HAL
open science

Méthode des fonctions localisées et son application à l'étude de la structure de bandes et des propriétés optiques de NiO

Joseph Hugel

To cite this version:

Joseph Hugel. Méthode des fonctions localisées et son application à l'étude de la structure de bandes et des propriétés optiques de NiO. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1982. Français. NNT : 1982METZ007S . tel-01775644

HAL Id: tel-01775644

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775644

Submitted on 24 Apr 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE METZ

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Joseph HUGEL

Maître-Assistant à l'Université de Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ

N° inv.	19820145
Cote	S/M3 82/7
Loc	Magasin

MÉTHODE DES FONCTIONS LOCALISÉES ET SON APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE BANDES ET DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE NiO

Soutenue le 25 juin 1982 devant la Commission d'Examen

MM.	F. BASSANI	Président
	P. BECKER	Examinateur
	C. CARABATOS	"
	M. GERL	"
	C. GOUT	"
	C. TAVARD	"

UNIVERSITE DE METZ
Président: M.DAVID Jean

U.E.R. " SCIENCES EXACTES ET NATURELLES "
Directeur: M.DURAND Dominique

MATHEMATIQUE-INFORMATIQUE

M.CHAUVIN	André
M.COUSOT	Patrick
M.DAX	Jean-Pierre
M.RHIN	Georges
M.ROGER	Claude
M.ROUX	André
Mme SEC	Antoinette
M.SCHMITT	Bruno

MECANIQUE

M.MOLINARI	Alain
M.WEBER	Jean-Daniel

PHYSIQUE

M.BARO	Raymond
M.BAUDELET	Bernard
M.CARABATOS	Constantin
M.CERTIER	Michel
M.CHARLIER	Alphonse
M.DURAND	Dominique
M.HEIZMANN	Jean-Julien
M.KLEIM	Roland
M.LERAY	Joseph
M.LONCHAMP	Jean-Pierre
M.MUTEL	Bernard
M.TAVARD	Claude
M.UZAN	Edmond

CHIMIE

M.BLOCH	Jean-Michel
Mme CAGNIANT	Denise
M.FALLER	Pierre
M.PAQUER	Daniel
M.PLUVINAGE	Guy
M.WENDLING	Edgar

ECOLOGIE

M.NOURISSON	Michel
M.PIHAN	Jean-Claude

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé sous la direction de Monsieur C. CARABATOS, Professeur à l'Université de Metz et fondateur du Laboratoire de Génie Physique. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour la confiance inébranlable qu'il a manifesté pendant toute la durée de l'étude et pour l'esprit avec lequel il a dirigé le travail de recherche. Je lui suis reconnaissant pour m'avoir fait profiter de sa compétence scientifique, pour les discussions stimulantes et constructives et pour les encouragements qui n'ont jamais fait défaut. Je ne serais pas complet si je passais sous silence la qualité des relations humaines qui ont toujours été empreintes d'une très grande cordialité. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Monsieur F. BASSANI a accepté de m'accueillir à l'Université de Rome et m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse. Il m'a fait bénéficier de son expérience et je le remercie très sincèrement pour sa disponibilité, sa simplicité et son hospitalité. Je lui suis reconnaissant pour sa collaboration et pour le temps qu'il a bien voulu consacrer aux discussions de la partie théorique qui doit beaucoup à ses idées et à ses travaux.

Monsieur F. CASULA m'a permis de me familiariser avec la technique du calcul de bandes et n'a pas ménagé son temps pour clarifier les points de détail. Je lui exprime mes vifs remerciements pour l'intérêt qu'il a manifesté pour le présent travail.

Je remercie Messieurs P. BECKER, M. GERL, C. GOUT et C. TAVARD, qui en dépit de leurs nombreuses obligations, m'ont fait l'honneur de faire partie de la Commission d'examen.

Monsieur A. VADON a aimablement prêté son concours pour le traçage des courbes de niveau grâce au programme dont il est l'auteur. Je l'en remercie très chaleureusement.

Je remercie les collègues du laboratoire, Messieurs G. KUGEL, M. FONTANA et J. VAMVAKAS pour les discussions, pour leur amitié et pour la bonne entente qu'ils ont su créer au sein du laboratoire.

Je remercie enfin Madame C. CHOLLET qui s'est chargée de la frappe du manuscrit ainsi que Monsieur N. WESTPHAL qui a assuré l'exécution des figures.

S O M M A I R E

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : METHODE DES FONCTIONS LOCALISEES

1.1. Rappels 5

1.1.1. Hamiltonien d'un cristal 5
1.1.2. Approximation adiabatique 6
1.1.3. Approximation à un électron ou approximation de Hartree-Fock 7
1.1.4. Approximation de la structure de bandes 9
1.1.5. Principe de la méthode des liaisons fortes ou "tight binding" 11

1.2. Aspects pratiques de la méthode des liaisons fortes 13

1.2.1. Difficultés dans l'application de la méthode des liaisons fortes 13
1.2.2. Point de vue semi-empirique 14
1.2.3. Recherche de la meilleure base 14
a) principe variationnel 14
b) résolution de l'équation de Schrödinger locale 15

1.3. Méthode des fonctions localisées autocohérente 15

1.3.1. Originalité de la méthode 15
1.3.2. Définition de l'hamiltonien local 16
1.3.3. Solution autocohérente de l'hamiltonien local 18
1.3.4. Résolution de l'hamiltonien du cristal 19
1.3.5. Procédure autocohérente 20
1.3.6. Rôles du potentiel extérieur V_0 21
1.3.7. Comparaison de la méthode des fonctions localisées autocohérente avec la méthode de Gilbert 22
1.3.8. Conclusion sur la méthode des fonctions localisées 23

1.4. Méthode des fonctions localisées semi-empirique 24

1.4.1. Principe 24
1.4.2. Choix des paramètres 25
1.4.3. Avantages de la méthode semi-empirique 25
1.4.4. Application de la méthode semi-empirique à NiO 26

CHAPITRE II : FORMALISME DE LA METHODE DES LIAISONS FORTES APPLIQUE AUX FONCTIONS LOCALISEES

2.1. Fonctions de base et équation séculaire 27

2.2. Potentiel du cristal 29

2.2.1. Potentiel de l'hamiltonien local 29

2.2.2. Définition du potentiel cristallin 31

2.3. Expression formelle des éléments de matrice diagonaux et non diagonaux 31

2.3.1. Développement d'un élément de matrice diagonal $\langle\Phi_m|H|\Phi_m\rangle$ 33

a) Energie de niveau E_m 34

b) Intégrales à deux centres du type "champ cristallin" 34

c) Intégrales à deux centres de type "recouvrement" 36

d) Intégrales à deux centres du type "potentiels" 36

e) Intégrales à trois centres 37

f) Termes qui comprensent le niveau E_m 37

g) Expression de $\langle\Phi_m|H|\Phi_m\rangle$ 37

2.3.2. Eléments de matrice non diagonaux 37

2.4. Expression de $\langle\Phi_{xy}|H|\Phi_{xy}\rangle$ en fonction des intégrales à deux centres 38

a) Influence du potentiel à symétrie cubique 39

b) Evaluation de C_{xy} 39

c) Evaluation de la somme des intégrales de recouvrement et de potentiel 40

d) Expression de l'élément de matrice $\langle\Phi_{xy}|H|\Phi_{xy}\rangle$ 41

2.5. Expression des éléments des matrices $\underset{\sim}{H}$ et $\underset{\sim}{S}$ 42

2.5.1. Eléments de matrice de l'hamiltonien du cristal 42

a) Définition des constantes 42

b) Expression des éléments de matrice de l'hamiltonien 43

2.5.2. Eléments de la matrice de recouvrement $\underset{\sim}{S}$ 51

a) Définition des constantes 51

b) Expression des éléments de la matrice de recouvrement 51

CHAPITRE III : POTENTIELS LOCAUX, FONCTIONS LOCALISEES ET INTEGRALES A DEUX CENTRES POUR NiO

3.1. Calcul du potentiel local 53

3.1.1. Rappel : équation radiale de Hartree-Fock Slater pour un ion libre 53

3.1.2. Potentiel local radial sur un site du réseau 54

3.1.3. Calcul pratique du potentiel radial sur un site du réseau 56

3.1.4. Potentiel local du métal et de l'oxygène 59

3.2. Fonctions localisées sur les sites métal et oxygène 59

3.3. Intégrales à deux centres 67

3.3.1. Méthode d'intégration 67

3.3.2. Valeurs des intégrales à deux centres 69

CHAPITRE IV : STRUCTURE DE BANDES ET DENSITE ELECTRONIQUE DE NiO

4.1. Situation théorique 73

4.1.1. Rappel des résultats de structure de bandes antérieurs 73

4.1.2. Problème lié à la description en bande pour NiO 74

4.1.3. Point de vue du présent travail 75

4.2. Choix des paramètres 76

4.2.1. Choix du rayon pour les sphères de potentiel 77

4.2.2. Choix de la valeur des constantes du potentiel extérieur 78

4.2.3. Remarques sur le choix de la valeur α du paramètre d'échange 78

4.3. Effet du champ cristallin 82

4.4. Structure de bandes 84

4.4.1. Calcul de bandes à partir de fonctions obtenues avec un potentiel extérieur nul 84

4.4.2. Valeurs des constantes 85

4.4.3. Structures de bandes et densité d'états 91

4.5. Densité de charge 99

4.5.1. Expression de la densité de charge 99

4.5.2. Résultats 101

4.6. Conclusion 107

CHAPITRE V : PROPRIETES OPTIQUES DE NiO

5.1. Situation expérimentale de NiO 109

5.1.1. Classification des transitions optiques pour les oxydes des métaux de transition 109

5.1.2. Rappels des résultats expérimentaux 110

a) Absorption et réflection 110

b) Photoémission 111

c) Photoconductivité 112

5.1.3. Problème lié à l'interprétation du bord d'absorption 113

5.1.4. Point de vue du présent travail 114

5.2. Expression des constantes optiques 115

5.3. Calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ 116

5.4. Résultats 118

5.4.1. Résultats de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ 118

5.4.2. Résultats des autres constantes optiques 121

5.4.3. Comparaison avec les résultats obtenus avec un potentiel extérieur nul 128

5.5. Conclusion 129

CONCLUSION GENERALE 131

APPENDICE I 135

APPENDICE II 141

APPENDICE III 143

APPENDICE IV 151

APPENDICE V 159

APPENDICE VI 161

BIBLIOGRAPHIE 167

INTRODUCTION

Les oxydes des métaux de transition ont été intensivement étudiés pour deux raisons. D'une part ils entrent dans la composition de nombreux matériaux comme les minerais, les verres, les céramiques. D'autre part ils semblaient être des solides parfaits pour étudier les électrons d, puisque l'hybridation observée entre les états 3d et 4s des métaux de transition était éliminée par la présence des ions oxygène dans les oxydes. Pourtant, malgré les nombreux efforts et les progrès réalisés pour donner une interprétation simultanée des propriétés optiques et électriques, il faut reconnaître qu'une propriété fondamentale comme la structure de bandes calculée n'est pas en accord avec la densité électronique des états du cristal. En effet, le traitement des électrons de ces oxydes par la théorie des bandes classiques aboutit à des bandes d partiellement remplies qui impliquent un caractère métallique pour tous ces matériaux. Or les résultats expérimentaux ont montré que parmi les oxydes des métaux de transition dont certains sont métalliques (TiO), il y avait de bons semiconducteurs comme FeO et NiO, et de très bons isolants comme MnO et CoO. L'explication la plus satisfaisante de cet échec a été donnée par Mott qui souligna l'importance des corrélations entre les électrons d. Cependant la prise en compte totale du traitement des corrélations dans un calcul de structure de bandes reste un problème difficile, et les études théoriques et expérimentales n'ont pas réussi à répondre définitivement à la question de savoir pourquoi parmi ces composés certains sont métalliques, d'autres sont conducteurs, et d'autres sont isolants. Une des raisons qui a été invoquée pour expliquer le manque de succès des études théoriques, est que les calculs qui utilisent les méthodes de Hartree-Fock tiennent imparfaitement compte de l'échange intra-atomique et des effets de corrélation électrons-électrons. Il n'en reste pas moins que ces méthodes apportent une contribution non négligeable à l'interprétation des résultats expérimentaux par l'établissement de la position des bandes et de leur largeur. C'est pourquoi nous formulons l'hypothèse de travail qu'une structure de bandes classiques est apte à décrire les propriétés optiques qui dépendent des états électroniques des bandes du cristal, ceci d'autant mieux que les fonctions de base sont proches des fonctions du cristal. Nous nous proposons par conséquent de trouver une méthode servant à obtenir des fonctions décrivant correctement la densité cristalline en étant conscient que la méthode employée pour le calcul des bandes ne permet pas d'expliquer les propriétés électriques.

Dans le cas des oxydes des métaux de transition qui sont des composés ioniques de structure NaCl, on est confronté dès le départ au choix des fonctions de base, notamment pour l'ion instable O^{--}. Au lieu de prendre les fonctions de la littérature pour l'ion Ni^{++} et pour l'ion O^{--} les fonctions stabilisées arbitrairement par un puits de potentiel, nous avons préféré définir un hamiltonien local associé à un site du réseau capable de fournir les fonctions d'onde de ces ions situés dans leur environnement cristallin. Le potentiel de l'hamiltonien local correspond au potentiel du cristal à l'intérieur d'une sphère de rayon fini tandis qu'à l'extérieur le potentiel est pris égal à une constante. Ce type de potentiel permet d'obtenir des fonctions modifiées par rapport aux fonctions des ions libres et proches des fonctions propres du cristal. Grâce au potentiel constant à l'extérieur de la sphère de rayon fini on peut trouver des fonctions localisées aptes au traitement de la structure de bandes par la méthode des liaisons fortes tant pour les bandes de valence que pour les bandes de conduction. Ces fonctions sont obtenues de façon autocohérente par la résolution d'un système couplé de deux équations de Schrödinger locales pour un composé ayant deux ions par cellule unité. Pour aboutir à la structure de bandes nous procédons en deux étapes. La première consiste à déterminer un ensemble de fonctions de base par la résolution d'une équation de Schrödinger locale, la seconde consiste à résoudre l'équation de Schrödinger du cristal. A partir de la structure de bandes nous calculons la constante diélectrique complexe en évaluant les intensités d'oxcillateur pour tous les points de la zone de Brillouin et nous en déduisons les courbes du pouvoir réflecteur et d'absorption.

Dans un premier temps les fonctions de base ont été obtenues avec un potentiel nul à l'extérieur de la sphère de rayon fini. Dans ces conditions le dernier état lié pour l'ion Ni^{++} est une fonction de type 4s. Les autres fonctions, plus localisées, sont aptes à décrire les bandes de valence, mais pour la bande de conduction issue de la seule fonction 4s, nous avons dû faire un ajustement en paramétrisant les éléments de matrice de l'hamiltonien correspondant à cette fonction. Cette approche appliquée à NiO nous a uniquement permis d'identifier la nature des transitions du bord d'absorption et non celle des autres structures du spectre.

Dans un deuxième temps nous avons considéré un potentiel constant à l'extérieur de la sphère de rayon fini et nous avons obtenu toujours de façon autocohérente un ensemble de fonctions localisées apte à la description simultanée des bandes de valence et de conduction à partir du calcul direct des éléments de matrice. L'introduction du potentiel extérieur constant dans la définition de l'hamiltonien local fournit des fonctions de type 4s et 4p qui donnent lieu à une bande de conduction plus appropriée que dans le cas précédent puisqu'elle permet l'interprétation de l'ensemble des pics des courbes optiques.

Le détail de ce travail est présenté dans les cinq chapitres suivants. Dans la rédaction du mémoire nous mettons surtout l'accent sur le deuxième temps de notre activité puisqu'il représente la généralisation de notre première tentative pour étudier la structure de bandes et les propriétés optiques de NiO.

Le premier chapitre est consacré à l'exposé de notre méthode qui permet d'obtenir des fonctions localisées proches des fonctions du cristal. Elle est inspirée de la méthode de Gilbert et représente une version plus simple que cette dernière. Notre méthode peut être utilisée sous deux aspects. Le premier aspect est l'utilisation d'une procédure autocohérente pour trouver à la fois les fonctions localisées servant au développement des fonctions de Bloch et les fonctions du cristal. Cette procédure requiert un investissement important du point de vue calcul numérique. Le second aspect est l'utilisation d'une procédure semi-empirique dans laquelle on concentre tout l'effort pour l'obtention de bonnes fonctions localisées. Cette procédure impose uniquement la résolution autocohérente de l'hamiltonien local.

Le deuxième chapitre traite le formalisme de la méthode des liaisons fortes appliquée aux fonctions localisées. L'emploi de la méthode des liaisons fortes pour le calcul de la structure de bandes s'impose par lui-même à cause du caractère localisé des fonctions de base. Cependant nous devons aménager les expressions classiques des éléments de matrice de l'hamiltonien du cristal afin de pouvoir utiliser les résultats de l'hamiltonien local. Une modification provient de l'élimination du potentiel constant introduit dans l'hamiltonien local mais qui ne figure pas dans l'expression du potentiel cristallin. Une autre modification provient du fait que les sphères de rayon fini définies dans l'hamiltonien local et où règne le potentiel du cristal se recouvrent pour deux sites voisins.

Le troisième chapitre présente les techniques de calculs employées pour résoudre l'hamiltonien local et pour évaluer les intégrales à deux centres. Il est complété par les courbes représentatives du potentiel local et des fonctions localisées. Ces courbes sont comparées à celles qui représentent ces mêmes potentiels et ces mêmes fonctions dans le cas des ions libres.

Le quatrième chapitre est réservé au calcul de la structure de bandes que nous situons par rapport aux autres résultats de la littérature. Nous abordons le problème du choix des paramètres en montrant l'influence respective sur les niveaux d'énergie du rayon de la sphère de potentiel et de la valeur du po-

tentiel constant à l'extérieur. Nous discutons l'effet du champ cristallin sur la séparation et la largeur des bandes d, et nous évaluons l'écart à l'ionicité parfaite à partir des résultats de la densité de charge dans l'espace réel.

Après avoir rappelé la situation expérimentale et théorique de NiO, le cinquième chapitre donne une interprétation du bord d'absorption, ainsi que celle des principales structures du spectre optique. Cette interprétation a été permise grâce aux bandes calculées avec des fonctions de base définies à partir d'un potentiel extérieur non nul. Elle ne sera définitive que lorsqu'elle aura été corroborée par des résultats expérimentaux supplémentaires.

Enfin le texte principal fait appel à des références qui ont été développées dans les appendices parce qu'elles ne sont pas le résultat direct de notre travail. Ces appendices, soit permettent de situer notre approche par rapport à une méthode similaire comme dans le cas de l'appendice I, soit favorisent la compréhension des références utilisées comme dans le cas des appendices III, IV, V et VI.

CHAPITRE I :

METHODE DES FONCTIONS LOCALISEES

1.1 Rappels

1.1.1. Hamiltonien d'un cristal.
1.1.2. Approximation adiabatique.
1.1.3. Approximation à un électron ou approximation de Hartree-Fock.
1.1.4. Approximation de la structure de bandes.
1.1.5. Principe de la méthode des liaisons fortes ou "tight binding".

1.2 Aspects pratiques de la méthode des liaisons fortes

1.2.1. Difficultés dans l'application de la méthode des liaisons fortes.
1.2.2. Point de vue semi-empirique.
1.2.3. Recherche de la meilleure base.
a) Principe variationnel
b) Résolution de l'équation de Schrödinger locale.

1.3 Méthode des fonctions localisées autocohérente

1.3.1. Originalité de la méthode.
1.3.2. Définition de l'hamiltonien local.
1.3.3. Solution autocohérente de l'hamiltonien local.
1.3.4. Résolution de l'hamiltonien du cristal.
1.3.5. Procédure autocohérente.
1.3.6. Rôles du potentiel extérieur V_0.
1.3.7. Comparaison de la méthode des fonctions localisées autocohérente avec la méthode de Gilbert.
1.3.8. Conclusion sur la méthode des fonctions localisées.

1.4 Méthode des fonctions localisées semi-empirique

1.4.1. Principe.
1.4.2. Choix des paramètres.
1.4.3. Avantages de la méthode semi-empirique.
1.4.4. Application de la méthode semi-empirique à NiO.

CHAPITRE I

METHODES DES FONCTIONS LOCALISEES

La première partie de ce chapitre est consacrée au rappel des approximations qui ont permis de rendre l'équation générale des états électroniques d'un cristal accessible au traitement mathématique. Elle est complétée par la description succinte de la méthode des liaisons fortes. Ces rappels sont empruntés en grande partie de l'ouvrage de Bassani et Pastori-Parranicini (1). Les différentes façons d'utiliser en pratique la méthode des liaisons fortes sont résumées dans la deuxième partie. La troisième partie est consacrée à l'exposé de notre méthode des fonctions localisées que nous présentons sous l'aspect autocohérent et sous l'aspect semi-empirique.

1.1 Rappels

Un cristal est constitué d'un grand nombre de particules en interaction dont le traitement théorique pour calculer les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde ne peut être mené à terme sans l'introduction d'un certain nombre d'approximations simplificatrices.

1.1.1 Hamiltonien d'un cristal

Dans un cristal l'ensemble des électrons et des noyaux en interaction est décrit par l'hamiltonien total du système de la forme :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \cdot \qquad (I.1)$$

T_e et T_N indiquent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux.

V_{ee}, V_{NN} et V_{eN} indiquent respectivement les interactions électrons-électrons, noyaux-noyaux et électrons-noyaux. Comme les principales interactions entre les particules sont dues aux forces de Coulomb, l'hamiltonien total s'écrit en ne tenant compte que des interactions électrostatiques :

$$H=-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_\ell \frac{\hbar^2}{2M_\ell} \nabla_\ell^2 + \sum_{i,j\neq i} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\underset{\sim}{r}_i-\underset{\sim}{r}_j|} + \sum_{k,\ell\neq k} \frac{e^2 Z_k Z_\ell}{2|\underset{\sim}{R}_k-\underset{\sim}{R}_\ell|} - \sum_{i,\ell} \frac{e^2 Z_\ell}{|\underset{\sim}{R}_\ell - \underset{\sim}{r}_i|} \cdot \qquad (I.2)$$

Les indices i,j et k,ℓ se réfèrent respectivement aux électrons et aux noyaux. Z indique la charge du noyau.

Les états propres du cristal sont donnés par la résolution de l'équation de Schrödinger

$$H\,\psi\,(\underset{\sim}{R},\,\underset{\sim}{r}) = E\,\psi\,(\underset{\sim}{R},\,\underset{\sim}{r}) \qquad (I.3)$$

où $\underset{\sim}{R}$ représente l'ensemble des coordonnées d'espace et de spin des noyaux, et $\underset{\sim}{r}$ ceux des électrons.
Cette équation donne formellement les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde du solide mais ne peut être résolue qu'en faisant un certain nombre d'approximations.

1.1.2 Approximation adiabatique

Un cristal est formé de noyaux et d'électrons dont les masses sont très différentes. Dans ces conditions on peut utiliser l'approximation de Born-Oppenheiner (2) pour séparer le problème aux valeurs propres de l'équation (I.3) en deux problèmes aux valeurs propres distincts, quoique interdépendants, mais dont l'un se rapporte aux électrons et l'autre aux noyaux. On considère l'hamiltonien électronique défini de la manière suivante :

$$H_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_{i,j\neq i}\frac{1}{2}\frac{e^2}{|\underset{\sim}{r}_i-\underset{\sim}{r}_j|} - \sum_{i,\ell}\frac{e^2\,Z_\ell}{|\underset{\sim}{R}_\ell-\underset{\sim}{r}_i|} \qquad (I.4a)$$

ou $$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN}\,. \qquad (I.4b)$$

Dans cet hamiltonien les coordonnées des noyaux interviennent comme des paramètres. Pour chaque configuration nucléaire $\underset{\sim}{R}$ le problème aux valeurs propres électroniques est

$$(T_e + V_{ee} + V_{eN})\,\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r}) = E_n(\underset{\sim}{R})\,\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r})\,. \qquad (I.5)$$

n indique les nombres quantiques pour les coordonnées électroniques $\underset{\sim}{r}$. Grâce à la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux, on suppose que les électrons suivent le mouvement des noyaux de façon adiabatique, et que les valeurs propres $E_n(\underset{\sim}{R})$ et les fonctions propres $\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r})$ dépendent des coordonnées nucléaires $\underset{\sim}{R}$ de façon continue et monotone. On cherche alors pour l'hamiltonien du cristal défini par la relation (I.1) des fonctions propres de la forme :

$$\Psi_{n,v}\,(\underset{\sim}{R},\,\underset{\sim}{r}) = X_{n,v}\,(\underset{\sim}{R})\,\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r})\,. \qquad (I.6)$$

La dépendance en $\underset{\sim}{r}$ n'apparait que dans $\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r})$, et v indique les nombres quantiques des coordonnées des noyaux $\underset{\sim}{R}$. On aura pour le cristal

$$\left[T_e+T_N+V_{ee}+V_{NN}+V_{eN}\right]\chi_{nv}(\underset{\sim}{R})\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r}) = E_{nv}\chi_{nv}(\underset{\sim}{R})\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r}). \qquad (I.7)$$

Soit la quantité $\nabla^2_{\underset{\sim}{R}}\left[\chi_{nv}(\underset{\sim}{R})\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r})\right]$ nécessaire au calcul explicite de T_N. On aura

$$\nabla^2_{\underset{\sim}{R}}\left[\chi_{n,v}(\underset{\sim}{R})\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r})\right] = \psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r})\nabla^2_R\chi_{n,v}(\underset{\sim}{R})+2\nabla_R\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r})\nabla_R\chi_{n,v}(\underset{\sim}{R})$$

$$+\chi_{n,v}(\underset{\sim}{R})\nabla^2_R\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r}) \cdot \qquad (I.8)$$

La faible dépendance de $\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r})$ par rapport à $\underset{\sim}{R}$ conduit à l'approximation adiabatique. Elle consiste à admettre le premier terme de l'expression de droite comme le terme prépondérant, et à négliger les autres termes devant celui-ci. En conséquence l'opérateur énergie cinétique nucléaire s'écrit :

$$T_N\left[\chi_{n,v}(\underset{\sim}{R})\psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r})\right] \approx \psi_n(\underset{\sim}{R},\underset{\sim}{r})\ T_N\ \chi_{n,v}(\underset{\sim}{R}) \cdot \qquad (I.9)$$

En substituant (I.9) et (I.5) dans l'équation générale (I.7) et en divisant par $\psi_n(\underset{\sim}{R},r)$ on obtient :

$$\left[T_N + V_{NN} + E_n(\underset{\sim}{R})\right]\chi_{n,v}(\underset{\sim}{R}) = E_{n,v}\ \chi_{n,v}(\underset{\sim}{R}) \cdot \qquad (I.10)$$

Les équations (I.5) et (I.10) sont les équations fondamentales de l'approximation adiabatique. L'équation (I.5) donne les énergies $E_n(\underset{\sim}{R})$ des états électroniques du système lorsque les noyaux sont considérés sans mouvement et ont la position fixée $\underset{\sim}{R}$. La valeur de ces énergies joue le rôle d'énergie potentielle des noyaux dans l'équation aux valeurs propres des noyaux (I.10). De cette façon les équations (I.5) et (I.10) permettent un calcul séparé, bien que interdépendant, des énergies des états électroniques et des états de vibration du réseau.

