2 fonctions  $e_g$ ,

i, basée sur 3 fonctions  $t_{2g}$  et 1 fonction  $e_g$ .

---

† Ces intégrales sont évaluées en supposant nul l'overlap entre les distributions de charge sur des sphères différentes (approximation NDDO). Il ne reste donc à calculer que des intégrales bi-centriques (centres  $\alpha$  et  $\beta$ ), telles que  $\vec{r}_1$  s'identifie à  $\vec{r}_\alpha$  et  $\vec{r}_2$  à  $\vec{r}_\beta$ .

	<i>Integrale</i>	<i>valeur (cm)<sup>-1</sup></i>	<i>B(cm)<sup>-1</sup></i>	<i>C(cm)<sup>-1</sup></i>	<i>C/B</i>
<i>a</i>	$\langle \xi\xi \xi\xi \rangle$	135363	800	2986	3.73
<i>b</i>	$\langle \xi\xi \eta\eta \rangle$	124588	800	2986	3.73
<i>c</i>	$\langle \xi\xi \theta\epsilon \rangle$	1291	554	2075	3.74
<i>d</i>	$\langle \xi\xi \epsilon\epsilon \rangle$	86034	554	2075	3.74
<i>e</i>	$\langle \theta\theta \theta\theta \rangle$	64917	386	1458	3.77
<i>f</i>	$\langle \theta\epsilon \theta\epsilon \rangle$	3005	386	1458	3.77
<i>g</i>	$\langle \theta\eta \theta\eta \rangle$	2607	545	2062	3.74
<i>h</i>	$\langle \theta\eta \epsilon\eta \rangle$	944	545	2062	3.74
<i>i</i>	$\langle \theta\eta \xi\xi \rangle$	1142	659	2475	3.74
<i>j</i>	$\langle \xi\eta \xi\eta \rangle$	5387	800	2986	3.73

Tableau II : Valeurs des différentes intégrales ainsi que celles des paramètres de Racah obtenues pour  $d_{Cr-O} = 0.2 \text{ nm}$ .

Les intégrales électrostatiques B et C qui s'en déduisent se répartissent également suivant ces 4 groupes. On remarque que les intégrales calculées à partir des orbitales  $e_g$  sont très faibles par rapport à celles calculées à l'aide des  $t_{2g}$ . En fait, on s'attendait à ce que l'orbitale  $e_g$  conduise à des valeurs faibles des intégrales électrostatiques, puisqu'elle participe à une liaison  $\sigma$ . Mais cette délocalisation due à la covalence des liaisons reste faible comparée à la délocalisation de l'orbitale  $e_g$  dans la région extramoléculaire (voir les répartitions électroniques indiquées sur la figure 1), et cette dernière est la cause principale des faibles valeurs des intégrales calculées. De ce fait, les seules intégrales significatives sont celles calculées à partir des orbitales moléculaires  $t_{2g}$  et nous sommes ainsi ramenés aux calculs des paramètres de Racah B, C à partir du groupe 1 (a, b, j).

Il est important de noter que le rapport C/B est pratiquement constant et voisin de 3.74, indépendamment du groupe de fonctions utilisé. Rappelons que ce rapport est toujours considéré comme une constante pour réduire le nombre de paramètre d'ajustement des

spectres expérimentaux. Tanabe et Sugano ont montré la constance de ce rapport<sup>1</sup> et ils ont pris la valeur de 4.5 pour l'ion libre  $\text{Cr}^{3+}$ .

La différence d'énergie entre les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ , obtenue par l'état de transition  $\Delta_{t_s} : t_{2g}^{2.5} \mapsto e_g^{0.5}$ , correspondrait approximativement au paramètre "10Dq". Des calculs similaires sont effectués pour des clusters, dont la distance métal ligand varie entre 0.19 et 0.22 nm. Les valeurs de B et C sont reportées sur la figure 2 et celles de  $\Delta_{t_s}$  sur la figure 3.

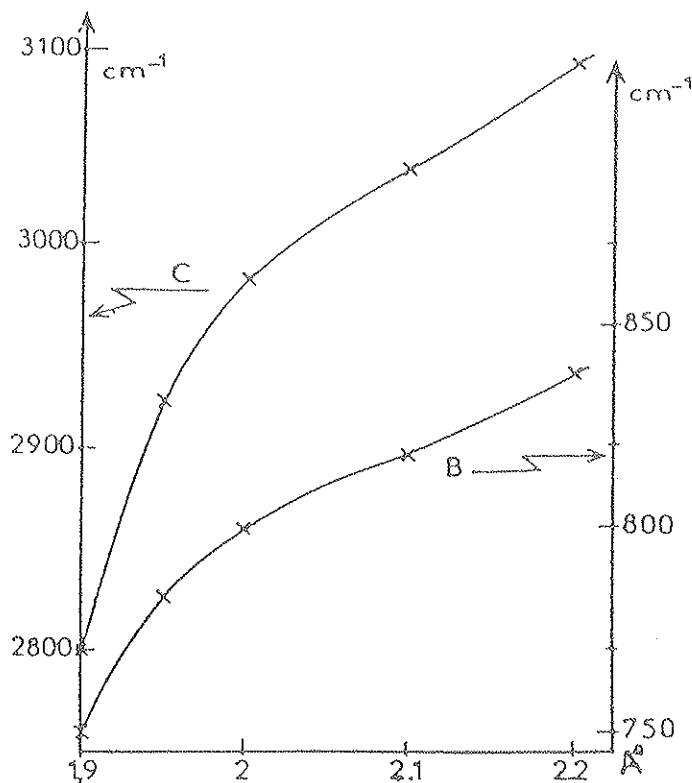


Figure 2 : Variations de B et C en fonction de la distance métal-coordinat.

Dans l'ensemble de cette étude, nous avons gardé le même rapport de rayons de sphères  $R_{ox}/R_{cr} = 0.89$ , ainsi que tous les paramètres du tableau I.

On remarque que B et C croissent en fonction de la distance métal-coordinat "d" et restent dans un rapport 3.74.  $\Delta_{t_s}$  décroît avec "d" mais moins rapidement que ne le prédit la théorie du modèle électrostatique à charges ponctuelles qui prévoit une variation en  $\frac{1}{d^5}$  (figure 3) cette dépendance a été largement discutée pour le cas de  $(\text{MnF}_6)^{4-}$  par d'autres auteurs<sup>9,10</sup>.

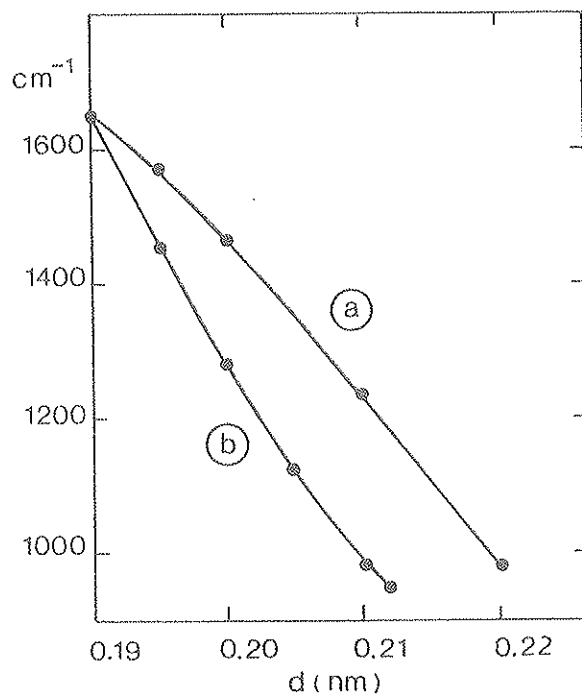


Figure 3 : Variation de  $\Delta_{ts}$  (a) et  $Dq$  ( en  $1/d^5$ ) (b) avec la distance métal-coordinat.

#### IV. Comparaison avec les résultats expérimentaux sur les grenats dopés au chrome.

Les paramètres  $B$ ,  $C$  et  $\Delta_{ts}$  obtenus par le calcul  $MS-X_\alpha$  sont introduits dans les matrices électrostatiques représentant les niveaux d'énergie des multiplets de spin, et la variation de ces derniers en fonction de la distance est reportée sur la figure 4. L'évolution de ces niveaux en fonction de  $Dq/B$  donné par Tanabe et Sugano est décrite sur la figure 5.

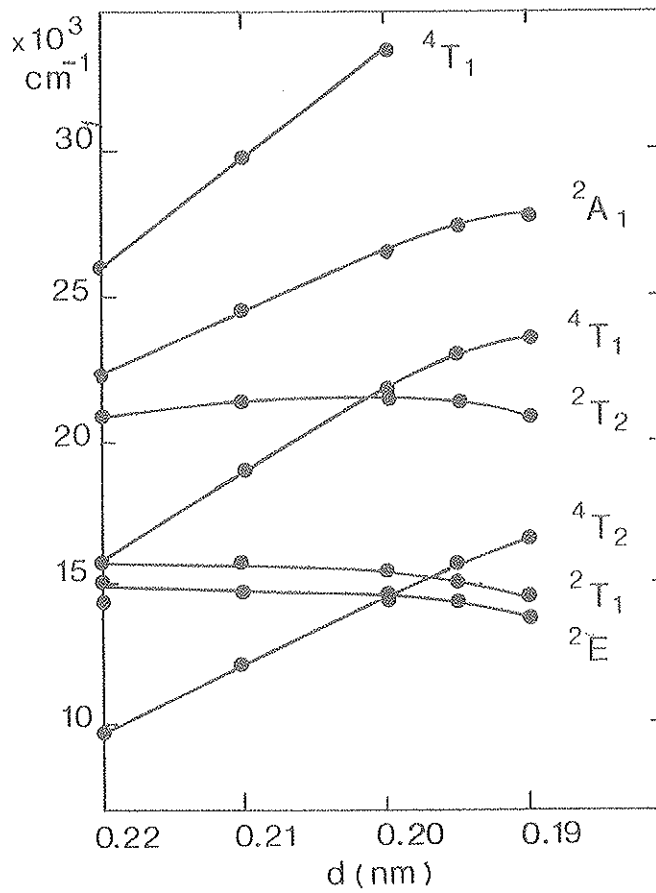


Figure 4 : Variation des niveaux d'énergie de  $\text{Cr}^{3+}$  en fonction de "d".

