

## Fonctions autocohérentes et intégrales radiales pour les ions de la série du fer

FRANÇOISE M. O. MICHEL-CALENDINI

Laboratoire d'Electronique et de Physique du Solide, Faculté des Sciences, 69 Villeurbanne

MAURICE R. KIBLER

Section de Recherches de Mécanique Ondulatoire Appliquée, Faculté des Sciences, 69 Villeurbanne

Reçu le 12 Janvier, 1968/6 Mars 1968

The radial integrals  $\langle 3d|r^k|3d\rangle$ ,  $k = -3, -1, 2, 4$  and  $\langle 4p|r^k|3d\rangle$ ,  $k = 1, 3$  for first-row transition-metal ions have been computed from analytical self-consistent field wave functions. The expressions  $\langle 4p|r^k|3d\rangle$  allow to compute the oscillator strengths of dipolar electric transitions for an trapped in a crystalline matrix iron group ion. Les intégrales  $\langle 3d|r^k|3d\rangle$ ,  $k = -3, -1, 2, 4$  et  $\langle 4p|r^k|3d\rangle$ ,  $k = 1, 3$ , relatives aux ions de la première série de transition, sont calculées à l'aide de fonctions radiales  $\Phi_{3d}$  et  $\Phi_{4p}$  autocohérentes. Les expressions  $\langle 4p|r^k|3d\rangle$  permettent d'évaluer les forces d'oscillateur de transitions dipolaires électriques relatives à un ion du groupe du fer engagé dans une matrice cristalline.

### 1. Introduction

Les énergies de champ cristallin s'expriment en fonction des quantités  $B_k^q\langle r^k\rangle$ , ( $k = 2$  et  $4$  pour les ions à couche  $nd$  incomplète), considérées en général comme des paramètres ajustables; les coefficients  $B_k^q$  peuvent être exprimés en fonction de la géométrie du système [1], de sorte que la connaissance des  $\langle r^k\rangle$  permet le calcul numérique des niveaux d'énergie. Les valeurs moyennes  $\langle r^2\rangle$  et  $\langle r^4\rangle$  ainsi que  $\langle r^{-3}\rangle$  calculées avec des fonctions de Watson [2] ont été tabulées par Burns [3] pour des ions de la série du fer; Freeman et Watson par ailleurs, ont donné des tables plus complètes incluant également  $\langle r^{-1}\rangle$  [4]. Récemment Malli et Fraga ont déterminé les constantes de structure hyperfine [5] et d'interaction spin-orbite [6] de quelques atomes neutres et des ions positifs et négatifs correspondants de configuration  $p^n$  et  $d^n$ , avec des fonctions de Clementi [7] et de Malli [8]. Nous tabulons ici, pour les ions de la série du fer présentant divers degrés d'ionisation, les valeurs moyennes  $\langle r^k\rangle$ ,  $k = -3, -1, 2, 4$ , calculées avec les fonctions autocohérentes  $\Phi_{3d}$  de Clementi.

L'évaluation des forces d'oscillateur des transitions dipolaires électriques entre niveaux de champ cristallin nécessite la donnée des intégrales  $\langle 4p|r^k|3d\rangle$  avec  $k = 1$  et  $3$  pour les ions à couche  $nd$  incomplète. Ces transitions s'expliquent par l'absence d'un centre de symétrie du champ cristallin ou par la destruction du centre, si il existe, par vibration des coordinats [9]. Dans les deux cas l'interaction des configurations  $3d^n$  et  $3d^{n-1}4p$  permet aux transitions de prendre place. Les intégrales de mélange correspondantes ont été calculées par Ballhausen et coll. [10] avec des fonctions radiales  $\Phi_{3d}$  et  $\Phi_{4p}$  hydrogéoïdes.

Peu de fonctions radiales  $\Phi_{4p}$  sont tabulées dans la littérature. Les fonctions analytiques  $\Phi_{4p}$  le plus souvent employées ne sont pas déterminées selon un procédé autocohérent; en particulier on peut citer celles de Richardson et coll. [11].