Pour un calcul de structure de bandes on utilise uniquement l'équation (I.5) en considérant les noyaux dans leur position d'équilibre.

1.1.3 Approximation à un électron ou approximation de Hartree-Fock.

L'équation (I.5) représente un problème à N corps dont la solution rigoureuse ne peut pas être obtenue avec les connaissances mathématiques actuelles. Pour simplifier la résolution on utilise la méthode de Hartree-Fock qui consiste à approximer la fonction d'onde du système par un déterminant de

fonctions monoélectroniques. Les propriétés mathématiques du déterminant assurent la condition d'antisymétrie à la fonction d'onde d'un ensemble d'électrons ainsi que le requiert le principe d'exclusion de Pauli. La meilleure fonction qui puisse être construite est celle qui minimise la valeur moyenne de l'énergie. Dans ces conditions, le principe variationnel montre que les meilleures fonctions monoélectroniques $\psi_n(\underset{\sim}{r})$ satisfont les équations de Hartree-Fock, à savoir :

$$H_{HF}\,\psi_n(\underset{\sim}{r}) = E_n\,\psi_n(\underset{\sim}{r}) \tag{I.11a}$$

$$H_{HF} = -\frac{\hbar^2\,\nabla^2}{2m} - \sum_{\ell} \frac{e^2\,Z_\ell}{|\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\ell|} + V_{coul} + V_{ech} \tag{I.11b}$$

$$V_{coul}(\underset{\sim}{r}) = e^2 \sum_j \int \frac{|\psi_j(\underset{\sim}{r}_1)|^2}{|\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{r}_1|}\,d\underset{\sim}{r}_1 \tag{I.11c}$$

$$V_{ech}\,\psi_n(\underset{\sim}{r}) = -\,e^2 \sum_j \psi_j(\underset{\sim}{r}) \int \frac{\psi_j\,(\underset{\sim}{r}_1)\psi_n(\underset{\sim}{r}_1)}{|\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{r}_1|}\,d\underset{\sim}{r}_1\,. \tag{I.11d}$$

Le potentiel de Coulomb représente le potentiel électrostatique d'un électron dans le champ des autres électrons. C'est un potentiel local représenté par un opérateur produit. Le terme d'échange réduit l'interaction électrostatique et tient compte du fait que deux électrons ayant le même spin ne peuvent se rapprocher indéfiniment. Les contributions à l'hamiltonien des termes coulombiens et d'échange se compensent pour n = j, et traduisent le fait qu'un électron n'agit pas sur lui-même. Le potentiel d'échange est un potentiel non local parce qu'il représente un opérateur intégration. En effet (I.11d) peut s'écrire :

$$V_{ech}\,\psi_n(\underset{\sim}{r}) = \int A\,(\underset{\sim}{r}_1,\,\underset{\sim}{r})\,\psi_n\,(\underset{\sim}{r}_1)\,d\underset{\sim}{r}_1$$

avec $$A\,(\underset{\sim}{r}_1,\underset{\sim}{r}) = -\,e^2 \sum_j \frac{\psi_j^*\,(\underset{\sim}{r})\,\psi_j\,(\underset{\sim}{r}_1)}{|\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{r}_1|}\,.$$

L'opérateur de l'hamiltonien de Hartree-Fock est un opérateur à un électron qui dépend de ses propres fonctions et où l'intégration des équations (I.11) comporte aussi les variables de spin. Pour un système de N électrons il faut résoudre un système de 2 N équations intégro-différentielles monoélectroniques. Les solutions de ces équations doivent être trouvées par une méthode autocohérente. On calcule le potentiel de Coulomb et d'échange avec un ensemble de fonctions de départ, vraisemblables mais arbitraires. Lorsque ces deux quantités sont calculées les équations de Hartree-Fock forment un système d'équations li-

néaires que l'on résout. Le potentiel de Coulomb et d'échange est alors recalculé avec les nouvelles fonctions, et le processus est répété jusqu'à ce que les itérations successives convergent vers une limite que l'on s'est fixée. Il est nécessaire d'utiliser une méthode autocohérente parce que dans chacune des équations de Hartree-Fock, le potentiel et les fonctions d'onde sont interdépendants. L'intérêt du processus autocohérent réside dans le fait qu'à l'autocohérence, les potentiels de Coulomb et d'échange, servant à calculer les fonctions monoélectroniques ψ_i, sont identiques à ces mêmes potentiels recalculés à partir des fonctions ψ_i précédentes. On obtient de cette façon des solutions cohérentes entre le potentiel et la densité électronique.

Le remplacement de l'équation à N particules (I.5) par les équations monoélectroniques de Hartree-Fock (I.11) n'est pas toujours une bonne approximation, notamment pour le calcul de l'énergie totale de l'état fondamental d'un atome. Une meilleure approximation consiste à modifier l'échange, en faisant intervenir une fonction diélectrique décrivant le phénomène d'écran (3) de l'interaction d'échange par les autres électrons du système. Par analogie avec le cas atomique on espère que l'approximation de Hartree-Fock reproduise correctement les différences en énergie des états électroniques, bien que la valeur de l'énergie d'un état individuel puisse être incorrecte. La validité des approximations ne peut être établie que par comparaison avec l'expérience, notamment avec les constantes optiques qui sont reliées directement aux différences des énergies électroniques. En retour il est raisonnable d'utiliser l'approximation monoélectronique pour espérer interpréter correctement les résultats optiques.

1.1.4 Approximation de la structure de bandes

Au lieu de la résolution des équations autocohérentes de Hartree-Fock (I.11) qui demeure un problème numérique difficile, on adopte généralement l'approximation de la structure de bandes. Elle consiste à remplacer le potentiel de Coulomb par le potentiel électrostatique moyen d'un électron dans le champ des autres électrons, et de remplacer le potentiel d'échange non local par un potentiel d'échange moyen local dont on néglige la dépendance des spins. Le potentiel d'échange local le plus utilisé est celui proposé par Slater (4). De cette façon l'approximation de la structure de bandes conduit à la résolution d'une seule équation de Schrödinger avec un potentiel ne dépendant que de la position de la particule. L'équation générale de la structure de bandes s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\underset{\sim}{r})\right]\psi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r}) = E_n(\underset{\sim}{k})\ \psi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})\ . \qquad \text{(I.12)}$$

$V(r)$ est le potentiel du cristal invariant pour toutes les opérations du groupe spatial du cristal. $\psi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})$ et $E_n(\underset{\sim}{k})$ représentent les fonctions et les énergies propres correspondant à un vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}$ et à un indice n dont il faut donner la signification. A cause de la symétrie de translation les fonctions $\psi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})$ doivent satisfaire le théorème de Bloch d'expression générale :

$$f(\underset{\sim}{r}) = e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}}\, u(\underset{\sim}{r}) \qquad \text{(I.13a)}$$

$$u(\underset{\sim}{r}) = u(\underset{\sim}{r} + \underset{\sim}{R}_\ell)\,. \qquad \text{(I.13b)}$$

$\underset{\sim}{R}_\ell$ est un vecteur du réseau direct.
$f(\underset{\sim}{r})$ est une fonction de base du groupe des translations déterminée à partir des seules propriétés de symétrie. Chaque fonction de base est caractérisée par un vecteur $\underset{\sim}{k}$ qui indique les représentations irréductibles du groupe des translations. Comme deux vecteurs $\underset{\sim}{k}$ qui diffèrent d'un vecteur réseau réciproque correspondent à la même représentation irréductible, il faut considérer uniquement l'ensemble des vecteurs $\underset{\sim}{k}$ qui ne se différentient pas par un vecteur du réseau réciproque. Ces vecteurs se trouvent à l'intérieur de la zone de Brillouin qui est le plus petit volume délimité par des plans bissecteurs perpendiculaires aux vecteurs de réseau réciproque. Les fonctions propres $\psi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})$ des électrons d'un cristal données par (I.12) doivent satisfaire la condition (I.13) : ce sont les fonctions de Bloch. L'indice n caractérise le vecteur propre de l'équation (I.12). Les énergies électroniques $E_n(\underset{\sim}{k})$ lorsque $\underset{\sim}{k}$ varie dans la zone de Brillouin constituent les bandes d'énergie du cristal qui sont occupées suivant la statistique de Fermi-Dirac. Avec les grands ordinateurs actuels il est possible d'effectuer un calcul de structure de bandes autocohérent, en recalculant le potentiel du cristal à partir des fonctions d'onde $\psi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})$, et en résolvant l'équation (I.12) jusqu'à convergence des résultats.

Dans l'approximation de la structure de bandes il existe deux procédures pour obtenir les états du cristal. Une première façon consiste à développer les états du cristal sur une base complète de fonctions de Bloch et de déterminer les coefficients du développement en imposant que les états du cristal satisfont l'équation de Schrödinger. La méthode des liaisons fortes, la méthode des ondes planes orthogonalisées et le formalisme du pseudopotentiel sont basés sur cette procédure. La seconde façon consiste à développer les états du cristal sur une base de fonction qui sont les solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur d'une cellule unité, et de déterminer les coefficients du développement en imposant que les états du cristal satisfont les

bonnes conditions aux limites. La méthode cellulaire, la méthode des ondes planes augmentées et la méthode des fonctions de Green sont basées sur la deuxième procédure. En pratique il faut choisir à partir de considérations physiques, la méthode dont les fonctions de base sont les plus proches des vraies fonctions propres, de façon à obtenir des résultats satisfaisants avec un nombre limité de terme dans le développement de la fonction du cristal.

1.1.5 Principe de la méthode des liaisons fortes ou "tight binding"

Cette méthode a été proposée par Bloch (5) en 1928 et consiste à utiliser les fonctions atomiques ou ioniques pour construire les fonctions de Bloch $\Phi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})$.

$$\Phi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\ell} \phi_n^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) \ . \qquad (I.14)$$

$\underset{\sim}{R}_\ell$ est un vecteur translation du réseau direct,

$\phi_n^{(\ell)}(\underset{\sim}{r})$ représente une fonction attachée au site ℓ avec n le nombre quantique qui caractérise l'orbitale,

N est le nombre de cellules unités du cristal.

La fonction d'onde du cristal de vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}$ s'exprime par une combinaison linéaire de fonctions de Bloch.

$$\psi(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r}) = \sum_n a_n(\underset{\sim}{k})\ \Phi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r}). \qquad (I.15)$$

En minimisant la valeur la plus probable de l'hamiltonien du cristal $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$ par rapport aux coefficients $a_n(\underset{\sim}{k})$ de la relation (I.15), on transforme l'équation monoélectronique de Schrödinger (I.12) en un problème aux valeurs et aux vecteurs propres d'une matrice, dont les éléments représentent l'hamiltonien sur la base des fonctions de Bloch. Les coefficients $a_n(\underset{\sim}{k})$ du développement et les énergies sont donnés par la résolution du déterminant séculaire

$$|\langle\Phi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})|H - E|\Phi_{n'}(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})\rangle| = 0. \qquad (I.16)$$

Les éléments de matrice du type recouvrement s'écrivent :

$$\langle\Phi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})|\Phi_{n'}(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})\rangle = \sum_{\nu} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle\phi_n^{(o)}(\underset{\sim}{r})|\ \phi_{n'}^{(\nu)}\ (\underset{\sim}{r})\rangle. \qquad (I.17)$$

Dans le cas de fonctions atomiques localisées, le recouvrement entre les fonctions décroît rapidement avec la distance, et on peut alors limiter la sommation à un nombre restreint de voisins. Les intégrales sur le même centre sont, soit nulles, soit égales à un, à cause des propriétés d'orthogonalité des orbitales atomiques. Les intégrales à deux centres qui apparaissent dans (I.17) peuvent s'exprimer en un nombre plus petit d'intégrales indépendantes comme cela a été montré par Slater et Koster (6).
Le potentiel du cristal est représenté par la somme des potentiels atomiques ou ioniques individuels de chaque site.

$$V(\underset{\sim}{r}) = \sum_{\ell} V^{(\ell)}(\underset{\sim}{r})$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien cristallin comme on le verra au paragraphe 2.3.1 se mettent sous la forme :

$$\langle\Phi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})|H|\Phi_{n'}(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})\rangle = E_n\delta_{nn'} + \sum_{\nu\neq o} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\left[E_n\langle\phi_n^{(o)}(\underset{\sim}{r})|\phi_{n'}^{(\nu)}(\underset{\sim}{r})\rangle + \langle\phi_n^{(o)}(\underset{\sim}{r})|V^{(\nu)}(r)|\phi_n^{(\nu)}(\underset{\sim}{r})\rangle\right]$$

$$+ \sum_{\mu\neq o}\langle\phi_n^{(o)}(r)|V^{(\mu)}(r)|\phi_{n'}^{(o)}(\underset{\sim}{r})\rangle$$

$$+ \sum_{\nu\neq o}\sum_{\mu\neq\nu} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\langle\phi_n^{(o)}(r)|V^{(\mu)}(r)|\phi_{n'}^{(\nu)}(\underset{\sim}{r})\rangle \cdot \qquad \text{(I-18)}$$

On a utilisé le fait que les orbitales atomiques satisfont la relation

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V^{(\nu)}(r)\right]\phi_n^{(\nu)}(\underset{\sim}{r}) = E_n\,\phi_n^{(\nu)}(\underset{\sim}{r}) \ .$$

Dans le membre de droite de (I-18) la première somme se compose d'intégrales à deux centres de recouvrement, et d'intégrales qui font intervenir le potentiel. Comme le potentiel ne dépend que de la variable radiale, ces dernières intégrales peuvent s'exprimer en fonction d'un nombre restreint d'intégrales indépendantes, en utilisant la même technique que les intégrales de recouvrement. La deuxième somme admet la valeur zéro pour $n\neq n'$, à cause de la symétrie sphérique du potentiel, et pour cette raison n'apparait pas dans les éléments extra-diagonaux. Toutes les intégrales à deux centres se calculent par intégration numérique directe, ou par d'autres techniques (7) lorsqu'on dispose de formes analytiques simples pour le potentiel et les fonctions d'onde. La troisième somme comporte uniquement des intégrales à trois centres qui peuvent s'exprimer en un nombre réduit d'intégrales de la même manière que les intégrales à deux centres (8), mais leur évaluation numérique est cependant plus compliquée. C'est pourquoi dans beaucoup de cas on néglige les intégrales à trois centres, en faisant appel au fait qu'elles sont d'un ordre de grandeur plus petit que celles à deux centres.

1.2 Aspects pratiques de la méthode des liaisons fortes

1.2.1 Difficultés dans l'application de la méthode des liaisons fortes

D'après la description précédente la méthode des liaisons fortes est supposée donner de bons résultats pour les bandes issues de fonctions atomiques localisées correspondant aux états de coeur. La méthode a rencontré des difficultés en tant que méthode de calcul lorsqu'elle a été appliquée aux bandes de valence et de conduction.

La première difficulté réside dans le fait qu'il est difficile de tester la convergence pour ces bandes. En principe il suffit d'ajouter de plus en plus d'états atomiques dans le développement de la fonction cristalline (I.15), et d'étudier la stabilité des valeurs propres les plus basses. Mais le développement est forcément limité parce qu'on ne peut pas tenir compte des états excités d'un atome qui font intervenir les états du spectre continu décrits par des ondes planes et non des orbitales atomiques.

La deuxième difficulté provient des intégrales de recouvrement et de potentiel lorsqu'on utilise des fonctions atomiques qui s'étendent sur un grand nombre de cellules. Ces intégrales à deux centres peuvent avoir des valeurs tellement importantes qu'elles compromettent le calcul des énergies propres. Cette difficulté est plus sérieuse parce qu'elle limite l'application de la méthode.

Ces difficultés expliquent une certaine méfiance à l'égard de la méthode en dépit de sa validité de principe et de son utilité pour relier les propriétés atomiques et cristallines. En effet à la suite des travaux de Mooser et Pearson (9) on a couramment fait appel à la notion d'états atomiques pour expliquer l'existence de semi-conducteurs complexes et pour justifier la variation des propriétés optiques pour les familles de cristaux (10).

Les difficultés précédentes proviennent essentiellement de l'inaptitude des fonctions utilisées pour construire les fonctions de Bloch. Ces fonctions doivent coïncider avec les fonctions atomiques près du noyau et ne doivent pas s'étendre trop loin afin de limiter l'interaction uniquement entre les sites voisins. En particulier les fonctions d'onde atomiques ne sont pas des fonctions appropriées dans la région où le potentiel du cristal ne correspond pas au potentiel atomique. Les fonctions de Wannier ne sont pas plus satisfaisantes à cause des difficultés inhérentes à leur détermination "à priori" (11). En définitive on peut dire que le problème de la structure de bandes d'un solide se réduit à la détermination de fonctions locales appropriées.

1.2.2 Point de vue semi-empirique

Le point de vue semi-empirique consiste à développer formellement la méthode des liaisons fortes et à trouver des moyens pour évaluer les intégrales de potentiel ou d'énergie à un ou à deux centres qui composent les éléments de matrices et qui sont considérées comme des paramètres. La première tentative a été effectuée par Slater et Koster (6) et permet de déterminer les différents paramètres en les ajustant à des résultats expérimentaux ou à des résultats calculés avec précision en des points $\underset{\sim}{k}$ de haute symétrie. Une modification de cette méthode a été adoptée par Bassani et Pastori-Parravicini dans leur étude sur la structure de bande du graphite et des composés lamellaires (12). Les intégrales de recouvrement et d'énergie ont été calculées à partir des fonctions atomiques mais ont été réduites à des valeurs plus acceptables en utilisant un facteur d'échelle. De nombreux auteurs ont obtenu des résultats intéressants pour des semi-conducteurs complexes, soit en modifiant de façon semi-empirique les intégrales de recouvrement et les intégrales d'énergie (13), soit en modifiant les fonctions d'onde atomiques (14), généralement en réduisant leur étalement. Dans certains cas toutefois, les intégrales calculées à partir des orbitales atomiques reproduisent correctement les bandes de valence (15), et pour des matériaux covalents de bonnes descriptions ont été obtenues en tenant compte des intégrales à trois centres (7). Dans le même esprit nous avons effectué un calcul de structure de bandes sur NiO (16), où nous avons déterminé les bandes de valence à partir de fonctions localisées, et où la bande de conduction a pu être obtenue grâce à la paramétrisation des intégrales d'énergie.

1.2.3 Recherche de la meilleure base

Ce point de vue consiste à rechercher les meilleures fonctions localisées pour effectuer le développement en fonctions de Bloch. Ces fonctions ne doivent pas être des fonctions de Wannier, ni des fonctions d'atomes, ou d'ions isolés, mais doivent représenter le mieux possible la densité électronique du cristal. Les fonctions de Wannier ne constituent pas une base idéale parce que la condition d'orthogonalité entre deux sites différents donne naissance à des oscillations qui s'étendent plus loin que les fonctions atomiques.

a) Principe variationnel

Dans cette première approche on détermine les fonctions localisées à partir d'un principe variationnel qui minimise l'énergie totale du cristal. La base théorique permettant de calculer les fonctions de Wannier pour un hamil-

tonien donné a été élaborée par Kohn (11), mais son application a été limitée au seul cas de l'hydrogène métallique (17). La même idée a été appliquée par Ellis et al. (18) au cas des semi-conducteurs, mais les fonctions initiales présentent l'inconvénient d'être choisies de façon quelque peu arbitraires. Les fonctions de base sont des fonctions de type atomique exprimées sous forme d'orbitales de Slater, mais les auteurs n'indiquent pas comment ils obtiennent les paramètres de leurs orbitales.

b) Résolution de l'équation de Schrödinger locale

Dans cette seconde approche on détermine les fonctions localisées en construisant un potentiel local approprié et en résolvant l'équation de Schrödinger correspondante. La base théorique de cette méthode a été donnée par Adams (19) et Gilbert (20). Ils ont montré que l'on peut construire un potentiel qui localise les fonctions et qui ne modifie pas les résultats physiques, en le définissant comme la projection d'un opérateur arbitraire sur l'ensemble des états de bandes occupés. Leur méthode est présentée dans l'appendice I. En s'inspirant des mêmes idées physiques, Anderson (21) a formulé une méthode de "pseudopotentiel chimique" qui s'est montrée très utile dans l'étude des états de valence dans les semi-conducteurs (22). Kunz (23) en utilisant la formulation générale d'Adams et Gilbert a pu obtenir des fonctions localisées en résolvant une équation de Hartree-Fock locale sans introduire l'approximation de Slater pour le terme d'échange. Ces orbitales ont permis un calcul précis de nombreuses structures de bandes (24). Alors que tous les travaux mentionnés précédemment confirment la validité de l'approche en terme de fonctions localisées, nous pensons qu'il est possible d'obtenir une formulation plus simple de la théorie de Gilbert, et qui est reliée plus directement à la situation physique du cristal.

1.3 Méthode des fonctions localisées autocohérentes

1.3.1 Originalité de la méthode

Nous nous intéressons à la structure électronique des semi-conducteurs ayant des états d ou f, et plus particulièrement aux oxydes des métaux de transition. Ils sont généralement ioniques et il faut en tenir compte dans l'établissement du potentiel cristallin. Pour trouver la structure de bandes de ces composés nous procédons en deux étapes. La première consiste à rechercher les fonctions localisées aptes à décrire les bandes de valence et les premières bandes de conduction, et la deuxième correspond au calcul effectif de la structure de bandes.

Les fonctions localisées sont obtenues par la résolution autocohérente d'une équation de Schrödinger locale, avec un potentiel qui coïncide avec le potentiel du cristal à l'intérieur de la cellule ionique, et avec un potentiel arbitraire à l'extérieur. A l'intérieur de la cellule le potentiel cristallin se compose du potentiel initial, augmenté des contributions des électrons dues aux cellules voisines. A l'extérieur de la cellule on utilise un potentiel arbitraire constant qui permet d'obtenir des fonctions localisées même dans le cas où les ions libres n'ont pas d'états liés. L'originalité de notre approche (25) réside essentiellement dans l'introduction d'un potentiel extérieur en vue de localiser les fonctions afin de pouvoir les utiliser dans la méthode des liaisons fortes. Ce potentiel constant à l'extérieur de la cellule est à mettre en parallèle avec le potentiel arbitraire introduit par Gilbert.

La structure de bandes est donnée par la résolution de l'équation de Schrödinger du cristal qui, pour décrire le potentiel du cristal de façon adéquate, ne fait pas intervenir le potentiel arbitraire à l'extérieur de la cellule. Pour obtenir une fonction monoélectronique du cristal qui soit une représentation exacte de l'hamiltonien il faut utiliser une procédure autocohérente. De la même manière Adams et Gilbert montrent rigoureusement que les fonctions du cristal exprimées à partir des fonctions localisées sont les représentations exactes de l'hamiltonien du cristal, bien que l'hamiltonien local qui a permis d'obtenir les fonctions localisées dépende du choix du potentiel extérieur.

Récemment Zunger et Freeman (26) ont développé une méthode LCAO dans le formalisme de la densité locale et ont obtenu de très bons résultats pour de nombreux cristaux. Alors que la philosophie des deux méthodes est très proche, nous présentons une procédure de calcul moins élaborée en portant notre attention principalement sur la modification des fonctions d'ondes atomiques initiales.

1.3.2 Définition de l'hamiltonien local

La première opération consiste à diviser le cristal en cellules élémentaires et de déterminer les fonctions localisées attachées à chacune d'entre elles. Cette division dépend du type de cristal à étudier. Pour des cristaux moléculaires comme H_2, une cellule élémentaire contient la molécule de façon à ce que la fonction localisée ne soit pas trop différente de la fonction moléculaire près du noyau. Pour des cristaux très fortement covalents une cellule élémentaire peut être centrée sur la liaison. Pour des cristaux ioniques on considère des cellules élémentaires centrées autour de chaque noyau. La forme et la grandeur de chaque cellule élémentaire est déterminée de façon à remplir

complètement le réseau et de façon à préserver les symétries de translation et de rotation.

L'équation de Schrödinger pour les fonctions localisées d'un site ℓ portant un noyau de charge e $Z^{(\ell)}$ s'écrit :

$$H^{(\ell)}(\underset{\sim}{r})\ \phi_n^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) = E_n^{(\ell)}\ \phi_n^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}). \qquad (I.19)$$

L'hamiltonien local est défini à l'intérieur de la cellule par :

$$H^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) = \frac{P^2}{2m} - \frac{Z^{(\ell)}e^2}{r} + V^{(\ell)}_{coul}(\underset{\sim}{r}) + V^{(\ell)}_{ech\text{-}corr}(r) + V^{(\ell)}_{intercell.}(\underset{\sim}{r}) \qquad (I.20a)$$

et à l'extérieur de la cellule par :

$$H^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) = \frac{P^2}{2m} + V_o^{(\ell)} \ . \qquad (I.20b)$$

Le potentiel de Coulomb dans (I.20a) est exprimé à partir de la densité électronique en moyenne sphérique de façon habituelle,

$$V^{(\ell)}_{coul}(r) = \frac{e^2}{r}\int_0^r \rho^{(\ell)}_{tot}(r')\ dr' + e^2\int_r^\infty \rho^{(\ell)}_{tot}(r')\ \frac{dr'}{r'} \ . \qquad (I.21)$$

Le potentiel de corrélation et d'échange est approximé par le potentiel d'échange moyen de Slater corrigé par un facteur de corrélation $\alpha(r)$ qui peut dépendre de la densité (3), (27)

$$V^{(\ell)}_{éch\text{-}corr}(r) = -\ 3\ e^2 \left[\frac{3}{32\pi^2}\ \frac{\rho^{(\ell)}_{tot}(r)}{r^2}\right]^{1/3} \alpha(r). \qquad (I.22)$$

Dans nos calculs nous adoptons une valeur moyenne constante pour α.