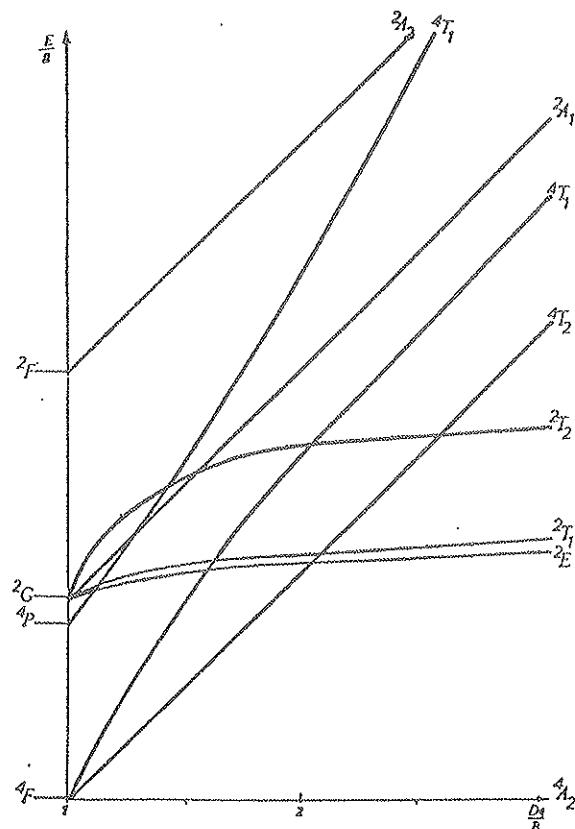


Figure 5 : Schéma des termes de  $\text{Cr}^{3+}$  dans la symétrie octaédrique (réf. 1.).



On remarque que les termes  ${}^4T_2$  et  ${}^2E$  se croisent pour une distance "d" voisine de 0.2 nm correspondant à une énergie de  $14550 \text{ cm}^{-1}$  (champ intermédiaire) séparant une région dite de champ faible " $d \geq 0.2 \text{ nm}$  ( ${}^4T_2$  au-dessous de  ${}^2E$ ), dont l'émission se traduit par une bande large, d'une région dite de champ fort : " $d \leq 0.2 \text{ nm}$  ( ${}^4T_2$  supérieure à  ${}^2E$ ) dont l'émission se traduit par une raie fine ( ${}^2E \mapsto {}^4A_2$ )

Cette zone intermédiaire est très bien décrite par les grenats de gallium dopés au chrome  $Y_3Ga_5O_{12}$  (YGG),  $Y_3(Sc, Ga)_2Ga_3O_{12}$  (YSGG),  $Gd_3(Sc, Ga)_2Ga_3O_{12}$  (GSGG),  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (GGG),  $(La, Lu)_3Ga_5O_{12}$  (LLGG), qui possèdent la formule chimique de type  $C_3A_2O_3D_{12}$  où C représente le dodécaèdre, A l'octaèdre et D le tétraèdre décrits sur la figure 6.

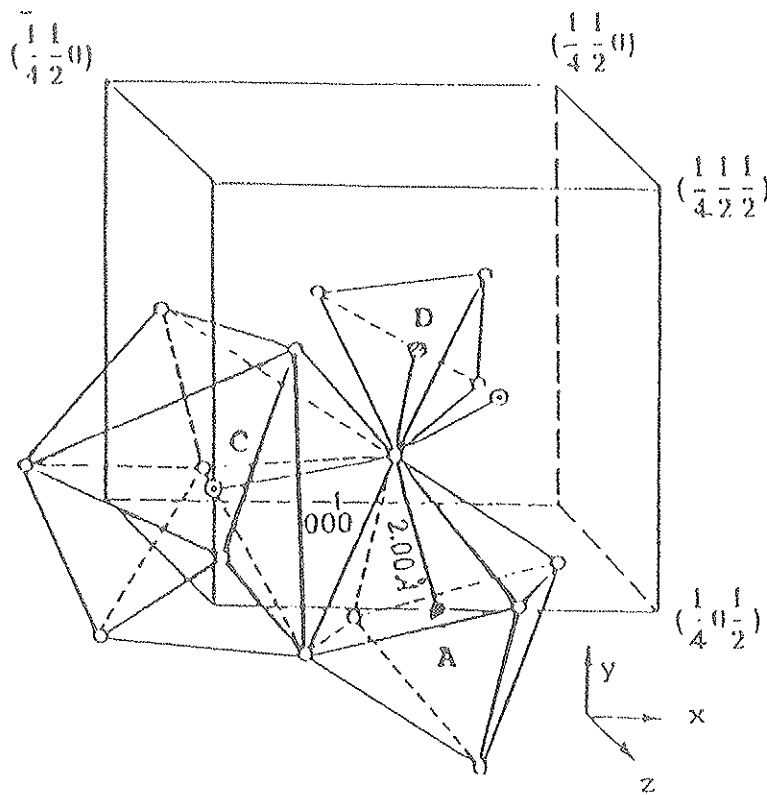


Figure 6 : Structure et différents sites dans les grenats.

Le chrome se substitue au cation A qui est en site  $C_{3i}$ , considéré dans une première approximation comme étant de symétrie  $O_h^{11,12}$  et la distance "d" est voisine de 0.2 nm.

Les énergies à zéro phonon des raies  ${}^2E, {}^4T_2, {}^4T_1$  associées aux composés YGG, GGG, YSGG, GSGG, LLGG<sup>3</sup> (Tableau III) et les énergies calculées pour des valeurs de 0.195, 0.2 et 0.21 nm (Tableau IV) peuvent être comparées en première approximation, un calcul complet des énergies à zéro phonon paraît superflu en raison des approximations incluses dans le calcul des intégrales électrostatiques.

<i>Termes Composes</i>	$E_0(^2E)$	$E_0(^4T_2)$	$E_0(^4T_1)$
<i>YGG</i>	14450	15100	21520
<i>GGG</i>	14360	14740	21040
<i>YSGG</i>	14440	14790	21130
<i>GSGG</i>	14430	14480	20835
<i>LLGG</i>	14500	14800	19670

Tableau III : Position des termes  $^2E$ ,  $^4T_2$ ,  $^4T_1$  par rapport au fondamental  $^4A_2$  (valeurs expérimentales de la réf. 3 en  $\text{cm}^{-1}$ ).

<i>Termes "d" en nm</i>	$E_0(^2E)$	$E_0(^4T_2)$	$E_0(^4T_1)$	% $C_r^*$
0.195	14380	15700	23036	82.53
0.2	14630	14510	21732	83.76
0.21	14780	12180	18938	86.63

Tableau IV : Valeurs des états  $^4T_2$ ,  $^4T_1$  et  $^2E$  obtenues à partir des paramètres de Racah, déduits des calculs  $MS-X_\alpha$

(\* % du chrome dans l'orbitale  $t_{2g}$  après l'expansion des sphères).

L'examen des valeurs de ce tableau permet de tirer les conclusions suivantes :

Le paramètre  $10 Dq$ , autrement dit la force du champ cristallin, dépend étroitement de la distance métal-coordinat donc de l'interaction électrostatique et de la covalence des liaisons et cela se traduit dans le tableau par une grande variation de l'énergie  $E_0(^4T_2)$  du terme  $^4T_2$  en fonction de "d". Par contre, la variation de l'énergie du terme  $^2E$  n'est pas significative puisque c'est principalement une fonction des paramètres B et C qui varient lentement.

La région du champ intermédiaire a été obtenue pour "d" = 0.2 nm. Néanmoins, ce résultat doit être considéré avec les réserves suivantes :

i) Le calcul n'inclut pas les effets du couplage spin-orbite, qui par mélange, conduisent à l'éclatement des multiplets de spin.

ii) Le site de  $\text{Cr}^{3+}$  dans les grenats n'est pas parfaitement octaédrique, mais présente des perturbations trigonales ou tétraogonales, qui peuvent modifier la position et le nombre des termes et par suite la région de croisement.

iii) Comme on l'a vu précédemment, le calcul donne des valeurs différentes pour B et C selon le type d'orbitales moléculaires choisies mais on doit souligner la constance du rapport B/C, qui est en accord avec les travaux de Tanabe et Sugano.

## V. Conclusion

Cette étude montre la possibilité de déterminer les principaux paramètres nécessaires à l'obtention des termes spectroscopiques d'un ion 3d dans une matrice cristalline, à l'aide de calculs faisant intervenir des orbitales moléculaires entre le dopant et ses coordinats, ce qui est une meilleure approche que l'utilisation des paramètres de l'ion libre réduit par un facteur de covalence. Ces résultats pourront être affinés par l'utilisation de toutes les orbitales moléculaires (ce qui implique de trouver une solution à la délocalisation des niveaux  $e_g$  dans l'outersphère), par l'introduction des effets de couplage spin-orbite et enfin les perturbations du champ cubique.

