

# Influence du couplage vibronique sur le paramagnétisme d'un complexe cubique dans l'état électronique ${}^2T_2$

O. Kahn

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75 Paris 5ème, France

S. F. A. Kettle

School of Chemical Sciences, University of East Anglia, Norwich, England

Reçu le 4 mai, 1972

## *The Influence of Vibronic Coupling on the Paramagnetism of a Cubic Complex in a ${}^2T_2$ Electronic State*

A study of temperature dependence of the paramagnetism of cubic complexes in a  ${}^2T_2$  electronic state is reported. It is necessary to introduce four parameters: the spin-orbit coupling coefficient  $\lambda$ , the vibronic coupling parameter  $x$ , the frequency  $\hbar\omega_e$  of the twofold degenerate modes of vibration and the covalence parameter  $k$ . The perturbations due to the spin-orbit coupling and the vibronic coupling are both diagonalized using the vibronic functions in the Born-Oppenheimer approximation as basis set; the Zeeman perturbation is then diagonalized using the new vibronic functions as basis set.

It is shown that the smaller the absolute value of the parameter  $q = \frac{3}{2\hbar\omega_e}$ , the greater the influence of the vibronic coupling on the temperature dependence of the paramagnetism. This influence is similar to that of the covalence but is not identical.

On étudie l'influence du couplage vibronique sur la variation du paramagnétisme en fonction de la température des complexes cubiques dont l'état électronique est  ${}^2T_2$ . Pour cela il est nécessaire d'introduire les quatre paramètres suivants: le coefficient de couplage spin-orbite  $\lambda$ , le paramètre de couplage vibronique  $x$ , la fréquence  $\hbar\omega_e$  des modes de vibration  $E$  et le paramètre de covalence  $k$ . Sur la base des fonctions vibroniques dans l'approximation de Born-Oppenheimer on diagonalise dans un premier temps les perturbations dues au couplage spin-orbite et au couplage vibronique et dans un second temps sur la nouvelle base des fonctions vibroniques on diagonalise la perturbation Zeeman.

On montre que l'influence du couplage vibronique sur la variation du paramagnétisme en fonction de la température est d'autant plus forte que le paramètre  $q = \frac{3}{2\hbar\omega_e}$  est en valeur absolue plus faible et que cette influence est proche de celle de la covalence mais non identique.

Es wird über die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus von kubischen Komplexen im  ${}^2T_2$  Zustand berichtet. Dazu ist es notwendig vier Parameter einzuführen: einen Spin-Bahn-Kopplungskoeffizienten  $\lambda$ , einen Parameter für die Kopplung zwischen Elektron- und Schwingungszustand  $x$ , eine Frequenz  $\hbar\omega_e$  der zweifach degenerierten Schwingungen und einen Kovalenzparameter  $k$ . Die Störungen aufgrund der Kopplungen zwischen Spin- und Bahn- und zwischen Elektronen- und Schwingungszuständen werden beide mit Hilfe der Elektronen-Schwingungsfunktionen diagonalisiert, wobei die Born-Oppenheimer Näherung als Basis benutzt wird. Danach wird die Zeeman Störung mit Hilfe der neuen Elektronen-Schwingungsfunktionen als Basis diagonalisiert.

Es wird gezeigt, daß der Einfluß der Kopplung der Elektronen- und Schwingungszustände auf die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus sich umgekehrt wie der absolute Betrag des Faktors  $q = \frac{3}{2\hbar\omega_e}$  verhält. Dieser Einfluß ähnelt dem der Kovalenz.

## Introduction

Dans deux précédents articles [1, 2], nous avons étudié comment le couplage vibronique influait sur les propriétés magnétiques des complexes cubiques, en

particulier de ceux dont l'état fondamental est un triplet orbital. Plus précisément nous avons développé le résultat de Ham [3] qui, le premier, a montré que le couplage vibronique entraîne une réduction des éléments matriciels hors diagonale associés à un opérateur électronique. Cela est par exemple le cas des opérateurs  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  et  $\hat{L}_z$ , composantes du moment orbital  $\hat{L}$ .