Tableau 1. Fonctions radiales autocohérentes  $\Phi_{4p}$  pour des ions de la série du fer

$2p$	$2p$	$3p$	$3p$	$3p$	$3p$	$4p$	$4p$
Titane (III)	$3d^0 4p^1, ^2P$	$E = -0,98130$					
10,0000	16,7923	8,3271	4,7353	3,0866	2,0000	2,2633	1,5557
0,090479	0,007335	0,065761	-0,179134	-0,118830	-0,657849	0,603587	1,000397
Vanadium (IV)	$3d^0 4p^1, ^2P$	$E = -1,42564$					
10,5330	16,6076	9,0488	4,8660	3,5370	3,0700	2,0959	1,7690
0,099046	0,011038	0,073046	-0,222584	-0,010028	-0,353910	0,466972	0,698779
Vanadium (III)	$3d^1 4p^1, ^3D$	$E = -1,02803$					
10,5330	16,6076	9,0488	4,7873	3,2299		1,8612	1,5766
0,086794	0,009069	0,059068	-0,182769	-0,274200		0,357676	0,728867
Vanadium (II)	$3d^2 4p^1, ^4G$	$E = -0,66694$					
10,6026	16,8506	9,0268	4,9088	3,1696		1,8222	1,3183
0,072468	0,007287	0,052911	-0,149929	-0,232984		0,328025	0,748661
Chrome (V)	$3d^0 4p^1, ^2P$	$E = -1,93833$					
10,2674	16,3625	9,6342	6,6401	4,4210	3,3331	2,1620	1,7500
0,112578	0,020436	0,076075	-0,064792	-0,284110	-0,286000	1,116167	0,055729
Chrome (III)	$3d^2 4p^1, ^4G$	$E = -1,06152$					
10,6352	16,3625	9,6342	4,8449	3,2328		3,2228	1,6844
0,093575	0,010934	0,041535	-0,166628	-0,392802		0,189859	1,022863
Chrome (II)	$3d^3 4p^1, ^5D$	$E = -0,68306$					
10,6462	16,3625	9,6342	5,9609	3,5474	1,6143	1,4267	0,9625
0,064533	0,012941	0,054886	-0,091806	-0,298331	0,216179	0,819924	0,048253
Manganèse (VI)	$3d^0 4p^1, ^2P$	$E = -2,51799$					
9,5894	16,3581	6,0800	5,6211	3,3159		3,1428	2,3986
0,177938	0,019923	0,358665	-0,663299	-0,450317		0,102275	1,191240
Manganèse (V)	$3d^1 4p^1, ^3D$	$E = -2,01177$					
9,5923	16,3581	6,0800	5,1532	3,4672		2,4359	2,1387
0,162913	0,017523	0,051605	-0,347670	-0,302905		0,303817	0,860727
Manganèse (IV)	$3d^2 4p^1, ^4G$	$E = -1,52894$					
9,5923	16,3581	6,0800	5,6793	3,4760		2,8134	1,9406
0,145860	0,016092	0,242519	-0,452468	-0,336135		0,155635	0,997172
Manganèse (III)	$3d^3 4p^1, ^5D$	$E = -1,08839$					
9,5923	16,3581	6,0800	5,4937	3,4096		2,3387	1,6762
0,123290	0,013741	0,113891	-0,307943	-0,242608		0,219361	0,880145
Fer (II)	$3d^5 4p^1, ^5P$	$E = -0,71023$					
10,0464	16,9165	6,7083	5,7658	3,6138	2,8000	2,2106	1,4036
0,091788	0,011492	0,092711	-0,271443	-0,004335	-0,197857	0,349532	0,790695
Cobalt (III)	$3d^5 4p^1, ^5P$	$E = -1,13300$					
11,1119	19,9574	7,1612	5,8492	3,4528		3,0074	1,7689
0,115465	0,005517	0,039302	-0,218605	-0,267243		0,193417	0,955772
Cobalt (II)	$3d^6 4p^1, ^4D$	$E = -0,73592$					
11,0963	19,8042	7,4782	5,6699	3,4436	2,2000	1,8586	1,3616
0,093873	0,005255	0,031313	-0,210578	-0,149375	0,073201	0,479125	0,539168
Nickel (II)	$3d^7 4p^1, ^3G$	$E = -0,75039$					
11,3441	18,0030	11,3575	6,1886	4,7740	3,8899	2,2608	1,4662
0,073734	0,014185	0,023171	-0,150524	-0,040222	-0,132725	0,326834	0,759944
Cuivre (II)	$3d^8 4p^1, ^2F$	$E = -0,76343$					
12,1971	20,3508	10,0536	5,9084	3,5645	2,5430	1,9395	1,3945
0,085533	0,005227	0,010881	-0,194685	-0,130866	0,083247	0,501072	0,519547