## REFERENCES

- 1) S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*, Academic Press - New York (1970).
- 2) G. Boulon, C. Garapon, A. Monteil, *Advances in Laser Science II. Processings of the 1986 International Laser Science Conference American Institute of Physics Seattle(WA)-USA, 21-24 Octobre 1986.*
- 3) B. Struve, G. Huber, *Appl. Phys*, B36, 195-201 (1985).
- 4) K. H. Johnson, *Adv. in Quantum Chem.* 7 143-185 (1973)
- 5) K. Schwarz, *Phys. Rev. B5*, 2466 (1972).
- 6) J.G. Norman Jr., *J. Chem. Phys.* 61 4630, 4635 (1974).
- 7) C. Daul and A. Goursot, *Int. J. Quantum Chem.* 29, 779 (1986).
- 8) D. Case and M. Karplus, *Chem. Phys.* 72, 7 (1980).
- 9) M. Florez, L. Seijo and L. Pueyo, *Phys. Rev. B34*, 1200 (1986).
- 10) F. Rodrigez and M. Moreno, *J. Chem. Phys.* 84, 694 (1986).
- 11) S. Geller, *Z. Kristallogr.* 125, 1 (1967).
- 12) G.I. Vetrogon, V.I. Danienko, V.Ya. Kabanchenko, V.V Osiko, A.M. Prokhorov, A.N Terentevskii, M.I Timoshechkin, *Sov. Phys. Solid State* 22, 1881 (1980).



# Chapitre 5

---

## Calcul des multiplets de spins de $\text{Co}^{2+}$ dans la matrice MgO

### Introduction

Nous avons calculé les énergies des multiplets de spins par la même méthode que  $\text{CrO}_6^{9-}$  [1], ainsi 10Dq a été calculé à l'aide de l'état de transition et B, C (paramètres de Racah) par des calculs d'intégrales biélectroniques.

### I) Calcul des niveaux monoélectroniques

Le site du métal dans MgO est parfaitement octaédrique avec une distance métal ligand de 0.21 nm. Nous avons fait une recherche des niveaux moléculaires pour un cluster  $(\text{CoO}_6)^{10-}$  dans la symétrie  $O_h$  avec une distance Co-O de 0.21 nm à l'aide de la méthode MS- $X_\alpha$ . La sphère dite de Watson [2] est chargée à - 10.5 e afin de modéliser l'effet du reste du cristal. Les rayons des sphères ont été choisis en respectant le critère de Norman [3] avec un recouvrement nul. Enfin, les paramètres  $\alpha$  ont été tirés des tables de Schwarz [4]. Les différents paramètres ont été regroupés dans le Tableau I.

Rayon des sphères (a.u)			
$R_{\text{Co}}$	= 2.1	$R_{\text{O}}$	= 1.869
		$R_{\text{OS}}$	= $R_{\text{W}}$ = 5.838
Paramètres $\alpha$			
$\alpha_{\text{Co}}$	= 0.71	$\alpha_{\text{O}}$	= 0.74447
		$\alpha_{\text{OS}}$	= $\alpha_{\text{IS}}$ = 0.73997

Tableau I : Paramètres utilisés dans le calcul

A l'issue de cette première étape de calcul, on obtient pour chaque orbitale, l'énergie, la contribution de chaque atome (en % dans le Tableau II), ainsi que les fonctions d'ondes numériques dans chaque type d'atome associées à cette orbitale qui sont sous la forme (1) dans les sphères atomiques et l'outersphère (OS), et sous la forme (2) dans l'intersphère (IS)

$$\phi_i(r) = \sum_{l,m} C_{i,l,m}^\alpha P_{i,l}^\alpha(r) Y_{l,m}(\omega_\alpha) \quad (1)$$

et

$$\Phi_i(r) = \sum_{\alpha} \sum_{l,m} A_{i,l,m}^\alpha J_l(r_\alpha) Y_{l,m}(\omega_\alpha) \quad (2)$$

avec

$C_{i,l,m}^\alpha$  : coefficient du développement dans la base des fonctions d'ondes,

$P_{i,l}^\alpha(r)$  : fonction radiale numérique associée à une énergie  $e_i$  pour un atome  $\alpha$ ,

$J_l(r_\alpha)$  : fonction de Bessel.

On remarque que les sept électrons "3d" du Cobalt, dans le niveau fondamental, se répartissent entre l'orbitale  $2t_{2g}$  (pleine) et  $3e_g$  (un électron). La charge assez grande supportée par le cluster, affecte beaucoup les calculs. Ainsi on peut attribuer son influence à la forte délocalisation de l'orbitale  $e_g$  dans l'outersphère (25.68 %) et aussi aux grandes contributions de l'intersphère aux orbitales :  $1t_{1g}, 4t_{1u}, 1t_{2u}, 2e_g, 3t_{1u}, 1t_{2g}, 3a_{1g}$ . Cependant, l'orbitale  $2t_{2g}$  est décrite avec un caractère atomique plus accusé, aussi on a utilisé les fonctions d'ondes constituant cette orbitale pour calculer les paramètres de Racah.

⌋

Nous avons aussi fait un calcul en spin polarisé afin de faire une comparaison avec les résultats (Figure 1) de D. L. Klein *et al.* [5]. Ces auteurs ont étudié le cluster  $CoO_6^{10-}$  (en tenant compte d'une distortion tétragonale) par la méthode Hartree-Fock en spins polarisés, ils ont tenu compte de l'environnement du cluster par un potentiel de Madelung généré par 80 charges ponctuelles.

On remarque que le calcul HF sous estime le Dq ainsi que la différence en énergie entre spins opposés d'une même orbitale.

<i>Orbital</i>	<i>Occ.</i>	<i>Ener.</i> <i>en ev</i>	<i>% is</i>	<i>%os</i>	<i>% Co</i>	<i>% Ox</i>
$1e_g$	2	-2.04	3.50	25.68	60.05	10.74
$2t_{2g}$	5	-3.19	6.62	4.24	85.27	3.90
$1t_{1g}$	6	-5.56	23.02	0.00	0.00	76.98
$4t_{1u}$	6	-5.92	15.55	13.88	1.33	69.24
$1t_{2u}$	6	-6.09	21.83	5.41	0.10	72.66
$2e_g$	4	-6.68	12.24	6.79	21.64	59.34
$3t_{1u}$	6	-7.03	27.35	6.42	1.59	64.62
$1t_{2g}$	6	-7.37	30.61	6.71	6.02	56.64
$3a_{1g}$	2	-7.53	24.82	4.40	7.08	63.72
$1e_g$	4	-20.19	9.37	1.43	0.70	88.50
$2t_{1u}$	6	-20.31	10.39	1.57	0.51	87.54
$2a_{1g}$	2	-20.71	13.33	1.07	1.07	84.54
$1t_{1u}$	6	-59.60	0.37	0.00	99.59	0.01
$1a_{1g}$	2	-93.93	0.12	0.00	99.87	0.01
$1s(Ox)$	12	-508.48	0.00	0.00	00.00	100.00
$2p(Co)$	6	-762.49	0.00	0.00	100.00	0.00
$2s(Co)$	2	-877.05	0.00	0.00	100.00	0.00
$1s(Co)$	2	-7502.00	0.00	0.00	100.00	0.00

Tableau II : Structure électroniques de  $(CoO_6^{10-})$ .



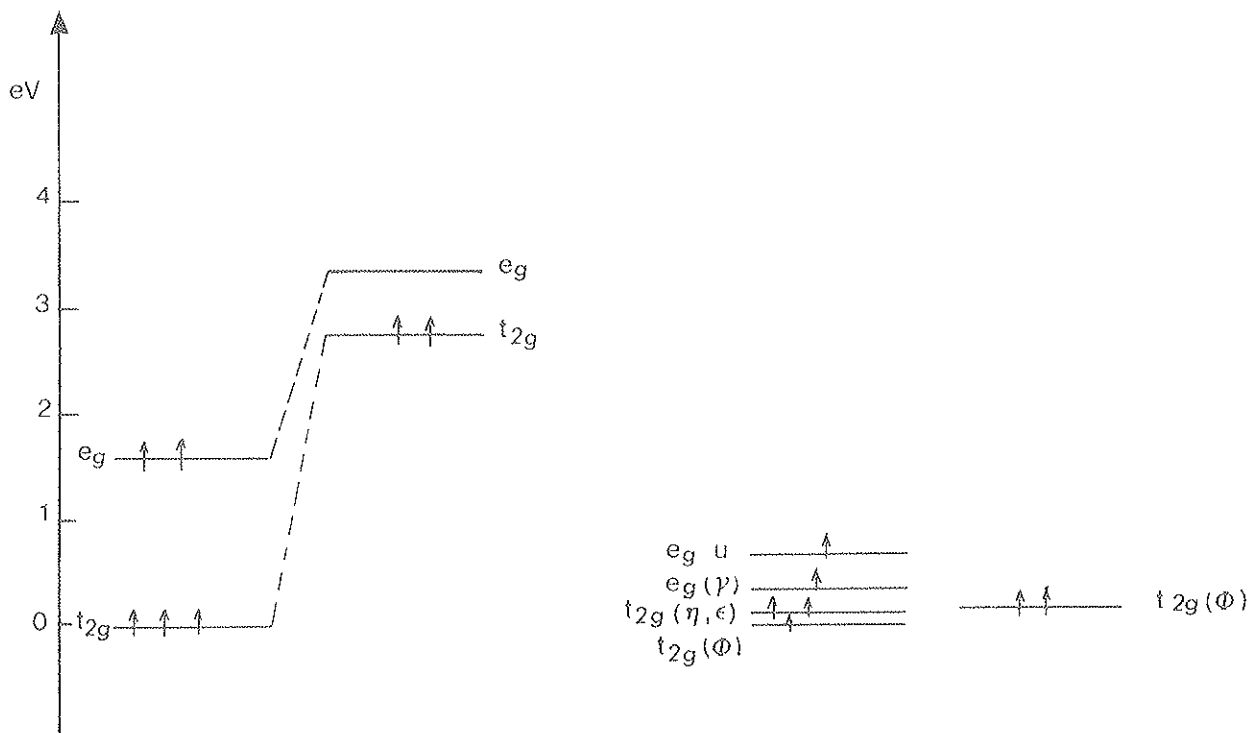


Figure 1 : Etat fondamental : a)  $MSX\alpha$ , b) obtenu par D.L. Klein *et al.* par U.H.F. [5].