Nous nous proposons dans cet article d'introduire le couplage vibronique dans la théorie de paramagnétisme des complexes des métaux de transition telle qu'elle a été exposée par Van Vleck [4] et développée par de nombreux auteurs [5-8]. En effet la théorie du paramagnétisme de Van Vleck suppose implicitement que l'on se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire que l'on étudie le mouvement électronique en supposant les noyaux fixes dans leur position d'équilibre. Ainsi les sommations qui interviennent dans la formule de Van Vleck donnant la susceptibilité paramagnétique molaire  $\chi$  en fonction de la température

$$\chi = \frac{N \sum_n [(E_n^{(1)})^2/kT - 2E_n^{(2)}] \exp(-E_n^{(0)}/kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/kT)} \quad (1)$$

sont faites sur les seuls niveaux électroniques. Au contraire, nous cherchons à tenir compte de l'influence des vibrations non totalement symétriques sur les fonctions électroniques de sorte que les sommations dans la formule ci-dessus seront faites sur les différents niveaux vibroniques pour lesquels il intervient un couplage entre fonction électronique et fonction de vibration.

Cette étude concerne les complexes dont l'état électronique est  ${}^2T_2$ , c'est-à-dire les ions  $d^1$  dans un environnement octaédrique,  $d^9$  dans un environnement tétraédrique et  $d^5$  dans un environnement octaédrique ou tétraédrique dans la limite du champ fort.

Les variations du paramagnétisme en fonction de la température obtenue expérimentalement coïncident généralement bien avec les courbes données par la formule (1) à condition d'introduire un paramètre  $k$  de réduction du moment orbital. Ce paramètre, introduit pour la première fois par Steven [9], a été interprété comme une conséquence de la covalence, c'est-à-dire de la délocalisation partielle des électrons du métal de transition vers les ligands. Gerloch et Miller [10] ont récemment calculé ce facteur de réduction  $k$  en fonction des coefficients des orbitales moléculaires du complexe et des intégrales de recouvrement métal-ligands et ligands-ligands. Le couplage vibronique provoque également, avons-nous vu, une réduction du moment orbital, ainsi serons-nous conduits à comparer les effets respectifs du paramètre de covalence  $k$  et du paramètre de couplage vibronique  $x$  que nous avons défini dans un précédent article [1].

En d'autres termes nous calculons les courbes de variation du paramagnétisme en fonction de la température d'un complexe cubique dont l'état électronique est  ${}^2T_2$  en ajoutant aux paramètres généralement utilisés, à savoir  $\lambda$  le coefficient de couplage spin-orbite et  $k$  le paramètre de covalence, des paramètres introduits dans l'étude du couplage vibronique, à savoir  $x$  et la fréquence des modes de vibration engendrant un couplage vibronique. De fait, afin de simplifier le problème, nous supposerons que le couplage vibronique engendré par les modes de vibration  $T_2$  peut être négligé et nous ne tiendrons compte que des modes de vibration  $E$ .

### Méthode de calcul

Appelons  $\mathcal{H}$  l'hamiltonien vibronique du complexe cubique étudié. Nous avons:

$$\mathcal{H} = H_E + H_N + H_{SO} \quad (2)$$

où  $H_E$ ,  $H_N$  et  $H_{SO}$  sont respectivement les hamiltoniens électronique, nucléaire et de couplage spin-orbite.  $H_E$  peut être développé en série taylorienne selon:

$$H_E = H_E^0 + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial H_E}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k. \quad (3)$$

$H_E^0$  est l'hamiltonien électronique pour la configuration d'équilibre de la molécule et les  $n$   $Q_k$  sont les coordonnées normales de vibration.

$\mathcal{H}$  s'écrit:

$$\mathcal{H} = H_E^0 + H_N + H_{SO} + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial H_E}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (4)$$

avec dans l'approximation harmonique

$$H_N = \sum_{k=1}^n \frac{1}{2} \left( \frac{P_k^2}{\mu_k} + \mu_k \omega_k^2 Q_k^2 \right) \quad (5)$$

où  $\omega_k$  est la fréquence angulaire de la vibration normale associée à  $Q_k$ ,  $\mu_k$  la masse réduite et  $P_k$  le moment conjugué, et

$$H_{SO} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}. \quad (6)$$

$\hat{L}$  et  $\hat{S}$  sont respectivement les opérateurs moment orbital et moment de spin.  $\lambda$  est le coefficient de couplage spin-orbite qui est positif dans le cas d'une couche électronique moins que demi remplie et négatif dans le cas d'une couche électronique plus que demi remplie.