Les fonctions analytiques  $\Phi_{4p}$ , utilisées dans ce travail, ont été déterminées selon la méthode d'expansion de Roothaan-Hartree-Fock étendue à plusieurs couches ouvertes de différentes symétries [12]. De sorte que les intégrales  $\langle 4p|r^k|3d \rangle$ ,  $k = 1, 3$ , peuvent être calculées dans un schéma autocohérent à l'aide de ces nouvelles fonctions  $\Phi_{4p}$ , et des fonctions  $\Phi_{3d}$  de Clementi.

## 2. Fonctions radiales $\Phi_{4p}$ et intégrales

Les fonctions autocohérentes  $\Phi_{4p}$  relatives au terme le plus bas de la configuration  $3d^{n-1}4p$ , de même multiplicité que le terme fondamental de la configuration  $3d^n$  ont été calculées avec le programme de Bagus [13] écrit en Compass 3600 pour l'ordinateur C.D.C. 3600.

La  $i$ ème orbitale

$$\varphi_{ilm} = Y_{lm}(\theta, \varphi) \Phi_{il}(r)$$

de symétrie  $l$ , est exprimée en termes de fonctions de base  $Y_{lm}(\theta, \varphi) R_{kl}$  suivant

$$\varphi_{ilm} = Y_{lm}(\theta, \varphi) \sum_k R_{kl} C_{ilk}$$

où  $R_{kl}$  est une fonction du type de Slater normalisée

$$R_{kl}(\zeta) = [(2k)!]^{-1/2} (2\zeta)^{k+1/2} r^{k-1} \exp(-\zeta r)$$

avec  $k(\geq l+1)$  entier.

Le nombre des fonctions de base des orbitales  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$  et les  $\zeta$  correspondants sont ceux de la référence 7. Pour les orbitales  $4p$  la base utilisée est la suivante: deux fonctions  $R_{2p}$ , trois ou quatre (suivant les ions considérés) fonctions  $R_{3p}$  et deux fonctions  $R_{4p}$ .

Les fonctions radiales  $\Phi_{4p}$  sont listées dans le tableau 1<sup>1</sup>. La configuration  $[A]3d^{n-1}4p$  où  $[A]$  désigne celle de l'argon est notée  $3d^{n-1}4p$ .  $E$  désigne l'énergie

Tableau 2. Intégrales  $\langle 4p|r^k|3d \rangle$ ,  $k = 1, 3$ , en u.a. Dans la notation  $(^{2S+1}L, ^{2S'+1}L)$  apparaît d'abord le terme fondamental puis le terme excité