La densité $\rho^{(\ell)}_{tot}(r)$ est calculée à partir des fonctions d'onde localisées des états électroniques occupés en tenant compte des fonctions centrées sur le site ℓ du cristal,et des queues des fonctions centrées sur les autres sites ℓ' et qui s'étendent dans la cellule ℓ.

$$\rho^{(\ell)}_{tot}(r) = \sum_n |P_n^{(\ell)}(r)|^2 + \sum_{n,\ell'} |P_n^{(\ell')}(r)|^2 \qquad (I.23a)$$

$$\rho^{(\ell)}_{tot}(r) = \rho^{(\ell)}(r) + \sum_{\ell'\neq\ell} \rho^{(\ell')}(r) \qquad (I.23b)$$

où $P_n^{(\ell)}$ représente le produit par r de la partie radiale de la $n^{ième}$ fonction d'onde. L'indice n distingue le type de fonction d'onde caractérisé par les nombres quantiques principaux et orbitaux. Dans la sommation de l'expression

(I.23a) il est implicitement admis que l'on considère uniquement les états occupés.
Le potentiel dû aux autres cellules est la contribution coulombienne à longue portée des charges ioniques.

$$V^{(\ell)}_{\text{intercell.}}(\underset{\sim}{r}) = \sum_{\ell' \neq \ell} \frac{e^2 q_{\ell'}}{|r - r_{\ell'}|} \qquad (I.24)$$

où $q_{\ell'}$ représente la valeur et le signe de la charge ionique en unités électrostatiques. Cette sommation peut être évaluée pour tous les types de cristaux. Le résultat se sépare en une contribution à symétrie sphérique correspondant au potentiel de Madelung, plus des contributions qui se développent en harmoniques sphériques respectant la symétrie du cristal.
La potentiel arbitraire $V_0^{(\ell)}$ à l'extérieur de la cellule élémentaire est introduit pour obtenir des orbitales localisées, même si le potentiel du cristal à l'intérieur de la cellule ne permet pas de les obtenir. Cette procédure trouve sa justification dans le fait qu'on est libre de choisir la base pour décrire la fonction du cristal.

1.3.3 Solution autocohérente de l'hamiltonien local

Les fonctions d'onde localisées sont obtenues en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger par une procédure autocohérente. Pour cela on utilise le programme classique de Herman-Skillman (28) modifié de façon à introduire d'une part les contributions des potentiels dus aux densités électroniques des atomes des autres cellules élémentaires selon les expressions (I.21, 22 et 23), et d'autre part le potentiel extérieur $V_0^{(\ell)}$.
Lorsqu'on considère des semi-conducteurs possédant plusieurs atomes par cellule unité nous avons à considérer un système d'équations de Schrödinger couplées pour les différentes cellules élémentaires, et nous devons imposer l'autocohérence pour chacune d'entre elles. De plus pour simplifier la résolution numérique de ces équations nous devons approximer les cellules élémentaires centrées sur chaque noyau par des sphères.
Pour chaque cellule élémentaire les fonctions propres localisées dépendent de plusieurs paramètres qui sont : le volume de la cellule élémentaire, la valeur du potentiel extérieur $V_0^{(\ell)}$ et la valeur adoptée pour le paramètre α de la relation (I.22) de façon à tenir compte des effets d'échange et de corrélation. Nous adoptons la valeur $\alpha = 2/3$ qui est l'échange de Kohn-Sham (27) utilisé dans de nombreux calculs. Le volume de la cellule élémentaire d'un site atomique ou ionique est limité par la condition que la somme des volumes associés aux différents atomes ou ions doit être égale au volume de la cellule unité.

1.3.4 Résolution de l'hamiltonien du cristal

Le potentiel du cristal est défini par la relation

$$V_{crist}(\underset{\sim}{r}) = \sum_{\ell} V^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) \qquad (I.25)$$

où chaque potentiel local $V^{(\ell)}(\underset{\sim}{r})$ est défini comme dans l'équation (I.20a) avec $V^{(\ell)} = 0$ à l'extérieur de la cellule ℓ.
Le potentiel $V_0^{(\ell)}$ n'apparait pas dans le potentiel cristallin car son rôle est limité à définir une base de fonctions pour le développement des fonctions de Bloch.
Les fonctions propres du cristal sont obtenues en utilisant la procédure de la méthode des liaisons fortes.
L'équation séculaire à résoudre est :

$$||H_{ij}(\underset{\sim}{k}) - E(\underset{\sim}{k})\, S_{ij}(\underset{\sim}{k})|| = 0 \ . \qquad (I.26)$$

Les indices i et j se réfèrent aux différentes fonctions de Bloch construites à partir des fonctions localisées.
La matrice de recouvrement S_{ij} correspond à la définition habituelle. Elle n'est pas diagonale puisque nous avons préféré assurer la localisation des fonctions plutôt que d'imposer la condition d'orthogonalité sur chaque site du réseau.
Les éléments de matrice de l'hamiltonien s'écrivent :

$$H_{ij}(\underset{\sim}{k}) = \sum_{n} \langle \phi_i(\underset{\sim}{r}) \,|\frac{P^2}{2m} + \sum_{\ell} V^{(\ell)}(\underset{\sim}{r})|\, e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}n}\, \phi_j^{(n)}(\underset{\sim}{r})\rangle . \qquad (I.27)$$

La localisation des orbitales $\phi^{(n)}(r)$ et le rayon fini pour le potentiel $V^{(\ell)}(r)$ nous permettent de négliger les contributions des intégrales à trois centres correspondant au cas $\ell \neq n \neq 0$.
Le potentiel local fini $V^{(\ell)}(r)$ n'élimine pas l'influence des autres sites puisque les fonctions localisées s'étendent sur tout l'espace. Néanmoins puisqu'elles sont très localisées, nous n'avons à prendre en considération que les interactions avec un petit nombre de cellules voisines.
Tous les éléments de matrice peuvent s'exprimer sous forme de combinaison linéaire d'un plus petit nombre d'intégrales indépendantes selon la procédure bien connue de Slater et Koster (6). Ces intégrales sont calculées directement par intégration numérique. Nous donnons l'expression générale des éléments de matrice de l'hamiltonien en utilisant explicitement les valeurs propres $E_n^{(\ell)}$ de l'équation avec l'hamiltonien local $H^{(\ell)}$ donné par l'équation (I.20).

Pour les éléments diagonaux l'expression typique est :

$$H_{ii}(\underset{\sim}{k}) = E_i^{(o)} - V_o^{(o)} \langle \phi_i^{(o)}(\underset{\sim}{r}) | \phi_i^{(o)}(\underset{\sim}{r}) \rangle_{r>r_o} + \sum_{n\neq o} \langle \phi_i^{(o)}(\underset{\sim}{r}) | V^{(n)}(\underset{\sim}{r}) | \phi_i^{(o)}(\underset{\sim}{r}) \rangle$$

$$+ \sum_{\ell\neq o} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\ell} \Big[E_i^{(o)} \langle \phi_i^{(o)}(\underset{\sim}{r}) | \phi_i^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) \rangle - V_o^{(o)} \langle \phi_i^{(o)}(\underset{\sim}{r}) | \phi_i^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) \rangle_{r>r_o}$$

$$+ \langle \phi_i^{(o)}(\underset{\sim}{r}) \, | V^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) | \, \phi_i^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) \rangle \Big]$$

$$+ \sum_{\ell\neq o} \sum_{n\neq \ell} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\ell} \langle \phi_i^{(o)}(\underset{\sim}{r}) | V^{(n)}(\underset{\sim}{r}) | \phi_i^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) \rangle \, . \qquad (I.28)$$

Pour les éléments extradiagonaux l'expression typique est

$$H_{ij}(\underset{\sim}{k}) = \sum_{\ell\neq o} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\ell} \Big[E_i^{(o)} \langle \phi_i^{(o)}(\underset{\sim}{r}) | \phi_j^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) \rangle - V_o^{(o)} \langle \phi_i^{(o)}(\underset{\sim}{r}) | \phi_j^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) \rangle_{r>r_o}$$

$$+ \langle \phi_i^{(o)}(\underset{\sim}{r}) | V^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) | \phi_j^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) \rangle \Big]$$

$$+ \sum_{\ell} \sum_{n\neq \ell} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\ell} \langle \phi_i^{(o)}(\underset{\sim}{r}) | V^{(n)}(\underset{\sim}{r}) | \phi_j^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) \rangle . \qquad (I.29)$$

$V_o^{(\ell)}$ est le potentiel constant à l'extérieur de la cellule ionique qui localise les fonctions d'onde centrées sur ce site. La notation $r>r_\ell$ indique que l'intégration doit s'effectuer à l'extérieur de la cellule élémentaire ℓ. On remarquera que $V_o^{(\ell)}$ apparait dans les relations (I.28) et (I.29) de façon à compenser l'effet sur les valeurs propres $E_i^{(\ell)}$ de l'hamiltonien local.

1.3.5 Procédure autocohérente

L'introduction du potentiel extérieur modifie les fonctions d'onde les moins liées principalement dans leur étalement, et par conséquent le potentiel cristallin et la structure de bandes. Dans ces conditions, pour arriver à une représentation exacte des états de l'hamiltonien du cristal, il est nécessaire d'employer une procédure autocohérente. La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien local suivie de celle de l'équation séculaire représente le premier cycle de la procédure autocohérente. Pour les cycles de calculs ultérieurs on emploie la densité du cristal définie à partir des fonctions propres trouvées au cycle précédent.

$$\rho_{crist}(\underset{\sim}{r}) = e \sum_k \sum_n |\psi_n(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})|^2 \qquad (I.30)$$

La sommation s'effectue sur toutes les bandes occupées et sur toute la zone de Brillouin. On sépare la densité du cristal en une somme de densités attachées à chaque site du réseau et on se sert de l'équation de Poisson pour calculer le potentiel cristallin à l'intérieur de chaque cellule élémentaire. Ensuite la résolution de l'hamiltonien local avec le nouveau potentiel ainsi que la résolution de l'équation séculaire avec les nouvelles fonctions localisées achèvent le cycle. A chaque cycle on calcule par conséquent le potentiel du cristal à partir des fonctions propres cristallines obtenues dans l'itération précédente, on détermine les fonctions localisées servant de base au développement des fonctions de Bloch et on résout l'équation séculaire. L'autocohérence est réalisée lorsque pour deux cycles consécutifs le potentiel du cristal, sa fonction et son énergie propres sont obtenus avec une précision que l'on s'est fixée au départ. A l'autocohérence la solution est indépendante du potentiel extérieur puisqu'elle correspond à un hamiltonien du cristal où par définition le potentiel constant n'intervient pas. La procédure diffère de la procédure autocohérente habituelle où l'on garde une base fixe et où on ajuste les coefficients du développement de la fonction d'onde à chaque cycle, alors que dans notre procédure on ajuste à chaque cycle la base ainsi que les coefficients du développement.

1.3.6 Rôles du potentiel extérieur V_0

En pratique il est naturellement très utile de choisir V_0 de façon à rendre la méthode rapidement convergente et limiter ainsi le nombre de cycles de calculs. Ceci n'a lieu que lorsque les fonctions localisées sont très proches des fonctions du cristal, et dans ce cas on obtient une structure de bandes proche de l'autocohérence dès le départ. La vérification peut se faire soit en calculant la densité électronique à partir des fonctions de Bloch pour la comparer à la densité initiale, soit en comparant la densité électronique avec les résultats expérimentaux comme cela est exposé dans le paragraphe (IV.2).

Un autre aspect du potentiel extérieur est qu'il permet de trouver des fonctions localisées dans le cas des ions instables à l'état libre dont les fonctions apparaissent dans la bande de valence, et dans le cas des ions libres dont les fonctions apparaissent dans les premières bandes de conduction. La présence de V_0 joue le rôle d'une barrière de potentiel qui confine spacialement les fonctions. A côté des fonctions qui n'existent pas à l'état libre comme la fonction 2p de l'ion O^{--}, on obtient des fonctions de l'ion libre avec un étalement réduit comme les fonctions 4s et 4p de l'ion Ni^{++}. Ces fonctions sont suffisamment localisées pour être utilisées dans la procédure des liaisons fortes appliquée aux bandes de valence et de conduction.

Le potentiel extérieur conditionne l'aptitude des fonctions localisées à décrire la vraie densité du cristal et fournit des fonctions localisées pour la description des premières bandes de conduction.

1.3.7 Comparaison de la méthode des fonctions localisées autocohérentes avec la méthode de Gilbert

La philosophie des deux méthodes est la même puisqu'elle consiste à résoudre une équation de Schrödinger locale qui sert à trouver une base de fonctions localisées, suivie de la résolution de l'équation de Schrödinger du cristal. Dans les deux cas il faut employer une procédure autocohérente pour obtenir une représentation exacte de l'hamiltonien.
L'équation des fonctions localisées utilisée par Gilbert s'écrit (voir appendice I) :

$$\left[H^{(\ell)} + u^{(\ell)} + P_i \, A^{(\ell)} \, P_i \right] |\phi^{(\ell)}\rangle = E^{(\ell)} |\phi^{(\ell)}\rangle \qquad (I.31)$$

où $$P_i = \sum_{\ell} \sum_{m} |\phi^{(\ell)}\rangle \, (S^{-1})_{\ell m} \, \langle\phi^{(m)}| \qquad (I.32)$$

et représente l'opérateur de projection sur la bande particulière i sous-tendue par les fonctions localisées $\phi^{(\ell)}$.

$H = H^{(\ell)} + u^{(\ell)}$ est l'hamiltonien monoélectronique du cristal,

$H^{(\ell)} = -\nabla^2 + V^{(\ell)}$ est l'hamiltonien du site,

$u^{(\ell)} = \sum_{\ell' \neq \ell} V^{(\ell)}$ représente la contribution des sites restants,

S^{-1} est l'inverse de la matrice de recouvrement S dont les éléments sont donnés par

$S_{\ell m} = \langle\phi^{(\ell)} | \phi^{(m)}\rangle$.

La résolution autocohérente de l'équation de Gilbert conduit à des fonctions localisées qui sont les fonctions de base des sous-espaces des bandes i associées à l'hamiltonien H.
Dans la méthode des fonctions localisées autocohérente l'équation qui définit les fonctions localisées s'écrit :

$$\left[H^{(\ell)} + u^{(\ell)} + V_0^{(\ell)} \right] |\phi^{(\ell)}\rangle = E^{(\ell)} |\phi^{(\ell)}\rangle \qquad (I.33)$$

où $V_0^{(\ell)}$ est un potentiel arbitraire constant à l'extérieur de la cellule ℓ.

La différence avec l'équation de Gilbert réside dans l'absence de l'opérateur de projection qui fait que nous n'avons pas besoin d'évaluer les intégrales à deux centres lors de la détermination des fonctions localisées, ni d'inverser la matrice de recouvrement. Ces intégrales n'apparaissent qu'au moment de la résolution de l'équation de Schrödinger du cristal dans notre approche. Ce point s'avère très utile lorsqu'on dispose des facteurs de diffusion atomique parce qu'on peut calculer rapidement et simplement les fonctions localisées et les tester par rapport aux fonctions atomiques. En outre l'emploi du potentiel constant à l'extérieur de la cellule aboutit à des fonctions de type atomique ayant les mêmes oxcillations que les fonctions de l'atome près du noyau mais une décroissance exponentielle plus rapide à l'extérieur.

1.3.8 Conclusions sur la méthode des fonctions localisées autocohérente

La structure de bandes d'un composé est unique. Si l'on connaissait le vrai potentiel du cristal, le principe variationnel appliqué à une base complète de fonctions conduirait vers la solution, indépendemment de la méthode utilisée pour le calcul de bandes. Lorsqu'on veut tenir compte de tous les états liés et de tous les états du continuum correspondant aux atomes qui constituent le cristal, il faut travailler avec une base de très grande dimension qui est rarement employée en pratique. Généralement on minimise l'énergie d'un électron par rapport à une fonction d'essai développée sur une base restreinte adaptée aux bandes que l'on veut traiter. Le choix approprié d'une fonction d'essai aboutit à une valeur exacte de l'énergie et de la fonction d'onde. Lorsqu'on choisit une autre fonction d'essai sur une base différente ou sur une base plus étendue, on obtiendra une énergie très voisine et une fonction d'onde similaire. L'inconvénient de la méthode variationnelle provient du fait qu'on ne peut pas prédire l'écart entre la solution exacte calculée sur la base restreinte et celle qui aurait été obtenue sur la base complète de tous les états de l'hamiltonien. Pour s'affranchir de l'erreur non prévisible sur la solution dans le cas de l'emploi d'une base restreinte il faut respecter l'interdépendance entre le potentiel et la fonction d'onde et utiliser une procédure autocohérente. Le mérite de cette procédure est de faire agir l'hamiltonien autocohérent sur le même espace que celui sous-tendu par les fonctions de base. La méthode autocohérente habituelle donne une solution exacte compatible avec la base initiale puisqu'on adapte l'hamiltonien par rapport aux fonctions de base choisies au départ et qui restent fixées lors de la procédure de calcul. Dans la méthode des fonctions localisées autocohérentes, ainsi que pour les autres variantes de la méthode de Gilbert, on utilise une procédure dans laquelle on fait varier simultanément les fonctions de base et les

coefficients du développement. Cependant le problème qui subsiste est de savoir dans quelle mesure les solutions autocohérentes correspondent à la vraie solution du cristal puisque l'hamiltonien n'est pas connu expérimentalement mais déterminé à partir des premiers principes. A chaque valeur du potentiel extérieur V_0 correspond une base de fonctions localisées qui permet le développement de la fonction du cristal et qui donne lieu à une structure de bandes. Les différentes structures de bandes sont formellement indépendantes de V_0 et par conséquent identiques lorsqu'on utilise une base complète. Dans le cas contraire où l'on emploie une base restreinte les différentes structures de bandes, bien que formellement indépendantes de V_0, ne sont pas identiques pour autant puisque l'autocohérence menée à partir de bases restreintes différentes n'aboutit pas forcément au même hamiltonien. Cependant les structures de bandes issues des valeurs de V_0 dont les fonctions de base reproduisent de façon satisfaisante la densité du cristal sont toutes similaires et proches de la vraie solution. Chacune de ces solutions considérée individuellement est identifiée à la solution unique, la meilleure solution étant celle qui donne le meilleur accord avec l'expérience.

1.4 Méthode des fonctions localisées semi-empirique

1.4.1 Principe

La mise en oeuvre de la méthode autocohérente nécessite à chaque itération l'évaluation de toutes les intégrales à deux centres qui consomment beaucoup de temps lors du calcul numérique. Une autre manière d'effectuer le calcul de structure de bandes consiste à traiter $V_0^{(\ell)}$ et le rayon de la sphère de potentiel r_ℓ pour chaque cellule élémentaire ℓ composant la cellule unité de façon semi-empirique. Ces deux quantités sont considérées comme des paramètres que l'on peut fixer de sorte à obtenir une bonne structure de bandes au bout d'une seule résolution de l'équation séculaire. On concentre tout l'effort sur la détermination des fonctions localisées pour les rendre le plus proche possible des fonctions propres du cristal. Dans ces conditions il est justifié d'utiliser un nombre limité de fonctions localisées nécessaires à la description des bandes de valence et des premières bandes de conduction, et on est assuré d'être près de l'autocohérence. De plus l'hamiltonien local construit pour donner la densité électronique dans chaque cellule sera très voisin de l'hamiltonien du cristal.

1.4.2 Choix des paramètres

Le problème est de savoir si les fonctions localisées obtenues de façon semi-empirique représentent bien la vraie densité électronique.

Une comparaison directe peut se faire en calculant les facteurs de diffraction des rayons X comme cela a été fait récemment par Schmidt et Weiss (29) pour les halogénures alcalins. De même une comparaison avec la densité électronique mesurée peut être un moyen pour estimer la précision du potentiel cristallin. Le choix des paramètres se fait au niveau de la résolution autocohérente de l'hamiltonien local afin de trouver des fonctions localisées qui donnent la densité électronique correcte dans chaque cellule.

Lorsqu'on ne dispose que des résultats optiques le choix des paramètres est moins immédiat puisqu'il faudra le faire à partir des résultats du calcul de bandes. En effet pour tester une structure de bandes à l'aide des courbes de réflectance ou d'absorption par exemple, il faut évaluer les intensités d'oscillateurs pour toutes les transitions dipolaires électriques permises de bandes à bandes et ceci pour tous les vecteurs d'onde. A chaque couple de paramètres $V_0^{(\ell)}$ et r_ℓ correspond respectivement une structure de bandes et une courbe de réflectance, le meilleur couple étant celui qui donne le résultat le plus satisfaisant avec l'expérience.

Parmi les deux paramètres c'est le choix de $V_0^{(\ell)}$ qui se révèle être le problème essentiel parce qu'il n'existe pas de règles pour sa détermination. Lorsqu'on est en présence de composés ayant des états d qui sont déjà très localisés dans l'atome à l'état libre, $V_0^{(\ell)}$ peut être adapté pour trouver des fonctions localisées qui engendrent les premières bandes de conduction que l'on veut décrire.

1.4.3 Intérêts de la méthode semi-empirique

Un des intérêt de la méthode semi-empirique provient du fait qu'elle est plus simple à réaliser que la méthode autocohérente et qu'elle nécessite un investissement en heures de calculs numériques beaucoup moins important. Elle est moins satisfaisante que l'approche entièrement autocohérente mais possède des avantages sur la méthode des liaisons fortes semi-empirique courante qui utilise comme paramètres les éléments de matrice de l'hamiltonien où il faut par exemple treize paramètres dans le cas des semi-conducteurs de type blende (13). L'avantage essentiel est dû au fait que, lorsque $V_0^{(\ell)}$ et r_ℓ sont fixés, on peut calculer la structure de bandes, la densité électronique, ainsi que les propriétés optiques à partir des premiers principes.

1.4.4 Application de la méthode semi-empirique à NiO

Dans notre travail nous avons appliqué la méthode semi-empirique à NiO. L'oxyde de nickel est un cristal ionique de structure NaCl où les contributions des potentiels des autres cellules sont importantes. La présence des états d dans NiO suggère l'utilisation de la méthode des liaisons fortes. En outre nous voulons obtenir des fonctions localisées pour l'ion O^{--} que l'on suppose être présent dans le cristal mais qui n'existe pas à l'état libre. Comme nous sommes intéressés par les bandes de valence les plus élevées et les bandes de conduction les plus basses nous cherchons des fonctions localisées du type 2s et 2p pour l'oxygène et des fonctions du type 3d, 4s et 4p pour le nickel.

CHAPITRE II :

FORMALISME DE LA METHODE DES LIAISONS FORTES APPLIQUE AUX FONCTIONS LOCALISEES

2.1. Fonctions de base et équation séculaire.

2.2. Potentiel du cristal.

2.2.1. Potentiel de l'hamiltonien local.

2.2.2. Définition du potentiel cristallin.

2.3. Expression formelle des éléments de matrice diagonaux et non diagonaux.

2.3.1. Développement d'un élément de matrice diagonal $\langle \underline{\Phi}_m | H | \underline{\Phi}_m \rangle$.

a) Energie de niveau E_m

b) Intégrales à deux centres du type "champ cristallin"

c) Intégrales à deux centres du type "recouvrement"

d) Intégrales à deux centres du type "potentiels"

e) Intégrales à trois centres

f) Termes qui compensent le niveau E_m

g) Expression de $\langle \underline{\Phi}_m | H | \underline{\Phi}_m \rangle$

2.3.2. Eléments de matrice non diagonaux.

2.4. Expression de $\langle \underline{\Phi}_{xy} | H | \underline{\Phi}_{xy} \rangle$ en fonction des intégrales à deux centres

a) Influence du potentiel à symétrie cubique

b) Evaluation de C_{xy}

c) Evaluation de la somme des intégrales de recouvrement et de potentiel

d) Expression de l'élément de matrice $\langle \underline{\Phi}_{xy} | H | \underline{\Phi}_{xy} \rangle$

2.5. Expression des éléments des matrices $\underset{\sim}{H}$ et $\underset{\sim}{S}$

2.5.1. Eléments de matrice de l'hamiltonien du cristal.

a) Définition des constantes

b) Expression des éléments de matrice de l'hamiltonien

2.5.2. Eléments de la matrice de recouvrement $\underset{\sim}{S}$

a) Définition des constantes

b) Expression des éléments de la matrice de recouvrement

CHAPITRE II :

FORMALISME DE LA METHODE DES LIAISONS FORTES APPLIQUE AUX FONCTIONS LOCALISEES

Nous donnons dans ce chapitre les éléments de matrice de la méthode des liaisons fortes pour les composés de structure NaCl en vue de l'application de la méthode aux oxydes des métaux de transition. Les modifications par rapport au cas classique proviennent, du recouvrement des sphères de potentiels, de la compensation du potentiel extérieur V_0 dans les éléments de matrice, et du traitement en perturbation de la partie du potentiel à symétrie cubique. Pour le traitement du formalisme nous utilisons indifféremment les notations suivantes pour les fonctions d'onde et le potentiel

$$\phi^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) = \phi(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\ell)$$

$$V^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) = V(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\ell)$$

2.1 Fonction de base et équation séculaire

Les fonctions de base pour l'hamiltonien monoélectronique du cristal sont des fonctions de Bloch construites dans notre cas à partir de fonctions localisées obtenues par un hamiltonien local.

$$\Phi_m(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_\ell e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\ell} \phi_m(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\ell) \quad . \qquad \text{(II-1)}$$

N représente le nombre de cellules unités du cristal.
$|\phi(\underset{\sim}{r} - R_\ell)>$ est une fonction d'onde réelle localisée et centrée sur le site ℓ à la distance $\underset{\sim}{R}_\ell$ de l'origine.
l'indice m désigne la nature de l'ion et le type de la fonction d'onde (exemple p_x de l'oxygène ou d_{xy} du métal). La sommation sur ℓ s'effectue sur tous les sites où une fonction du type m est présente.
La fonction d'onde monoélectronique cristalline est exprimée sous forme de combinaison linéaire de fonctions de Bloch.

$$\psi(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) = \sum_{m=1}^{M} a_m(\underset{\sim}{k}) \; \Phi_m(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) \quad . \qquad \text{(II-2)}$$

La somme sur m est finie et comporte M fonctions de base servant à la description des bandes.