La recherche des valeurs propres et vecteurs propres de l'hamiltonien vibronique dans (4) se fera selon une méthode variationnelle analogue à celle déjà utilisée par Ballhausen [11]. Les fonctions de base sont les fonctions de Born-Oppenheimer qui diagonalisent  $H_E^0 + H_N$ . Les termes de couplage spin-orbite  $\lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$  et de couplage vibronique  $\sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial H_E}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k$  sont considérés comme des perturbations du même ordre de grandeur qui seront diagonalisées en même temps.

Appelons  $\psi_i^0$  les fonctions propres de  $H_E^0$  formant une base pour la représentation  $T_2$  du groupe cubique;  $E_E^0$  est la valeur propre correspondante.  $\left\langle \psi_i^0 \left| \frac{\partial H_E}{\partial Q_k} \right| \psi_j^0 \right\rangle$  n'est différent de zéro que pour les seules coordonnées normales  $Q_1$  se transformant comme  $A_1$ ,  $Q_2$  et  $Q_3$  se transformant comme  $E$ ,  $Q_4$ ,  $Q_5$  et  $Q_6$  se transformant comme  $T_2$  (on considère soit un complexe tétraédrique  $ML_4$ , soit un complexe octaédrique  $ML_6$ ; dans ce dernier cas les coordonnées normales  $Q_1, Q_2 \dots Q_6$  sont symétriques par rapport à l'inversion et se transforment comme  $A_{1g}, E_g$  et  $T_{2g}$ ). La coordonnée normale totalement symétrique  $Q_1$  n'entraîne pas de distorsion dynamique du complexe cubique de sorte qu'il est possible, sans perte de généralité, de n'en pas tenir compte à condition de considérer que  $H_E^0$

est l'hamiltonien électronique non plus pour la configuration d'équilibre du complexe mais pour toute configuration où la symétrie cubique est conservée. De la sorte  $H_E^0$ ,  $\psi_i^0$  et  $E_E^0$  dépendent paramétriquement de  $Q_1$ . D'autre part, nous admettons avec Sturge [12] que les modes de vibration  $E$  se couplent beaucoup plus fortement avec l'état électronique que les modes de vibration  $T_2$  et nous nous plaçons dans le cas limite où le couplage vibronique engendré par les modes de vibration  $T_2$  est négligeable.

Les fonctions de la base sont  $\psi_i^0 s_u \varphi^{m,n}$ . Les  $s_u$  sont les fonctions du doublet de spin ( $s_1 = \alpha$  et  $s_2 = \beta$ ) et  $\varphi^{m,n}$  est la fonction de vibration où  $m$  et  $n$  réfèrent aux nombres quantiques de vibration correspondant à  $Q_2$  et  $Q_3$ . La qualité du résultat dépend de l'étendue de la base; nous avons limité celle-ci à  $m + n = 4$ .

Les différents termes intervenant dans le calcul de la matrice associée à  $\mathcal{H}$  sont:

$$\langle \psi_i^0 s_u \varphi^{m,n} | H_E^0 | \psi_j^0 s_v \varphi^{m',n'} \rangle = E_E^0 \delta_{ij} \delta_{uv} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (7)$$

avec 
$$\langle \psi_i^0 s_u \varphi^{m,n} | H_N | \psi_j^0 s_v \varphi^{m',n'} \rangle = \hbar \omega_e (m + n + \frac{1}{2}) \delta_{ij} \delta_{uv} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (8)$$

$$\omega_e = \omega_2 = \omega_3, \quad (9)$$

$$\langle \psi_i^0 s_u \varphi^{m,n} | H_{SO} | \psi_j^0 s_v \varphi^{m',n'} \rangle = H_{SO_{iu,jv}} \delta_{mm'} \delta_{nn'}. \quad (10)$$

$H_{SO_{iu,jv}}$  est un élément de la matrice carrée d'ordre 6:

