

# Couplage vibronique et anisotropie paramagnétique dans un complexe cubique ${}^2T_2$ soumis à un champ trigonal

O. Kahn

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75.005 Paris, France

S. F. A. Kettle

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

Reçu le 30 octobre 1972

## *Vibronic Coupling and Paramagnetic Anisotropy of a Cubic Complex ${}^2T_2$ Subjected to a Trigonal Field*

The influence of vibronic coupling on the average paramagnetism and the paramagnetic anisotropy of a cubic complex, the electronic ground state  ${}^2T_2$  of which is perturbed by a trigonal field, is investigated. It is necessary to introduce the following parameters: the spin-orbit coupling coefficient  $\lambda$ , the vibronic coupling coefficient  $x$ , the frequency  $\hbar\omega_e$  of the  $E$  modes of vibration, the splitting  $A$  of the  ${}^2T_2$  level in the trigonal field and the covalence parameter  $k$ .

For given  $x$  and  $q \left( = \frac{3\lambda}{2\hbar\omega_e} \right)$ , the influence of the vibronic coupling is more important if in the trigonal field the electronic ground state of the complex is  ${}^2E$  than if it is  ${}^2A$ . For given  $x$  and  $v \left( = \frac{A}{\lambda} \right)$ , the smaller  $|q|$ , the greater the influence of vibronic coupling. The respective effects of vibronic coupling and covalence are compared. Finally, the case of the first row transition-metal complexes is briefly discussed.

### Introduction

Nous avons dans un article précédent [1] auquel nous nous référons fréquemment étudié l'influence du couplage vibronique sur le paramagnétisme d'un complexe cubique dont l'état électronique est  ${}^2T_2$ <sup>1</sup>. En d'autres termes, nous avons tenu compte de ce que toute molécule possède des modes de vibration non totalement symétriques de sorte que la configuration d'équilibre de cette molécule n'est qu'une configuration moyenne. Lorsque l'état électronique fondamental de la molécule est dégénéré, celui-ci peut se coupler avec certains modes de vibration; l'approximation de Born-Oppenheimer dans laquelle on étudie le mouvement électronique en supposant les noyaux fixes dans leur position d'équilibre n'est alors plus valable.

Pour étudier théoriquement le paramagnétisme de complexes de métaux de transition en tenant compte du couplage vibronique, la théorie de Van Vleck [2] reste parfaitement applicable; mais alors les sommations qui interviennent dans la formule classique donnant la susceptibilité molaire en fonction de la

<sup>1</sup> Par complexe cubique nous entendons aussi bien complexe tétraédrique dont la symétrie est  $T_d$  que complexe octaédrique dont la symétrie est  $O_h$ . Dans ce dernier cas, l'état électronique considéré est  ${}^2T_{2g}$ . Pour simplifier, nous garderons la notation  ${}^2T_2$ .

température:

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

doivent être faites sur les différents niveaux vibroniques pour lesquels il intervient un couplage entre état électronique et modes de vibration et non sur les seuls niveaux électroniques.

Dans un complexe cubique dont l'état électronique est un triplet orbital, les modes de vibration qui se couplent avec l'état électronique sont ceux qui se transforment comme les représentations irréductibles  $E$  et  $T_2$  du groupe cubique ( $E_g$  et  $T_{2g}$  si le complexe est octaédrique). Nous avons supposé avec Sturge [3] que le couplage vibronique engendré par les modes de vibration  $T_2$  peut être négligé et avons introduit le paramètre  $x$  [4] qui définit l'importance du couplage vibronique engendré par les modes de vibration  $E$ .  $x=0$  correspond à l'approximation de Born-Oppenheimer dans laquelle le couplage vibronique est négligé;  $x=1$  correspond à un fort couplage vibronique. Lorsque  $x$  devient très grand ( $x > 2$ ), on tend vers une distorsion tétragonale statique de la molécule. Nous avons montré que la variation du paramagnétisme en fonction de la température est d'autant plus modifiée par l'introduction du couplage vibronique que le paramètre  $\rho = \frac{3\lambda}{2\hbar\omega_e}$  où  $\lambda$  est le coefficient de couplage spin-orbite et  $\hbar\omega_e$  la

fréquence des modes de vibration  $E$ , est en valeur absolue plus faible. De plus il a été trouvé que l'influence du couplage vibronique est proche de celle de la covalence qui tend à réduire le moment orbital d'un facteur constant  $k$  mais non rigoureusement identique.

Nous nous proposons maintenant de poursuivre l'étude de l'influence du couplage vibronique sur les propriétés magnétiques des complexes cubiques  $^2T_2$  en supposant qu'au champ de ligands cubique se superpose un champ axial engendrant une distorsion statique trigonale du complexe donc une anisotropie magnétique. L'existence d'une telle distorsion trigonale dans un complexe cubique  $^2T_2$  a fréquemment été soit prouvée expérimentalement par radiocristallographie [5], soit supposée dans le but d'interpréter les propriétés magnétiques [6-8]. L'influence d'un champ axial sur le paramagnétisme d'un complexe cubique  $^2T_2$  a été étudiée théoriquement par Figgis [9] puis par Gerloch [10]. Ces deux auteurs cependant ne tiennent pas compte de ce qu'outre une distorsion statique, le complexe subit des distorsions dynamiques correspondant aux modes de vibration non totalement symétriques et que certains de ces modes peuvent se coupler avec l'état électronique. Il nous a alors paru intéressant d'étendre les études de Figgis et Gerloch en tenant compte du couplage vibronique.

Figgis ne distingue pas dans son article un champ axial trigonal d'un champ axial tétragonal et de fait, si on considère que l'état fondamental  $^2T_2$  est très séparé en énergie des états excités et que l'on néglige le couplage vibronique, l'effet du champ axial, qu'il soit trigonal ou tétragonal, est de diviser le niveau  $^2T_2$  en un niveau orbitalement non dégénéré ( $^2A_1$  ou  $^2B_2$ ) et un niveau orbitalement doublement dégénéré ( $^2E$ ) séparé du précédent de  $\Delta$ . Ce paramètre  $\Delta$  définit