L'hamiltonien monoélectronique décrivant un électron dans le cristal est de la forme $H(\underset{\sim}{r}) = -\nabla^2 + V_{crist}(\underset{\sim}{r})$. La résolution de l'équation de Schrödinger

$$H(\underset{\sim}{r}) \ \psi(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) = E(\underset{\sim}{k}) \ \psi(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) \qquad \text{(II-3)}$$

fournit les états énergétiques et les fonctions d'ondes associées aux électrons du cristal. En substituant (II-2) dans (II-3) et en effectuant le produit à gauche par $<\Phi m|$ on obtient un ensemble d'équations linéaires simultanées dépendant des M constantes inconnues $a_m(\underset{\sim}{k})$,

$$\Sigma_m \ a_m(\underset{\sim}{k}) \ (<\Phi_n|H|\Phi_m> - E(\underset{\sim}{k}) <\Phi_n|\Phi_m>) = 0 \ . \qquad \text{(II-4)}$$

L'indice n prend les valeurs de 1 à M. La condition d'existence d'une solution est que le déterminant des coefficients $<\Phi_n|H|\Phi_m>$ et $<\Phi_n|\Phi_m>$ soit nul.

$$|<\Phi_n|H|\Phi_m> - E(\underset{\sim}{k}) <\Phi_n|\Phi_m>| = 0 \qquad \text{(II-5)}$$

avec n et m = 1, 2, ..., M.
Le déterminant représenté par (II-5) est de dimension MxM et donne un polynôme en E de degré M appelé équation séculaire. Les solutions de cette équation sont les énergies monoélectroniques qui introduites dans l'équation (II-4) fournissent les fonctions d'onde correspondantes. En introduisant la notation $H_{nm} = <\Phi_n|H|\Phi_m>$ et $S_{nm} = <\Phi_n|\Phi_m>$ l'expression (II-5) devient

$$|H_{nm} - E(\underset{\sim}{k}) \ S_{nm}| = 0 \ , \qquad \text{(II-6)}$$

où H_{nm} et S_{nm} peuvent être considérés comme les éléments d'une matrice $\underset{\sim}{H}$ et $\underset{\sim}{S}$. $\underset{\sim}{H}$ est la matrice associée à l'hamiltonien H réalisé sur la base des fonctions de Bloch et $\underset{\sim}{S}$ est la matrice de recouvrement.

La procédure décrite précédemment permet de calculer les valeurs propres ainsi que les vecteurs propres du spectre de l'hamiltonien. La détermination des coefficients $a_m(\underset{\sim}{k})$ conduit à la meilleure solution que l'on puisse trouver compte tenu des fonctions de base choisies. En effet les vecteurs propres rendent la valeur moyenne de l'énergie E stationnaire (minimale), ce qui s'exprime par la condition $\delta E=0$. Cette condition se traduit par une équation identique à l'équation (II-6) comme le montre l'appendice II. La présentation des deux procédures représente une illustration du théorème fondamental de la méthode variationnelle qui énonce l'équivalence entre l'équation aux valeurs propres et l'équation aux variations $\delta E=0$.

2.2 Potentiel du cristal

Le potentiel du cristal ne correspond pas à la simple superposition des potentiels d'ions ou d'atomes libres, parce qu'il est construit à partir des potentiels qui tiennent compte de l'environnement cristallin.

2.2.1 Potentiel de l'hamiltonien local

Le potentiel $V^{(\ell)}(\underset{\sim}{r})$, où ℓ représente le site du réseau, se déduit des relations de définitions (I-20) de l'hamiltonien local, où V_{coul} et $V_{ech-corr}$ sont des potentiels à symétrie sphérique. La symétrie du cristal intervient grâce au potentiel provenant des autres cellules selon la relation (I-24) dont le développement dans le cas du réseau NaCl conduit au résultat suivant :

$$V^{(\ell)}_{intercel.}(\underset{\sim}{r}) = V^{(\ell)}_{Mad} + V^{(\ell)}_{Cub}(\underset{\sim}{r}) \qquad \text{(II-7)}$$

avec

$$V^{(\ell)}_{Mad} = q_\ell \left(\frac{e^2}{a}\right) \alpha_o \qquad \text{(II-8a)}$$

$$V^{(\ell)}_{Cub}(\underset{\sim}{r}) = q_\ell \left(\frac{e^2}{a^5}\right) \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \left[Y^o_4 + \sqrt{\frac{5}{14}} \left(Y^{-4}_4 + Y^4_4\right) \right] \alpha_4 \; r^4 . \qquad \text{(II-8b)}$$

q_ℓ représente la valeur et le signe de la charge ionique sur le site ℓ en unités de charge électrostatique.
a est la distance entre deux ions premiers voisins.
$V^{(\ell)}_{Mad}$ est appelé potentiel de Madelung et représente le terme d'ordre 0 du développement de la relation (I-24). Il est constant et déplace globalement le potentiel d'un site.
$V^{(\ell)}_{Cub}(\underset{\sim}{r})$ est le terme d'ordre 4 valable pour $r < a$ et s'exprime en fonction des harmoniques sphériques compatibles avec la symétrie cubique du réseau.
Ce potentiel lève la dégénérescence des niveaux d dont la séparation est calculée par la théorie des perturbations (appendice III).
Les constantes qui apparaissent dans (II-8a) et (II-8b) sont caractéristiques du réseau et ont pour valeurs (30) $\alpha_o = 1{,}74756$, $\alpha_4 = 3{,}5789$.
Comme les cellules élémentaires autour de chaque site ℓ sont approximées par des sphères de rayon fini r_ℓ, le potentiel de l'hamiltonien local se met sous la forme

$$V^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) = \left(\frac{-Ze^2}{r} + V^{(\ell)}_{Coub}(r) + V^{(\ell)}_{ech-corr}(r) + V^{(\ell)}_{Mad}\right)_{r<r_\ell} + V^{(\ell)}_{o\; r>r_\ell} + V^{(\ell)}_{Cub}(r)_{\; r<a} \qquad \text{(II-9)}$$

La partie du potentiel à symétrie sphérique a pour expression :

$$V^{(\ell)}(r) = V^{(\ell)}(r)_{r<r_\ell} + V_0^{(\ell)}{}_{r>r_\ell} \qquad \text{(II-10)}$$

Dans l'expression (II-10) le potentiel à l'intérieur de la sphère de rayon r_ℓ est donné par :

$$V^{(\ell)}(r)_{r<r_\ell} = \left(\frac{-Ze^2}{r} + V^{(\ell)}_{Coub}(r) + V^{(\ell)}_{ech-corr}(r) + V^{(\ell)}_{Mad}\right)_{r<r_\ell} \qquad \text{(II-11)}$$

Le potentiel de l'hamiltonien local $V^{(\ell)}(\underset{\sim}{r})$ fait intervenir le voisinage du site par l'intermédiaire de la densité totale dans la partie à symétrie sphérique,et la nature du réseau dans la partie à symétrie cubique. La résolution de l'hamiltonien local se fait avec le potentiel à symétrie sphérique représenté schématiquement par la figure (II-1).

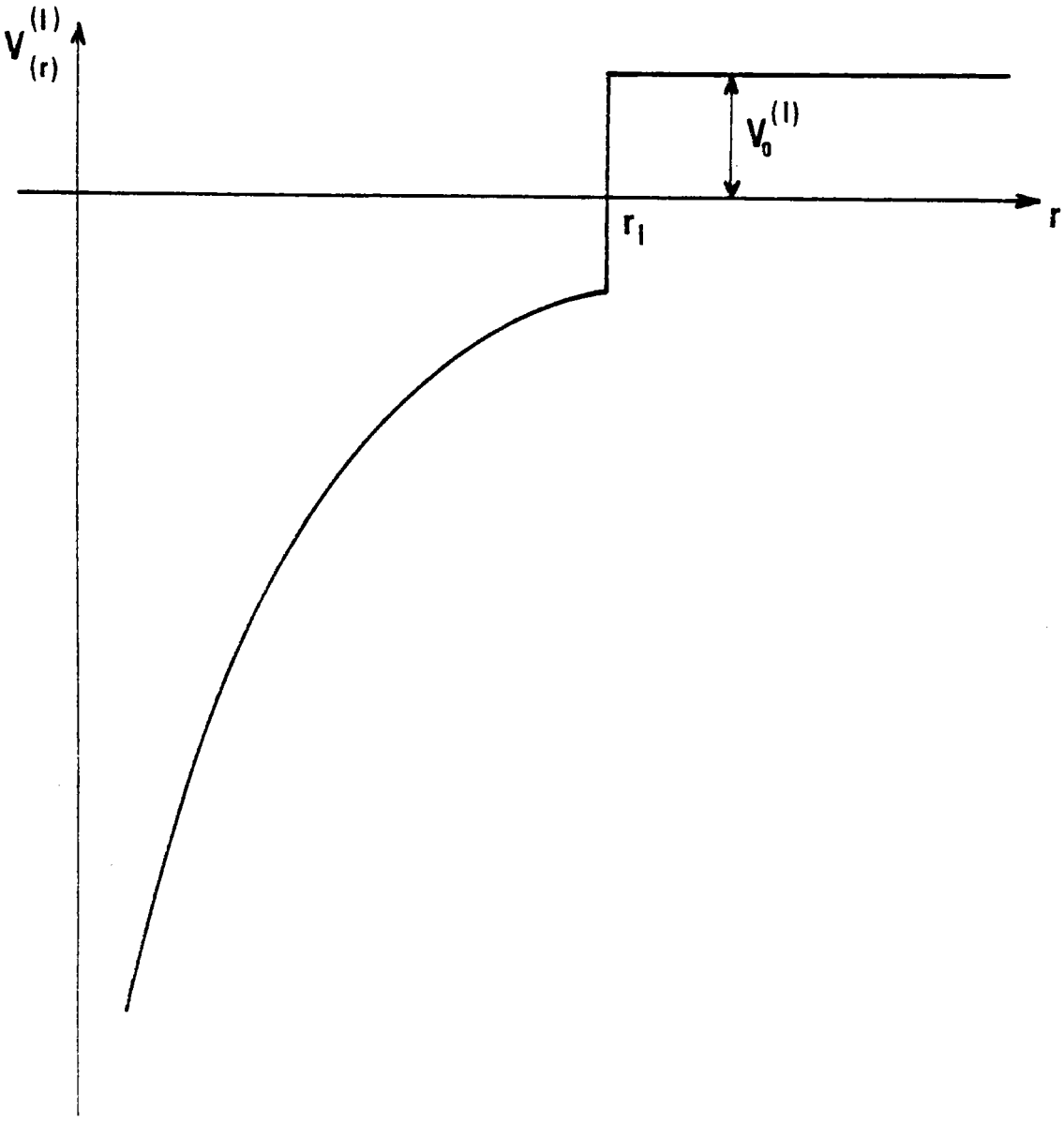


Fig. (II-1). Représentation schématique du potentiel à symétrie sphérique $V^{(\ell)}(r)$

Les fonctions localisées et leurs énergies propres E_m sont obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\left[- \nabla^2 + V^{(\ell)}(\underset{\sim}{r}) \right] \phi_m^{(\ell)} (\underset{\sim}{r}) = E_m \, \phi_m^{(\ell)} (\underset{\sim}{r}) \qquad \text{(II-12)}$$

où $V^{(\ell)}(r)$ correspond à la définition (II-10).

2.2.2. Définition du potentiel cristallin

Les oxydes des métaux de transition de structure NaCl possèdent un ion métal et un ion oxygène par cellule élémentaire. Chaque site du réseau comporte une sphère de potentiel dont le rayon est tel que la somme des volumes des sphères de potentiel égale le volume de la cellule unité. Il en résulte que les sphères de potentiels se recouvrent pour les ions premiers voisins et comblent au maximum le volume du cristal. Comme les régions du cristal non occupée par les sphères de potentiel sont très limitées par rapport au volume de la cellule unité, nous posons le potentiel égal à zéro dans ces régions. La partie sphérique du potentiel du cristal étant définie comme la somme des potentiels sphériques locaux attachés à chaque site du réseau, il ne faut pas ajouter ces potentiels dans la région commune aux sphères. En désignant par l'indice M et par l'indice O les quantités relatives à l'ion métal et à l'ion oxygène nous écrivons formellement le potentiel du cristal sous la forme :

$$\begin{aligned} V_{crist}(\underset{\sim}{r}) = & \sum_{\nu_1} V^M(r - R_{\nu_1})_{r<r_M} + \sum_{\nu_2} V^O (r - a - R_{\nu_2})_{r<r_O} \\ & + \sum_{\ell} \left[V^M_{cub} (\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\ell) + V^O_{cub} (\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{a} - \underset{\sim}{R}_\ell) \right]_{r<a/_2} \qquad \text{(II-13)} \end{aligned}$$

Dans l'expression (II-13) le rayon d'action des contributions à symétrie cubique est pris égal à $a/_2$ afin d'éviter le problème du recouvrement. Sur le schéma (II-2) nous représentons l'allure de la partie sphérique du potentiel cristallin en trait plein, les traits pointillés représentant les potentiels locaux sur chacun des sites.

2.3 Expression formelle des éléments de matrice diagonaux et non diagonaux

Nous détaillons le développement des éléments de matrice afin de montrer comment on traite le recouvrement des sphères de potentiel et comment on introduit les résultats de l'hamiltonien local.

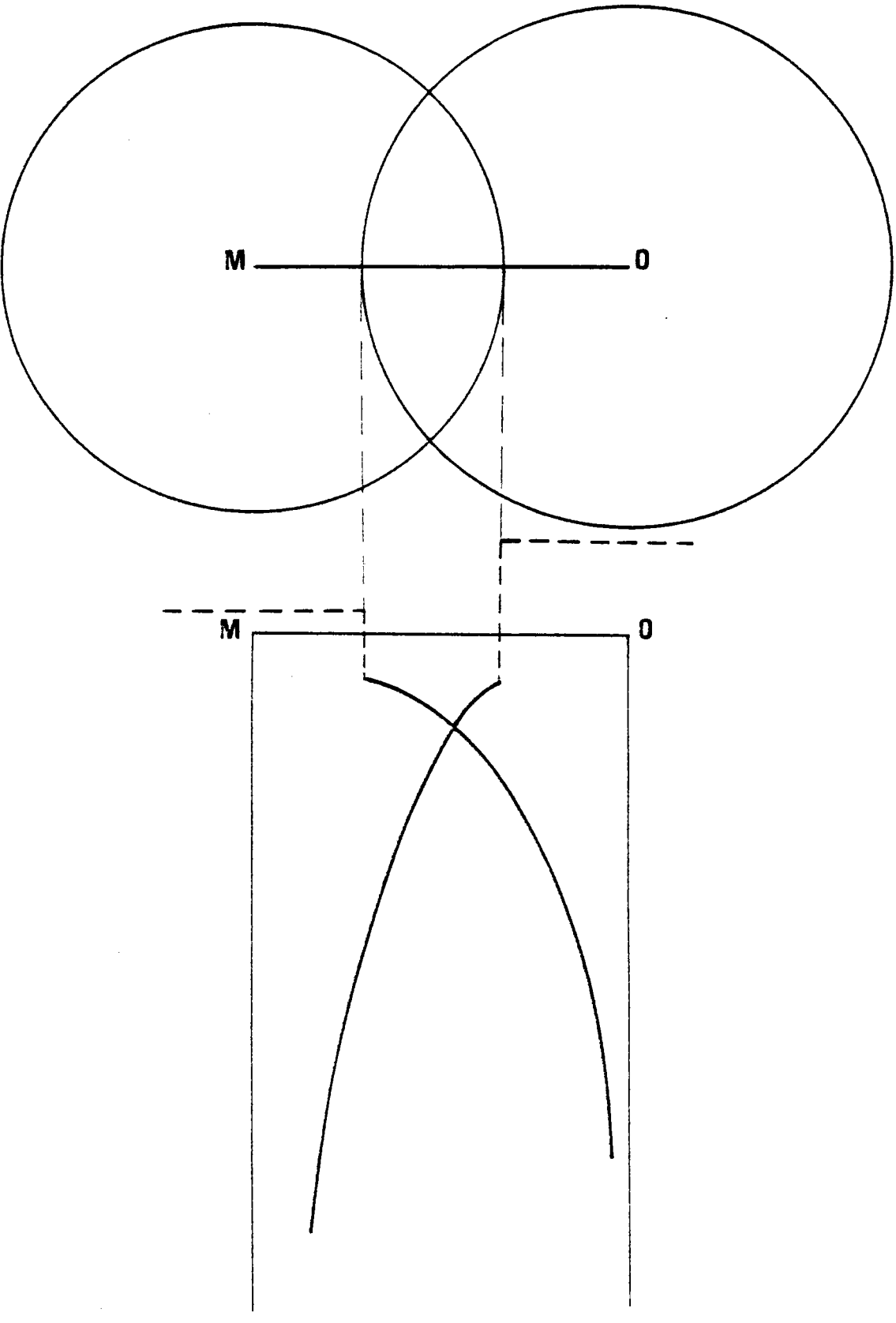


Fig. (II-2). Schéma du potentiel du cristal en trait plein défini à partir des potentiels locaux à symétrie sphérique sur chaque site.

2.3.1. Développement d'un élément de matrice diagonal $\langle\Phi_m|H|\Phi_m\rangle$

Dans ce paragraphe $|\Phi_m\rangle$ représente une fonction de Bloch de type m centrée sur le métal

$$\langle\Phi_m|H|\Phi_m\rangle = \frac{1}{N}\sum_{\nu\nu'} \langle e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)|H|e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_{\nu'}}\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_{\nu'})\rangle \quad . \qquad \text{(II-14)}$$

En faisant un changement de variable du type $\underset{\sim}{R}_{\nu''} = \underset{\sim}{R}_{\nu'} - \underset{\sim}{R}_\nu$ on montre que l'on peut supprimer une sommation et l'expression (II-14) devient

$$\langle\Phi_m|H|\Phi_m\rangle = \sum_\nu e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|H|\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)\rangle \quad . \qquad \text{(II-15)}$$

Comme la partie à symétrie cubique est traitée en perturbation, on ne tient compte que de la contribution à symétrie sphérique dans l'expression du potentiel cristallin (II-13). De plus pour se servir des résultats de l'hamiltonien local on met l'expression (II-15) sous la forme :

$$\langle\Phi_m|H|\Phi_m\rangle = \sum_\nu e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})\ |-\nabla^2 + \sum_{\nu_1} V^M(r-R_{\nu_1})_{r<r_M} + V^M_{o\,r>r_M} \qquad \text{(II-16)}$$

$$- V^M_{o\,r>r_M} + \sum_{\nu_2} V^0(r-a-R_{\nu_2})\ |\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)\rangle \ .$$

On développe l'expression (II-16) de façon à faire apparaître tous les types de contributions.

$$\langle\Phi_m|H|\Phi_m\rangle = \underset{(\nu=o)}{\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|} - \nabla^2 + V^M(r)_{r<r_M} + V^M_{o\,r>r_M}|\phi_m(\underset{\sim}{r})\rangle \qquad 1$$

$$- \langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|V^M_{r>r_M}|\phi_m(\underset{\sim}{r})\rangle \qquad 2$$

$$+ \underset{(\nu=o)}{\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})} \ |\sum_{\nu_1\neq o} V^M(r-R_{\nu_1})_{r<r_M} + \sum_{\nu_2} V^0(r-a-R_{\nu_2})|\phi_m(\underset{\sim}{r})\rangle \qquad 3$$

$$+ \sum_{\substack{\nu\neq o\\(\nu_1=\nu)}} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|- \nabla^2 + V^M(r-R_\nu)_{r<r_M} + V^M_{o\,r>r_M}|\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu) \qquad 4$$

$$- \sum_{\substack{\nu\neq o\\(\nu_1=\nu)}} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})\ |V^M_{o\,r>r_M}|\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)\rangle \qquad 5$$

$$+ \sum_{\substack{\nu\neq 0\\(\nu_1=0)}} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|V^M(r)_{r<r_M}|\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)\rangle \qquad \text{(II-17)} \quad 6$$

$$+ \sum_{\nu\neq 0} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r}) \,|\, \sum_{\substack{\nu_1\neq 0\\(\nu_1\neq\nu)}} V^M(r - R_{\nu_1})_{r<r_M} |\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)\rangle \qquad 7$$

$$+ \sum_{\nu\neq 0} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r}) \,|\sum_{\nu_2} V^0(r - a - R_{\nu_2})_{r<r_0} |\phi_m(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\nu)\rangle \ . \qquad 8$$

a) Energie de niveau E_m

Le terme 1 du développement (II-17) est

$$\langle\phi_m(\underset{\sim}{r}) \,|- \nabla^2 + V^M(r)_{r<r_M} + V^M_{0r>r_M} |\phi_m(\underset{\sim}{r})\rangle = E_m \ . \qquad \text{(II-18)}$$

E_m est la valeur propre associée à la fonction localisée $\phi_m\rangle$ obtenue par la résolution de l'hamiltonien local correspondant à l'équation (II-12).

b) Intégrales à deux centres du type "champ cristallin"

Le terme 3 du développement (II-17) est indépendant du vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}$ et s'écrit :

$$C_m = \sum_{\nu_2} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r}) \,|V^0(r - a - R_{\nu_2})_{r<r_0}|\phi_m(\underset{\sim}{r})\rangle$$
$$+ \sum_{\nu_1\neq 0} \langle \phi_m(\underset{\sim}{r})|V^M(r-R_{\nu_1})_{r<r_M} \,|\phi_m(\underset{\sim}{r})\rangle \ . \qquad \text{(II-19)}$$

C_m représente une somme d'intégrales à deux centres du type :

$$\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|V^0(r - a)_{r<r_0}|\phi_m(\underset{\sim}{r})\rangle = \int_{\text{sphère } <r_0} d^3r \ \phi_m(\underset{\sim}{r}) \ \phi_m(\underset{\sim}{r}) \ V^0(r - a) \qquad \text{(II-20)}$$

appelées intégrales "champ cristallin".

C_m donne la séparation et le déplacement des niveaux individuels dus à la présence des potentiels des autres atomes du réseau.

L'évaluation des intégrales à deux centres premiers voisins doit se faire sur un volume sphérique tronqué de la partie commune aux deux sphères et avec un potentiel adapté qui tienne compte de la contribution $\langle\phi_m \,|V^M_{r<r_M}|\phi_m\rangle$ incluse

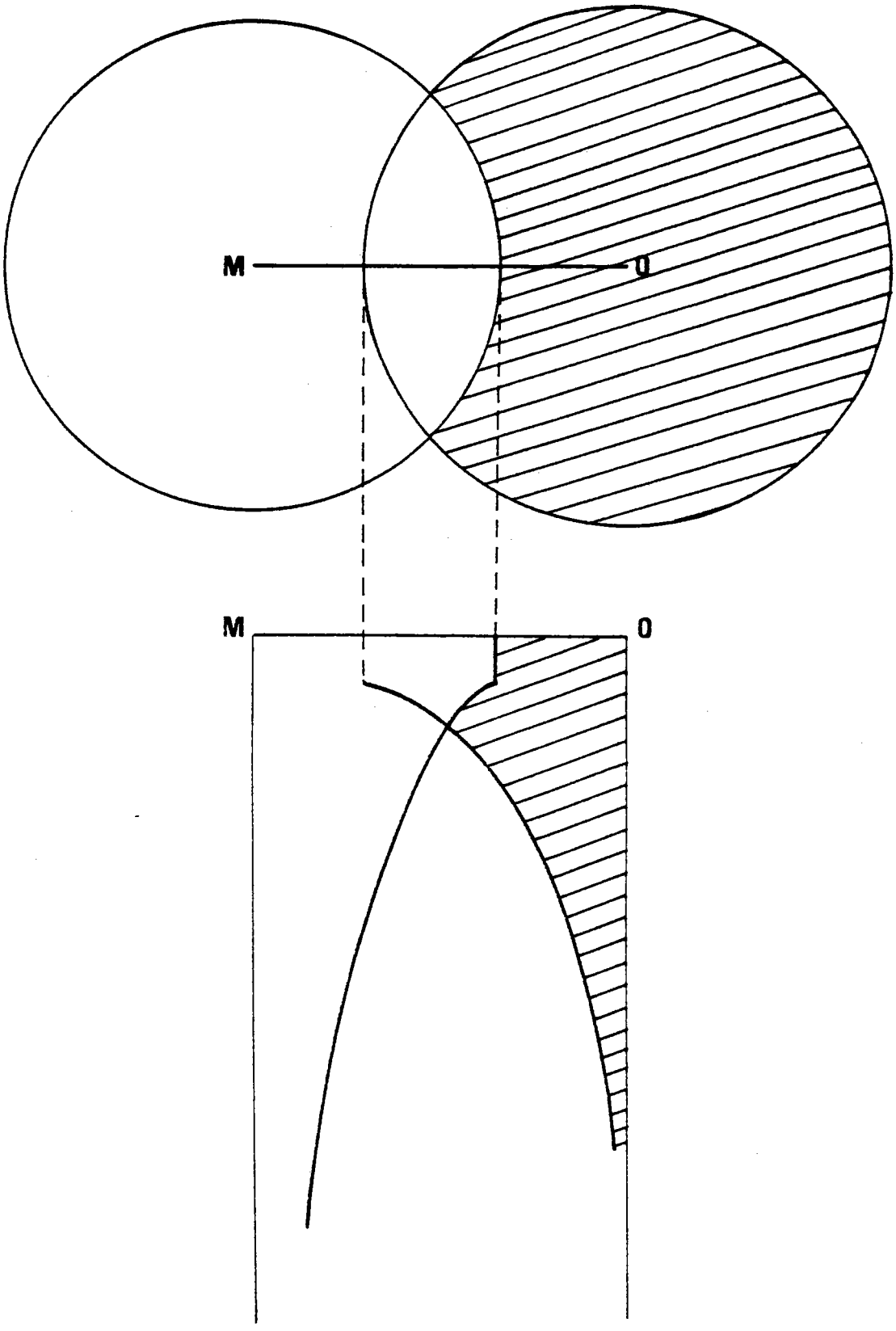


Fig. (II-3). Volume d'intégration et valeur du potentiel en hachuré pour l'évaluation des intégrales du type champ cristallin premier voisin.

dans E_m. Ces deux prescriptions sont visualisées sur la figure (II-3) où la partie hachurée se rapporte à l'intégrale premier voisin de type champ cristallin, et où la partie non hachurée correspond à la contribution $\langle\phi_m|V^M_{r<r_M}|\phi_m\rangle$ de E_m. De cette façon on est assuré de ne pas tenir compte de termes supplémentaires dus au recouvrement des sphères de potentiels.

c) Intégrales à deux centres du type "recouvrement"

Le terme 4 du développement, en utilisant les résultats de l'hamiltonien local, se met sous la forme

$$\sum_{\substack{\nu\neq o\\(\nu_1=\nu)}} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|-\nabla^2+V^M(r-R_\nu)_{r<r_M}+V^M_{o\,r>r_M}|\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)\rangle$$

$$= E_m \sum_{\nu\neq o} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)\rangle .$$

La sommation est limitée aux 1er et aux 2ème voisins et les intégrales à deux centres du type

$$\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)\rangle = \int_{\text{cristal}} d^3r\ \phi_m(\underset{\sim}{r})\,\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu) \qquad \text{(II-21)}$$

sont appelées intégrales de recouvrement.

d) Intégrales à deux centres du type "potentiel"

Le terme 6 du développement (II-17) devient, en tenant compte que V^M est défini à l'intérieur d'une sphère de rayon r_M,

$$\sum_{\nu\neq o} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|V^M(r)|\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)\rangle_{r<r_M} .$$