$\psi_1^0 s_1$	$\psi_1^0 s_2$	$\psi_2^0 s_1$	$\psi_2^0 s_2$	$\psi_3^0 s_1$	$\psi_3^0 s_2$
0	0	0	$\frac{k\lambda}{2}$	0	$-\frac{ik\lambda}{2}$
0	0	$-\frac{k\lambda}{2}$	0	$-\frac{ik\lambda}{2}$	0
0	$-\frac{k\lambda}{2}$	0	0	$\frac{ik\lambda}{2}$	0
$\frac{k\lambda}{2}$	0	0	0	0	$-\frac{ik\lambda}{2}$
0	$\frac{ik\lambda}{2}$	$-\frac{ik\lambda}{2}$	0	0	0
$\frac{ik\lambda}{2}$	0	0	$\frac{ik\lambda}{2}$	0	0

(11)

où  $\psi_1^0$ ,  $\psi_2^0$  et  $\psi_3^0$  se transforment respectivement comme les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  et où  $k$  est le paramètre de covalence qui peut être défini par [9, 10]:

$$k = \frac{\langle \psi_2^0 | \hat{L}_z | \psi_3^0 \rangle}{\langle d_{yz} | \hat{L}_z | d_{zx} \rangle}. \quad (12)$$

Enfin:

$$\begin{aligned} & \left\langle \psi_i^0 s_u \varphi^{m,n} \left| \frac{\partial H_E}{\partial Q_2} Q_2 + \frac{\partial H_E}{\partial Q_3} Q_3 \right| \psi_j^0 s_v \varphi^{m',n'} \right\rangle \\ &= \frac{\sqrt{6(m+1)x}}{3} \hbar \omega_e \delta_{uv} \cdot [\varepsilon_{ij}(2) \delta_{mm'} \delta_{m,m'-1} + \varepsilon_{ij}(3) \delta_{mm'} \delta_{n,n'-1}] \end{aligned} \quad (13)$$

Cette relation (13) est valable pour  $m' \geq m$  et  $n' \geq n$ . Dans le cas contraire,  $m$  et  $m'$  ou  $n$  et  $n'$  devront être échangés pour que cette condition soit remplie.

$\varepsilon_{ij}(2)$  et  $\varepsilon_{ij}(3)$  sont les éléments des matrices  $\varepsilon(2)$  et  $\varepsilon(3)$  qui sur la base des  $\psi_i^0$  sont:

$$\varepsilon(2) = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{vmatrix}; \quad \varepsilon(3) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{vmatrix}$$

$x$  est le paramètre de couplage vibronique défini précédemment [1]:

$$x = \frac{4K_e^2}{3\hbar\mu_e\omega_e^3} \quad (15)$$

avec

$$\mu_e = \mu_2 = \mu_3 \quad (16)$$

et

$$K_e = - \left\langle \psi_1^0 \left| \frac{\partial H_E}{\partial Q_2} \right| \psi_1^0 \right\rangle. \quad (17)$$

Nous rappelons qu'en absence de couplage spin-orbite, le couplage vibronique réduit le moment orbital d'un facteur  $\gamma$  qui, si on ne considère que le niveau fondamental de vibration, c'est-à-dire à 0° K, est:

$$\gamma = e^{-x}. \quad (18)$$

Une fois obtenues par diagonalisation de  $\mathcal{H}$  les énergies et fonctions vibroniques dérivant de l'état électronique  ${}^2T_2$ , on applique la perturbation Zeeman  $H_{ZE} = \hat{\mu} \cdot H$  où  $H$  est le champ magnétique externe et  $\hat{\mu}$  l'opérateur moment magnétique défini par:

$$\hat{\mu} = \beta(\hat{L} + 2\hat{S}) \quad (19)$$

où  $\beta$  est le magnéton de Bohr.

Les complexes étudiés étant cubique, on peut, sans perte de généralité, orienter le champ magnétique suivant l'axe des  $z$ . Les éléments matriciels de  $\hat{\mu}_z$  composante de  $\hat{\mu}$  suivant l'axe des  $z$  sur la base des fonctions électroniques  ${}^2T_2$  sont en unités atomiques:

$\psi_1^0 s_1$	$\psi_1^0 s_2$	$\psi_2^0 s_1$	$\psi_2^0 s_2$	$\psi_3^0 s_1$	$\psi_3^0 s_2$	
1	0	0	0	0	0	
0	-1	0	0	0	0	
0	0	1	0	$ik$	0	(20)
0	0	0	-1	0	$ik$	
0	0	$-ik$	0	1	0	
0	0	0	$-ik$	0	-1	

Cette perturbation Zeeman est beaucoup plus faible (moins de  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) que les perturbations dues au couplage spin-orbite et au couplage vibronique (plus de  $100 \text{ cm}^{-1}$ ); il est donc légitime de diagonaliser d'abord sur la base des fonctions

de Born-Oppenheimer les deux plus fortes perturbations et en un second temps de diagonaliser sur la nouvelle base des fonctions vibroniques la perturbation Zeeman.