alors de façon univoque l'influence du champ axial sur la susceptibilité magnétique moyenne et l'anisotropie magnétique. Gerloch étudie le cas où l'état fondamental  ${}^2T_2$  est perturbé par un champ tétragonal et envisage deux modèles: le modèle  ${}^2T_2$  où l'état fondamental est très séparé des états excités et le modèle  ${}^2D$  applicable aux ions  $d^9$  en champ tétraédrique où il tient compte de la séparation  $10Dq$  des niveaux  ${}^2T_2$  et  ${}^2E$  dans le complexe cubique. Les résultats qu'il obtient dans le premier modèle peuvent parfaitement être étendus au cas d'une distorsion trigonale alors que ceux obtenus dans le modèle  ${}^2D$  seraient modifiés si la distorsion était trigonale. Même en supposant qu'il n'y a pas d'états excités proches en énergie de l'état fondamental (modèle  ${}^2T_2$ ), il est nécessaire de distinguer la nature de la distorsion axiale, trigonale ou tétragonale, dès lors qu'on inclut le couplage vibronique dans la théorie. En effet une distorsion trigonale fait passer la symétrie du complexe de  $O_h$  à  $D_{3d}$  ou de  $T_d$  à  $C_{3v}$ ; les coordonnées normales  $Q_2$  et  $Q_3$  correspondant aux modes de vibration  $E$  dans le complexe cubique restent dégénérées. Par contre, une distorsion tétragonale fait passer la symétrie de  $O_h$  à  $D_{4h}$  ou de  $T_d$  à  $C_{4v}$ ;  $Q_2$  et  $Q_3$  ne sont plus dégénérés et se transforment respectivement comme  $A_1$  et  $B_1$ . On peut dire que les niveaux vibrationnels correspondant aux modes de vibration  $E$  dans le complexe cubique ne sont pas perturbés par une distorsion trigonale alors qu'ils le sont par une distorsion tétragonale. Le problème de l'influence du couplage vibronique sur un ion  ${}^2T_2$  perturbé par un champ tétragonal a été abordé par Kamimura et Mizuhashi [11, 12].

Par rapport à l'étude précédente [1], le seul paramètre supplémentaire que nous avons introduit est  $\Delta$  compté positivement lorsque le niveau fondamental est le niveau orbitalement non dégénéré  ${}^2A_1$ . Les autres paramètres sont  $\lambda$  le coefficient de couplage spin-orbite,  $k$  le paramètre de covalence, la fréquence  $\hbar\omega_e$  des modes de vibration  $E$  et le paramètre de couplage vibronique  $x$ . Pour exprimer les résultats, nous définirons deux paramètres supplémentaires

$$v = \frac{\Delta}{\lambda} \text{ et } \varrho = \frac{3\lambda}{2\hbar\omega_e}.$$

Enfin, dans l'exposé des résultats, nous nous attacherons d'une part à montrer en quoi l'introduction du couplage vibronique modifie les résultats présentés par Figgis et Gerloch, d'autre part à comparer les influences sur l'anisotropie magnétique du couplage vibronique et de la covalence dont on sait qu'elle tend à réduire le moment orbital du facteur  $k$ .

### Méthode de Calcul

La méthode de calcul utilisée est tout à fait similaire à celle qui a été décrite en détail dans le précédent article [1], n'était ce que dans l'hamiltonien vibronique  $\mathcal{H}$  du complexe, un terme  $H_D$  de perturbation due au champ trigonal est rajouté.  $\mathcal{H}$  s'écrit alors:

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

où  $H_E$ ,  $H_N$  et  $H_{SO}$  sont respectivement les hamiltoniens électronique, nucléaire et de couplage spin-orbite.

Rappelons ici l'action de la distorsion trigonale et du couplage spin-orbite sur l'état électronique  ${}^2T_2$  en absence de couplage vibronique. La distorsion trigonale sépare le niveau  ${}^2T_2$  en un niveau  ${}^2A_1$  situé à  $-\frac{2\Delta}{3}$  et un niveau  ${}^2E$  situé à  $+\frac{\Delta}{3}$ . Le couplage spin-orbite sépare lui-même le niveau  ${}^2E$  en deux composantes  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_5$  qui se réfèrent aux représentations du double groupe  $D'_3$  ( $\Gamma_4 = E_{1/2}$  et  $\Gamma_5 = E_{3/2}$ ). Au premier ordre  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_5$  sont situés respectivement à  $\frac{\Delta}{3} \pm \frac{\lambda}{2}$ . Le niveau  ${}^2A_1$  n'est pas perturbé au premier ordre par le couplage spin-orbite et donne un niveau  $\Gamma_4$ . Au second ordre, on sait que les deux niveaux  $\Gamma_4$  issus respectivement de  ${}^2E$  et  ${}^2A_1$  interagissent. Ces résultats sont schématisés dans la Fig. 1 où nous avons pris  $\lambda = 100 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta = -500 \text{ cm}^{-1}$ , d'où  $v = -5$ .

En développant (2) en série taylorienne en fonction des  $n$  coordonnées normales de vibration  $Q_k$  et en ne tenant compte que du couplage vibronique engendré par les modes de vibration  $E$  du groupe cubique,  $\mathcal{H}$  s'écrit:

$$\mathcal{H} = H_E^0 + H_N + H_D + H_{SO} + \left( \frac{\partial H_E}{\partial Q_2} \right)_0 Q_2 + \left( \frac{\partial H_E}{\partial Q_3} \right)_0 Q_3 \quad (3)$$

équation dans laquelle  $H_E^0$ ,  $H_N$  et  $H_{SO}$  ont été explicités précédemment [1] et où  $Q_2$  et  $Q_3$  sont les coordonnées normales de vibration se transformant comme la représentation irréductible  $E$  du groupe cubique.

Les fonctions de base sont les fonctions de l'approximation de Born-Oppenheimer  $\psi_i^0 s_u \varphi^{m,n}$  qui diagonalisent  $H_E^0 + H_N$ .  $\psi_i^0$  sont les fonctions propres de  $H_E^0$  pour l'état électronique fondamental,  $s_u$  les fonctions du doublet de spin ( $s_1 = \alpha$ ;  $s_2 = \beta$ ) et  $\varphi^{m,n}$  les fonctions propres de  $H_N$  dans l'approximation harmonique où  $m$  et  $n$  réfèrent aux nombres quantiques de vibration correspondant à  $Q_2$  et  $Q_3$ . Les termes  $H_D$ ,  $H_{SO}$  et  $\left( \frac{\partial H_E}{\partial Q_2} \right)_0 Q_2 + \left( \frac{\partial H_E}{\partial Q_3} \right)_0 Q_3$  sont considérés comme des perturbations dont les ordres de grandeur sont suffisamment proches pour qu'elles puissent être diagonalisées en même temps.

La distorsion  $H_D$  ne perturbe pas les niveaux vibrationnels  $\hbar\omega_e(m+n+1)$ ;  $H_D$  peut alors être considéré comme un opérateur purement électronique et nous avons:

$$\langle \psi_i^0 s_u \varphi^{m,n} | H_D | \psi_j^0 s_v \varphi^{m',n'} \rangle = H_{Dij} \delta_{uv} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (4)$$

$H_{Dij}$  est un élément de la matrice carrée d'ordre 3:

$$H_D = \begin{array}{ccc} & \psi_1^0 & \psi_2^0 & \psi_3^0 \\ \hline & 0 & -\frac{\Delta}{3} & -\frac{\Delta}{3} \\ & & 0 & -\frac{\Delta}{3} \\ & & & 0 \end{array} \quad (5)$$

où  $\psi_1^0$ ,  $\psi_2^0$  et  $\psi_3^0$  se transforment respectivement comme les orbitales atomiques  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$ .