## II) Déterminations de $B$ , $C$ , $10Dq$ et $\xi_{3d}$

Nous avons réparti la charge de l'interphère par le modèle décrit dans le chapitre (III) et nous avons calculé sur les nouvelles fonctions d'onde les intégrales de Slater  $F_2$  et  $F_4$  qui sont directement reliées aux paramètres de Racah suivant :

$$B = F_2 - 5F_4, \quad C = 35F_4$$

Après l'expansion des fonction d'ondes et la redistribution de la charge de (IS) les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  auront de nouvelles charges partielles et de nouveaux rayons ci-dessous :

Orbitale	OS%	Co%	O%	$R_{d_{Co}}$
$e_g$	25.67	62.3	12.03	3.33
$t_{2g}$	4.24	91.35	4.41	4.55

On remarque que l'orbitale  $e_g$  est très mal décrite (25.67% de OS) ; néanmoins, quelque soit le mode de distribution de la charge (IS) entre le métal et les ligands, le pourcentage d'oxygène dans  $e_g$  est toujours supérieur à celui de  $t_{2g}$ , traduisant à nouveau la différence du type de liaison entre le métal et les ligands dans  $e_g(\sigma)$  et  $t_{2g}(\pi)$ . Les intégrales de Slater

calculées à partir des fonctions d'onde appartenant toutes à l'une ou l'autre des deux orbitales ainsi que les paramètres B et C qui associés, sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	$E_2 \text{ cm}^{-1}$	$E_4 \text{ cm}^{-1}$	$B \text{ cm}^{-1}$	$C \text{ cm}^{-1}$	$C/B$
$e_g$	1075	74.2	704	2597	3.69
$t_{2g}$	1502	103	987	3605	3.66

On remarque à nouveau que, comme  $Cr^{3+}$  dans les oxydes, les valeurs obtenues à partir de  $e_g$  sont sous évaluées. Nous retenons donc seulement les valeurs relatives à  $t_{2g}$ . Notons que le rapport C/B est voisin de 3.7 (c.f Chapitre IV). alors les expérimentateurs choisissent ce rapport de telle manière à ajuster au mieux les résultats et sa valeur peut varier de 3.5 à 5.5 suivant les auteurs.

Dq, calculé par l'état de transition vaut  $968 \text{ cm}^{-1}$ .

Les raies représentant les transitions entre multiplets vont au-delà de  $80\,000 \text{ cm}^{-1}$ , mais sont généralement masquées par des bandes plus intenses et plus larges provenant du transfert d'un ou plusieurs électrons du métal vers le ligand. L'énergie de la première raie de transfert de charge, calculée en appliquant l'état de transition entre les niveaux  $1t_{1g}$  et  $2t_{2g}$  vaut de  $31\,690 \text{ cm}^{-1}$ .

L'interaction spin orbite, reste petite devant celle du champ cristallin et de l'interaction biélectronique pour les ions "3d". Néanmoins, pour l'interprétation des spectres expérimentaux, notamment celles des raies  ${}^4T_2$ ,  ${}^4T_1$ , pour lesquels on observe une structure de la raie due à cette interaction, nécessite son introduction dans les calculs. La méthode de calcul du paramètre  $\xi_{3d}$  largement décrite dans le Chapitre (IV), conduit à  $\xi_{3d} = 515.6 \text{ cm}^{-1}$ .

### III) Multiplets de spin

A champ cristallin faible le niveau fondamental du  $Co^{2+}$  est  ${}^4T_1$ . Cet ion a beaucoup été étudié car il met en évidence de manière très claire la réduction de l'interaction de spin orbite ("Effet Ham") [6, 7].

Nous avons diagonalisé les matrices électrostatiques. Nous avons reporté en comparaison sur la figure (2) nos résultats et ceux de Pappalardo [8], et sur le Tableau (III) la comparaison avec les résultats de A.J. Mann *et al.* [9] qui ont utilisé des paramètres ajustés dans le modèle de champ cristallin.

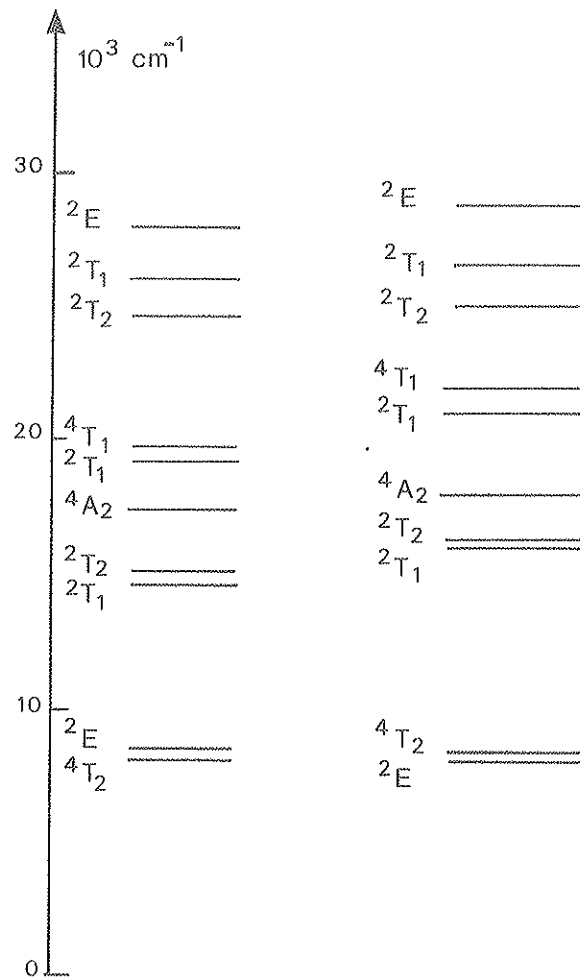


Figure 2 : Energies des multiplets : a) obtenues expérimentalement par R. Pappalardo [8], b) nos calculs.

Terme	Etat	Energy(a) $cm^{-1}$	Energy (b) $cm^{-1}$	bande d'energie $cm^{-1}$
${}^4T_1$	E'	0	0	
	U'	329	343	
	U'	859	893	
	E''	951	990	
${}^4T_2$	E'	8353	8950	
	U'	8385	8996	
	U'	8475	9096	9000
	E''	8678	9285	
${}^2E$	U'	8926	8743	
${}^2T_1$	U'	15812	16394	
	E'	16296	16926	
${}^2T_2$	U'	16514	17026	16000
	E''	16747	17224	
${}^4A_2$	U'	17461	18782	17000
${}^4T_1$	U'	19030	22393	
	E''	19164	22405	
	U'	19169	23172	
	E'	19558	23202	
${}^2T_1$	U'	20730	21253	20000
	E'	20813	21107	
${}^2A_1$	E'	23011	24009	23000
	E''	24696	26078	25000
${}^2T_2$	U'	24930	26332	
	U'	25958	27615	27000
${}^2T_1$	E'	26037	27664	
	U'	27869	29582	28000

Tableau III : Energies des multiplets : a) experimentales, b) nos calculs.

#### IV) Conclusion

Le paramètre de spin orbite calculé est très voisin de celui donné par les expérimentateurs [9] ce qui a permis de bien décrire les éclatements des niveaux et notamment du fondamental.

La succession des énergies des termes est un peu différente de celle donnée par les expérimentateurs car  $10Dq$  calculé est légèrement surestimé ( $730 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à celui donné par Mann). Cette petite différence est à l'origine de l'inversion de la succession des niveaux  ${}^2E$   ${}^4T_2$ .

Les énergies reportées par l'expérience vont jusqu' à  $28\,000 \text{ cm}^{-1}$  et cela confirme bien la valeur de  $31\,690 \text{ cm}^{-1}$  calculée pour le transfert de charge.

## REFERENCES

- 1- K. Bellafrrouh, H. Chermette, C. Daul, A. Goursot et F. Michel-Calendini, *Journal de Chimie Physique*, 86, 933 (1986).
- 2- P.E. Watson, *Phys. Rev.* 111, 1108 (1958).
- 3- J.G. Norman Jr., *J. Chem. Phys.* 61, 4630 (1974).
- 4- K. Schwarz, *Phys. Rev.* B5, 2466 (1971).
- 5- D.L. Klein, G.T. Suratt and A.B. Kunz *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 12, 3913 (1979).
- 6- M.D. Sturge, *Phy. Rev.* B1 1005 (1970).
- 7- F.S. Ham, *Phys. Rev.* 138 A 1727 (1965).
- 8- R. Pappalardo D.L. Wood, et R. Linares *J. Chem. Phys.* 35, 2041 (1961).
- 9- A.J. Mann and P.J. Stenphens *Phys. Rev.* B9, 863 (1974).



## Chapitre 6

---

# Détermination de la constante superhyperfine $A_s$ et étude de la luminescence des complexes $MnF_6^{4-}$ par un modèle moléculaire

Afin de compléter les résultats déjà obtenus par de nombreuses méthodes sur l'étude de la variation de la constante superhyperfine (SHF) et de la covalence en fonction de  $R$  (longueur de la liaison Mn-F), nous avons calculé  $A_s$  ainsi que les densités de spin transférées du métal aux ligands :  $f_s$ ,  $f_\sigma$  et  $f_\pi$ , pour les distances  $R$  variant de 1.93 à 2.35 (Å) en utilisant la méthode  $MS - X_\alpha$  dans sa version spins non polarisés, appliquée aux complexes cubiques  $MnF_6^{4-}$ . La valeur SHF de l'ion libre  $F^{7-}$ , calculée par la même méthode donne  $A_{2s}^0 = 1.487 cm^{-1}$ .