Ion (termes)	$\langle 4p r 3d \rangle$	$\langle 4p r^3 3d \rangle$
Ti <sup>3+</sup> ( <sup>2</sup> D, <sup>2</sup> P)	0,789	6,354
V <sup>4+</sup> ( <sup>2</sup> D, <sup>2</sup> P)	0,596	3,798
V <sup>3+</sup> ( <sup>3</sup> F, <sup>3</sup> D)	0,708	5,319
V <sup>2+</sup> ( <sup>4</sup> F, <sup>4</sup> G)	0,887	8,334
Cr <sup>5+</sup> ( <sup>2</sup> D, <sup>2</sup> P)	0,476	2,470
Cr <sup>3+</sup> ( <sup>4</sup> F, <sup>4</sup> G)	0,651	4,490
Cr <sup>2+</sup> ( <sup>5</sup> D, <sup>5</sup> D)	0,804	6,977
Mn <sup>6+</sup> ( <sup>2</sup> D, <sup>2</sup> P)	0,390	1,689
Mn <sup>5+</sup> ( <sup>3</sup> F, <sup>3</sup> D)	0,432	2,023
Mn <sup>4+</sup> ( <sup>4</sup> F, <sup>4</sup> G)	0,512	2,708
Mn <sup>3+</sup> ( <sup>5</sup> D, <sup>5</sup> D)	0,603	3,818
Fe <sup>2+</sup> ( <sup>5</sup> D, <sup>5</sup> P)	0,688	5,182
Co <sup>3+</sup> ( <sup>5</sup> D, <sup>5</sup> P)	0,541	3,051
Co <sup>2+</sup> ( <sup>4</sup> F, <sup>4</sup> D)	0,663	4,730
Ni <sup>2+</sup> ( <sup>3</sup> F, <sup>3</sup> G)	0,627	4,217
Cu <sup>2+</sup> ( <sup>2</sup> D, <sup>2</sup> F)	0,585	3,574

<sup>1</sup> Les  $C_{ilk}$  relatifs aux orbitales de coeur peuvent être demandés aux auteurs.

de l'orbitale  $4p$  en u.a. Pour chaque ion la première ligne donne les  $\zeta$  et la seconde ligne les  $C$ . Par exemple, pour l'ion  $V^{3+}$  on a

$$\begin{aligned} \Phi_{4p} = & 0,086794 R_{2p}(10,5330) + 0,009069 R_{2p}(16,6076) + 0,059068 R_{3p}(9,0488) \\ & - 0,182769 R_{3p}(4,7873) - 0,274200 R_{3p}(3,2299) + 0,357676 R_{4p}(1,8612) \\ & + 0,728867 R_{4p}(1,5766). \end{aligned}$$

Les intégrales  $\langle 4p|r^k|3d\rangle$ ,  $k = 1, 3$  utilisant les fonctions  $\Phi_{4p}$  calculées et les fonctions  $\Phi_{3d}$  de Clementi sont listées dans le tableau 2. Les valeurs moyennes  $\langle r^k\rangle$ ,  $k = -3, -1, 2, 4$  du tableau 3 sont évaluées, pour le terme fondamental de la configuration  $[A]3d^n$ , à partir de la référence 7; ces dernières intégrales peuvent être comparées à celles calculées avec des fonctions de Watson [3, 4].

*Remerciements.* Nous exprimons notre reconnaissance à Mr. le Prof. P. Bagus qui nous a permis d'utiliser son programme pour le calcul des fonctions des états excités. Nous remercions Mr. C. Moser, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour l'aide bienveillante qu'il nous a apportée lors de ce travail.

Tableau 3. Valeurs moyennes  $\langle 3d|r^k|3d\rangle$ ,  $k = -3, -1, 2, 4$  en u.a.