Les valeurs propres  $E_n$  de la matrice  $\mathcal{H} + H_{ZE}$  peuvent être développées en série taylorienne selon

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 \quad (21)$$

où  $E_n^{(0)}$  est le niveau d'énergie vibronique en absence de champ magnétique,  $E_n^{(1)}$  et  $E_n^{(2)}$  les coefficients Zeeman du premier et second ordre. Ces coefficients peuvent être calculés en appliquant les relations:

$$E_n^{(1)} = \langle n | \hat{\mu}_z | n \rangle, \quad (22)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_m \frac{\langle n | \hat{\mu}_z | m \rangle^2}{E_n - E_m}. \quad (23)$$

Les  $|n\rangle$  sont les fonctions vibroniques qui diagonalisent  $\mathcal{H} + H_{ZE}$  pour un champ magnétique infiniment faible. La sommation dans (23) porte sur toutes les fonctions  $|m\rangle$  non dégénérées avec  $|n\rangle$  en absence de champ magnétique.

Le calcul se termine par l'application de la formule (1) donnant la susceptibilité paramagnétique molaire en fonction de la température  $T$ . Le moment magnétique  $\mu_{\text{eff}}$  se déduit de  $\chi$  selon

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828(\chi T)^{\frac{1}{2}}. \quad (24)$$

Compte tenu de la limitation de la base à  $m + n = 4$  ( $m$  et  $n$  étant ici les nombres quantiques de vibration), le calcul des susceptibilités magnétiques requiert en principe des diagonalisations de matrices hermitiques d'ordre 90. En fait une transformation unitaire sur la base de départ permet à chaque étape de travailler sur deux matrices disjointes réelles d'ordre 45.

### Résultats et discussions

Les paramètres de cette étude sont les suivants:

- $\lambda$  le coefficient de couplage spin-orbite,
- $x$  le paramètre de couplage vibronique,
- $\hbar\omega_e$  la fréquence des modes de vibration  $E$ ,
- $k$  le paramètre de covalence.

Deux cas sont à considérer; celui où  $\lambda$  est positif, c'est le cas des ions  $d^1$  en environnement octaédrique et  $d^5$  en environnement tétraédrique; celui où  $\lambda$  est négatif, c'est le cas des ions  $d^5$  en environnement octaédrique et  $d^9$  en environnement tétraédrique.

La courbe de variation de  $\mu_{\text{eff}}$  en fonction de  $\frac{kT}{|\lambda|}$  (où  $k$  est la constante de Boltzmann) pour  $x \neq 0$  dépend d'un paramètre  $q$  que nous avons déjà introduit précédemment [2].