Pour cette gamme de distances,  $A_s$  décroît de 17.91 à 9.98 ( $10^{-4} cm^{-1}$ ),  $f_s$  varie de 6.02 à 3.36 ( $10^{-3}$ )  $f_\sigma$ , de 3.81 à 4.15 ( $10^{-2}$ ) et  $f_\pi$  de 1.39 à 1.08 ( $10^{-2}$ ). Ces valeurs sont comparées avec les résultats théoriques et expérimentaux existant dans la littérature.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude de la luminescence en fonction de la distance métal ( $Mn^{2+}$ ) coordinats ( $F^{7-}$ ).



## I) Introduction

Lors de la substitution d'un ion métallique dans une matrice cristalline, la distance métal-coordinat ( $R$ ) est souvent différente de la distance initiale du site  $R_0$  à cause des relaxations du réseau en présence de l'impureté. Cette situation est compréhensible car le rayon du métal et celui de l'ion substitué sont souvent différents, ce qui contraint les coordinats à des déplacements à partir de leurs positions initiales dans le cristal non dopé. Ces distances peuvent être mesurées par des techniques expérimentales de type EXAFS ("Extended X-Ray-Absorption Fine Structure"). Mais cette technique est inopérente lorsque les concentrations sont inférieures à 1% [1, 2], ou dans le cas d'impuretés instables telles que ( $Ni^+$ ,  $Cr^+$ ,  $Ag^0$ ). D'autre part, elle donne une incertitude égale à 0.03 Å dans le meilleur des cas [3].

Aussi, une série de travaux récents propose une approche théorique du problème, en essayant de relier  $R$  aux divers paramètres issus de la structure électronique du cristal dopé.

Une première possibilité est d'étudier l'évolution des spectres optiques, soit de champ cristallin (CC) [4], soit de transfert de charge (CT), pour divers composés et d'en dégager leur évolution en fonction de  $R$ .

La deuxième possibilité est l'analyse de l'évolution de SHF en fonction de  $R$ , étude entreprise par plusieurs auteurs [1, 5-13]. Moreno a utilisé les valeurs de  $A_s$  obtenues par l'expérience pour en déduire les valeurs de  $R$ , en utilisant la proportionnalité constatée entre SHF et l'intégrale de recouvrement entre les orbitales 3d du métal et 2s des coordinats. Cette méthode, utilisée dans le cas des composés fluorés dopés par  $Mn^{2+}$ , conduit à des résultats assez satisfaisants.

Le but de ce travail consiste en l'étude des variations de  $A_s$  en fonction de  $R$  pour le complexe  $MnF_6^{4-}$  de symétrie  $O_h$ , par la méthode autocohérente de diffusion multiple utilisant une fonctionnelle densité pour calculer les termes d'échange, ce qui permet de comparer ces nouveaux résultats théoriques à ceux obtenus par d'autres méthodes.

## II) Rappels théoriques

Le spin nucléaire d'un coordinat peut se coupler avec le spin électronique de l'état fondamental et présenter une structure hyperfine appelée interaction superhyperfine. Comme nous le verrons par la suite, l'importance des constantes de couplage dépendra du degré de participation des fonctions des coordinats à l'état fondamental.

L'hamiltonien de cette interaction rapporté à un coordonat particulier (par exemple l'ion  $F^{m-}$  de coordonnées  $(0, 0, R)$ ) peut s'écrire dans son référentiel local sous la forme :

$$H = A_{\parallel} I_Z S_Z + A_{\perp} (I_X S_X + I_Y S_Y) \quad (1)$$

où  $A_{\parallel}$  et  $A_{\perp}$  sont les constantes SHF suivant l'axe de la liaison et perpendiculairement à cet axe. L'état fondamental étant décrit par un déterminant de Slater  $\Psi = |\psi_1 \dots \psi_N|$ , alors :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle \quad (2)$$

où  $\psi_i$  est une orbitale moléculaire représentant une composante des orbitales  $e_g$  ou  $t_{2g}$  dans la symétrie octaédrique  $O_h$ , que l'on décrira par :

$$e_g = N_e [d(e_g) - \lambda_{\sigma} \chi_{\sigma} - \lambda_s \chi_s] \quad (3)$$

$$t_{2g} = N_t [d(t_{2g}) - \lambda_{\pi} \chi_{\pi}] \quad (4)$$

$N_e$ ,  $N_t$  sont des constantes de normalisation proches de l'unité,  $d(e_g)$  et  $d(t_{2g})$  sont la partie 3d de l'orbitale, tandis que  $\chi_{\sigma}$ ,  $\chi_s$ ,  $\chi_{\pi}$  représentent des combinaisons d'orbitales des ligands adaptées aux symétries des O.M  $e_g$  et  $t_{2g}$ .  $\lambda_{\sigma}$ ,  $\lambda_s$  et  $\lambda_{\pi}$  représentent les coefficients de mélange entre les orbitales des coordinats et de l'atome central.

Ainsi par exemple, d'après la référence [14] où le calcul complet est donné, si  $\psi$  est l'orbitale  $\xi$ , appartenant à l'ensemble des trois O.M  $t_{2g}$  :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \simeq N_t^2 \langle 3d(\xi) | H | 3d(\xi) \rangle + f_{\pi} A_p^0 \{ 2I_X S_X - (I_Y S_Y + I_Z S_Z) \} \quad (5)$$

Si  $\psi = \theta$ , une des deux orbitales  $e_g$  alors :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \simeq N_e^2 \langle 3d(\theta) | H | 3d(\theta) \rangle + f_s A_s^0 (\vec{I} \vec{S}) + f_{\sigma} A_p^0 \{ 2I_Z S_Z - I_X S_X - I_Y S_Y \} \quad (6)$$

Le calcul est détaillé dans la référence [14]. On voit apparaître dans les relations précédentes, les densités de spin transférées du métal aux ligands :  $f_s$ ,  $f_{\sigma}$ , et  $f_{\pi}$  définies par :

$$f_s = \frac{(N_e \lambda_s)^2}{3} \quad (7)$$

$$f_\sigma = \frac{(N_e \lambda_\sigma)^2}{3} \quad (8)$$

$$f_\pi = \frac{(N_t \lambda_\pi)^2}{4} \quad (9)$$

Tandis que  $A_{2s}^0$  et  $A_{2p}^0$  représentent les constantes superhyperfines des orbitales 2s et 2p du coordnat libre, respectivement :

$$A_{2s}^0 = \frac{8\pi}{3} g_e g_N \beta \beta_N |\Psi_{2s}(0)|^2 \quad (10)$$

$$A_{2p}^0 = \frac{4}{5} g_e g_N \beta \beta_N \langle r^{-3} \rangle_{2p} \quad (11)$$

Les constantes SHF  $A_s$  et  $A_p$  associées à un multiplet de spin S sont liées à celles-ci par :

$$A_s = \frac{f_s}{2S} A_{2s}^0 \quad (12)$$

$$A_p = \frac{(f_\sigma - f_\pi)}{2S} A_{2p}^0 \quad (13)$$

Dans  $MnF_6^{4-}$ , l'état fondamental est  $S = \frac{5}{2}$ , d'où :

$$A_\perp = 2A_p + A_s \quad (14)$$

$$A_\parallel = -A_p + A_s \quad (15)$$

L'interaction entre le moment magnétique du noyau du coordnat et A le moment magnétique électronique de l'ion central, représentée par le premier terme des relations (5,6), correspond à [14] :

$$A_d = g_e g_N \beta \beta_N R^{-3} \quad (16)$$

$A_d$  est normalement une correction à la composante anisotropique  $A_p$ , mais pour  $MnF_6^{4-}$ , elle représente plus de 90% [15] de celle-ci ce qui implique que  $f_\sigma$  et  $f_\pi$  sont très voisins.

### III) Détails du calcul des constantes SHF

#### a) Paramètres de l'ion libre

Afin de calculer les paramètres  $A_{2s}^0$  et  $A_{2p}^0$  de l'ion libre  $F^-$ , nous avons calculé à la convergence, par la méthode MS- $X_\alpha$ , la densité de l'orbitale 2s au noyau,  $|\Psi_{2s}(0)|^2$  et  $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ . L'ion fluor est modélisé par une sphère de rayon 5.3600 u.a. Le rayon de l'outersphère  $R_o$  et celui de la sphère de Watson [16]  $R_w$  sont pris égaux et légèrement supérieurs au rayon de la sphère atomique (5.365 u.a.). La charge de Watson vaut 1.5 |e|. Le paramètre  $\alpha$  de Schwarz [17] est choisi égal à celui du fluor (0.73732).

Dans ce calcul, les corrections relativistes [18] jouent un rôle très important. Ainsi,  $A_{2s}^0$  vaut  $1.596 \text{ cm}^{-1}$  sans corrections relativistes et  $1.487 \text{ cm}^{-1}$  en les prenant en compte. Pour  $A_{2p}^0$ , on trouve la valeur  $458.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Signalons que les valeurs calculées par Shulman et Sugano [19] sont respectivement  $1.503 \text{ cm}^{-1}$  et  $439 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ; alors que les valeurs reportées dans les articles les plus récents [1, 15] indiquent que  $A_{2s}^0 = 1.4978 \text{ cm}^{-1}$  et  $A_{2p}^0 = 428.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Les valeurs obtenues ici sont en bon accord avec ces derniers résultats ces paramètres et attestent de la qualité des fonctions d'ondes issues de la méthode MS- $X_\alpha$ .

#### b) Calcul de $A_s$ pour des distances R variant de 1.93 à 2.35 Å

Nous avons effectué les calculs des énergies monoélectroniques pour le complexe cubique  $[MnF_6]^{4-}$  pour des distances R variant de 1.93 à 2.35 Å.