Remarquons qu'une distorsion tétragonale perturberait les niveaux vibrationnels  $\hbar\omega_2(m+n+1)$  et qu'il aurait été alors nécessaire d'introduire dans le calcul un nouveau paramètre  $\delta$  égal à  $\hbar(\omega_2 - \omega_3)$ .

Du fait de la distorsion, le paramètre de covalence qui apparaît dans les éléments matriciels de la perturbation  $H_{SO}$  est anisotrope et en toute rigueur nous devrions introduire les paramètres  $k_{\parallel}$  et  $k_{\perp}$  correspondant à la réduction du moment orbital suivant l'axe principal et perpendiculairement à cet axe. En fait, pour simplifier un problème dont le nombre de paramètres est déjà fort élevé, nous gardons un seul paramètre  $k$  que l'on peut considérer comme un paramètre de covalence moyen.

Une fois obtenue par diagonalisation de  $\mathcal{H}$  les énergies et fonctions vibroniques, on applique la perturbation Zeeman. Les éléments matriciels sur la base des fonctions électroniques  $\psi_i^0 s_u$  des opérateurs  $\hat{\mu}_{\parallel}$  et  $\hat{\mu}_{\perp}$ , moments magnétiques suivant l'axe de la distorsion et perpendiculairement à cet axe, sont respectivement en unités atomiques:

$$\hat{\mu}_{\parallel} = \begin{array}{cccccc} \psi_1^0 s_1 & \psi_1^0 s_2 & \psi_2^0 s_1 & \psi_2^0 s_2 & \psi_3^0 s_1 & \psi_3^0 s_2 \\ \hline \frac{\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{3}}{3}(1-i) & \frac{i\sqrt{3}}{3}k & 0 & -\frac{i\sqrt{3}}{3}k & 0 \\ & -\frac{\sqrt{3}}{3} & 0 & \frac{i\sqrt{3}}{3}k & 0 & -\frac{i\sqrt{3}}{3}k \\ & & \frac{\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{3}}{3}(1-i) & \frac{i\sqrt{3}}{3}k & 0 \\ & & & -\frac{\sqrt{3}}{3} & 0 & \frac{i\sqrt{3}}{3}k \\ & & & & \frac{\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{3}}{3}(1-i) \\ & & & & & -\frac{\sqrt{3}}{3} \end{array} \quad (6)$$

$$\hat{\mu}_{\perp} = \begin{array}{cccccc} \psi_1^0 s_1 & \psi_1^0 s_2 & \psi_2^0 s_1 & \psi_2^0 s_2 & \psi_3^0 s_1 & \psi_3^0 s_2 \\ \hline \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & 0 & \frac{i\sqrt{2}}{2}k & 0 \\ & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{i\sqrt{2}}{2}k \\ & & \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{i\sqrt{2}}{2}k & 0 \\ & & & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & \frac{i\sqrt{2}}{2}k \\ & & & & \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ & & & & & -\frac{\sqrt{2}}{2} \end{array} \quad (7)$$

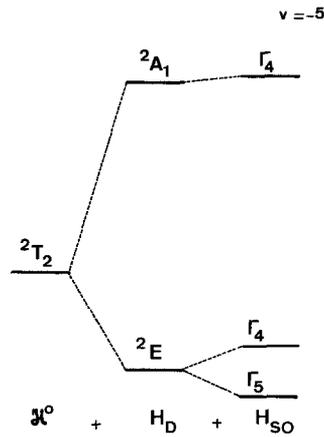


Fig. 1

Les perturbations Zeeman parallèle et perpendiculaire à l'axe de la distorsion sont diagonalisées sur la nouvelle base des fonctions vibroniques. On calcule alors les coefficients Zeeman du premier et du second ordre et obtient les susceptibilités magnétiques molaires  $\chi_{\parallel}$  et  $\chi_{\perp}$  par application de la formule (1). La susceptibilité magnétique moyenne  $\bar{\chi}$  est donnée par:

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) \quad (8)$$

Les moments magnétiques effectifs  $\mu_{\parallel}$ ,  $\mu_{\perp}$  et  $\bar{\mu}$  exprimés en Magnétons de Bohr se déduisent des susceptibilités magnétiques molaires selon:

$$\mu_{\parallel} = \left( \frac{3kT\chi_{\parallel}}{N\beta^2} \right)^{1/2} \quad (9)$$

et deux relations équivalentes pour  $\mu_{\perp}$  et  $\bar{\mu}$ .

Nous avons limité la base des fonctions de Born-Oppenheimer à  $m+n=2$ . De la sorte le calcul requiert des diagonalisations de matrices hermitiques d'ordre 36, ce qui, au point de vue du temps de calcul, revient à diagonaliser des matrices réelles symétriques d'ordre 72. Du fait de la distorsion trigonale, aucune transformation unitaire ne permet de réduire l'ordre des matrices à diagonaliser. On notera que la base de départ est moins large que celle que nous avons utilisée dans l'article précédent [1]. Cette réduction de la base nous a été imposée afin de limiter le temps de calcul à 15 heures sur IBM 360/75. Les valeurs de  $\bar{\mu}$  obtenues pour  $v=0$ , c'est-à-dire en absence de distorsion trigonale, sont légèrement différentes de celles obtenues précédemment lorsque  $x \neq 0$ . Cette différence reste faible pour  $x=1$ . La forme générale des courbes de variation du paramagnétisme en fonction de la température pour différentes valeurs de  $x$  n'est pas appréciablement modifiée par la réduction de la base.

### Résultats et discussions

Les résultats seront discutés à partir de tableaux et schémas qui couvriront les principales conséquences de l'introduction du couplage vibronique dans la théorie du paramagnétisme d'un complexe cubique subissant une distorsion trigonale.