$$q = \frac{3\lambda}{2\hbar\omega_e}. \quad (25)$$

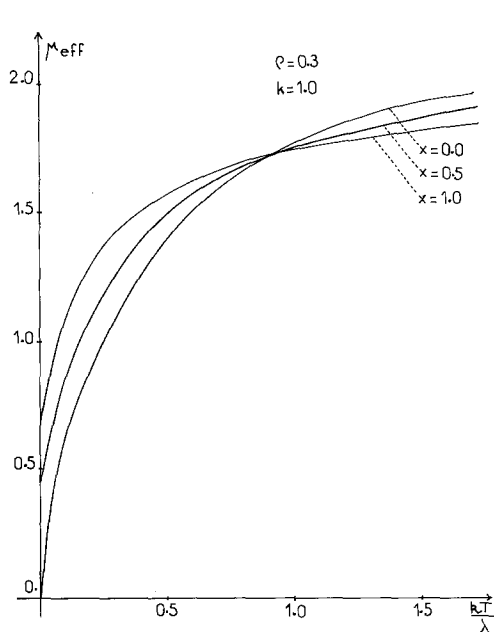


Fig. 1

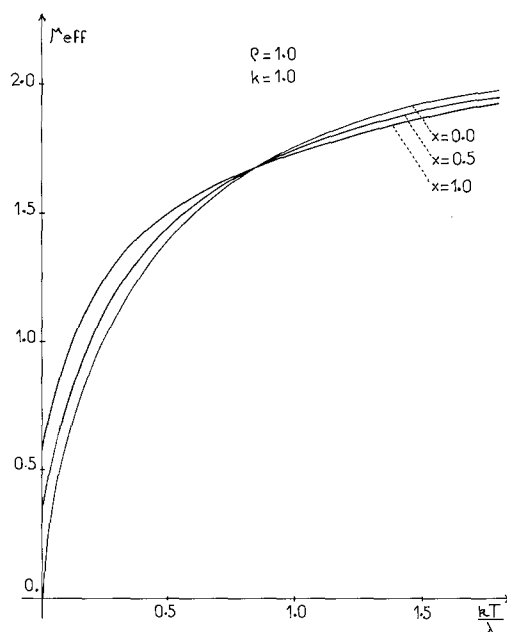


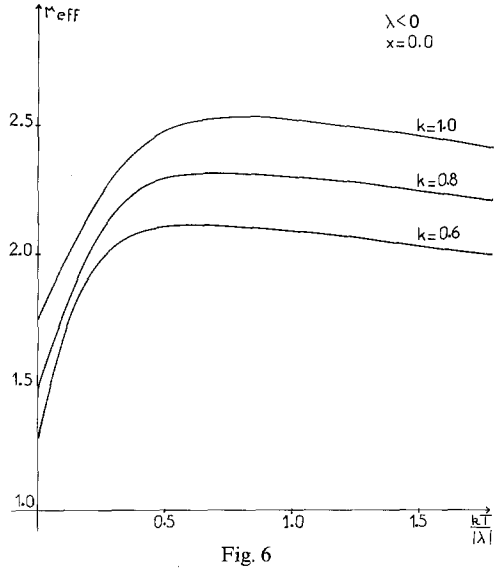
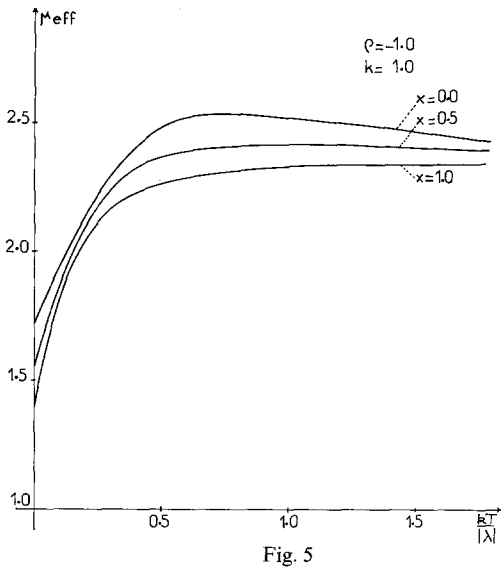
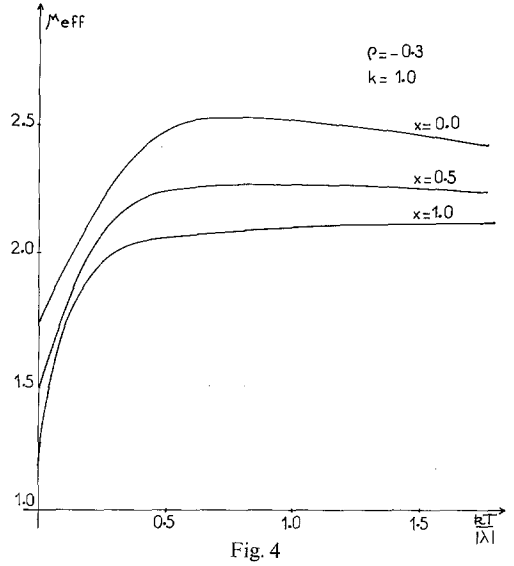
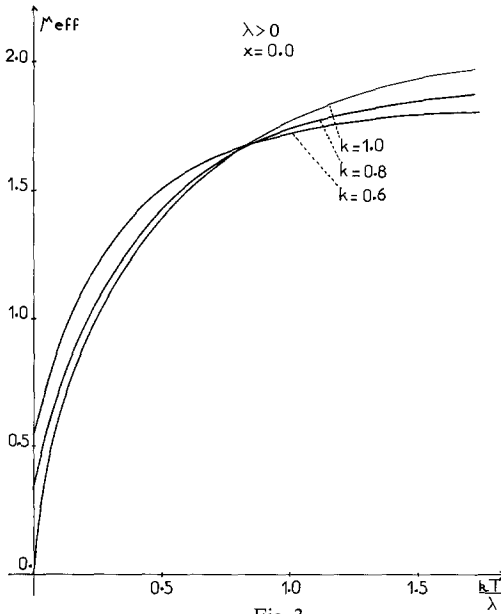
Fig. 2