Les paramètres utilisés dans le calcul MS- $X_\alpha$  sont choisis comme suit :

- Les paramètres d'échange  $\alpha$ , sont tirés des tabulations de Schwarz [17] :

$$\alpha_{F^-} = 0.737320 \quad \alpha_{Mn^{2+}} = 0.71279$$

$$\alpha_{out.} = \alpha_{int.} = 0.73384$$

- **Rayon des sphères** : Le rayon de chaque sphère atomique a été choisi d'après le critère de Norman [20] des sphères tangentes, ce qui conduit à un rapport  $\frac{R_F}{R_{Mn}} = 0.89$  pour toutes les distances. Le rayon de l'outersphère  $R_0$  a été choisi égal à celui de la sphère de Watson  $R_w$ .

- La charge de Watson [16] est prise égale à 4.5 pour toutes les distances.

Nous donnons en exemple le schéma des valeurs propres obtenues pour  $R=2\text{\AA}$ . Le calcul des valeurs propres, permet aussi l'étude de la luminescence de  $Mn^{2+}$  en fonction de la distance  $R$ . En effet on peut estimer l'équivalent du paramètre  $10Dq$  par un calcul d'état de transition, obtenir les paramètres de Racah à partir des fonctions d'ondes et construire ainsi l'évolution des multiplets de spin en fonction de la distance. Ceci a été fait [21] pour les complexes  $[CrO_6]^{9-}$  et fera l'objet du prochain chapitre pour les complexes  $[MnF_6]^{4-}$ .

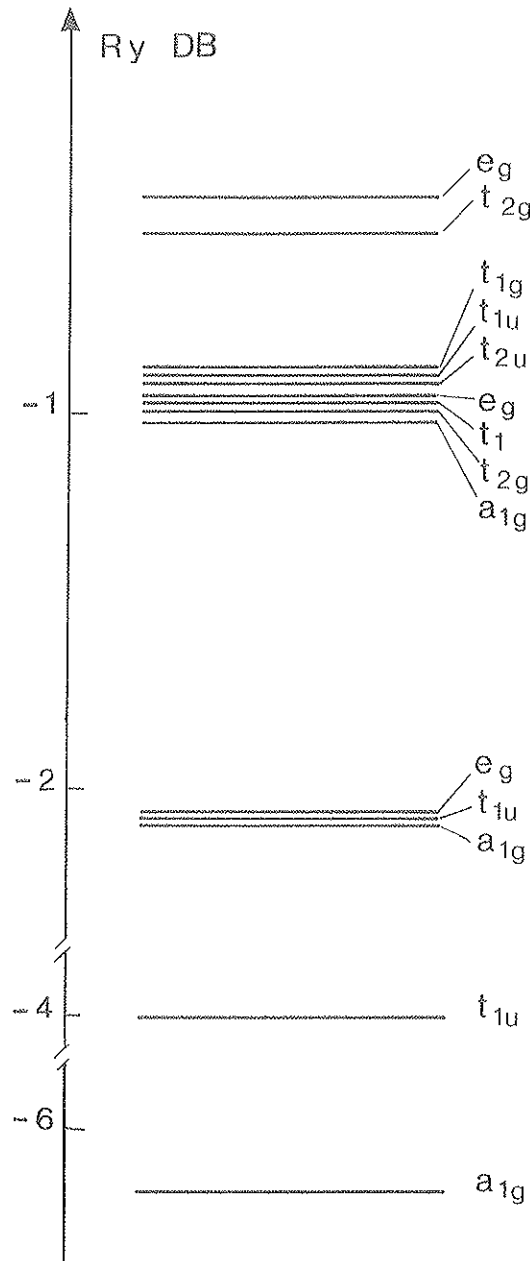


Figure 1 : Structure électronique du cluster  $MnF_6^{4-}$  pour  $d = 2\text{\AA}$ .

Afin de faire une analyse correcte de population des O.M  $e_g$  et  $t_{2g}$ , nous avons utilisé la méthode de répartition développée par Case et Karplus [22] pour reporter la charge de l'intersphère et l'outersphère sur les sphères atomiques. Ceci nous a permis de déterminer les constantes  $N_e, N_t, \lambda_\sigma, \lambda_s, \lambda_\pi$ , d'obtenir  $A_s$  à partir de la formule (12) en fonction de la distance en utilisant les relations [23]  $f_\pi = \frac{1}{4}\rho_p^\pi, f_p^\sigma = \frac{1}{3}\rho_p^\sigma, f_s = \frac{1}{3}\rho_s$ .

#### IV) Analyse des résultats

##### a) Variation de la covalence avec la distance

La covalence des O.M  $t_{2g}$  et  $e_g$  est évaluée à partir du degré de mélange entre les orbitales (3d)  $e_g$ , (3d)  $t_{2g}$  et les orbitales des ligands ou encore par la détermination des densités de spins transférées. Mais généralement on n'étudie que  $f_s$  dont la valeur est déterminée directement par la mesure de  $A_s$  et  $f_p = f_\sigma - f_\pi$ . Des mesures ENDOR (Electron-Nuclear-Double-Resonance) pour quelques fluoroperovskites dopés par  $Mn^{2+}$  ont permis à Barriuso [15] d'attribuer la valeur moyenne de  $f_p$  pour ces composés de  $0.6(2)10^{-2}$ , en effet il donne pour les composés suivants  $KZnF_3, RbCdF_3$  et  $CsCdF_3$  les valeurs respectives 0.56(20), 0.49(21) et 0.73(21) mais qui sont cinq fois inférieures à celles qu'on trouve Tableau I. Cela indique que la fraction de charge attribuée à  $f_\pi$  est sous estimée.

Les valeurs de ces différentes quantités pour les différentes distances que nous avons obtenues sont les suivantes :

$R$	$f_s$	$f_\sigma$	$f_\pi$	$f_p$	$N_e$	$N_t$
1.93	6.022	3.810	1.391	2.418	86.76	94.44
2.00	5.890	4.023	1.323	2.700	86.16	94.71
2.05	5.345	4.016	1.276	2.740	86.34	94.89
2.10	4.946	4.014	1.231	2.780	86.47	95.08
2.15	4.560	4.020	1.190	2.830	86.57	95.24
2.20	4.214	4.032	1.154	2.878	86.64	95.38
2.25	3.898	4.062	1.124	2.937	86.64	95.50
2.35	3.356	4.149	1.078	3.071	86.54	95.70

Tableau I : Valeurs de  $f_s(10^{-3}), f_\sigma, f_\pi, f_p, N_e, N_t(10^{-2})$  trouvées pour différentes distances  $R(\text{\AA})$ .

Pour  $f_s$ , les valeurs expérimentales sont 0.5% [28], 0.52% [5, 29] et 0.44% [10] et peuvent être directement déterminées à partir de la mesure de  $A_s$ .

D'autre part, les calculs théoriques de  $f_s$  ont été effectués par de nombreux auteurs : Shrivastava [25] a fait les calculs pour les dimères (a)  $Mn^{2+} - F^-$  et pour les trimères (b)

$Mn^{2+} - F^- - Mn^{2+}$  pour des distances variant de 1.9 à 2.2 Å, conduisant à une variation de  $A_s$  de 34.22 à 13.57 ( $10^{-4} cm^{-1}$ ) pour (a) et de 30.88 à 10.13 ( $10^{-4} cm^{-1}$ ) pour (b), Emery et Fayet [26] ont calculé  $f_s$  pour le cluster  $MnF_6^{4-}$  à des distances R comprises entre 2 et 2.2 Å par Hartree-Fock-Roothaan (HFR), ainsi que Barriuso *et al.* [15], qui introduisent plusieurs modifications de la méthode HFR, comme l'introduction des orbitales métalliques 4s et 4p, l'interaction coordinaat-coordinaat, la projection des orbitales de cœur et l'interaction cluster-matrice.

On trouve une nette croissance de  $f_p$  avec la distance alors qu'expérimentalement aucun sens de variation n'a pu être donné. Les valeurs théoriques relevées dans la littérature varient entre 0.4% à 3.6%. Shrivastava [25] trouve une croissance de  $f_p$  avec la distance entre 1.9 et 2.2 Å avec une stabilisation vers 0.46%. Emery et Fay [26] donnent les valeurs 0.35, 0.4 et 0.37% respectivement pour les distances 2, 2.1, et 2.2 Å. Barriuso trouve une décroissance en  $R^{-3.2}$ .

Larson [27] avait déjà calculé  $f_p$  pour le cluster  $[MnF_6]^{4-}$  par la méthode  $MS - X_\alpha$  pour les distances "d" 2.093 et 2.673 Å et il trouve respectivement les valeurs 1.7 et 1.2 ( $10^{-2}$ ).†

### b) Variation de $A_s$ avec la distance

Les valeurs calculées de  $A_s$ , reportées sur la courbe de la figure 2, varient de 17.91 à 9.98 ( $10^{-4} cm^{-1}$ ) dans la gamme de distances étudiée. La courbe  $A_s(R)$  est reportée sur la figure 2. La comparaison avec les résultats expérimentaux ne peut se faire, a priori, que pour les composés pour lesquels on dispose des valeurs expérimentales de R tels que  $KZnF_3$ ,  $RbCdF_3$  où R a été mesuré par EXAFS [24] ainsi que pour  $KMnF_3$  et  $RbMnF_3$  où  $R = R_0$  puisque le manganèse est le métal intrinsèque du cristal. Ces comparaisons sont faites dans le Tableau II.

Mais pour les autres composés tels que  $KMgF_3$ ,  $KCdF_3$ ,  $TlCdF_3$ ,  $RbCaF_3$ ,  $CsCdF_3$  et  $CsCaF_3$ , la comparaison a été faite en utilisant les valeurs de R calculées par Barriuso [1], ceci paraissant plus réaliste que de prendre pour R la distance  $R_0$  relative au cristal non dopé. L'ensemble des résultats reportés sur le Tableau II montre que l'accord entre les résultats  $MS - X_\alpha$  et ceux de la littérature est d'autant meilleur que la distance est grande, nous reviendrons en détail sur ce point.

---

† Les paramètres utilisés par Larson sont différents des nôtres. En effet, il prend  $\alpha = 0.72$  pour tous les atomes et un rayon de l'atome  $F = 0.979$  Å pour toutes les distances métal-ligands.