Intéressons-nous d'abord au moment magnétique effectif moyen. Dans le Tableau 1, nous avons donné les valeurs de  $\bar{\mu}$  en fonction de  $\frac{kT}{\lambda}$  pour  $q=0,3$  et différentes valeurs de  $v$  ( $-8 \leq v \leq 8$ ) et de  $x$  ( $x=0; 0,5; 1$ ) en négligeant la covalence ( $k=1$ ). Ce tableau concerne donc le cas où le coefficient de couplage spin-orbite est positif (ion  $d^1$  hexacoordiné en environnement  $D_{3d}$  et ion  $d^5$  tétracoordiné en

Tableau 1. Moment magnétique effectif d'un ion  ${}^2T_2$  soumis à un champ trigonal en fonction de  $\frac{kT}{\lambda}$ ,  $v$  et  $x$  et pour  $q=0,3$  et  $k=1$

$\frac{kT}{\lambda}$	$q=0,3$					$k=1$		$x=0$					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
$v=8$	1,60	1,61	1,63	1,64	1,66	1,67	1,70	1,73	1,76	1,79	1,82	1,84	1,87
5	1,51	1,54	1,56	1,59	1,61	1,64	1,68	1,73	1,77	1,82	1,85	1,89	1,92
2	1,23	1,31	1,38	1,44	1,50	1,56	1,66	1,75	1,82	1,87	1,92	1,95	1,98
1	0,96	1,10	1,22	1,33	1,43	1,51	1,65	1,76	1,83	1,89	1,93	1,97	1,99
0	0,63	0,89	1,09	1,26	1,39	1,49	1,65	1,76	1,84	1,89	1,94	1,97	2,00
-1	0,64	0,92	1,13	1,28	1,41	1,50	1,65	1,76	1,83	1,89	1,93	1,96	1,99
-2	0,63	0,92	1,14	1,30	1,42	1,51	1,65	1,75	1,82	1,88	1,92	1,96	1,99
-5	0,63	0,91	1,13	1,30	1,43	1,52	1,65	1,74	1,80	1,85	1,89	1,93	1,96
-8	0,63	0,91	1,13	1,30	1,42	1,52	1,65	1,73	1,79	1,84	1,87	1,90	1,93

$\frac{kT}{\lambda}$	$q=0,3$					$k=1$		$x=0,5$					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
$v=8$	1,57	1,59	1,60	1,62	1,63	1,65	1,68	1,70	1,73	1,76	1,79	1,81	1,83
5	1,52	1,54	1,57	1,59	1,62	1,64	1,68	1,73	1,76	1,80	1,83	1,86	1,88
2	1,29	1,35	1,42	1,48	1,53	1,58	1,67	1,73	1,78	1,82	1,86	1,89	1,92
1	1,08	1,20	1,32	1,42	1,50	1,57	1,67	1,74	1,79	1,83	1,87	1,90	1,92
0	0,81	1,07	1,26	1,39	1,49	1,56	1,67	1,74	1,79	1,84	1,87	1,90	1,93
-1	0,84	1,11	1,22	1,40	1,50	1,57	1,67	1,74	1,79	1,83	1,86	1,89	1,91
-2	0,82	1,12	1,30	1,42	1,50	1,57	1,67	1,74	1,79	1,83	1,86	1,89	1,92
-5	0,78	1,09	1,29	1,42	1,50	1,56	1,65	1,71	1,76	1,80	1,84	1,86	1,89
-8	0,77	1,08	1,28	1,42	1,50	1,56	1,66	1,72	1,76	1,80	1,83	1,86	1,88

$\frac{kT}{\lambda}$	$q=0,3$					$k=1$		$x=1$					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
$v=8$	1,60	1,61	1,62	1,64	1,65	1,66	1,69	1,71	1,74	1,76	1,78	1,80	1,83
5	1,54	1,56	1,58	1,60	1,62	1,64	1,68	1,72	1,75	1,78	1,80	1,83	1,85
2	1,33	1,39	1,45	1,51	1,56	1,59	1,66	1,70	1,74	1,77	1,80	1,83	1,85
1	1,12	1,25	1,37	1,45	1,52	1,57	1,63	1,68	1,72	1,76	1,79	1,82	1,84
0	0,98	1,23	1,39	1,49	1,56	1,60	1,68	1,73	1,77	1,80	1,83	1,86	1,88
-1	1,01	1,24	1,38	1,47	1,54	1,59	1,66	1,71	1,75	1,79	1,82	1,84	1,87
-2	0,98	1,26	1,40	1,49	1,55	1,60	1,67	1,72	1,76	1,79	1,82	1,85	1,87
-5	0,96	1,26	1,42	1,51	1,57	1,61	1,67	1,72	1,76	1,79	1,82	1,84	1,87
-8	0,93	1,25	1,41	1,51	1,57	1,61	1,67	1,72	1,76	1,79	1,81	1,84	1,86

environnement  $C_{3v}$  dans la limite d'un champ fort). Lorsque  $v$  est positif, l'état fondamental est  ${}^2A_1$ . Au premier ordre cet état ne se couple pas avec les modes de vibration  $E$  puisque les intégrales du type  $\left\langle {}^2A_1 \left| \frac{\partial H_E}{\partial Q_k} \right| {}^2A_1 \right\rangle$  avec  $k = 1$  et 2 sont nulles. Le niveau  ${}^2A_1$  n'est perturbé par le couplage vibronique qu'au second

Tableau 2. Moment magnétique effectif d'un ion  ${}^2T_2$  soumis à un champ trigonal en fonction de  $\frac{kT}{|\lambda|}$ ,  $v$  et  $x$  et pour  $q = -0,3$  et  $k = 1$

$\frac{kT}{ \lambda }$	$q = -0,3$						$k = 1$		$x = 0$					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	
$v=8$	2,10	2,20	2,26	2,29	2,31	2,31	2,30	2,29	2,28	2,28	2,27	2,27	2,27	
5	2,09	2,20	2,27	2,31	2,33	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34	2,33	2,33	2,33	
2	2,05	2,18	2,29	2,36	2,40	2,43	2,45	2,45	2,45	2,43	2,42	2,41	2,40	
1	2,00	2,16	2,30	2,39	2,45	2,49	2,51	2,50	2,48	2,47	2,45	2,43	2,42	
0	1,95	2,14	2,30	2,42	2,49	2,52	2,53	2,52	2,50	2,48	2,46	2,44	2,43	
-1	2,03	2,16	2,27	2,36	2,43	2,46	2,49	2,49	2,48	2,46	2,45	2,43	2,42	
-2	2,06	2,12	2,18	2,24	2,29	2,33	2,38	2,40	2,41	2,41	2,41	2,40	2,39	
-5	1,94	1,97	1,99	2,01	2,03	2,05	2,09	2,13	2,16	2,19	2,21	2,23	2,25	
-8	1,88	1,89	1,90	1,92	1,93	1,94	1,97	1,99	2,02	2,04	2,07	2,09	2,11	