La sommation est limitée aux 2ème voisins et les intégrales à deux centres du type

$$\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|V^M(r)_{r<r_M}|\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)\rangle = \int_{\text{sphère}<r_M} d^3r\ \phi_m(\underset{\sim}{r})\,V^M(r)\,\phi_m(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu) \qquad \text{(II-22)}$$

sont appelées intégrales de potentiel ou d'interaction.

e) Intégrales à trois centres

Les intégrales à trois centres correspondent aux termes 7 et 8 du développement de $\langle\Phi_m|H|\Phi_m\rangle$. Nous négligeons ces intégrales parce qu'elles sont plus difficiles à évaluer que les intégrales à deux centres,et surtout parce qu'elles sont très faibles avec les potentiels de portée finie et les fonctions localisées que nous utilisons.

f) Termes qui compensent les niveaux E_m

Afin de pouvoir faire usage des niveaux individuels des fonctions propres de l'hamiltonien local nous avons introduit le potentiel extérieur V_o^M dans l'expression (II-16).
Les termes 2 et 5 du développement (II-17) compensent les termes où figure l'énergie E_m. V_o^M étant une constante la somme des termes 2 et 5 peut s'écrire

$$- V_o^M\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|\phi_m(\underset{\sim}{r})\rangle_{r>r_M} - V_o^M \sum_{\nu\neq o} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|\phi_m(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\nu)\rangle_{r>r_M} . \quad \text{(II-23)}$$

g) Expression de $\langle\Phi_m|H|\Phi_m\rangle$

Bien que V_o^M figure dans l'expression qui va suivre elle est indépendante de V_o^M du fait de sa définition donnée dans (II-16). Dans le cas des fonctions d il faut tenir compte du potentiel à symétrie cubique.

$$\begin{aligned}\langle\Phi_m|H|\Phi_m\rangle = E_m + C_m &- V_o^M\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|\phi_m(\underset{\sim}{r})\rangle_{r>r_M} \\ &+ E_m \sum_\nu e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|\phi_m(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\nu)\rangle \\ &- V_o^M \sum_\nu e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|\phi_m(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\nu)\rangle_{r>r_M} \\ &+ \sum_\nu e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}\langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|V^M(r)|\phi_m(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\nu)\rangle_{r<r_M} . \qquad \text{(II-24)}\end{aligned}$$

2.3.2 Eléments de matrice non diagonaux $\langle\Phi_m|H|\Phi_n\rangle$

Pour les éléments de matrices non diagonaux,nous distinguons le cas où nous avons des fonctions de Bloch se rapportant au même ion,et le cas où les fonctions de Bloch se rapportent à des ions différents. En désignant par $|\Phi_m^0\rangle$ et $|\Phi_m^M\rangle$ les fonctions de Bloch centrées respectivement sur l'oxygène et

le métal, les différents types de développement que nous avons utilisés sont les suivants :

$$\langle\Phi_m^0|H|\Phi_n^M\rangle = E_n \sum_\nu e^{-i\underset{\sim}{k}(\underset{\sim}{a} + \underset{\sim}{R}_\nu)} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{a} - \underset{\sim}{R}_\nu)|\phi_n(\underset{\sim}{r})\rangle$$

$$- V_0^M \sum_\nu e^{-i\underset{\sim}{k}(\underset{\sim}{a} + \underset{\sim}{R}_\nu)} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{a} - \underset{\sim}{R}_\nu)|\phi_n(\underset{\sim}{r})\rangle_{r>r_M} \qquad \text{(II-25 a)}$$

$$+ \sum_\nu e^{-i\underset{\sim}{k}(\underset{\sim}{a} + \underset{\sim}{R}_\nu)} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{a} - \underset{\sim}{R}_\nu)|V^0(r - a - R_\nu)|\phi_n(\underset{\sim}{r})\rangle_{r<r_0}$$

$$\langle\Phi_m^M|H|\Phi_n^M\rangle = E_n \sum_\nu e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|\phi_n(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\nu)\rangle$$

$$+ V_0^M \sum_\nu e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|\phi_n(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\nu)\rangle_{r>r_M} \qquad \text{(II-25b)}$$

$$+ \sum_\nu e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r})|V^M(r)|\phi_n(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\nu)\rangle_{r<r_M}$$

$$\langle\Phi_m^0|H|\Phi_n^0\rangle = E_m \sum_\nu e^{-i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{a} - \underset{\sim}{R}_\nu)|\phi_n(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{a})\rangle$$

$$- V_0^0 \sum_\nu e^{-i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{a} - \underset{\sim}{R}_\nu)|\phi_n(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{a})\rangle_{r>r_0} \qquad \text{(II-25c)}$$

$$+ \sum_\nu e^{-i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle\phi_m(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{a} - \underset{\sim}{R}_\nu)|V^0(r - a)|\phi_n(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{a})\rangle_{r<r_0}.$$

Comme pour le cas des éléments diagonaux nous avons négligé les intégrales à trois centres et nous devons tenir compte du recouvrement des potentiels dans les intégrales premiers voisins du type "potentiel' de l'expression (II-25a).

2.4 Expression de $\langle\Phi_{xy}|H|\Phi_{xy}\rangle$ en fonction des intégrales à deux centres

Dans ce paragraphe nous montrons sur un exemple comment obtenir les éléments de matrice en fonction d'un nombre restreint d'intégrales à deux centres dont nous introduisons la notation. Nous avons pris une fonction d de symétrie xy de façon à montrer l'influence du potentiel à symétrie cubique.

a) Influence du potentiel à symétrie cubique

Le potentiel à symétrie cubique intervient au niveau de l'expression 1 du développement (II-17).

$$<\phi_{xy}(\underset{\sim}{r})|-\nabla^2+V^M(r)+V^M_{cub}(\underset{\sim}{r})_{r<\frac{a}{2}}|\phi_{xy}(\underset{\sim}{r})>= E_{xy}+<\phi_{xy}(\underset{\sim}{r})|V^M_{cub}(\underset{\sim}{r})_{r<\frac{a}{2}}|\phi_{xy}(\underset{\sim}{r})> \quad \text{(II-26)}$$

Le terme à symétrie cubique traité en perturbation lève la dégénérescence des niveaux d comme le montre l'appendice III. Pour une fonction de symétrie xy le résultat est :

$$E_{xy} + <\phi_{xy}|V^M_{cub}(\underset{\sim}{r})_{r<a/2}|\phi_{xy}>= E_{xy} - \frac{4}{21} A \quad \text{(II-27a)}$$

avec $$A = q_i \frac{e^2}{a^5} \alpha_4 <r^4>_{r<a/2} \cdot \quad \text{(II-27b)}$$

b) Evaluation de C_{xy}

La quantité C_{xy} limitée aux premiers et aux deuxièmes voisins s'écrit :

$$C_{xy}= \underset{\substack{\nu_2 \\ \text{1er voisins}}}{\Sigma} <\phi_{xy}(\underset{\sim}{r})|V^0(r-a-R_{\nu_2})_{r<r_0}|\phi_{xy}(\underset{\sim}{r})>+ \underset{\substack{\nu_1\neq 0 \\ 2° \text{ voisins}}}{\Sigma} <\phi_{xy}(\underset{\sim}{r})|V^M(r-R_{\nu_1})_{r<r_M}|\phi_{xy}(\underset{\sim}{r})>.$$

Pour réduire le nombre d'intégrales à deux centres on adapte la relation $E_{xy,xy}$ de Slates et Koster (6) qui devient :

$$E_{xy,xy}=<\phi_{xy}(\underset{\sim}{r})|V^0(r-a-R_{\nu_1})_{r<r_0}|\phi_{xy}(\underset{\sim}{r})>=3\ell^2m^2C(dd\sigma) \quad \text{(II-28)}$$

$$+ (\ell^2+ m^2 - 4\ell^2m^2)\, C(dd\pi) + (n^2 + \ell^2 m^2)\, C\,(dd\delta).$$

Le symbole $C(dd\sigma)$ désigne les intégrales du type champ cristallin ayant deux fonctions d'onde $d\sigma$ sur le premier centre et le potentiel à symétrie sphérique sur le deuxième centre. La partie angulaire de ces fonctions est décrite par des harmoniques sphériques, et le symbole σ désigne l'intégrale correspondant à la valeur m = o de la composante du moment angulaire autour de l'axe joignant les deux centres. Pour les premiers voisins les différents termes de la somme sont groupés dans le tableau (II-1).

Tableau (II-1) : Exemple d'application de la procédure de Slater-Koster (6).

1er voisins $\underset{\sim}{a} + \underset{\sim}{R}_{\nu_2}$			cosinus directeurs ℓ	m	n	$E_{xy,xy}$	
1	0	0	1	0	0	C(ddπ)	
-1	0	0	-1	0	0	C(ddπ)	
0	1	0	0	1	0	C(ddπ)	
0	-1	0	0	-1	0	C(ddπ)	
0	0	1	0	0	1		C(ddδ)
0	0	-1	0	0	1		C(ddδ)

Le tableau montre que les six intégrales à deux centres premiers voisins s'expriment en fonction des deux intégrales C(ddπ) et C(ddδ).
En opérant de la même manière pour les deuxièmesvoisins et en introduisant les indices 1 et 2 pour distinguer le type de voisins, C_{xy} se réduit au terme constant suivant :

$$C_{xy} = 4\ C(dd\pi)_1 + 2\ C(dd\delta)_1 + 3\ C(dd\sigma)_2 + 4\ C(dd\pi)_2 + 5\ C(dd\delta)_2 \cdot \qquad \text{(II-29)}$$

c) Evaluation de la somme des intégrales de recouvrement et de potentiel

La somme de ces intégrales issues de l'expression (II-24) est limitée aux deuxième voisins puisque les fonctions d'onde et le potentiel se réfèrent à un ion métal. On se sert comme précédemment de la relation (II-28) mais les différents termes de la somme sont à multiplier par le facteur $e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu}$. Pour évaluer ces exponentielles nous introduisons les variables ε, η, ζ définies de la manière suivante :

$$\underset{\sim}{k} = (k_x,\ k_y,\ k_z) = \frac{2\pi}{a}\ (u_x,\ u_y,\ u_z) = \frac{1}{a}\ (\varepsilon,\ \eta,\ \zeta)\ , \qquad \text{(II-30a)}$$

$a = 2a$ = paramètre du réseau ,

ε, η, ζ varient entre 0 et π ,

$$\underset{\sim}{R}_\nu = \underset{\sim}{a}\ (n_1,\ n_2\ ,\ n_3) \text{ où } n_1,\ n_2 \text{ et } n_3 \text{ sont des entiers.} \qquad \text{(II-30b)}$$

Dans ces conditions les sommes des intégrales de recouvrement et de potentiels deviennent :

$$\sum_\nu e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle\phi_{xy}(\underset{\sim}{r})|\phi_{xy}(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\nu)\rangle = \left[3\ S(dd\sigma)_2 + S(dd\delta)_2\right]\cos\varepsilon\cos\eta$$
$$+ 2\left[S(dd\pi)_2 + S(dd\delta)_2\right](\cos\eta\cos\zeta + \cos\zeta\cos\varepsilon)$$

$$\sum_{\nu} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle \phi_{xy}(\underset{\sim}{r}) | V^M(r) | \phi_{xy}(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\nu) \rangle_{r<r_M} = \left[3V(dd\sigma)_2 + V(dd\delta)_2\right]\cos\varepsilon\cos\eta$$
$$+2\left[V(dd\pi)_2 + V(dd\delta)_2\right](\cos\eta\cos\zeta + \cos\zeta\cos\varepsilon$$

$$\sum_{\nu} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \langle \phi_{xy}(\underset{\sim}{r}) | \phi_{xy}(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{R}_\nu) \rangle_{r>r_M} = \left[3T(dd\sigma)_2 + T(dd\delta)_2\right]\cos\varepsilon\cos\eta$$
$$+2\left[T(dd\pi)_2 + T(dd\delta)_2\right](\cos\eta\cos\zeta + \cos\zeta\cos\varepsilon).$$

Le symbole $S(dd\sigma)$ désigne les intégrales de type recouvrement ayant une fonction $d\sigma$ sur le premier centre et une fonction $d\sigma$ sur le deuxième centre.
Le symbole $T(dd\sigma)$ désigne les intégrales du type recouvrement ayant une fonction $d\sigma$ sur le premier centre et une fonction $d\sigma$ sur le deuxième centre l'intégration étant prise de r_M jusqu'à l'infini.
Le symbole $V(dd\sigma)$ désigne les intégrales de type potentiel ayant une fonction $d\sigma$ et le potentiel sur le premier centre et une fonction $d\sigma$ sur le deuxième centre.
La partie angulaire des fonctions est décrite par des harmoniques sphériques et l'indice 2 indique la nature des voisins.

d) Expression de l'élément de matrice $\langle \Phi_{xy} | H | \Phi_{xy} \rangle$

En fonction des intégrales à deux centres du type champ cristallin, recouvrement et potentiel, limitées aux premiers et deuxièmes voisins on obtient :

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{xy} | H | \Phi_{xy} \rangle = {} & 4C(dd\pi)_1 + 2C(dd\delta)_1 + 3C(dd\sigma)_2 + 4C(dd\pi)_2 + 5C(dd\delta)_2 \\
& - V_0^M \langle \phi_{xy} | \phi_{xy} \rangle_{r>r_M} \\
& + (E_{xy} - \tfrac{4}{21} A)\Big[1 + \left[3S(dd\sigma)_2 + S(dd\delta)_2\right]\cos\varepsilon\cos\eta + 2\left[S(dd\pi)_2 + S(dd\delta)_2\right] \\
& \qquad (\cos\eta\cos\zeta + \cos\zeta\cos\varepsilon)\Big] \\
& + \left[3V(dd\sigma)_2 + V(dd\delta)_2\right]\cos\varepsilon\cos\eta + 2\left[V(dd\pi)_2 + V(dd\delta)_2\right] \\
& \qquad (\cos\eta\cos\zeta + \cos\zeta\cos\varepsilon) \\
& - V_0^M\left[3T(dd\sigma)_2 + T(dd\delta)_2\right]\cos\varepsilon\cos\eta - 2V_0^M\left[T(dd\pi)_2 + T(dd\delta)_2\right] \\
& \qquad (\cos\eta\cos\zeta + \cos\zeta\cos\varepsilon).
\end{aligned}$$

Toutes les intégrales à deux centres peuvent être calculées à partir des fonctions localisées et du potentiel de l'hamiltonien local.

2.5 Expression des éléments des matrices $\underset{\sim}{H}$ et $\underset{\sim}{S}$

Pour les oxydes des métaux de transition, les fonctions de Bloch servant de base aux développement de la fonction monoélectronique cristalline sont construites à partir des fonctions localisées de type 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ pour l'oxygène, et du type $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$, $3d_{3z^2-r^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, 4s, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ pour le métal. L'origine est prise sur le métal, et les fonctions sont numérotées dans l'ordre énoncé précédemment pour la construction du déterminant séculaire (voir tableau II-2).

Tableau (II-2) : Fonctions de base avec leur numérotation.

Type de l'orbitale localisée		numéro
Oxygène	2s	1
	$2p_x$	2
	$2p_y$	3
	$2p_z$	4
Métal	$3d_{xy}$	5
	$3d_{yz}$	6
	$3d_{zx}$	7
	$3d_{3z^2-r^2}$	8
	$3d_{x^2-y^2}$	9
	4s	10
	$4p_x$	11
	$4p_y$	12
	$4p_z$	13

2.5.1 Eléments de matrice de l'hamiltonien du cristal

a) Définition des constantes

Afin de simplifier l'écriture des éléments de la matrice, nous regroupons dans le tableau (II-3) toutes les intégrales à deux centres qui interviennent comme des coefficients que l'on met en facteur pour une même dépendance en ε, η et ξ .

Les symboles S, V et C dénotent respectivement les intégrales à deux centres de recouvrement, de potentiel et de champ cristallin.
Les symboles σ, π et δ indicient les intégrales correspondant respectivement aux valeurs m = 0, m = $\pm$ 1 et m = $\pm$ 2 des harmoniques sphériques.
Les symboles T et le "braket" représentent les intégrales de recouvrement et les normes calculées du rayon de la sphère de potentiel jusqu'à l'infini.
L'indice 1 et 2 spécifie le numéro des voisins.
La constante A est donnée par l'expression (II-27b) et provient du potentiel à symétrie cubique.
A titre d'exemple $S(pd\sigma)_1$ représente l'intégrale de recouvrement à deux centres premiers voisins entre une fonction p sur le premier centre et une fonction d sur le deuxième centre.

b) Expression des éléments de matrice de l'hamiltonien

Les éléments de matrice de l'hamiltonien dépendent des constantes du tableau (II-3) et des variables $\varepsilon = \frac{1}{2} k_x a$, $\eta = \frac{1}{2} k_y a$, $\zeta = \frac{1}{2} k_z a$, où a est le paramètre du réseau.
Pour les fonctions du type 4s et 4p du métal on développe les éléments de matrice jusqu'au quatrième voisin du même type. Tous les éléments de matrice traduisant les interactions oxygène-oxygène, métal-métal et métal-oxygène sont résumés dans le tableau (II-4).

Tableau (II.3) : Constantes des éléments de matrice de l'hamiltonien

$$s_0 = E_{2s} + K_{2s} - V_0^0 \langle 2s|2s\rangle$$

$$s_1 = E_{2s} S(ss\sigma)_2 - V_0^0 T(ss\sigma)_2 + V(ss\sigma)_2$$

$$p_0 = E_{2p} + K_{2p} - V_0^0 \langle 2p|2p\rangle$$

$$p_1 = \frac{1}{2}\left[E_{2p}\, S(pp\sigma)_2 - V_0^0 T(pp\sigma)_2 + V(pp\sigma)_2 + E_{2p}\, S(pp\pi)_2 - V_0^0 T(pp\pi)_2 + V(pp\pi)_2\right]$$

$$p_2 = E_{2p}\, S(pp\pi)_2 - V_0^0 T(pp\pi)_2 + V(pp\pi)_2$$

$$D_0 = E_{3D} - \frac{4}{21} A + K_{3D_3} - V_0^M \langle 3D|3D\rangle$$

$$D_1 = \frac{1}{4}\left[3\left[E_{3D_3} S(DD\sigma)_2 - V_0^M T(DD\sigma)_2 + V(DD\sigma)_2\right] + E_{3D_3} S(DD\delta)_2 - V_0^M T(DD\delta)_2 + V(DD\delta)_2\right]$$

$$D_2 = \frac{1}{4}\left[E_{3D_3}\, S(DD\pi)_2 - V_0^M T(DD\pi)_2 + V(DD\pi)_2 + E_{3D_3} S(DD\delta)_2 - V_0^M T(DD\delta)_2 + V(DD\delta)_2\right]$$

$$E_0 = E_{3D} + \frac{6}{21} A + K_{3D_2} - V_0^M \langle 3D|3D\rangle$$

$$E_1 = \frac{1}{4}\left[E_{3D_3} S(DD\sigma)_2 - V_0^M T(DD\sigma)_2 + V(DD\sigma)_2 + 3\left[E_{3D_3} S(DD\delta)_2 - V_0^M T(DD\delta)_2 + V(DD\delta)_2\right]\right]$$

$$E_2 = E_{3D_2}\, S(DD\pi)_2 - V_0^M T(DD\pi)_2 + V(DD\pi)_2$$

$$S_0 = E_{4S} + K_{4S} - V_0^M \langle 4S|4S\rangle$$

$$S_1 = E_{4S}\, S(SS\sigma)_2 - V_0^M T(SS\sigma)_2 + V(SS\sigma)_2$$

$$S_2 = E_{4S}\, S(SS\sigma)_4 - V_0^M T(SS\sigma)_4 + V(SS\sigma)_4$$

$$S_3 = E_{4S}\, S(SS\sigma)_6 - V_0^M T(SS\sigma)_6 + V(SS\sigma)_6$$

$$S_4 = E_{4S}\, S(SS\sigma)_8 - V_0^M T(SS\sigma)_8 + V(SS\sigma)_8$$

$$P_0 = E_{4p} + K_{4p} - V_0^M \langle 4p|4p\rangle$$

$$P_1 = \frac{1}{2}\left[E_{4p}\, S(PP\sigma)_2 - V_0^M T(PP\sigma)_2 + V(PP\sigma)_2 + E_{4p}\, S(PP\pi)_2 - V_0^M T(PP\pi)_2 + V(PP\pi)_2\right]$$

$$P_2 = E_{4p}\, S(PP\pi)_2 - V_0^M T(PP\pi)_2 + V(PP\pi)_2$$

$$P_3 = \frac{1}{2}\left[E_{4p}\, S(PP\sigma)_4 - V_0^M T(PP\sigma)_4 + V(PP\sigma)_4\right]$$

$$P_4 = \frac{1}{2}\left[E_{4p}\, S(PP\pi)_4 - V_0^M T(PP\pi)_4 + V(PP\pi)_4\right]$$

$$P_5 = 2\left[\frac{2}{3}\left[E_{4p}\, S(PP\sigma)_6 - V_0^M T(PP\sigma)_6 + V(PP\sigma)_6\right] + \frac{1}{3}\left[E_{4p}\, S(PP\pi)_6 - V_0^M T(PP\pi)_6 + V(PP\pi)_6\right]\right]$$

$$P_6 = 2\left[\frac{1}{6}\left[E_{4p}\, S(PP\sigma)_6 - V_0^M T(PP\sigma)_6 + V(PP\sigma)_6\right] + \frac{5}{6}\left[E_{4p}\, S(PP\pi)_6 - V_0^M T(PP\pi)_6 + V(PP\pi)_6\right]\right]$$

$$P_7 = \frac{1}{2}\left[E_{4p}\, S(PP\sigma)_8 - V_0^M T(PP\sigma)_8 + V(PP\sigma)_8 + E_{4p}\, S(PP\pi)_8 - V_0^M T(PP\pi)_8 + V(PP\pi)_8\right]$$

$$P_8 = E_{4p}\, S(PP\pi)_8 - V_0^M T(PP\pi)_8 + V(PP\pi)_8$$

$$V_1 = \frac{2}{\sqrt{2}}\left[E_{2p}\, S(sp\sigma)_2 - V_0^0 T(sp\sigma)_2 + V(sp\sigma)_2\right]$$

$$V_2 = E_{2p}\, S(pp\sigma)_2 - V_0^0 T(pp\sigma)_2 + V(pp\sigma)_2 - E_{2p}\, S(pp\pi)_2 + V_0^0 T(pp\pi)_2 - V(pp\pi)_2$$

$$V_3 = E_{3D_3}\, S(DD\pi)_2 - V_0^M T(DD\pi)_2 + V(DD\pi)_2 - E_{3D_3} S(DD\delta)_2 + V_0^M T(DD\delta)_2 - V(DD\delta)_2$$

$$V_4 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\left[E_{3D_2}\, S(DD\sigma)_2 - V_0^M T(DD\sigma)_2 + V(DD\sigma)_2 - E_{3D_2} S(DD\delta)_2 + V_0^M T(DD\delta)_2 - V(DD\delta)_2\right]$$

$$V_5 = E_{4S}\, S(DS\sigma)_2 - V_0^M T(DS\sigma)_2 + V(DS\sigma)_2$$

$$V_6 = \frac{2}{\sqrt{2}}\left[E_{4p}\, S(DP\sigma)_2 - V_0^M T(DP\sigma)_2 + V(DP\sigma)_2\right]$$

$$V_7 = \frac{2}{\sqrt{2}}\left[E_{4p}\, S(DP\pi)_2 - V_0^M T(DP\pi)_2 + V(DP\pi)_2\right]$$

$$V_8 = \frac{4}{\sqrt{2}}\left[E_{4P}\, S(SP\sigma)_2 - V_0^M T(SP\sigma)_2 + V(SP\sigma)_2\right]$$

$$V_9 = 2\left[E_{4P}\, S(SP\sigma)_4 - V_0^M T(SP\sigma)_4\right]$$

$$V_{10} = \frac{8}{\sqrt{6}}\left[E_{4P}\, S(SP\sigma)_6 - V_0^M T(SP\sigma)_6 + V(SP\sigma)_6\right]$$

$$V_{11} = E_{4P}\, S(PP\sigma)_2 - V_0^M T(PP\sigma)_2 + V(PP\sigma)_2 - E_{4p}\, S(PP\pi)_2 + V_0^M T(PP\pi)_2 - V(PP\pi)_2$$

$$V_{12} = \frac{2}{3}\left[E_{4p}\, S(PP\sigma)_6 - V_0^M T(PP\sigma)_6 + V(PP\sigma)_6 - E_{4p}\, S(PP\pi)_6 + V_0^M T(PP\pi)_6 - V(PP\pi)_6\right]$$

$$V_{13} = E_{4P}\, S(PP\sigma)_8 - V_0^M T(PP\sigma)_8 + V(PP\sigma)_8 - E_{4p}\, S(PP\pi)_8 + V_0^M T(PP\pi)_8 - V(PP\pi)_8$$

$$V_{14} = E_{3D_2}\, S(sD\sigma)_1 - V_0^M T(sD\sigma)_1 + V(sD\sigma)_1$$

$$V_{15} = E_{4S}\, S(sS\sigma)_1 - V_0^M T(sS\sigma)_1 + V(sS\sigma)_1$$

$$V_{16} = E_{4S}\, S(sS\sigma)_3 - V_0^M T(sS\sigma)_3 + V(sS\sigma)_3$$

$$V_{17} = E_{4P}\, S(sP\sigma)_1 - V_0^M T(sP\sigma)_1 + V(sP\sigma)_1$$

$$V_{18} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[E_{4P}\, S(sP\sigma)_3 - V_0^M T(sP\sigma)_3 + V(sP\sigma)_3\right]$$

$$V_{19} = E_{3D_3}\, S(pD\pi)_1 - V_0^M T(pD\pi)_1 + V(pD\pi)_1$$

$$V_{20} = E_{3D_2}\, S(pD\sigma)_1 - V_0^M T(pD\sigma)_1 + V(pD\sigma)_1$$

$$V_{21} = E_{4S}\, S(pS\sigma)_1 - V_0^M T(pS\sigma)_1 + V(pS\sigma)_1$$

$$V_{22} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[E_{4S}\ S(pS\sigma)_3 - V_0^M T(pS\sigma)_3 + V(pS\sigma)_3 \right]$$

$$V_{23} = E_{4P}\ S(pP\sigma)_1 - V_0^M T(pP\sigma)_1 + V(pD\sigma)_1$$

$$V_{24} = E_{4P}\ S(pP\pi)_1 - V_0^M T(pP\pi)_1 + V(pP\pi)_1$$

$$V_{25} = \frac{1}{3} \left[E_{4P}\ S(pP\sigma)_3 - V_0^M T(pP\sigma)_3 + V(pP\sigma)_3 + 2\ E_{4P}\ S(pP\pi)_3 - V_0^M T(pP\pi)_3 + V(pP\pi)_3 \right]$$

$$V_{26} = \frac{1}{3} \left[E_{4P}\ S(pP\sigma)_3 - V_0^M T(pP\sigma)_3 + V(pP\sigma)_3 - E_{4P}\ S(pP\pi)_3 + V_0^M T(pP\pi)_3 - V(pP\pi)_3 \right]$$

$$E_{3D_2} = E_{3D} + \frac{6}{21} A$$

$$E_{3D_3} = E_{3D} - \frac{4}{21} A$$

$$K_{2s} = 6\ C(ss\sigma)_1 + 12\ C(ss\sigma)_2$$

$$K_{2p} = 2\ C(pp\sigma)_1 + 4\ C(pp\sigma)_1 + 4\ C(pp\pi)_2 + 8\ C(pp\pi)_2$$

$$K_{3D_2} = 3\ C(DD\sigma)_1 + 3\ C(DD\delta)_1 + \frac{3}{2}\ C(DD\sigma)_2 + 6\ C(DD\pi)_2 + \frac{9}{2}\ C(DD\delta)_2$$

$$K_{3D_3} = 4\ C(DD\pi)_1 + 2\ C(DD\delta)_1 + 3\ C(DD\sigma)_2 + 4\ C(DD\pi)_2 + 5\ C(DD\delta)_2$$

$$K_{4S} = 6\ C(SS\sigma)_1 + 12\ C(SS\sigma)_2$$

$$K_{4P} = 2\ C(PP\sigma)_1 + 4\ C(PP\pi)_1 + 4\ C(PP\sigma)_2 + 8\ C(PP\pi)_2$$

TABLEAU (II-4): Eléments de matrice pour la méthode des liaisons fortes dans le cas de la structure NaCl.