<i>Matrice</i>	<i>R</i>	$A_s(Exp.)$ $10^{-4} cm^{-1}$	$A_s(Calc.)$ $10^{-4} cm^{-1}$
<i>KZnF<sub>3</sub></i>	2.08(1) <sup>a</sup>	17.3(2)	15.12
<i>KMnF<sub>3</sub></i>	2.095 <sup>a</sup>	16.3(4)	14.82
<i>RbMnF<sub>3</sub></i>	2.12 <sup>a</sup>	15.7(7)	14.32
<i>RbCdF<sub>3</sub></i>	2.13(1) <sup>a</sup>	14.9(3)	14.12
<i>KMgF<sub>3</sub></i>	2.070(2) <sup>b</sup>	18.1(7)	15.31
<i>KCdF<sub>3</sub></i>	2.115(12) <sup>b</sup>	15.4(3)	14.42
<i>TlCdF<sub>3</sub></i>	2.126(12) <sup>b</sup>	14.8(3)	14.20
<i>RbCaF<sub>3</sub></i>	2.142(13) <sup>b</sup>	13.95(3)	13.89
<i>CsCdF<sub>3</sub></i>	2.138(13) <sup>b</sup>	14.15(3)	13.96
<i>CsCaF<sub>3</sub></i>	2.155(13) <sup>b</sup>	13.25(3)	13.63

Tableau II : Comparaison entre  $A_s(Exp.)$  et  $A_s(Calc.)$  a) Valeurs de R expérimentales, b) Valeurs de R calculées [1].

Plusieurs auteurs ont calculé  $f_s$  par diverses méthodes et pour différentes distances. On peut remonter aux valeurs de  $A_s$  en utilisant la formule (12) et en posant  $A_{2s}^0 = 1.4978 cm^{-1}$ .

<i>R</i>	1.90	2.0	2.1	2.2
$A_s^a$	34.22	25.90	19.23	13.57
$A_s^b$	30.88	22.22	15.34	10.13
$A_s^c$	—	32.95	23.36	15.28

<i>R</i>	1.905	2.011	2.117	2.223	2.328
$A_s^d$	43.19	28.64	19.02	12.58	8.30

Tableau III : Valeurs  $A_s(10^{-4} cm^{-1})$  pour différents R(Å) a) Shrivastava [25] pour les dimères  $Mn^{2+} - F^-$ , b) Shrivastava [25] pour les trimères  $Mn^{2+} - F^- - Mn^{2+}$ , c) Emery et Fayet [26], d) Barriuso [15].



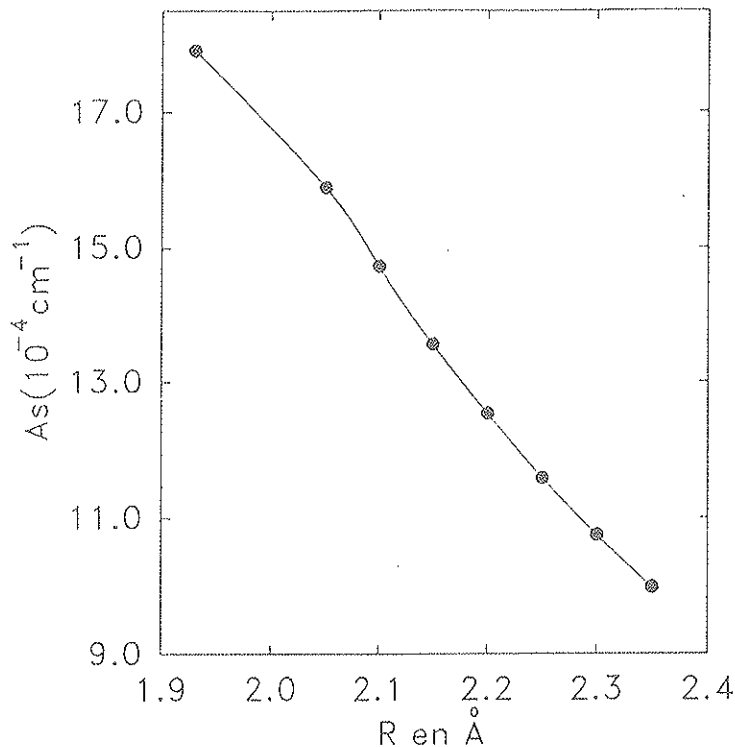


Figure 2 : Variation de  $A_s$  en fonction de la distance.

On remarque que ces calculs donnent une décroissance très rapide de  $A_s$  mais que les valeurs obtenues dans la région de 2.1 Å restent comparables à l'expérience. Néanmoins comme le montre le Tableau II, nos résultats semblent être les plus proches de l'expérience.

### V) Etude du spectre de la luminescence de $[MnF_4]^{6-}$

Nous avons calculé les différents paramètres, permettant de déterminer les niveaux d'énergies des différents multiplets de spins, pour différentes distances (1.93 à 2.35 Å).

L'équivalent de  $10Dq$  a été calculé grâce à l'état de transition. Les intégrales biélectroniques B et C (paramètres de Racah) sont obtenues par la méthode développée par Case et Karplus [22]. Nous avons utilisé dans ce calcul les fonctions d'ondes issues de l'orbitale  $t_{2g}$  ( $\xi, \eta, \zeta$ ) uniquement.

Un calcul presque similaire a été effectué pour le même cluster avec  $d = 2.12$  Å par C. Daul et A. Goursot [30], avec des sphères non tangentes, en utilisant les dix intégrales électrostatiques.

Contrairement au cas de  $[CrO_6]^{9-}$  déjà étudié par la même méthode [21], les paramètres B et C sont constants pour les distances étudiées et valent 984 et  $3620 \text{ cm}^{-1}$  et cela rejoint la constance de la valeur de  $N_t$  du Tableau I.

Le  $10Dq$  décroît de  $13520 \text{ cm}^{-1}$  ( $d = 1.93 \text{ \AA}$ ) à  $5100 \text{ cm}^{-1}$  ( $d = 2.35 \text{ \AA}$ ) et peut être représenté par la loi

$$10Dq = KR^{-n}$$

où  $K = 36\,412$  et  $n = 5$ , ce qui est en très bon accord avec la théorie de champ cristallin. Signalons que Rodriguez *et al.* [4] trouvent expérimentalement un exposant  $n = 4.4$  dans la région  $2.07 < d < 2.14 \text{ \AA}$ , tandis que Adachi *et al.* [31] estime à  $n=3.4$  par la méthode DV- $X_\alpha$ . Nous avons représenté la variation de  $10Dq$  avec  $d$  sur la figure 3.

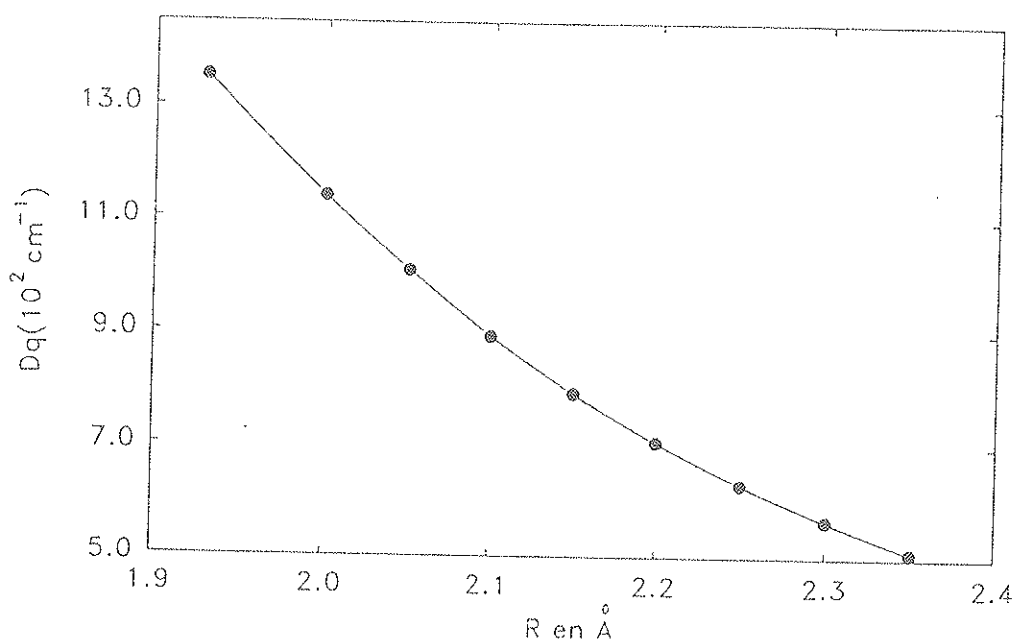
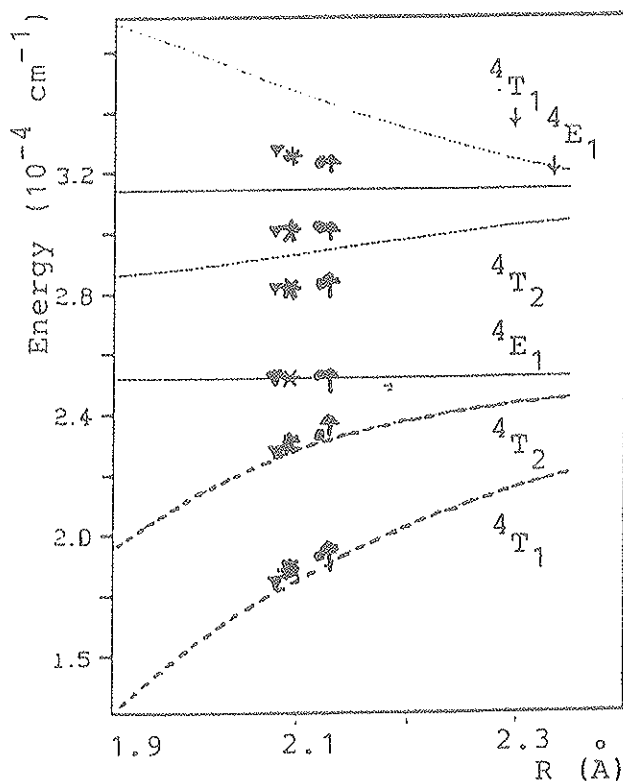


Figure 3 : Variation de  $10Dq$  avec la distance.