$\frac{kT}{ \lambda }$	$q = -0,3$						$k = 1$		$x = 0,5$					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	
$v=8$	1,92	2,05	2,11	2,13	2,14	2,14	2,14	2,14	2,14	2,15	2,15	2,16	2,17	
5	1,90	2,04	2,11	2,14	2,15	2,16	2,17	2,17	2,17	2,18	2,19	2,19	2,20	
2	1,83	2,01	2,11	2,17	2,20	2,21	2,22	2,22	2,23	2,23	2,23	2,23	2,24	
1	1,80	2,01	2,14	2,21	2,24	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	
0	1,75	2,00	2,15	2,22	2,25	2,26	2,27	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	
-1	1,85	2,01	2,13	2,20	2,23	2,24	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,26	
-2	1,93	2,01	2,07	2,12	2,15	2,18	2,20	2,21	2,22	2,22	2,23	2,23	2,24	
-5	1,87	1,90	1,92	1,94	1,96	1,98	2,01	2,04	2,07	2,09	2,11	2,12	2,13	
-8	1,86	1,87	1,89	1,90	1,91	1,93	1,95	1,97	2,00	2,02	2,04	2,06	2,07	

$\frac{kT}{ \lambda }$	$q = -0,3$						$k = 1$		$x = 1$					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	
$v=8$	1,83	1,96	2,01	2,03	2,04	2,04	2,04	2,05	2,06	2,07	2,08	2,09	2,10	
5	1,79	1,94	2,00	2,03	2,04	2,04	2,05	2,06	2,07	2,08	2,09	2,10	2,11	
2	1,74	1,93	2,02	2,05	2,07	2,07	2,08	2,09	2,10	2,11	2,12	2,13	2,14	
1	1,66	1,90	2,01	2,05	2,06	2,07	2,08	2,08	2,09	2,10	2,11	2,12	2,13	
0	1,66	1,93	2,05	2,09	2,10	2,11	2,11	2,11	2,12	2,13	2,14	2,15	2,16	
-1	1,74	1,93	2,03	2,07	2,09	2,09	2,10	2,11	2,11	2,12	2,13	2,14	2,15	
-2	1,86	1,94	2,00	2,04	2,06	2,07	2,08	2,09	2,10	2,11	2,12	2,13	2,13	
-5	1,88	1,90	1,92	1,94	1,95	1,97	1,99	2,02	2,03	2,05	2,06	2,07	2,08	
-8	1,85	1,86	1,88	1,89	1,90	1,91	1,93	1,95	1,97	1,99	2,01	2,02	2,04	

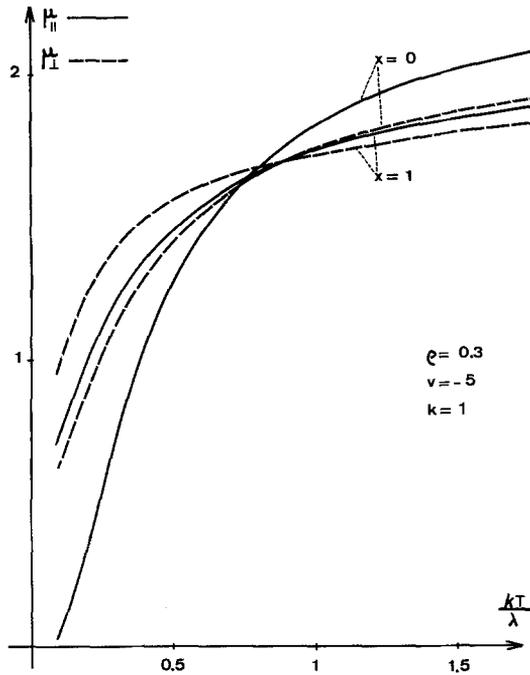


Fig. 2

ordre, les intégrales du type  $\left\langle {}^2A_1 \left| \frac{\partial H_E}{\partial Q_k} \right| {}^2E \right\rangle$  étant différentes de zéro. On constate en effet que l'influence du couplage vibronique sur le paramagnétisme pour  $\nu > 0$  est faible et ce d'autant plus que  $\nu$  est plus grand, donc que les composantes  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_5$  de  ${}^2E$  sont plus séparées en énergie de  ${}^2A_1$ . Par contre, pour  $\nu < 0$ , le niveau fondamental est  ${}^2E$  qui se couple au premier ordre avec les modes de vibration  $E$  puisque  $\left\langle {}^2E \left| \frac{\partial H_E}{\partial Q_k} \right| {}^2E \right\rangle$  est différent de zéro et le couplage vibronique modifie de façon sensible la variation de  $\bar{\mu}$  en fonction de  $\frac{kT}{\lambda}$ .

Le Tableau 2 ne diffère du précédent qu'en ce que  $\rho = -0,3$ . Il concerne donc le cas où  $\lambda$  est négatif (ion  $d^5$  hexacoordiné en environnement  $D_{3d}$  dans la limite du champ fort et ion  $d^9$  tétracoordiné en environnement  $C_{3v}$ ). Lorsque  $\nu$  est positif, le niveau fondamental est  ${}^2E$  et le couplage vibronique modifie sensiblement la variation du paramagnétisme en fonction de la température alors que, pour  $\nu < 0$ , le niveau fondamental est  ${}^2A_1$  et l'influence du couplage vibronique est faible. Les deux Tableaux 1 et 2 doivent être comparés à ceux de l'article de Figgis [9] où les valeurs de  $\bar{\mu}$  sont données en fonction de  $\frac{kT}{\lambda}$ ,  $\nu$  et  $k$  en négligeant le couplage vibronique ( $x = 0$ ).

Dans la Fig. 2, est représentée la variation de  $\mu_{\parallel}$  et  $\mu_{\perp}$  en fonction de  $\frac{kT}{\lambda}$  lorsque  $\rho = 0,3$ ,  $\nu = -5$  et cela dans le cas d'un couplage vibronique nul ( $x = 0$ )

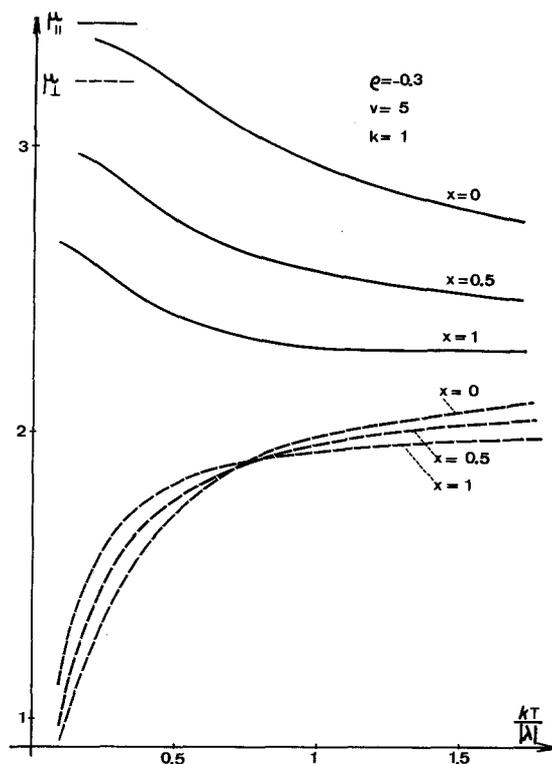


Fig. 3

et d'un couplage vibronique important ( $x = 1$ ). On constate que, comme attendu, le couplage vibronique qui diminue la contribution orbitale du paramagnétisme entraîne une diminution de l'anisotropie magnétique définie par  $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}$ . En fait, pour  $\lambda > 0$ , l'anisotropie magnétique, même en absence de couplage vibronique, reste faible et nous nous intéresserons uniquement par la suite au cas des complexes avec  $\lambda < 0$  pour lesquels l'anisotropie magnétique est nettement plus importante.