Interaction oxygène-oxygène

$H_{1,1} = s_0 + 4s_1 (\cos\varepsilon\cos\eta + \cos\eta\cos\zeta + \cos\zeta\cos\varepsilon)$

$H_{2,2} = p_0 + 4p_1 \cos\varepsilon (\cos\eta + \cos\zeta) + 4p_2 \cos\eta\cos\zeta$

$H_{3,3} = p_0 + 4p_1 \cos\eta (\cos\zeta + \cos\varepsilon) + 4p_2 \cos\zeta\cos\varepsilon$

$H_{4,4} = p_0 + 4p_1 \cos\zeta (\cos\varepsilon + \cos\eta) + 4p_2 \cos\varepsilon\cos\eta$

$H_{1,2} = i2V_1 \sin\varepsilon (\cos\eta + \cos\zeta)$

$H_{1,3} = i2V_1 \sin\eta (\cos\zeta + \cos\varepsilon)$

$H_{1,4} = i2V_1 \sin\zeta (\cos\varepsilon + \cos\eta)$

$H_{2,3} = -2V_2 \sin\varepsilon \sin\eta$

$H_{2,4} = -2V_2 \sin\zeta \sin\varepsilon$

$H_{3,4} = -2V_2 \sin\eta \sin\zeta$

Interaction métal-métal

$H_{5,5} = D_0 + 4D_1 \cos\varepsilon\cos\eta + 4D_2\cos\zeta (\cos\varepsilon + \cos\eta)$

$H_{6,6} = D_0 + 4D_1 \cos\eta\cos\zeta + 4D_2\cos\varepsilon (\cos\eta + \cos\zeta)$

$H_{7,7} = D_0 + 4D_1 \cos\zeta\cos\varepsilon + 4D_2\cos\eta (\cos\zeta + \cos\varepsilon)$

$H_{8,8} = E_0 + E_1 (4\cos\varepsilon\cos\eta + \cos\eta\cos\zeta + \cos\zeta\cos\varepsilon) + 3E_2 \cos\zeta(\cos\varepsilon + \cos\eta)$

$H_{9,9} = E_0 + E_2 (4\cos\varepsilon\cos\eta + \cos\eta\cos\zeta + \cos\zeta\cos\varepsilon) + 3E_1 \cos\zeta(\cos\varepsilon + \cos\eta)$

$$\begin{aligned} H_{10,10} = {} & S_0 + 4S_1 (\cos\varepsilon\cos\eta + \cos\eta\cos\zeta + \cos\zeta\cos\varepsilon) + 2S_2 (\cos2\varepsilon + \cos2\eta + \cos2\zeta) \\ & + 8S_3(\cos2\varepsilon\cos\eta\cos\zeta + \cos2\eta\cos\zeta\cos\varepsilon + \cos2\zeta\cos\varepsilon\cos\eta) \\ & + 4S_4(\cos2\varepsilon\cos2\eta + \cos2\eta\cos2\zeta + \cos2\zeta\cos2\varepsilon) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{11,11} = {} & P_0 + 4P_1\cos\varepsilon(\cos\eta + \cos\zeta) + 4P_2\cos\eta\cos\zeta + 4P_3\cos2\varepsilon + 4P_4(\cos2\eta + \cos2\zeta) \\ & + 4P_5 \cos2\varepsilon\cos\eta\cos\zeta + 4P_6 \cos\varepsilon(\cos2\eta\cos\zeta + \cos\eta\cos2\zeta) \\ & + 4P_7\cos2\varepsilon(\cos2\eta + \cos2\zeta) + 4P_8 \cos2\eta\cos2\zeta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{12,12} = {} & P_0 + 4P_1 \cos\eta(\cos\zeta + \cos\varepsilon) + 4P_2\cos\zeta\cos\varepsilon + 4P_3\cos2\eta + 4P_4(\cos2\zeta + \cos2\varepsilon) \\ & + 4P_5 \cos2\eta\cos\zeta\cos\varepsilon + 4P_6\cos\eta(\cos2\zeta\cos\varepsilon + \cos\zeta\cos2\varepsilon) \\ & + 4P_7\cos2\eta(\cos2\zeta + \cos2\varepsilon) + 4P_8\cos2\zeta\cos2\varepsilon \end{aligned}$$

$$H_{13,13} = P_0 + 4P_1\cos\zeta(\cos\varepsilon + \cos\eta) + 4P_2\cos\varepsilon\cos\eta + 4P_3\cos 2\zeta + 4P_4(\cos 2\varepsilon + \cos 2\eta)$$
$$+ 4P_5\cos 2\zeta\cos\varepsilon\cos\eta + 4P_6\cos\zeta(\cos 2\varepsilon\cos\eta + \cos\varepsilon\cos 2\eta)$$
$$+ 4P_7\cos 2\zeta(\cos 2\varepsilon + \cos 2\eta) + 4P_8\cos 2\varepsilon\cos 2\eta$$

$$H_{5,6} = -2V_3\sin\varepsilon\sin\zeta$$

$$H_{5,7} = -2V_3\sin\zeta\sin\eta$$

$$H_{5,8} = -2V_4\sin\varepsilon\sin\eta$$

$$H_{5,10} = -2\sqrt{3}\,V_5\sin\varepsilon\sin\eta$$

$$H_{5,11} = i\sqrt{3}\,V_6\cos\varepsilon\sin\eta + i2V_7\cos\zeta\sin\eta$$

$$H_{5,12} = i\sqrt{3}\,V_6\cos\eta\sin\varepsilon + i2V_7\cos\zeta\sin\varepsilon$$

$$H_{6,7} = -2V_3\sin\varepsilon\sin\eta$$

$$H_{6,8} = V_4\sin\eta\sin\zeta$$

$$H_{6,9} = -\sqrt{3}\,V_4\sin\eta\sin\zeta$$

$$H_{6,10} = -2\sqrt{3}\,V_5\sin\eta\sin\zeta$$

$$H_{6,12} = i\sqrt{3}\,V_6\cos\eta\sin\zeta + i2V_7\cos\varepsilon\sin\zeta$$

$$H_{6,13} = i\sqrt{3}\,V_6\cos\zeta\sin\eta + i2V_7\cos\varepsilon\sin\eta$$

$$H_{7,8} = \sqrt{3}\,V_4\sin\varepsilon\sin\zeta$$

$$H_{7,9} = \sqrt{3}\,V_4\sin\varepsilon\sin\zeta$$

$$H_{7,10} = -2\sqrt{3}\,V_5\sin\varepsilon\sin\zeta$$

$$H_{7,11} = i\sqrt{3}\,V_6\cos\varepsilon\sin\zeta + i2V_7\cos\eta\sin\zeta$$

$$H_{7,13} = i\sqrt{3}\,V_6\cos\zeta\sin\varepsilon + i2V_7\cos\eta\sin\varepsilon$$

$$H_{8,9} = \sqrt{3}(E_2-E_1)\cos\zeta(\cos\eta-\cos\varepsilon)$$

$$H_{8,10} = V_5(\cos\varepsilon\cos\zeta + \cos\zeta\cos\eta - 2\cos\varepsilon\cos\eta)$$

$$H_{8,11} = -iV_6\cos\eta\sin\varepsilon + i(\tfrac{1}{2}V_6 - \sqrt{3}\,V_7)\sin\varepsilon\cos\zeta$$

$$H_{8,12} = -iV_6\cos\varepsilon\sin\eta + i(\tfrac{1}{2}V_6 - \sqrt{3}\,V_7)\sin\eta\cos\zeta$$

$$H_{8,13} = i(\tfrac{1}{2}V_6 + \sqrt{3}V_7)\sin\zeta(\cos\eta + \cos\varepsilon)$$

$$H_{9,10} = -\sqrt{3}\,V_5\cos\zeta(\cos\eta-\cos\varepsilon)$$

$$H_{9,11} = i(\tfrac{\sqrt{3}}{2}V_6 + V_7)\sin\varepsilon\cos\zeta + i2V_7\sin\varepsilon\cos\eta$$

$$H_{9,12} = -i(\tfrac{\sqrt{3}}{2}V_6 + V_7)\sin\eta\cos\zeta - i2V_7\sin\eta\cos\varepsilon$$

$$H_{9,13} = i(\tfrac{\sqrt{3}}{2}V_6 - V_7)\sin\zeta(\cos\eta - \cos\varepsilon)$$

$H_{10,11} = iV_8\sin\varepsilon(\cos\eta+\cos\zeta) + iV_9\sin2\varepsilon + iV_{10}\ 2\sin2\varepsilon\cos\eta\cos\zeta+\sin\varepsilon(\cos2\eta\cos\zeta+\cos\eta\cos2\zeta)$

$H_{10,12} = iV_8\sin\eta(\cos\zeta+\cos\varepsilon) + iV_9\sin2\eta + iV_{10}\ 2\sin2\eta\cos\zeta\cos\varepsilon+\sin\eta(\cos2\zeta\cos\varepsilon+\cos\zeta\cos2\varepsilon)$

$H_{10,13} = iV_8\sin\zeta(\cos\varepsilon+\cos\eta) + iV_9\sin2\zeta + iV_{10}\ 2\sin2\zeta\cos\varepsilon\cos\eta+\sin\zeta(\cos2\varepsilon\cos\eta+\cos\varepsilon\cos2\eta)$

$H_{11,12} = -2V_{11}\sin\varepsilon\sin\eta - 2V_{12}\cos2\zeta\sin\eta\sin\varepsilon+2\cos\zeta(\sin2\varepsilon\sin\eta+\sin2\eta\sin\varepsilon) - 2V_{13}\sin2\varepsilon\sin2\eta$

$H_{11,13} = -2V_{11}\sin\zeta\sin\varepsilon - 2V_{12}\cos2\eta\sin\varepsilon\sin\zeta+2\cos\eta(\sin2\zeta\sin\varepsilon+\sin2\varepsilon\sin\zeta) - 2V_{13}\sin2\zeta\sin2\varepsilon$

$H_{12,13} = -2V_{11}\sin\eta\sin\zeta - 2V_{12}\cos2\varepsilon\sin\zeta\sin\eta+2\cos\varepsilon(\sin2\eta\sin\zeta+\sin2\zeta\sin\eta) - 2V_{13}\sin2\eta\sin2\zeta$

<u>Interactions métal-oxygène</u>

$H_{1,8} = V_{14}(2\cos\zeta - \cos\eta - \cos\varepsilon)$

$H_{1,9} = \sqrt{3}\ V_{14}(\cos\varepsilon - \cos\eta)$

$H_{1,10} = 2V_{15}(\cos\varepsilon + \cos\eta + \cos\zeta) + 8V_{16}\cos\varepsilon\cos\eta\cos\zeta$

$H_{1,11} = i2V_{17}\sin\varepsilon + i8V_{18}\sin\varepsilon\cos\eta\cos\zeta$

$H_{1,12} = i2V_{17}\sin\eta + i8V_{18}\sin\eta\cos\zeta\cos\varepsilon$

$H_{1,13} = i2V_{17}\sin\zeta + i8V_{18}\sin\zeta\cos\varepsilon\cos\eta$

$H_{2,5} = i2V_{19}\sin\eta$

$H_{2,7} = i2V_{19}\sin\zeta$

$H_{2,8} = -iV_{20}\sin\varepsilon$

$H_{2,9} = i\sqrt{3}\ V_{20}\sin\varepsilon$

$H_{2,10} = i2V_{21}\sin\varepsilon + i8V_{22}\sin\varepsilon\cos\eta\cos\zeta$

$H_{2,11} = 2V_{23}\cos\varepsilon + 2V_{24}(\cos\eta + \cos\zeta) + 8V_{25}\cos\varepsilon\cos\eta\cos\zeta$

$H_{2,12} = -8\ V_{26}\ \sin\varepsilon\sin\eta\cos\zeta$

$H_{2,13} = -8\ V_{26}\ \sin\varepsilon\sin\zeta\cos\eta$

$H_{3,5} = i2V_{19}\sin\varepsilon$

$H_{3,6} = i2V_{19}\sin\zeta$

$H_{3,8} = -iV_{20}\sin\eta$

$H_{3,9} = -i\sqrt{3}V_{20}\sin\eta$

$H_{3,10} = i2V_{21}\ \sin\eta + i8V_{22}\sin\eta\cos\zeta\cos\varepsilon$

$H_{3,11} = H_{2,12}$

$H_{3,12} = 2V_{23}\cos\eta + 2V_{24}(\cos\zeta + \cos\varepsilon) + 8V_{25}\cos\eta\cos\zeta\cos\varepsilon$

$H_{3,13} = -8V_{26}\sin\eta\sin\zeta\cos\varepsilon$

$H_{4,6} = i2V_{19}\sin\eta$

$H_{4,7} = i2V_{19}\sin\varepsilon$

$H_{4,8} = i2V_{20}\sin\zeta$

$H_{4,10} = 2iV_{21}\sin\zeta + i8V_{22}\sin\zeta\cos\varepsilon\cos\eta$

$H_{4,11} = H_{2,13}$

$H_{4,12} = H_{3,13}$

$H_{4,13} = 2V_{23}\cos\zeta + 2V_{24}(\cos\varepsilon + \cos\eta) + 8V_{25}\cos\zeta\cos\varepsilon\cos\eta$

2.4.2 Eléments de la matrice de recouvrement $\underset{\sim}{S}$

a) Définition des constantes

Comme dans le cas de la matrice $\underset{\sim}{H}$ nous regroupons toutes les intégrales à deux centres qui jouent le rôle de coefficient dans les éléments de matrice de recouvrement pour une même dépendance en ε , η ou ξ . Ces intégrales sont rassemblées dans le tableau (II - 5) et la signification des symboles est la même que celle définie pour le tableau (II - 3).
Seules interviennent les intégrales à deux centres de type recouvrement.

b) Expression des éléments de la matrice de recouvrement

Les éléments de la matrice de recouvrement ont la même dépendance en ε, η et ζ que les éléments de la matrice de l'hamiltonien, et par conséquent peuvent se déduire des éléments du tableau (II-3) moyennant le remplacement des constantes par celles définies au tableau (II-5). Ainsi pour les éléments non diagonaux, les constantes V_i sont à remplacer par les constantes O_i. Pour les éléments de matrice diagonaux les constantes correspondant aux symboles du type s_i, p_i, D_i, ... de la matrice $\underset{\sim}{H}$ sont à remplacer par les constantes symbolisées par Os_i, Op_i, OD_i ....

TABLEAU II.5 : Expression des constantes pour la matrice de recouvrement

$01 = \frac{2}{\sqrt{2}} S(sp\sigma)_2$	$Os_0 = 1$
$02 = S(pp\sigma)_2 - S(pp\pi)_2$	$Os_1 = S(ss\sigma)_2$
$03 = S(DD\pi)_2 - S(DD\delta)_2$	$Op_0 = 1$
$04 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\left[S(DD\sigma)_2 - S(DD\delta)_2\right]$	$Op_1 = \frac{1}{2}\left[S(pp\sigma)_2 + S(pp\pi)_2\right]$
$05 = S(DS\sigma)_2$	$Op_2 = S(pp\pi)_2$
$06 = \frac{2}{\sqrt{2}} S(SP\sigma)_2$	$OD_0 = 1$
$07 = \frac{2}{\sqrt{2}} S(DP\pi)_2$	$OD_1 = \frac{1}{4}\left[3S(DD\sigma)_2 + S(DD\delta)_2\right]$
$08 = \frac{4}{\sqrt{2}} S(SP\sigma)_2$	$OD_2 = \frac{1}{2}\left[S(DD\pi)_2 + S(DD\delta)_2\right]$
$09 = 2\, S(SP\sigma)_4$	$OE_0 = 1$
$010 = \frac{8}{\sqrt{6}} S(SP\sigma)_6$	$OE_1 = \frac{1}{4}\left[S(DD\sigma)_2 + 3S(DD\delta)_2\right]$
$011 = S(PP\sigma)_2$	$OE_2 = S(DD\pi)_2$
$012 = \frac{2}{3}\left[S(PP\sigma)_6 - S(PP\pi)_6\right]$	$OS_0 = 1$
$013 = S(PP\sigma)_8 - S(PP\pi)_8$	$OS_1 = S(SS\sigma)_2$
$014 = S(sD\sigma)_1$	$OS_2 = S(SS\sigma)_4$
$015 = S(sS\sigma)_1$	$OS_3 = S(SS\sigma)_6$
$016 = S(sS\sigma)_3$	$OS_4 = S(SS\sigma)_8$
$017 = S(sP\sigma)_1$	$OP_0 = 1$
$018 = \frac{1}{\sqrt{3}} S(sP\sigma)_3$	$OP_1 = \frac{1}{2}\left[S(PP\sigma)_2 + S(PP\pi)_2\right]$
$019 = S(pD\pi)_1$	$OP_2 = S(PP\pi)_2$
$020 = S(pD\sigma)_1$	$OP_3 = \frac{1}{2} S(PP\sigma)_4$
$021 = S(pS\sigma)_1$	$OP_4 = \frac{1}{2} S(PP\pi)_4$
$022 = \frac{1}{\sqrt{3}} S(pS\sigma)_3$	$OP_5 = 2\left[\frac{2}{3} S(PP\sigma)_6 + \frac{1}{3} S(PP\pi)_6\right]$
$023 = S(pP\sigma)_1$	$OP_6 = 2\left[\frac{1}{6} S(PP\sigma)_6 + \frac{5}{6} S(PP\pi)_6\right]$
$024 = S(pP\pi)_1$	$OP_7 = \frac{1}{2}\left[S(PP\sigma)_8 + S(PP\pi)_8\right]$
$025 = \frac{1}{3}\left[S(pP\sigma)_3 + 2S(pP\pi)_3\right]$	$OP_8 = S(PP\pi)_8$
$026 = \frac{1}{3}\left[S(pP\sigma)_3 - S(pP\pi)_3\right]$	

CHAPITRE III :

POTENTIELS LOCAUX, FONCTIONS LOCALISEES ET INTEGRALES A DEUX CENTRES POUR NiO

3.1 Calcul du potentiel local

3.1.1 Rappel : équation radiale de Hartree-Fock-Slater pour un ion libre

3.1.2 Potentiel local radial sur un site du réseau

3.1.3 Calcul pratique du potentiel radial sur un site du réseau

3.1.4 Potentiel local du métal et de l'oxygène

3.2 Fonctions localisées sur les sites métal et oxygène

3.3 Intégrales à deux centres

3.3.1 Méthode d'intégration

3.3.2 Valeurs des intégrales à deux centres

CHAPITRE III :

POTENTIEL LOCAL, FONCTIONS LOCALISEES ET INTEGRALES A DEUX CENTRES POUR NiO

Dans ce chapitre nous mettons l'accent sur l'aspect numérique de la résolution de l'hamiltonien local et du calcul des intégrales à deux centres. Nous donnons les résultats des potentiels locaux et des fonctions d'onde localisées, ainsi que la valeur des intégrales à deux centres dans le cas de l'oxyde de nickel.

3.1 Calcul du potentiel local

Pour connaître la valeur du potentiel local il faut résoudre l'équation de Schrödinger (II-12). C'est une équation différentielle dont la solution s'obtient de manière autocohérente, puisque les fonctions d'onde et le potentiel sont interdépendants. Il en résulte que, lorsqu'on connait le potentiel, on connait aussi les fonctions d'onde et réciproquement.

3.1.1 Rappel : équation radiale de Hartree-Fock-Slater pour un ion ou un atome libre

Les énergies, les fonctions d'onde et le potentiel sont obtenus simultanément par la résolution d'une équation de Schrödinger de la forme (II-12) où $V^{(\ell)}(r)$ représente dans ce cas le potentiel d'un atome ou d'un ion libre. Cette équation différentielle à trois dimensions peut se simplifier en utilisant l'approximation du champ central qui consiste à exprimer une orbitale sous la forme de produits d'une fonction radiale $R_{n\ell}(r)$ par une fonction angulaire ou harmonique sphérique $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ et par une fonction de spin μ. Ces orbitales sont caractérisées par quatre nombres quantiques n, ℓ, m et s, où n représente le nombre quantique principal, ℓ le nombre quantique orbital, m le nombre quantique magnétique et s le nombre quantique de spin. Dans notre travail on ne tient pas compte du spin et la fonction d'onde correspondant à une orbitale se met sous la forme :

$$\phi_{n\ell m}(\underset{\sim}{r}) = R_{n\ell}(r)\, Y_\ell^m(\theta,\phi) \,. \qquad \text{(III-1)}$$

La partie radiale $R_{n\ell}(r)$ est indépendante de m. En appliquant la méthode de séparation des variables, l'équation spatiale à trois dimensions se réduit à une équation radiale à une dimension encore appelée équation radiale de Hartree-Fock-Slater dont l'expression en unités atomiques ($\hbar = m = e = 1$) s'écrit :

$$\left[- \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + 2\ V(r) \right] P_{n\ell}(r) = 2\ E_{n\ell}(r)\ P_{n\ell}(r) \qquad \text{(III-2)}$$

avec $P_{n\ell}(r) = r\ R_{n\ell}(r)$.

Cette équation est résolue numériquement par les techniques usuelles et les programmes de calcul correspondants ont été publiés par Herman-Skillman (28) et par Desclaux (31).

La partie radiale satisfait la condition de normalisation

$$\int_0^\infty r^2 |R_{n\ell}(r)|^2\ dr = \int_0^\infty |P_{n\ell}(r)|^2\ dr = 1\ .$$

Si Z désigne le numéro atomique et N le nombre d'électrons de l'atome ou de l'ion libre, le potentiel V(r) se met sous la forme suivante :

$$V(r) = - \frac{Z-N}{r} - \left[\frac{1}{r} \int_r^\infty \rho(t)dt - \int_r^\infty t^{-1} \rho(t)dt \right] - 3\alpha \left[\frac{3}{32\pi^2} \frac{\rho(r)}{r^2} \right]^{1/3} \qquad \text{(III-3a)}$$

$$\text{si } V(r) < - \frac{Z-N+1}{r}$$

$$V(r) = - \frac{Z-N+1}{r} \quad \text{ailleurs .} \qquad \text{(III-3b)}$$

La densité de charge électronique est définie par

$$\rho(r) = \sum_{n,\ell} \omega_{n,\ell} |P_{n\ell}(r)|^2 = \sum_{n,\ell} \omega_{n,\ell} r^2 |R_{n\ell}(r)|^2$$ où $\omega_{n\ell}$ est le nombre d'occupation de l'orbitale.

Pour de grandes valeurs de r c'est le potentiel (III-3b) qui assure le bon comportement asymptotique. Cette correction a été introduite aux grandes distances car l'approximation de l'échange de Slater, valable pour des électrons libres, ne traite pas correctement le potentiel de Coulomb de l'électron sur lui-même. En effet ce potentiel n'est plus compensé par le potentiel d'échange de l'électron sur lui-même comme le prévoient les expression (I-11c) et (I-11d). Cela se traduit par un potentiel en - (Z-N)/r à grande distance si l'on se réfère à l'expression (III-3a) alors qu'un électron très éloigné voit en réalité le potentiel d'une charge (- Z+N-1).

3.1.2 Potentiel radial local sur un site du réseau

Dans un cristal le potentiel qui agit sur un électron est le potentiel résultant des N atomes ou ions qui le constituent. On considère que cet électron provient des N atomes ou ions, chacun contribuant pour une part de 1/N électrons. Il en résulte que le potentiel atomique ou ionique à l'intérieur d'un cristal

pour r assez grand se comporte comme celui d'une charge - Z + N. Il n'y a pas lieu de faire la correction aux grandes distances et l'expression (III-3a) convient pour représenter le potentiel d'un atome ou d'un ion dans un cristal.