Compte tenu du très grand nombre de multiplets correspondant à  $Mn^{2+}$  de plus basse énergies, nous nous sommes intéressé uniquement aux états quadruplets. L'évolution de ces états avec la distance est reportée sur la figure (4), tandis que les énergies de ces termes calculées pour les distances 2.1 et 2.15 Å sont comparées à celles obtenues expérimentalement pour  $RbMnF_3$  par A. Mehra [32] et aux valeurs obtenues par Flórez *et al.* [33] par la méthode d'orbitales moléculaires auto-cohérentes de Richardson [34] incluant l'interaction de configuration et la correction de l'énergie de corrélation.

Figure 4 : Variation des niveaux quartet avec la distance  $d$ .

Signalons que dans nos calculs les valeurs de  $B$  et de  $C$  sont réduites de 10 % pour tenir compte de la corrélation électronique [36].

	$d = 2.1^1$	$d = 2.15^1$	<i>obs.</i> <sup>2</sup>	<i>calc</i> <sup>3</sup>
${}^4T_{1g}$	18433	19367	19300	18170
${}^4T_{2g}$	22738	23282	23310	23320
${}^4A_{1g} \quad {}^4E$	25132	25132	25275	26770
${}^4T_{2g}$	29209	29449	28250	30130
${}^4E$	31331	31331	30150	32540
${}^4T_{1g}$	34538	33883	32360	36470

Tableau IV : 1) nos calculs 2) valeurs observées par Mehra *et al.*, [32], 3) calcul de Flórez *et al.* [33].

Les niveaux  ${}^4E$  sont indépendants de la distance (cela prouve la constance des paramètres  $B$  et  $C$ ), alors que les niveaux  ${}^4T_2$  sont très sensibles.

On constate aussi que les trois premiers niveaux ont des énergies en très bon accord avec l'expérience, alors que les plus hauts sont surestimés par nos calculs ; néanmoins, leur évolution est bien décrite.

## VI) Conclusion

Les valeurs calculées de  $A_s$  sont en bon accord avec l'expérience surtout pour des distances supérieures à  $2.1 \text{ \AA}$  mais on trouve une décroissance en  $R^{-4}$  alors que la valeur en  $R^{-7}$  est généralement citée [15] cela proviendrait du fait que  $A_s$  calculée par notre méthode est directement proportionnelle à  $|\gamma_s|^2$ , dont l'évolution en fonction de R est donnée [35] en  $R^{-4}$ .

La méthode donne aussi des résultats satisfaisant pour le calcul du paramètre de champ cristallin (10Dq) malgré les différentes approximations.

On remarque aussi que pour une distance métal-ligand, le 10Dq calculé dans  $CrO_6^{9-}$  est supérieur à celui calculé dans  $MnF_6^{4-}$ , ce qui est constaté expérimentalement. Signalons enfin que le rapport  $\frac{C}{B}$  vaut 3.67.

## REFERENCES

- 1- M.T. Barriuso, M. Moreno Phys. Rev. B29, 2623 (1984).
- 2- Rabe et Haensel, in Festkorperprobleme : Advances in Solid State Physics, edited by J. Treusch (Vieweg, Braunschwig, W. Germany), Vol. 20 (1980).
- 3- C.R.A. Caltlow, A.V. Chadwick et L.M. Moroney, Nature 312, 601 (1984).
- 4- F. Rodriguez et M.J. Moreno, Chem. Phys., 84, 692 (1986).
- 5- S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan. 15, 1475 (1960).
- 6- A.M. Clogston, J.P. Gordon, V. Jaccarino, M. Peter et L.R. Walker, Phys. Rev. 117, 1222 (1960).
- 7- R.G. Shulman et K. Knox, Phys. Rev. 119, 94 (1960).
- 8- W. Marshall et R. Stuart, Phys. Rev. 123, 2048 (1961).
- 9- T.P.P. Hall, W. Hayes, R.W.H. Stevenson, et J. Wilkens, J. Chem. Phys. 38, 1977 (1963).
- 10- J.J. Rousseau, A. Leblé et J.C. Fayet, J. Phys. (Paris) 39, 1215 (1978).
- 11- C. Bucci, G. Guidi, C. Vignali, V. Fano et M. Giordano, Solid State Commun. 10, III 5 (172).
- 12- J. Rubio, H. Murrietta et G. Aguilar, J. Chem. Phys. 71, 4112 (1979).
- 13- H. Murrieta, G. Aguilar et J. Rubio, J. Phys. C14, L331 (1981).
- 14- A. Abragam et B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions Oxford, Traduction Presses Universitaires de France 770, (1971).
- 15- M.T. Barriuso, J.A. Aramburu, M. Moreno, M. Florez, F. Rodriguez and L. Pueyo, Phys. Rev. B38, 4239 (1988).
- 16- R.E. Watson, Phys. Rev. 111, 1108 (1958).
- 17- K. Schwarz, Phys. Rev. B5, 2466 (1972).
- 18- M. Boring et J.H. Wood, J. Chem. Phys. 71(1), 1 (1979).
- 19- R.G. Shulman et S. Sugano, Phys. Rev. 130, 506 (1963).
- 20- J.G. Norman Jr., J. Chem. Phys. 61 4630, 4635 (1974).
- 21- K. Bellafruh, H. Chermette, C. Daul, A. Goursot et F. Michel-Calendini, J. de Chimie Physique, 86, 933 (1986).
- 22- D. Case and M. Karplus, Chem. Phys. 72, 7 (1980).
- 23- A. Goursot, H. Chermette et C. Daul, Inorg. Chem. 23, 305 (1984).
- 24- A. Leblé, Thèse d'Etat, Université du Maine, Le Mans, France (1982).
- 25- K.N. Shrivastava, Physica (Utrecht) 100B, 67 (1980).
- 26- J. Emery et J.C. Fayet, Solid State Commun. 42, 683 (1982).

- 27- Larson, Phys. Lett. USA, 185 (1973).
- 28- H. Aoki, M. Arakawa and Yosida, J. Phys. Soc. Japan, 52, (1972).
- 29- M.B. Walker and R.W.H. Stevenson, Proc. Phys. Soc., London 87,35 (1966).
- 30- C. Daul et A. Goursot, Int. J. of Quant. Chem. 29, 779 (1986).
- 31- H. Adachi, S. Shiokawa, M. Tsukada, C. Satoko and S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan. 47, 1528, (1979).
- 32- A. Mehra et P. Venkateswarlu, J. Chem. Phys. 47, 2334 (1967).
- 33- M. Flórez, L. Seijo and L. Pueyo, Phys. Rev. B34, 1200 (1986).
- 34- J.W. Richardson, T.F. Soules, D.M. Vanght and R.R. Powell, Phys. Rev. B4, 1721 (1971).
- 35- M. Flórez, G. Fernández Rodrigo, E. Francisco, V. Luana, J.M. Recio, J.F. Van der Maelen, L. Pueyo, M. Bermejo, M. Moreno, J.A. Aramburu and M.T. Barriuso, Cryst. Lattice Defects Amorph. Mater. 15, 53 (1987).
- 36- J. Ferguson, J. Chem. Phys. 39,116 (1963).



# Conclusion

---

L'ensemble de cette étude montre les possibilités des méthodes de fonctionnelle densité d'évaluer les grandeurs nécessaires à la détermination des énergies des multiplets de spins et de leur évolution avec la distance métal-coordinat et avec la nature de ce dernier, elle tient donc compte de la covalence des liaisons.

Ainsi, la variation de  $Dq$  en fonction de la distance a été décrite de manière satisfaisante pour les deux clusters  $[CrO_6]^{9-}$  et  $[MnF_6]^{4-}$ , alors que pour le même coordinat la valeur  $Dq$  trouvée pour  $[CrO_6]^{9-}$  est très supérieure à celle obtenue pour  $[CoO_6]^{10-}$  ce qui est en accord avec l'expérience.

La variation très prononcée pour le cluster  $[CrO_6]^{9-}$  des paramètres de Racah avec la distance, est due en partie à un transfert de charge de l'outersphère vers les sphères atomiques : en effet, on ne la retrouve pas dans l'étude du cluster  $[MnF_6]^{4-}$ . C'est donc un effet qui est fortement corrélé à la covalence de la liaison, mais qui est artificiellement amplifié par la méthode. Cependant les valeurs de  $B$  et  $C$  auxquelles elle conduit, sont toujours dans une gamme en accord avec les différentes "valeurs expérimentales" utilisées. On peut remarquer aussi la constance du rapport  $\frac{C}{B}$  voisin de 4. Cette valeur est en bon accord avec le rapport proposé par Tanabe et Sugano dans leur modèle.

Les valeurs calculées de la constante de structure superhyperfine sont aussi en très bon accord avec l'expérience bien que son évolution en fonction de la distance soit mal décrite ( $R^{-4}$  au lieu de  $R^{-7}$ ) ; et nous l'avons attribuée à un effet de l'approximation NDDO.

Une étude de l'incidence des distortions d'autres sites luminescents sur les propriétés et magnétiques par la méthode utilisée, doit généraliser ce travail.

Enfin, cette approche devrait pouvoir contribuer à résoudre certains problèmes posés actuellement, comme par exemple de confirmer ou d'infirmer l'existence de  $Cr^{4+}$  dans certaines matrices ( $Mg_2SiO_4$ ,  $GSGG$ ).