Ion (terme)	$\langle r^{-3}\rangle$	$\langle r^{-1}\rangle$	$\langle r^2\rangle$	$\langle r^4\rangle$
Sc <sup>2+</sup> ( <sup>3</sup> F)	1,189	0,733	4,560	52,360
Ti <sup>3+</sup> ( <sup>2</sup> D)	2,543	1,015	1,911	7,307
Ti <sup>2+</sup> ( <sup>3</sup> F)	2,140	0,938	2,400	12,651
Ti <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> F)	1,717	0,840	3,417	29,570
V <sup>4+</sup> ( <sup>2</sup> D)	3,669	1,166	1,389	3,753
V <sup>3+</sup> ( <sup>3</sup> F)	3,221	1,100	1,632	5,450
V <sup>2+</sup> ( <sup>4</sup> F)	2,760	1,022	2,028	9,112
V <sup>+</sup> ( <sup>5</sup> D)	2,298	0,932	2,767	19,571
Cr <sup>5+</sup> ( <sup>2</sup> D)	4,984	1,305	1,080	2,214
Cr <sup>4+</sup> ( <sup>3</sup> F)	4,481	1,246	1,219	2,883
Cr <sup>3+</sup> ( <sup>4</sup> F)	3,961	1,178	1,435	4,277
Cr <sup>2+</sup> ( <sup>5</sup> D)	3,450	1,102	1,760	7,003
Cr <sup>+</sup> ( <sup>6</sup> S)	2,973	1,022	2,280	13,211
Mn <sup>6+</sup> ( <sup>2</sup> D)	6,514	1,438	0,871	1,410
Mn <sup>5+</sup> ( <sup>3</sup> F)	5,944	1,383	0,964	1,756
Mn <sup>4+</sup> ( <sup>4</sup> F)	5,360	1,320	1,102	2,419
Mn <sup>3+</sup> ( <sup>5</sup> D)	4,793	1,254	1,278	3,426
Mn <sup>2+</sup> ( <sup>6</sup> S)	4,259	1,184	1,528	5,325
Mn <sup>+</sup> ( <sup>5</sup> D)	3,678	1,095	2,030	11,025
Fe <sup>4+</sup> ( <sup>5</sup> D)	6,328	1,394	0,995	1,995
Fe <sup>3+</sup> ( <sup>6</sup> S)	5,728	1,331	1,141	2,765
Fe <sup>2+</sup> ( <sup>5</sup> D)	5,087	1,253	1,391	4,530
Co <sup>4+</sup> ( <sup>6</sup> S)	7,417	1,468	0,903	1,658
Co <sup>3+</sup> ( <sup>5</sup> D)	6,703	1,398	1,052	2,414
Co <sup>2+</sup> ( <sup>4</sup> F)	6,040	1,326	1,262	3,861
Co <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> F)	5,399	1,248	1,582	6,751
Ni <sup>4+</sup> ( <sup>5</sup> D)	8,543	1,534	0,839	1,463
Ni <sup>3+</sup> ( <sup>4</sup> F)	7,805	1,468	0,966	2,071
Ni <sup>2+</sup> ( <sup>3</sup> F)	7,099	1,398	1,146	3,245
Cu <sup>4+</sup> ( <sup>4</sup> F)	9,804	1,603	0,778	1,273
Cu <sup>3+</sup> ( <sup>3</sup> F)	9,017	1,538	0,890	1,795
Cu <sup>2+</sup> ( <sup>2</sup> D)	8,265	1,470	1,044	2,671
Cu <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	7,553	1,398	1,278	4,595

**Bibliographie**

1. Judd, B. R.: Operator techniques in atomic spectroscopy. New York-San Francisco-Toronto-London: McGraw-Hill 1963.
2. Watson, R. E.: Technical report n. 12. Massachusetts institute of technology: solide state and molecular theory group 1959.
3. Burns, G.: *Physic. Rev.* **128**, 2121 (1962).
4. Rado, G. T., and H. Suhl: *Magnetism, Vol. II Part A*. New York-London: Academic Press 1965.
5. Malli, G., and S. Fraga: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **6**, 54 (1966).
6. — — *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **7**, 80 (1967).
7. Clementi, E.: *Tables of atomic functions*. San Jose: International Business Machines Corporation 1965.
8. Malli, G.: *Can. J. Physics* **44**, 3121 (1966).
9. Van Vleck, J. H.: *J. chem. Physics* **41**, 67 (1937).
10. Ballhausen, C. J., and E. M. Ancmon: *Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **31**, n. 9 (1958).
11. Richardson, J. W., R. R. Powell, and W. C. Nieuwpoort: *J. chem. Physics* **38**, 796 (1963).
12. Roothaan, C. C. J., and P. Bagus: *Methods in computational physics, vol. 2*. New York: Academic Press, Inc. 1963.
13. Bagus, P.: *Programme d'expansion*. Paris: centre de mécanique ondulatoire appliquée.

Madame Françoise M. O. Michel-Calendini  
Laboratoire d'Electronique et de Physique du Solide  
Faculté des Sciences  
F-69 Villeurbanne