Ce paramètre est le rapport du splitting du niveau  ${}^2T_2$  du au couplage spin-orbite en absence de couplage vibronique par la fréquence des modes de vibration  $E$ . Plus  $\rho$  devient important en valeur absolue et plus l'influence du couplage vibronique devient faible.

Dans la Fig. 1, nous avons représenté les variations de  $\mu_{\text{eff}}$  en fonction de  $\frac{kT}{\lambda}$  pour  $x = 0$ , c'est-à-dire en absence de couplage vibronique,  $x = 0.5$  et  $x = 1$  en donnant à  $\rho$  la valeur 0.3 (par exemple  $\lambda = 100 \text{ cm}^{-1}$  et  $\hbar\omega_e = 500 \text{ cm}^{-1}$ ). Dans la Fig. 2, les mêmes courbes ont été tracées avec  $\rho = 1$ . On voit que l'influence du couplage vibronique dans ce dernier cas est effectivement très réduite par rapport à ce qu'elle est avec  $\rho = 0.3$ . Dès que  $\rho$  atteint 2, le couplage vibronique apparaît à peu près sans influence sur le paramagnétisme.

Les Figs. 1 et 2 ont été tracées avec  $k = 1$ , c'est-à-dire en négligeant la covalence. A titre de comparaison, sur la Fig. 3 nous représentons la variation de  $\mu_{\text{eff}}$  pour  $k = 1$ ,  $k = 0.8$  et  $k = 0.6$  en négligeant cette fois le couplage vibronique. Une étude attentive montre que pour une valeur donnée de  $\rho$ , à une courbe de variation de  $\mu_{\text{eff}}$  en fonction de  $\frac{kT}{\lambda}$  définie par  $x = 0$  et  $k = k_0 (\neq 1)$ , il n'est jamais possible de superposer une courbe définie par  $k = 1$  et  $x = x_0 (\neq 0)$ . En d'autres termes le couplage vibronique et la covalence ont des effets voisins mais non identiques sur la variation du paramagnétisme en fonction de la température.

Les Figs. 4, 5 et 6 concernent le cas où  $\lambda$  et  $\rho$  sont négatifs. A nouveau on peut remarquer d'une part que l'influence du couplage vibronique est d'autant plus faible que  $|\rho|$  est plus grand, d'autre part que les influences respectives du couplage vibronique et de la covalence ne sont pas identiques.



On notera que les courbes des Figs. 3 et 6 diffèrent de celles que l'on peut tracer à partir des valeurs de  $\mu_{\text{eff}}$  en fonction de  $\frac{kT}{\lambda}$  données par Figgis [6] en ce que celui-ci considère que seul le moment orbital intervenant dans l'opérateur Zeeman est réduit et que, par contre, le moment orbital dans l'hamiltonien de couplage spin-orbite n'est pas réduit. En fait, en remplaçant dans les valeurs de Figgis  $\lambda$  par  $k\lambda$ , on retrouve les résultats des Figs. 3 et 6.



### Conclusion

Nous avons étudié l'influence du couplage vibronique sur le paramagnétisme des complexes cubiques dont l'état électronique est  ${}^2T_2$ . Pour ce faire, nous avons étendu la théorie de Van Vleck au cas où les modes de vibration doublement dégénérés se couplent avec l'état électronique de sorte que l'approximation de Born-Oppenheimer ne peut plus être utilisée. L'importance de l'écart à l'approximation de Born-Oppenheimer est déterminée par un paramètre de couplage vibronique  $x$ .