Ainsi la Fig. 3 donne la variation de  $\mu_{\parallel}$  et  $\mu_{\perp}$  en fonction de  $\frac{kT}{|\lambda|}$  et cela pour  $\rho = -0,3$ ,  $v = 5$  et  $x = 0, 0,5$  et  $1$ . On vérifie que l'anisotropie magnétique, importante pour  $x = 0$ , tend à diminuer lorsque  $x$  croît. On remarque que le couplage vibronique modifie beaucoup plus fortement  $\mu_{\parallel}$  que  $\mu_{\perp}$ .

La Fig. 4 se déduit aisément de la Fig. 3 et donne les variations de l'anisotropie magnétique  $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}$  en fonction de  $\frac{kT}{|\lambda|}$  pour les mêmes valeurs des paramètres  $\rho$ ,  $v$  et  $x$ .

Sur la Fig. 5, nous avons représenté la variation de  $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}$  en fonction de  $v$  pour  $\rho = -0,3$ ,  $\frac{kT}{\lambda} = -1$  et  $x = 0, 0,5$  et  $1$ . Lorsque  $v$  est positif, c'est-à-dire lorsque l'état fondamental est  ${}^2E$ , l'anisotropie croît avec  $v$  mais cette croissance est d'autant plus lente que  $x$  est plus grand. Pour  $v = 0$ , bien évidemment  $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp} = 0$

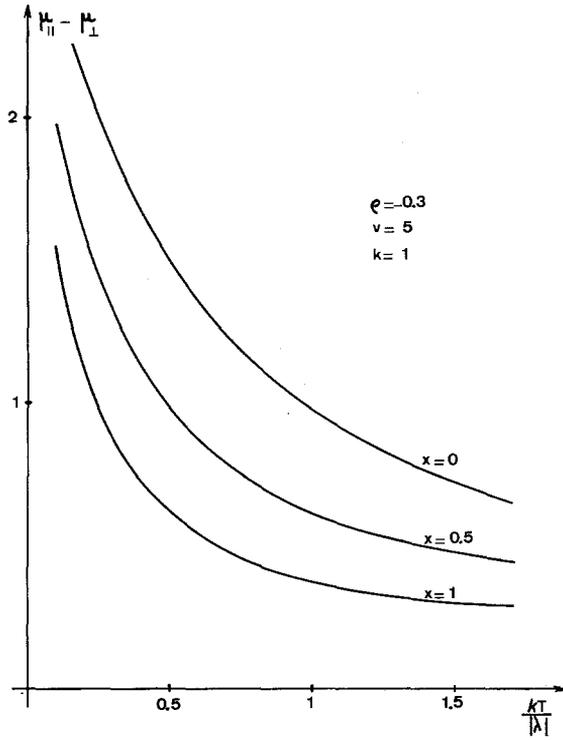


Fig. 4

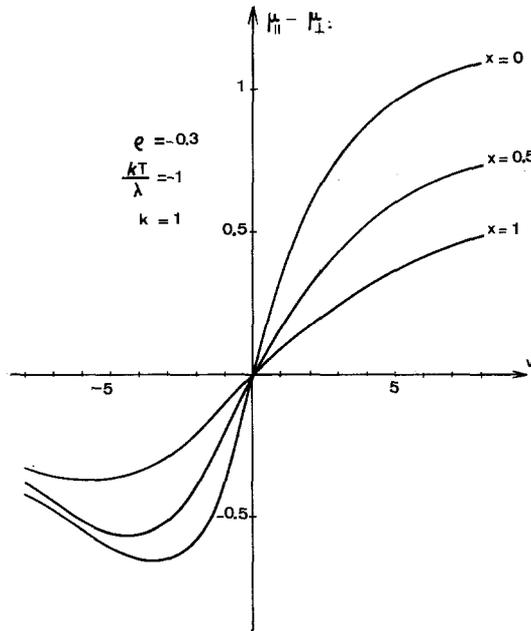


Fig. 5

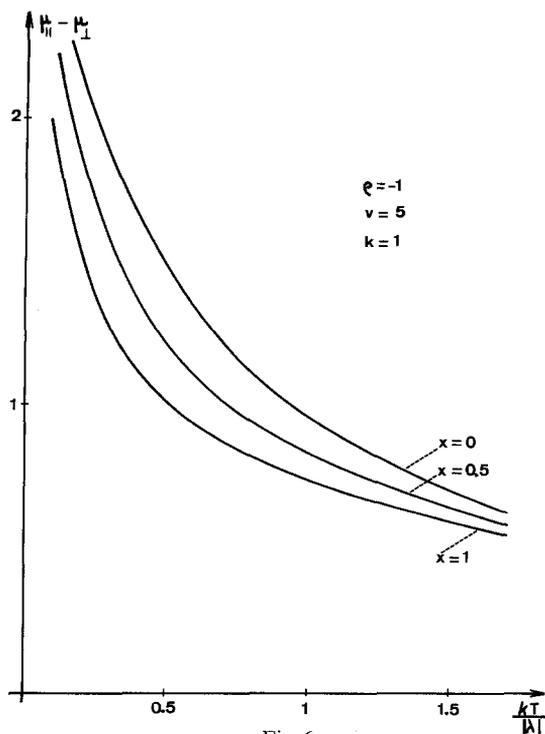


Fig. 6

et pour  $v < 0$ , comme déjà observé par Gerloch [10], l'anisotropie passe par un maximum en valeur absolue et tend vers zéro lorsque le niveau fondamental  ${}^2A$  est très séparé du niveau  ${}^2E$ . Le moment orbital est alors détruit par la distorsion et  $\mu_{\parallel}$  et  $\mu_{\perp}$  sont égaux à  $|\sqrt{3}$ .

Nous avons vu précédemment que l'influence du couplage vibronique sur le paramagnétisme était d'autant plus faible que le paramètre  $\rho$  en valeur absolue était plus grand. Ce résultat peut à nouveau être vérifié dans cette étude. Pour cela nous avons tracé sur la Fig. 6 la variation de  $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}$  en fonction de  $\frac{kT}{|\lambda|}$  pour  $\rho = -1$ ,  $v = 5$  et  $x = 0, 0,5$  et  $1$ . Cette courbe doit être comparée à celle de la Fig. 4 et cette comparaison confirme que la diminution de l'anisotropie magnétique engendrée par le couplage vibronique est nettement plus faible lorsque  $\rho = -1$  que lorsque  $\rho = -0,3$ .