A cause de la linéarité de l'équation de Poisson le potentiel de Coulomb défini dans l'équation (I.21) en fonction de la superposition des densités peut aussi s'exprimer comme la superposition de potentiels de Coulomb à courte portée attachés à chaque site ℓ. La densité totale définie à l'intérieur d'une cellule ℓ doit vérifier la relation

$$\int_0^\infty t^2 \rho_{tot}^{(\ell)}(t)\, dt = N^{(\ell)} \qquad \text{(III-4)}$$

où $N^{(\ell)}$ est le nombre d'électrons de l'atome ou de l'ion du site ℓ afin de garantir la neutralité du cristal. En se servant des relations (I-23b) et (III-4) le potentiel de Coulomb $V_{coul}^{(\ell)}(r)$ s'exprime comme une superposition de potentiels de Coulomb à courte portée $V_{coul\ C.P.}^{(\ell)}(r)$:

$$V_{coul}^{(\ell)}(r) = \frac{N^{(\ell)}}{r} + V_{coul\ C.P.}^{(\ell)}(r) + \sum_{\ell' \neq \ell} V_{coul\ C.P.}^{(\ell)}(r) \qquad \text{(III-5)}$$

avec $$V_{coul\ C.P.}^{(\ell)}(r) = -\frac{1}{r}\int_r^\infty \rho^{(\ell)}(t)\, dt + \int_r^\infty t^{-1} \rho^{(\ell)}(t) dt \ . \qquad \text{(III-6)}$$

Formellement il est indifférent d'utiliser la relation (III-6) ou la relation (I.21) pour le calcul du potentiel de Coulomb. Mais comme on approxime les cellules élémentaires par des sphères qui se recouvrent il est plus simple de superposer les potentiels ioniques individuels que d'effectuer le calcul à partir de la densité totale. En se servant de l'équation (III-3a) on part d'un cristal parfaitement ionique. On est assuré d'avoir le bon comportement asymptotique pour le potentiel d'un ion sur un site à l'intérieur du cristal et la superposition de ces potentiels engendre le potentiel local. Lorsqu'on emploie la densité totale on doit faire face à une difficulté supplémentaire qui consiste à déterminer la constante d'intégration lors de la résolution de l'équation de Poisson

$$V_{coul}^{(\ell)}(r) = \frac{1}{r}\int_0^r \rho_{tot}^{(\ell)}(t) dt + \int_r^{r_\ell} t^{-1} \rho_{tot}^{(\ell)}(t) dt + c_\ell \ .$$

La constante C_ℓ doit être ajustée de façon à respecter la condition de neutralité de la charge pour une cellule unité. Dans le cas de sphères "muffin-tin", danc sans recouvrement, cette constante a été évaluée pour différents types de réseaux (32).

Le potentiel radial local sur un site du réseau est donné par l'équation (II-11) avec $V^{(\ell)}_{coul}$ calculé par la relation (III-5) et avec $V^{(\ell)}_{ech-corr}$ calculé à partir de la densité totale.

3.1.3 Calcul pratique du potentiel radial sur un site du réseau

Pour NiO possédant un ion métal et un ion oxygène par cellule unité nous devons résoudre de façon autocohérente un système de deux équations de Schrödinger couplées. Le couplage se fait par la densité totale et par le potentiel de Coulomb qui font intervenir à la fois les fonctions d'onde du métal et de l'oxygène. La sommation sur les sites voisins dans $V^{(\ell)}_{coul}$ est effectuée en utilisant la méthode de superposition par développement en harmoniques sphériques de α-Löwdin (33). Grâce à cette méthode nous pouvons écrire :

$$\sum_{\ell'\neq\ell} V^{(\ell')}_{coul\ C.P.}(r) = \sum_i \frac{n_i}{2a_i r} \int_{|a_i-r|}^{a_i+r} t\, V^{(i)}_{coul\ C.P.}(t)\, dt \,. \qquad \text{(III-7)}$$

La somme sur i se fait par couches de voisins où a_i est la distance de l'atome central à un atome de la couche considérée et où n_i représente le nombre d'atomes à cette distance. La sommation s'exerce sur trois à cinq couches de voisins puisque le potentiel à courte portée décroit rapidement vers zéro. La même méthode de superposition est utilisée pour la densité totale figurant dans le potentiel d'échange. Pour obtenir les fonctions d'onde et les potentiels du métal et de l'oxygène, nous utilisons le programme de résolution de l'équation de Schrödinger de Desclaux (31) (Nous remercions M. le Professeur C. GOUT d'avoir bien voulu nous fournir ce programme) que nous adaptons à notre problème en introduisant notamment un programme de superposition correspondant à la méthode α-Löwdin, et en conduisant la résolution des deux équations de Schrödinger en parallèle. Le schéma de principe du calcul est présenté sur la figure (III-1). Le processus de résolution est arrêté lorsqu'on atteint la convergence pour les fonctions d'onde, le potentiel et les énergies tant pour le site métal que pour le site oxygène. Une précision inférieure à 3.10^{-5} pour l'ion Ni^{++}, et inférieure à 3.10^{-4} pour l'ion O^{--}, sur les fonctions d'onde, le potentiel et les énergies, est atteinte au bout de 14 itérations et nécessite six minutes de calcul sur un ordinateur Univac 1130.

Organigramme (III-1): Schéma de principe pour la résolution simultanée des deux hamiltoniens locaux.

Initialisation sur le site métal

1°) On prend un potentiel de départ : Thomas-Fermi ou autre.

2°) On résoud l'équation de Schrödinger avec ce potentiel.

3°) On calcule la densité ρ^M et le potentiel de Coulomb courte portée $V^M_{coul\ C.P.}$.

↓

Initialisation sur le site oxygène

1°) On prend un potentiel de départ : Thomas-Fermi ou autre.

2°) On résoud l'équation de Schrödinger avec ce potentiel.

3°) On calcule la densité ρ^O et le potentiel de Coulomb courte portée $V^O_{coul\ C.P.}$.

↓

Initialisation pour le potentiel radial local sur le site métal

1°) On superpose les densités et les potentiels de Coulomb courte portée par la procédure α-Löwdin.

2°) On calcule le potentiel local $V^M(r)$ d'après l'expression (II-11).

↓

Initialisation pour le potentiel radial local sur le site oxygène

1°) On superpose les densités et les potentiels de Coulomb courte portée par la procédure α-Löwdin.

2°) On calcule le potentiel local $V^O(r)$ d'après l'équation (II-11).

↓

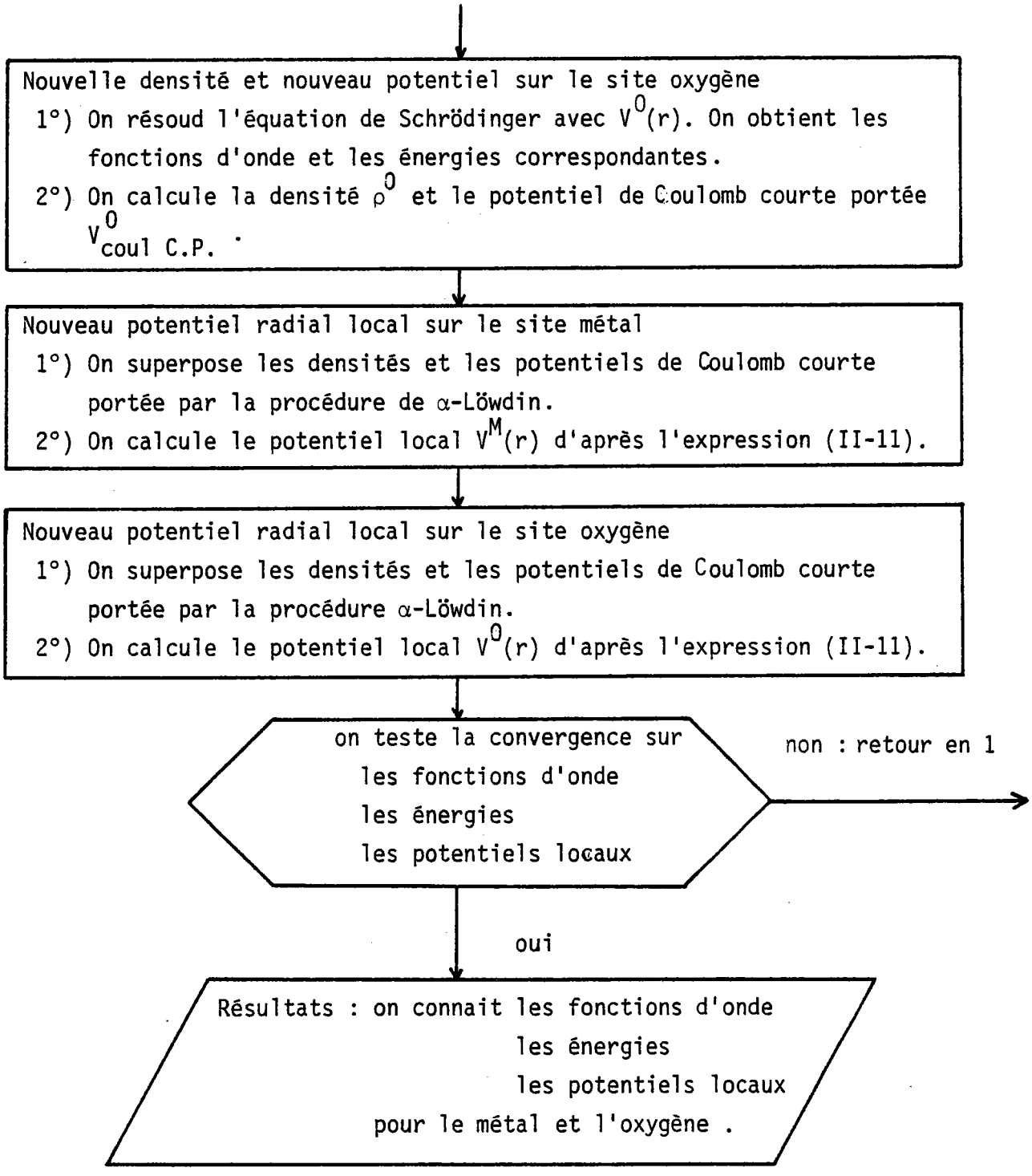
(1) ←

Nouvelle densité et nouveau potentiel sur le site métal

1°) On résoud l'équation de Schrödinger avec $V^M(r)$. On obtient les fonctions d'onde et les énergies correspondantes.

2°) On calcule la densité ρ^M et le potentiel de Coulomb courte portée $V^M_{coul\ C.P.}$.

↓


Nouvelle densité et nouveau potentiel sur le site oxygène
1°) On résoud l'équation de Schrödinger avec $V^0(r)$. On obtient les fonctions d'onde et les énergies correspondantes.
2°) On calcule la densité ρ^0 et le potentiel de Coulomb courte portée $V^0_{coul\ C.P.}$
Nouveau potentiel radial local sur le site métal
1°) On superpose les densités et les potentiels de Coulomb courte portée par la procédure de α-Löwdin.
2°) On calcule le potentiel local $V^M(r)$ d'après l'expression (II-11).
Nouveau potentiel radial local sur le site oxygène
1°) On superpose les densités et les potentiels de Coulomb courte portée par la procédure α-Löwdin.
2°) On calcule le potentiel local $V^0(r)$ d'après l'expression (II-11).
on teste la convergence sur
les fonctions d'onde
les énergies
les potentiels locaux
non : retour en 1
oui
Résultats : on connait les fonctions d'onde
les énergies
les potentiels locaux
pour le métal et l'oxygène .

3.1.4 Potentiel local du métal et de l'oxygène

Il faut connaître le rayon de la sphère de potentiel et la valeur du potentiel extérieur pour chaque cellule élémentaire. La méthode de fonctions localisées semi-empirique conduit aux valeurs suivantes pour les paramètres de NiO : $V_0^M = 1,2$, $V_0^O = 0,13$, $r_M = 2,65$, $r_O = 2,8$ en unités atomiques. Les explications concernant le choix de ces valeurs seront données au chapitre suivant.

Nous représentons sur la figure (III-1) le potentiel de l'ion Ni^{++} ainsi que les niveaux d'énergie des fonctions localisées. La comparaison avec le potentiel de l'ion libre fait apparaitre l'influence de l'environnement cristallin qui se manifeste principalement par un déplacement global du potentiel dû à la contribution positive du potentiel de Madelung sur le site métal. Le tableau (III-1) montre que les niveaux d'énergie les plus bas ont un gain en énergie égal à la valeur de la constante de Madelung et les fonctions d'onde correspondantes ne sont pas modifiées. Par contre les niveaux d'énergie les plus élevés ont un gain en énergie plus important qui provient du fait que les fonctions d'onde correspondantes subissent en plus du potentiel de Madelung l'effet du potentiel extérieur.

La figure (III-2) représente le potentiel de l'ion O^{--} avec les niveaux d'énergie. L'ion O^{--} est stabilisé dans le cristal grâce à la contribution négative du potentiel de Madelung sur le site oxygène. La comparaison avec le potentiel de l'ion libre n'est pas possible parce qu'il n'est pas stable ; c'est pourquoi nous présentons les potentiels autocohérents obtenus pour $V_0^O = 0,13$ et $V_0^O = 0$.

3.2 Fonctions localisées sur les sites métal et oxygène

Les figures (III-3, 4 et 5) représentent respectivement les parties radiales des fonctions localisées du type 3d, 4s et 4p pour le métal. La comparaison avec les fonctions d'onde de l'ion libre montre l'influence du potentiel extérieur. A l'intérieur de la sphère de potentiel les fonctions sont très peu différentes des orbitales atomiques. A l'extérieur de la sphère de potentiel nous remarquons d'importantes différences. Sans l'introduction du potentiel extérieur V_0^M nous ne pouvons pas localiser les fonctions par rapport aux fonctions de l'ion libre à cause du terme répulsif du potentiel de Madelung. Lorsqu'on introduit le potentiel extérieur les queues des orbitales sont rétrécies ce qui confine spatialement les orbitales. L'ampleur de cette localisation apparait beaucoup plus sur la fonction 4s qui sans le potentiel V_0^M est très faiblement liée, alors que la fonction 3d est déjà très localisée pour l'ion libre.

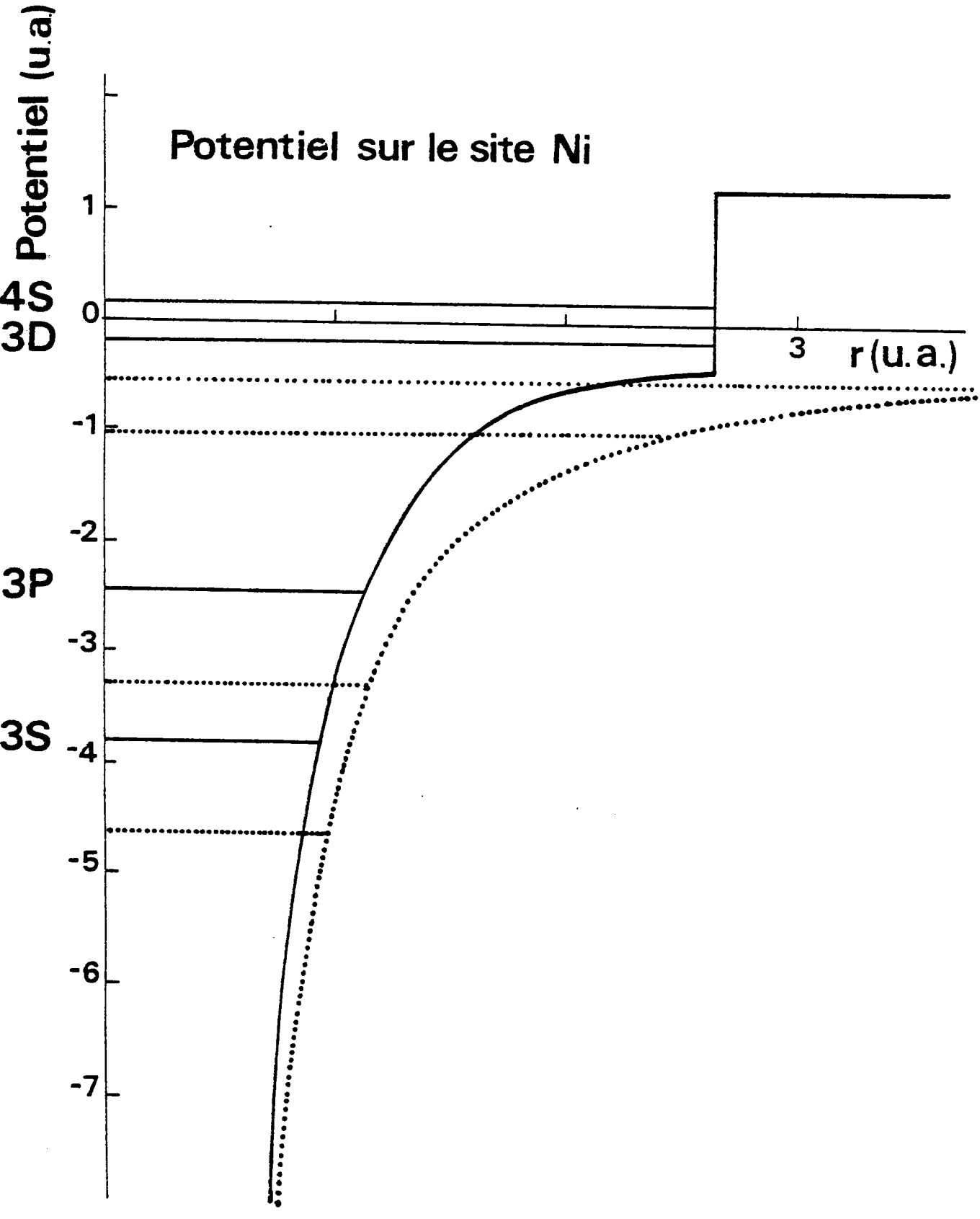


Fig. (III-1). Potentiel autocohérent sur le site Ni dans NiO avec V_o^{Ni} = 1,2 u.a. à l'extérieur de la sphère (trait plein) et avec r_{Ni} = 2,65 u.a., comparé avec le potentiel autocohérent de l'ion Ni^{2+} (pointillé).

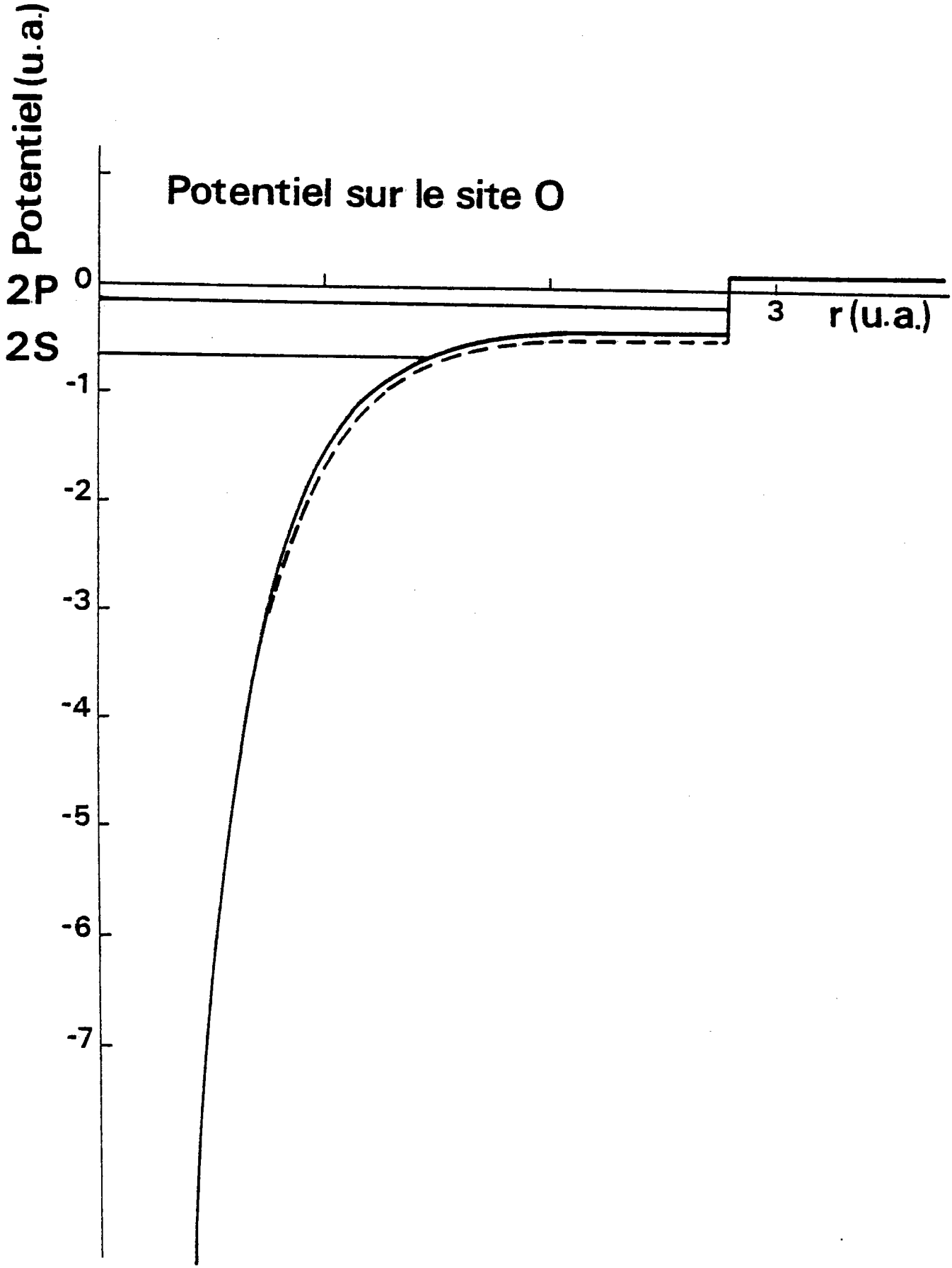


Fig. (III-2). Potentiel autocohérent sur le site O dans NiO avec V_0^0 = 0,13 u.a. et r_0 = 2,8 u.a. (trait plein) comparé avec le potentiel autocohérent sur le site O dans NiO avec V_0^0=0. (trait tiré).

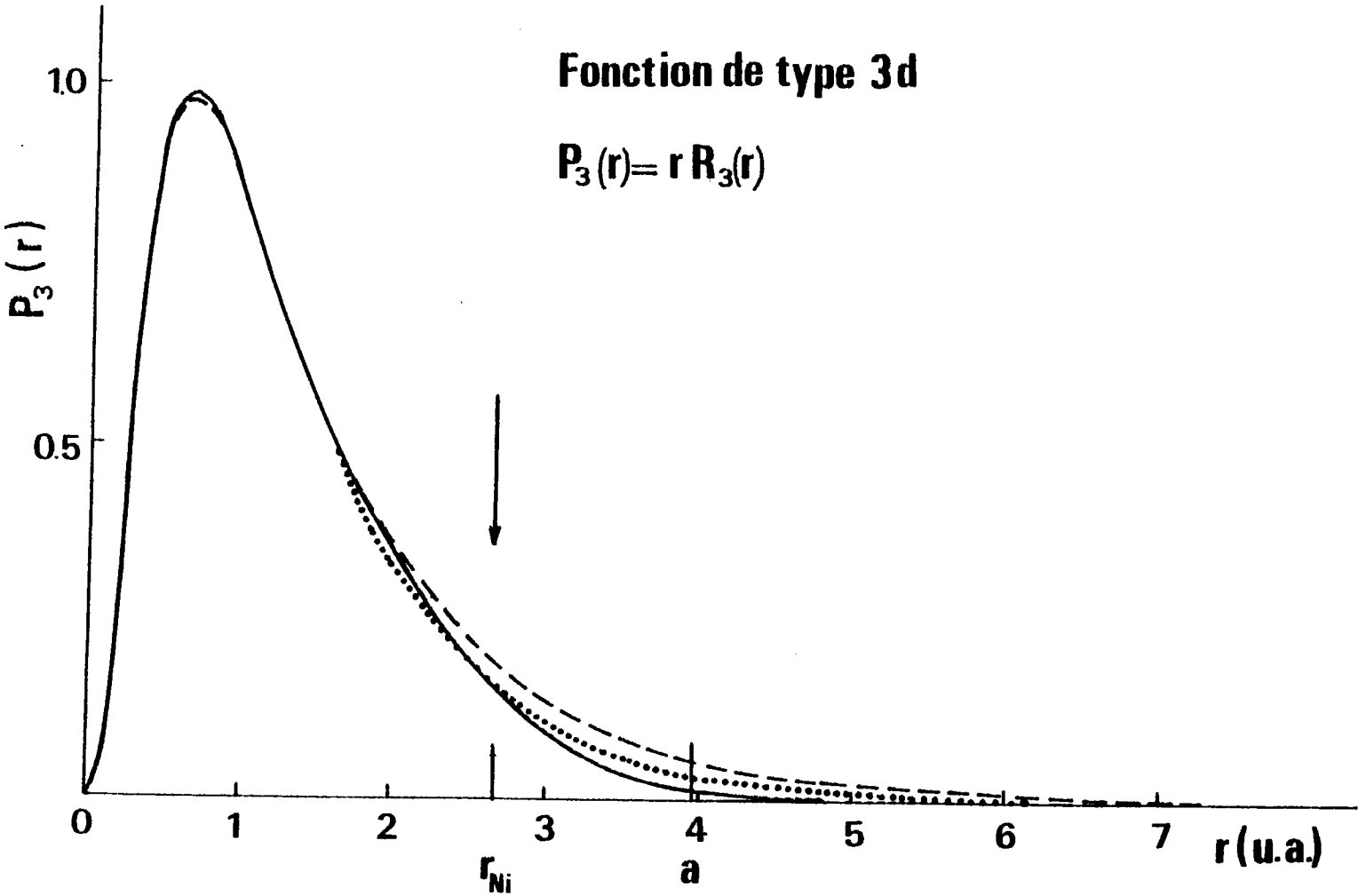


Fig. (III-3). Partie radiale $P_3(r)$ de la fonction d'onde de type 3d sur le site Ni dans NiO obtenue pour V_o^{Ni} = 1,2 u.a. (trait plein), comparée avec la fonction d'onde de type 3d sur le site Ni dans NiO obtenue pour V_o^{Ni} = 0 (trait tiré), et comparée avec la fonction d'onde 3d de l'ion nickel Ni^{2+} (pointillé). On a indiqué la distance premier voisin a et le rayon r_{Ni} de la sphère de potentiel.