Deux résultats principaux doivent être retenus de cette étude: d'une part les courbes donnant la variation du paramagnétisme en fonction de  $\frac{kT}{|\lambda|}$  sont d'autant plus modifiées par introduction du couplage vibronique que le paramètre  $q = \frac{3}{2\hbar\omega_e}$  est en valeur absolue plus faible. Dans la limite  $q = 0$ , l'influence du couplage vibronique s'interprète comme une réduction du moment orbital d'un facteur  $\gamma$  qui décroît avec la température ainsi qu'il a été montré dans le premier article de cette série [1]. A l'opposé, un très fort couplage spin-orbite rend le couplage vibronique sans effet sur le paramagnétisme. D'autre part l'influence du couplage vibronique sur la variation du paramagnétisme en fonction de la température est voisine de celle de la covalence mais non identique. La différence provient de ce que la réduction du moment orbital produite par le couplage vibronique dépend de la température alors qu'on admet que le paramètre de covalence  $k$  est indépendant de la température. De la sorte il est en principe possible à partir d'une courbe expérimentale de variation de  $\mu_{\text{eff}}$  en fonction de la température et si on connaît le coefficient de couplage spin-orbite  $\lambda$  et la fréquence  $\hbar\omega_e$  de déterminer de façon univoque  $k$  et  $x$ . Cela suppose évidemment que l'on soit sûr qu'aucun champ axial ne se superpose au champ cubique. De plus, il faut noter que dans le calcul de la susceptibilité magnétique nous avons admis que les composés étaient magnétiquement dilués et que nous pouvions ignorer toute interaction d'échange; cette approximation n'est certainement plus valable aux très basses températures. Ainsi lorsque  $T$  tend vers zéro, la variation expérimentale de la susceptibilité magnétique peut-elle devenir très différente de la variation théorique telle qu'elle est représentée sur une des Figs. 1-6.

Il faut enfin ne pas perdre de vue que les quatre paramètres utilisés dans cette étude, à savoir  $\lambda$ ,  $x$ ,  $\hbar\omega_e$  et  $k$ , ne sont pas rigoureusement indépendants. Ainsi peut-on voir en (15) que  $x$  dépend de la fréquence angulaire  $\omega_e$  et de l'élément matriciel  $\left\langle \psi_1^0 \left| \frac{\partial H_E}{\partial Q_2} \right| \psi_1^0 \right\rangle$ ; cet élément est lié à la forme des fonctions  $\psi_1^0$  donc d'une certaine façon à la covalence. Cette difficulté conceptuelle n'est pas particulière au problème étudié ici; elle se rencontre entre autres à toutes les étapes de la théorie du champ de ligands. La possibilité que nous avons d'ajuster indépendamment les uns des autres certains paramètres qui en fait sont plus ou moins liés entre eux donne à la théorie une flexibilité qui facilite indûment l'accord entre courbes théoriques et courbes expérimentales.

### Références

1. Kahn, O., Kettle, S.F.A.: *Molecular Physics*, à paraître.
2. —, — *Molecular Physics*, à paraître.
3. Ham, F.S.: *Physic. Rev. A* **138**, 1727 (1965).
4. Van Vleck, J.H.: *The theory of electric and magnetic susceptibilities*. Oxford University Press 1932.
5. Kotani, M.: *J. physic. Soc. Japan* **4**, 293 (1949).
6. Figgis, B.N.: *Trans. Faraday Soc.* **57**, 198 (1961).
7. Figgis, B.N.: *Trans. Faraday Soc.* **57**, 204 (1961).
8. Gerloch, M.: *J. chem. Soc.* **1968**, 2023.
9. Stevens, K. W. H.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **219**, 542 (1953).
10. Gerloch, M., Miller, J.R.: *Progr. inorg. Chem.* **10**, 1 (1968).
11. Ballhausen, C.J.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **3**, 368 (1965).
12. Sturge, M.D.: *Solid State Physics*, **1967**, 91.

Dr. O. Kahn  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris  
11, rue Pierre et Marie Curie  
F-75 Paris 5ème, France