Enfin jusqu'à présent dans les Tableaux 1 et 2 et les Figs. 2 à 6, nous avons négligé la covalence en posant  $k = 1$ . Nous voulons maintenant comparer l'influence de la covalence à celle du couplage vibronique. Pour cela, sur la Fig. 7, nous avons à nouveau représenté  $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}$  en fonction de  $\frac{kT}{|\lambda|}$  lorsque  $\lambda$  est négatif et  $v$  égal à 5, en posant  $x = 0$  et en donnant à  $k$  les valeurs 1, 0,8 et 0,6. On peut constater que les effets de la covalence et du couplage vibronique sont très similaires;

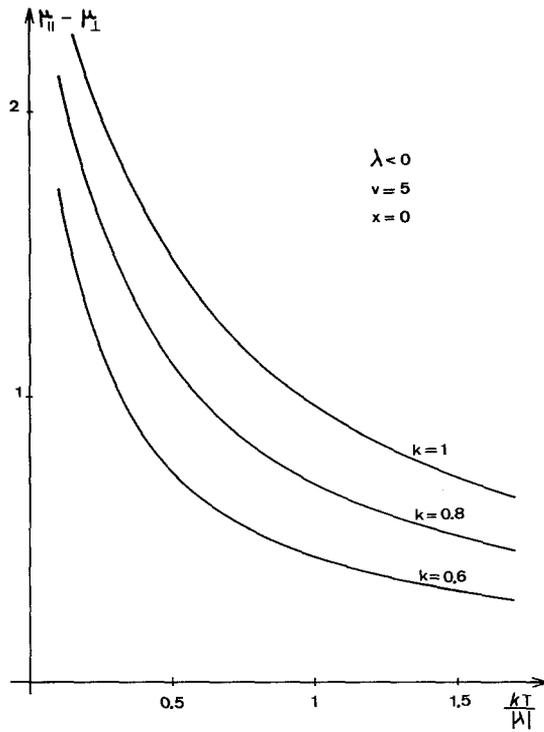


Fig. 7

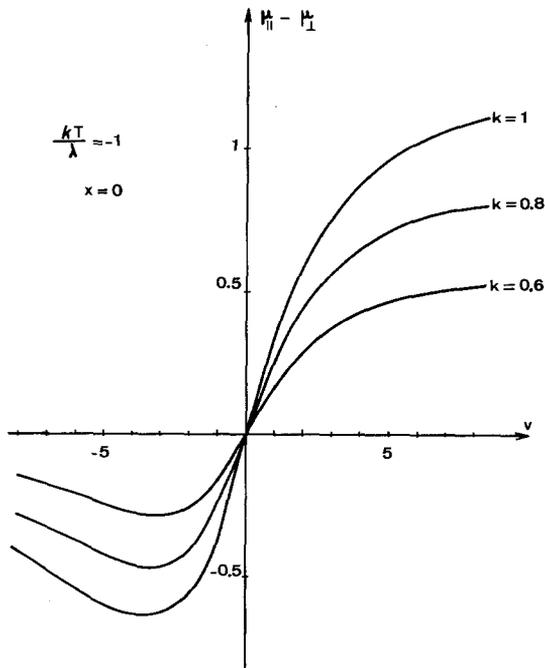


Fig. 8

tous deux entraînent une diminution de l'anisotropie magnétique, mais ils ne sont pas rigoureusement équivalents. Par exemple pour  $\frac{kT}{|\lambda|} = 1,7$ , la courbe  $x = 1$  de la Fig. 4 passe par le même point que la courbe  $k = 0,6$  de la Fig. 7. Ces deux courbes cependant ne sont pas superposables; elles ne possèdent que ce point commun. La même constatation peut être faite si dans la Fig. 8, on trace la variation de  $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}$  en fonction de  $v$  pour  $\lambda$  négatif,  $\frac{kT}{\lambda} = -1$ ,  $k = 1, 0,8$  et  $0,6$  et compare les courbes tracées à celles de la Fig. 5. Par exemple les courbes  $x = 1$  de la Fig. 5 et  $k = 0,6$  de la Fig. 8 ont trois points communs ( $v \sim 8$ ,  $v = 0$  et  $v \sim -3$ ) mais ne sont pas du tout superposables. Rappelons ici que  $k$  a la signification d'un paramètre de covalence moyen et qu'en toute rigueur il faudrait introduire deux paramètres de covalence  $k_{\parallel}$  et  $k_{\perp}$  pour tenir compte de l'anisotropie créée par la distorsion.

### Conclusion

Nous avons introduit le couplage vibronique dans la théorie du paramagnétisme d'un complexe cubique  ${}^2T_2$  subissant une distorsion trigonale. Nous avons pour cela considéré que l'état électronique peut se coupler avec les modes de vibration  $E$  du complexe cubique de sorte que l'approximation de Born-Oppenheimer ne peut plus être utilisée. L'écart à l'approximation de Born-Oppenheimer est déterminé par le paramètre de couplage vibronique  $x$ . Nous avons en fait simplifié le problème vibronique en négligeant le couplage entre l'état électronique et les modes de vibrations  $T_2$  du complexe cubique. De la sorte nous devons considérer que la distorsion statique trigonale résulte non pas d'un effet Jahn-Teller mais de l'environnement cristallin; c'est par exemple le cas de  $Ti^{3+}$  dans le rubis, le corundum, de l'alun de césium et de titane, de l'acétylacétonate de titane, etc [5].

Les résultats de cette étude confirment et étendent ceux qui avaient été obtenus précédemment: L'influence du couplage vibronique sur les propriétés magnétiques est similaire de celle de la covalence mais non rigoureusement identique. Le couplage vibronique réduit la contribution orbitale au paramagnétisme mais d'un facteur qui n'est pas indépendant de la température alors que  $k$ , le paramètre de covalence, est supposé indépendant de la température. Cette réduction de la contribution orbitale au paramagnétisme entraîne une diminution de l'anisotropie magnétique créée par la distorsion trigonale. Cet effet du couplage vibronique dépend outre de  $x$ , de  $v = \frac{\Delta}{\lambda}$  et  $q = \frac{3\lambda}{2\hbar\omega_e}$ . Lorsque  $v$  et  $\lambda$  ont le même signe,  $\Delta$  est positif et l'état fondamental  ${}^2A_1$ , au premier ordre, n'est pas perturbé par le couplage vibronique. Au contraire, si  $v$  et  $\lambda$  sont de signes contraires,  $\Delta$  est négatif et l'état fondamental  ${}^2E$  est au premier ordre perturbé par le couplage vibronique dont l'influence sur le paramagnétisme du complexe peut être importante. Sasaki et Obata [13] ont étudié un problème voisin; en admettant qu'en absence de couplage vibronique, la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss, ils ont montré que l'introduction du couplage vibronique

conduit à une réduction de la susceptibilité magnétique d'un facteur dépendant de la température. Ils n'ont cependant pas précisé l'influence du couplage spin-orbite sur cet effet.

En ce qui concerne le paramètre  $g$ , plus celui-ci est grand en valeur absolue, moins le couplage vibronique influence les propriétés magnétiques. Ainsi, lorsque  $|g|$  dépasse 2, le couplage vibronique ne joue à peu près plus aucun rôle dans l'interprétation du paramagnétisme. Il est alors possible d'examiner pour quels complexes  ${}^2T_2$ , le couplage vibronique est susceptible d'influer sur le paramagnétisme. Si nous supposons que les ions des métaux de transition sont ceux de la première série (Ti à Cu) et qu'ils sont situés dans un champ de ligands dont les atomes coordinateurs appartiennent à la première ligne de la classification périodique, on peut admettre que la fréquence  $\hbar\omega_e$  est de l'ordre de  $400\text{ cm}^{-1}$ . En retenant comme valeurs des coefficients de couplage spin-orbite, celles données par Dunn [11], on arrive aux conclusions suivantes: en ce qui concerne les ions  $d^1$  en champ octaédrique, le couplage vibronique peut jouer un rôle important pour  $\text{Ti}^{3+}$  ( $\lambda = 155\text{ cm}^{-1}$ ) et n'être pas négligeable pour  $\text{V}^{4+}$  ( $\lambda = 250\text{ cm}^{-1}$ ). Ce rôle devient très faible pour  $\text{Cr}^{5+}$  ( $\lambda = 380\text{ cm}^{-1}$ ). En ce qui concerne les ions  $d^5$  en champ fort, le couplage vibronique est susceptible de jouer un rôle très important dans les propriétés magnétiques de  $\text{V}^0$  ( $\lambda = \pm 95\text{ cm}^{-1}$ ). Un fort effet Jahn-Teller dynamique a déjà été postulé pour  $\text{V}(\text{CO})_6$  [12]. Si l'influence du couplage vibronique ne peut a priori être négligé pour  $\text{Cr}^+$  ( $\lambda = \pm 190\text{ cm}^{-1}$ ) ou même  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\lambda = \pm 300\text{ cm}^{-1}$ ), elle est sans doute très faible pour  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\lambda = \pm 460\text{ cm}^{-1}$ ). Enfin pour les ions  $d^9$  en champ tétraédrique tels que  $\text{Cu}^{2+}$  qui possèdent un fort coefficient de couplage spin-orbite ( $\lambda = -830\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Cu}^{2+}$ ), le couplage vibronique éventuel est sans effet sur les propriétés magnétiques. Ce qui précède ne préjuge pas de la valeur du paramètre de couplage vibronique  $x$  dont le calcul théorique, à partir des fonctions électroniques  $\psi_i^0$ , est extrêmement difficile,  $x$  et les autres paramètres introduits dans cette étude peuvent être déterminés par recherche du meilleur accord entre variations expérimentale et théorique du paramagnétisme en fonction de la température. Cela a été fait dans le cas de  $\text{TiF}_6\text{Na}_3$ . Si nous définissons à partir des moments effectifs moyens calculés et expérimentaux

$\bar{\mu}_{\text{cal}}$  et  $\bar{\mu}_{\text{exp}}$  le facteur d'accord  $R = \frac{\sum |\bar{\mu}_{\text{cal}} - \bar{\mu}_{\text{exp}}|}{\sum \bar{\mu}_{\text{exp}}}$ , nous obtenons pour 15 mesures

entre 77 et  $300^\circ\text{K}$  un accord presque parfait correspondant à  $R = 0,002$  pour  $x = 0,50$ ,  $k = 0,80$ ,  $\hbar\omega_e = 450\text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 155\text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta = 200\text{ cm}^{-1}$ . Sans introduction du couplage vibronique, le meilleur accord obtenu par Hatfield *et coll.* [16] correspond à  $R = 0,009$ . Sans doute ne faut-il pas surestimer la signification d'un tel accord; ainsi que nous l'avions noté précédemment [1], le nombre de paramètres introduits permet une trop grande flexibilité dans l'obtention des courbes théoriques. Le test serait nettement plus sévère si, dans le cas d'un cristal axial, nous cherchions à retrouver théoriquement les variations de  $\mu_{\parallel}$  et  $\mu_{\perp}$ . Il nous apparaît cependant clairement que pour les composés des métaux de transition dont l'état fondamental est un triplet orbital, l'écart à l'approximation de Born-Oppenheimer engendré par le couplage vibronique peut être un facteur important dans l'interprétation des propriétés magnétiques dès lors que le couplage spin-orbite n'est pas trop important.

### References

1. Kahn, O., Kettle, S. F. A.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **27**, 187 (1972).
2. Van Vleck, J. H.: *The theory of electronic and magnetic susceptibilities*. Oxford University Press (1932).
3. Sturge, M. D.: *Solid State Physics* **91** (1967).
4. Kahn, O., Kettle, S. F. A.: *Molecular Physics à paraître*.
5. Gladney, H. M., Swalen, J. D.: *J. chem. Physics* **42**, 1999 (1965).
6. Dutta-Roy, K. S., Chakravarty, A. S., Buse, A.: *Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci.* **38**, 483 (1959).
7. Bleaney, B., Bogle, G. S., Cooke, A. H., Duffus, R. J., O'Brien, M. C. M., Stevens, K. W. H.: *Proc. Physics Soc.* **268**, 57 (1955).
8. Van Vleck, J. H.: *J. chem. Physics* **7**, 61 (1939).
9. Figgis, B. N.: *Trans. Faraday Soc.* **57**, 198 et 204 (1961).
10. Gerloch, M.: *J. chem. Soc.* **1968**, 2023.
11. Kamimura, H., Mizuhashi, S.: *J. appl. Physics* **39**, 684 (1968).
12. Mizuhashi, S.: *J. physic. Soc. Japan* **26**, 468 (1969).
13. Sasaki, K., Obata, Y.: *J. physic. Soc. Japan* **28**, 1157 (1970).
14. Dunn, T. M.: *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1441 (1961).
15. Hass, H., Sheline, R. K.: *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3219 (1966).
16. Nassif, P. J., Couch, T. W., Hatfield, W. E., Villa, J. F.: *Inorg. Chemistry* **10**, 368 (1971).

Dr. O. Kahn  
Ecole Nationale Supérieure  
de Chimie de Paris  
11, rue Pierre et Marie Curie  
F-75005 Paris, France