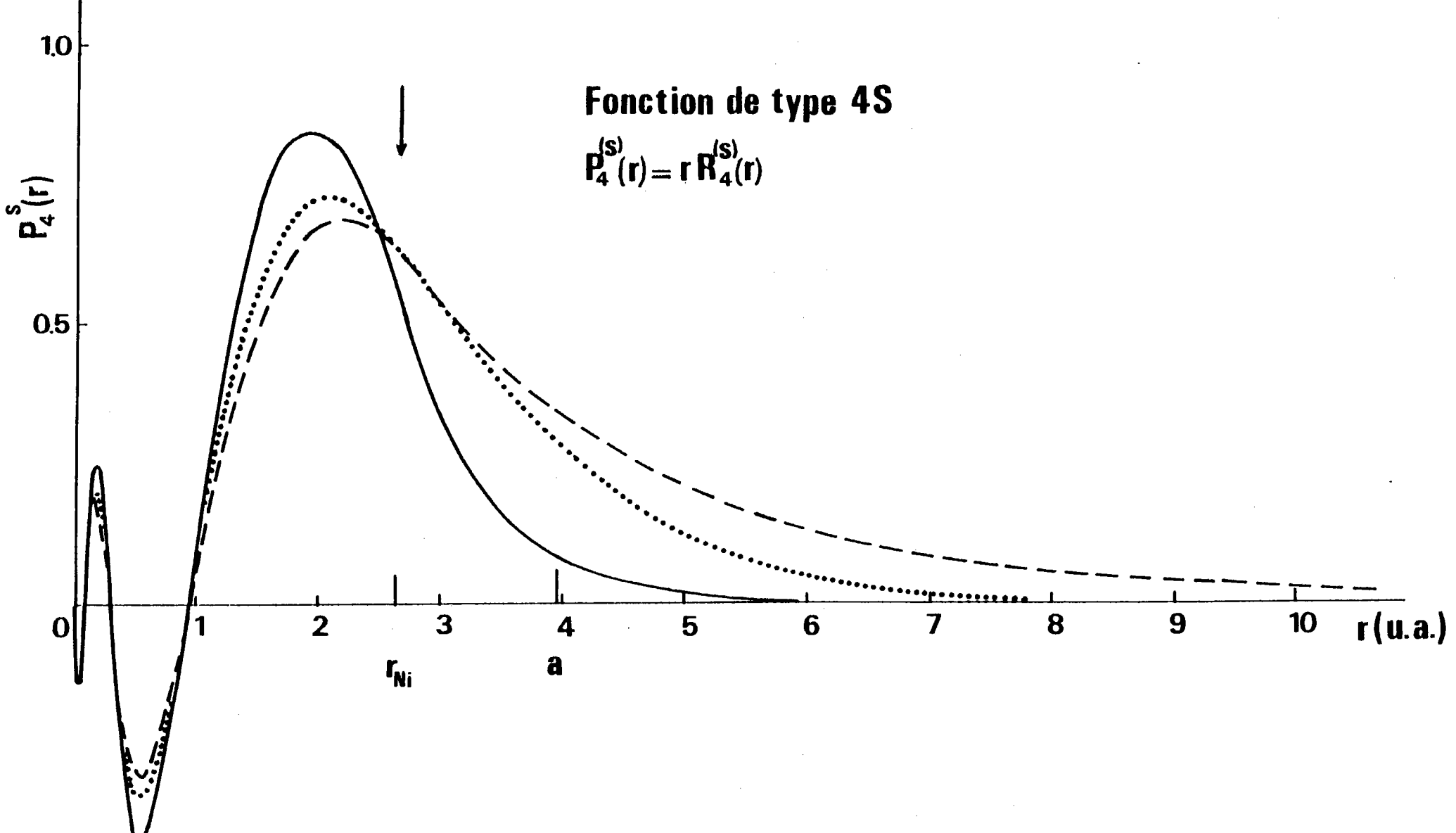


Fig. (III-4). Partie radiale $P_4^{(s)}(r)$ de la fonction d'onde de type 4s sur le site Ni dans NiO obtenue pour V_o^{Ni} = 1,2 u.a. (trait plein), comparée avec la fonction d'onde de type 4s sur le site Ni dans NiO obtenue pour V_o^{Ni} = 0 (trait tiré), et comparée avec la fonction d'onde 4S de l'ion nickel Ni^{2+} (pointillé).

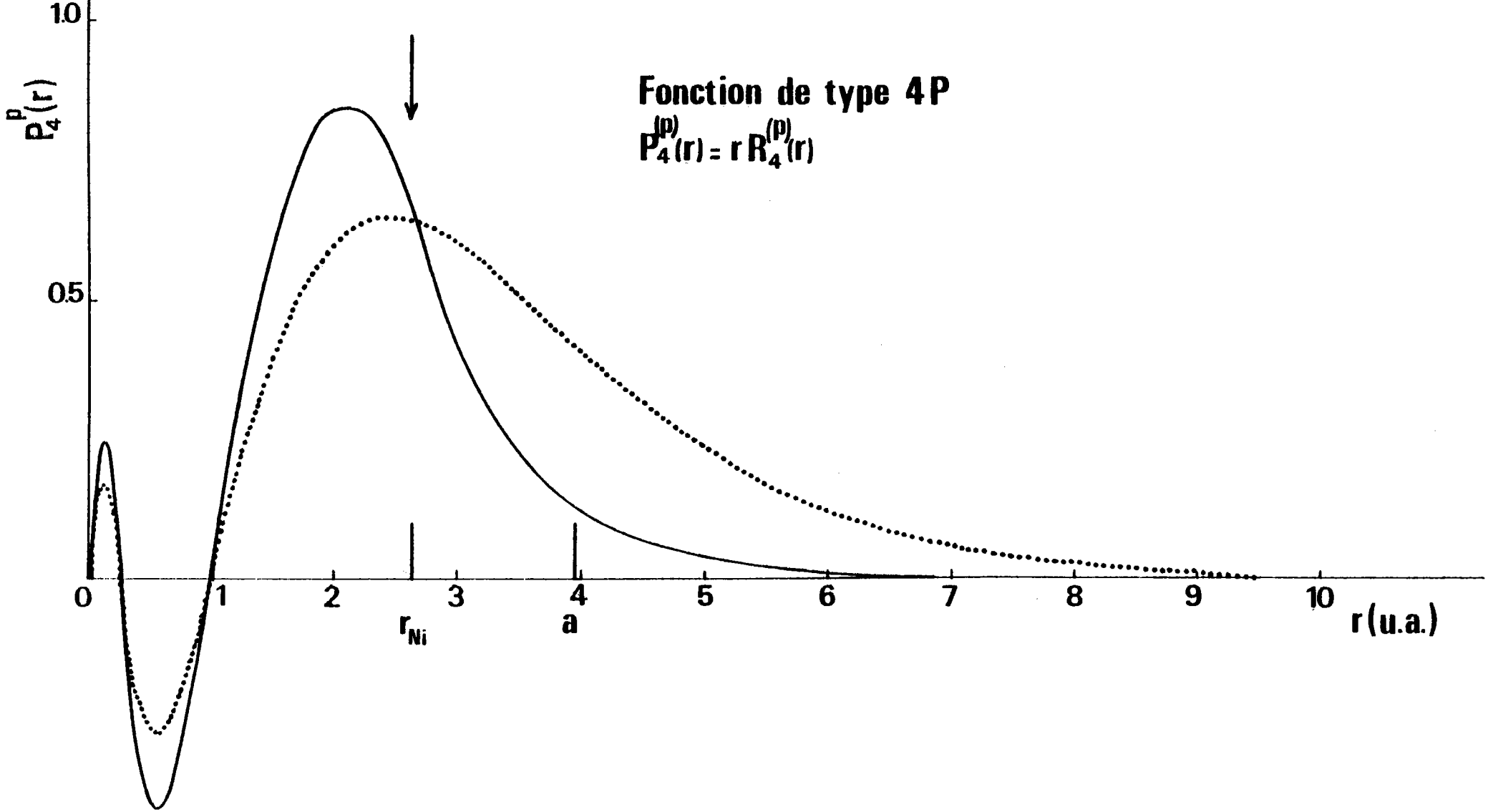


Fig. (III-5). Partie radiale $P_4^{(P)}(r)$ de la fonction d'onde de type 4p sur le site Ni dans NiO pour V_0^{Ni} = 1,2 u.a. (trait plein), comparée avec la fonction d'onde 4p de l'ion nickel Ni^{2+} (trait pointillé). Il n'existe pas de solution de type 4p sur le site Ni dans NiO pour V_0^{Ni} = 0.

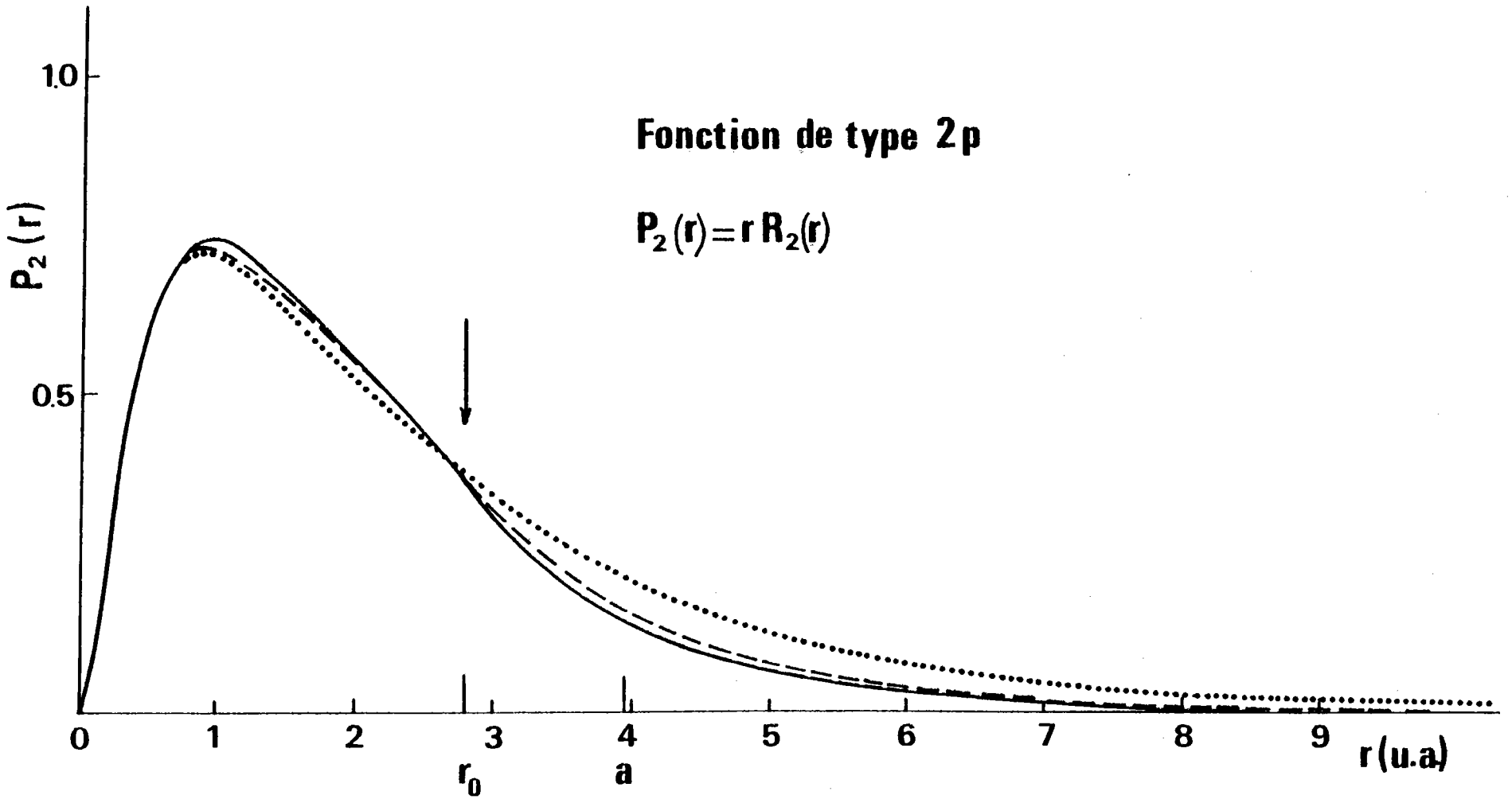


FIG. (III-6). Partie radiale $P_2(r)$ de la fonction d'onde de type 2p sur le site O dans NiO obtenue pour V_0^0 = 0,13 u.a. (trait plein), comparée avec la fonction d'onde de type 2p sur le site O dans NiO obtenue pour V_0^0 = 0 (trait tiré) et comparée avec la fonction d'onde de type 2p pour l'ion O^{--} obtenue par Watson (34) (pointillé).

La figure (III-6) représente les fonctions localisées de type 2p pour l'oxygène obtenues pour $V_o^0 = 0,13$ et $V_o^0 = 0$, ainsi que la fonction obtenue avec la méthode proposée par Watson (34). Deux remarques sont à observer : d'une part l'effet de V_o^0 est très faible parce que la localisation à déjà été assurée par le terme attractif du potentiel de Madelung, d'autre part notre fonction 2p est plus localisée que celle obtenue par Watson qui place l'ion au centre d'une sphère chargée creuse pour compenser l'ionicité.

Nous voulons encore souligner que la forme des orbitales localisées à l'intérieur de la sphère de potentiel dépend essentiellement du potentiel auto-cohérent à l'intérieur de cette sphère et tout particulièrement du choix du facteur $\alpha(r)$ dans le potentiel d'échange.

TABLEAU (III-1). Valeur des niveaux d'énergie de l'ion libre Ni^{++} avec $\alpha = 1$ et sans la correction aux grandes distances comparée à la valeur des niveaux d'énergie des fonctions localisées de l'ion Ni^{++} dans le cristal. La constante de Madelung vaut 0,858 u.a. sur le site nickel.

Les valeurs numériques sont exprimées sous forme de mantisse et d'exposant de la puissance 10. Ainsi - 0,29850+03 correspond au nombre ayant pour mantisse - 0,29850 et pour exposant de la puissance 10 le chiffre + 3.

type de la fonction d'onde	ion libre Ni^{++}	ion Ni^{++} dans le cristal avec $V_o^M = 1,2$	Différence cristal moins ion libre
1s	- 0,29850+03	- 0,29768+03	0,820
2s	- 0,35952+02	- 0,35125+02	0,827
2p	- 0,31507+02	- 0,30682+02	0,825
3s	- 0,46098+01	- 0,37773+01	0,832
3p	- 0,32540+01	- 0,24228+01	0,831
3d	- 0,10034+01	- 0,17775+00	0,825
4s	- 0,75100+00	0,15064+00	0,902
4p	- 0,51791+00	0,48365+00	1,002

3.3 Intégrales à deux centres

Les fonctions localisées et les potentiels locaux de rayon fini servent à évaluer les intégrales à deux centres. L'intégration se fait numériquement à partir des résultats tabulés des fonctions et des potentiels.

3.3.1 Méthode d'intégration

Toutes les intégrales à deux centres s'expriment d'après la méthode de Slater et Koster en fonction d'un nombre restreint d'intégrales dont l'expression générale s'écrit :

$$I(R) = \int d^3r\ \phi_i\ (\underset{\sim}{r})\ \phi_j(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R})\ . \qquad \text{(III-8)}$$

Les indices i et j représentent ici le type de la fonction d'onde caractérisée par l'ensemble des trois nombres quantiques n, ℓ et m.
Le vecteur $\underset{\sim}{R}$ sépare les deux centres O_1 et O_2 et admet l'axe Oz pour support.
En tenant compte de l'expression (III-1) pour la fonction d'onde on obtient

$$I(R) = \iiint R^*_{n_1\ell_1}(r)\ R_{n_2\ell_2}(|\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}|)r^2dr\ \overset{*}{Y}{}^{m_1}_{\ell_1}(\theta,\phi)\ Y^{m_2}_{\ell_2}(\theta_2,\phi)\sin\theta d\theta d\phi\ . \qquad \text{(III-9)}$$

Les harmoniques sphériques peuvent se mettre sous la forme générale suivante

$$Y^m_\ell\ (\theta,\phi) = P^m_\ell(\theta)\ e^{im\phi}\ .$$

Cette expression met en évidence la symétrie de révolution de I(R) autour de l'axe Oz passant par $\underset{\sim}{R}$ et montre que I(R) se ramène à une intégrale à deux dimensions. L'intégration de I(R) s'effectue sans difficultés dans le système de coordonnées r_1, r_2 dont la définition est représentée sur la figure (III-8) et dont le domaine d'intégration apparait sur la figure (III-9). Dans ce système de coordonnées I(R) devient :

$$I(R) = \frac{2\pi}{R}\int_0^\infty r_1dr_1\int_{|R-r_1|}^{R+r_1} R^*_{n_1\ell_1}(r_1)\ R_{n_2\ell_2}(r_2)\ \overset{*}{P}{}^{m_1}_{\ell_1}(r_1,r_2)\ P^{m_2}_{\ell_2}(r_1,r_2)\ r_2dr_2\ . \qquad \text{(III-10)}$$

Pour effectuer numériquement l'intégration sur les variables r_1 et r_2 nous employons un pas logarithmique. Ce pas à l'avantage d'avoir des intervalles très rapprochés près de l'origine et prend bien en compte les oscillations des fonctions d'onde. Pour réduire l'imprécision due à l'intégration numérique nous effectuons l'intégration suivant r_2 sur des intervalles successifs délimités par les zéros de la partie angulaire de l'intégrant.

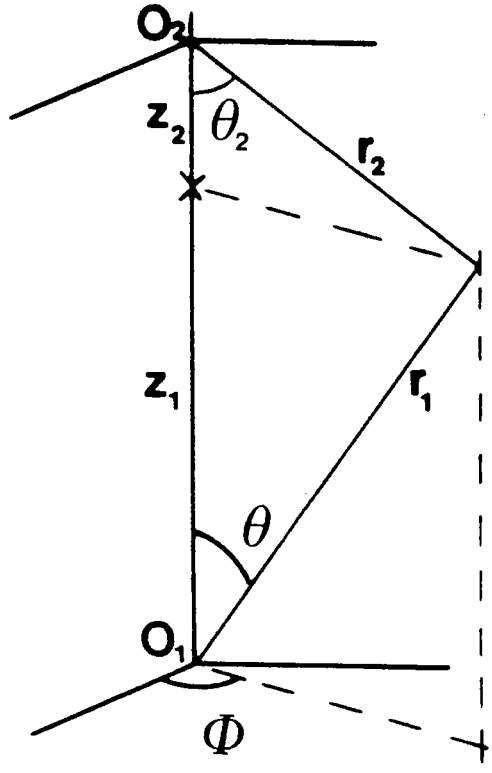


Fig. (III-7). Définition des coordonnées r_1 et r_2

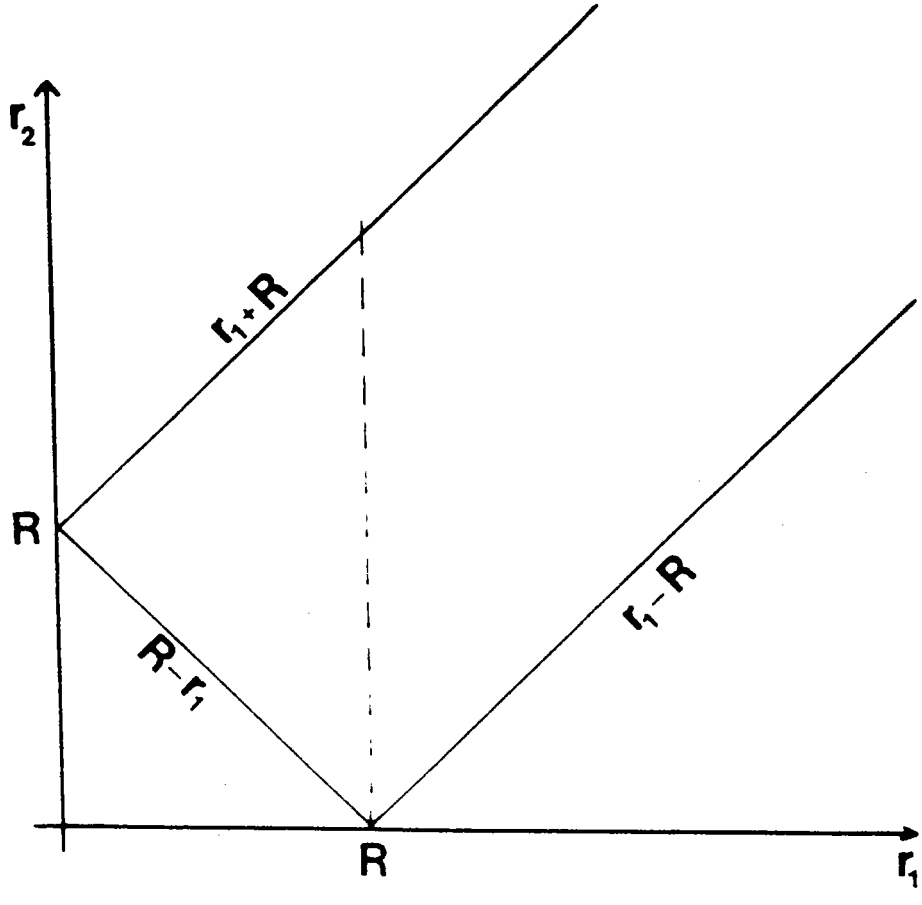


Fig. (III-8). Définition du domaine d'intégration.

Les intégrales à deux centres de type potentiel et champ cristallin font intervenir un potentiel de rayon fini qui limite l'intégration suivant r_1 entre les bornes 0 et le rayon de la sphère de potentiel.

3.3.2 Valeurs des intégrales à deux centres

Nous présentons dans le tableau (III-2) les valeurs des intégrales à deux centres nécessaires au calcul des constantes du tableau (II-3). Le temps calcul dépend principalement de la précision que l'on veut atteindre donc du quadrillage du domaine d'intégration. Pour avoir la valeur des intégrales à deux centres avec trois chiffres exacts il faut compter trente minutes de calcul sur un ordinateur univac 1130. C'est l'évaluation des intégrales à deux centres qui demande le plus de temps de calcul dans la méthode des fonctions localisées.

TABLEAU (III-2) Valeurs des intégrales à deux centres pour NiO.

Les symboles S, V et C dénotent respectivement les intégrales du type recouvrement, potentiel et champ cristallin. Les symboles σ, π et δ indicient des intégrales correspondant respectivement aux valeurs m = o, = = $\pm$ 1 et m = $\pm$ 2 des harmoniques sphériques.
Le symbole T représente les intégrales de recouvrement calculées du rayon de la sphère de potentiel jusqu'à l'infini.
Les indices s et p correspondent aux fonctions 2s et 2p de l'oxygène.
Les indices D, S et P correspondent aux fonctions 3d, 4s et 4p du nickel.
Les indices 1, 2, 3, 4, 6, 8 désignent les voisins.
Les valeurs numériques sont exprimées sous forme de mantisse et d'exposant de la puissance 10.

TABLEAU (III-2): Valeurs des intégrales à deux centres pour NiO

$S(ss\sigma)_2$ = 0,128-01	$T(ss\sigma)_2$ = + 0,777-02	$V(ss\sigma)_2$ = - 0,350-02
$S(pp\sigma)_2$ = - 0,835-01	$T(pp\sigma)_2$ = - 0,533-01	$V(pp\sigma)_2$ = 0,195-01
$S(pp\pi)_2$ = 0,219-01	$T(pp\pi)_2$ = 0,163-01	$V(pp\pi)_2$ = - 0,366-01
$S(sp\sigma)_2$ = - 0,462-01	$T(sp\sigma)_2$ = - 0,393-01	$V(sp\sigma)_2$ = 0,243-01
$S(sD\sigma)_1$ = 0,462-01	$T(sD\sigma)_1$ = 0,192-01	$V(sD\sigma)_1$ = - 0,188-01
$S(sS\sigma)_1$ = 0,124+00	$T(sS\sigma)_1$ = 0,625-01	$V(sS\sigma)_1$ = - 0,488-01
$S(sS\sigma)_3$ = 0,431-02	$T(sS\sigma)_3$ = 0,323-02	$V(sS\sigma)_3$ = - 0,669-03
$S(sP\sigma)_1$ = - 0,199+00	$T(sP\sigma)_1$ = - 0,121+00	$V(sP\sigma)_1$ = 0,106+00
$S(sP\sigma)_3$ = - 0,948-02	$T(sP\sigma)_3$ = - 0,642-02	$V(sP\sigma)_3$ = 0,254-02
$S(pD\sigma)_1$ = 0,705-01	$T(pD\sigma)_1$ = 0,182-01	$V(pD\sigma)_1$ = - 0,191-01
$S(pD\pi)_1$ = - 0,361-01	$T(pD\pi)_1$ = - 0,139-01	$V(pD\pi)_1$ = 0,687-02
$S(pS\sigma)_1$ = 0,233+00	$T(pS\sigma)_1$ = 0,744-01	$V(pS\sigma)_1$ = - 0,451-01
$S(pS\sigma)_3$ = 0,230-01	$T(pS\sigma)_3$ = 0,124-01	$V(pS\sigma)_3$ = - 0,850-03
$S(pD\sigma)_1$ = - 0,273+00	$T(pP\sigma)_1$ = - 0,110+00	$V(pP\sigma)_1$ = 0,888-01
$S(pP\pi)_1$ = 0,102+00	$T(pP\pi)_1$ = 0,575-01	$V(pP\pi)_1$ = - 0,226-01
$S(pP\sigma)_3$ = - 0,337-01	$T(pP\sigma)_3$ = - 0,237-01	$V(pP\sigma)_3$ = 0,281-02
$S(pP\pi)_3$ = 0,584-02	$T(pP\pi)_3$ = 0,423-02	$V(pP\pi)_3$ = - 0,302-03
$S(DD\sigma)_2$ = 0,473-02	$T(DD\sigma)_2$ = 0,301-02	$V(DD\sigma)_2$ = - 0,155-02
$S(DD\pi)_2$ = - 0,159-02	$T(DD\pi)_2$ = - 0,112-02	$V(DD\pi)_2$ = 0,424-03
$S(DD\delta)_2$ = 0,163-03	$T(DD\delta)_2$ = 0,122-03	$V(DD\delta)_2$ = - 0,366-04
$S(SS\sigma)_2$ = 0,334-01	$T(SS\sigma)_2$ = 0,232-01	$V(SS\sigma)_2$ = - 0,543-02
$S(SS\sigma)_4$ = 0,157-02	$T(SS\sigma)_4$ = 0,132-02	$V(SS\sigma)_4$ = - 0,133-03
$S(SS\sigma)_6$ = 0,133-03	$T(SS\sigma)_6$ = 0,117-03	$V(SS\sigma)_6$ = - 0,827-05
$S(SS\sigma)_8$ = 0,160-04	$T(SS\sigma)_8$ = 0,145-04	$V(SS\sigma)_8$ = - 0,816-06
$S(PP\sigma)_2$ = - 0,106+00	$T(PP\sigma)_2$ = - 0,746-01	$V(PP\sigma)_2$ = 0,167-01
$S(PP\pi)_2$ = 0,181-01	$T(PP\pi)_2$ = 0,140-01	$V(PP\pi)_2$ = - 0,213-02
$S(PP\sigma)_4$ = - 0,884-02	$T(PP\sigma)_4$ = - 0,755-02	$V(PP\sigma)_4$ = 0,673-03
$S(PP\pi)_4$ = 0,977-03	$T(PP\pi)_4$ = 0,856-03	$V(PP\pi)_4$ = - 0,637-04
$S(PP\sigma)_6$ = - 0,115-02	$T(PP\sigma)_6$ = - 0,103-02	$V(PP\sigma)_6$ = 0,628-04
$S(PP\pi)_6$ = 0,102-03	$T(PP\pi)_6$ = 0,928-04	$V(PP\pi)_6$ = - 0,496-05
$S(PP\sigma)_8$ = - 0,201-03	$T(PP\sigma)_8$ = 0,184-03	$V(PP\sigma)_8$ = 0,884-05
$S(PP\pi)_8$ = 0,153-04	$T(PP\pi)_8$ = 0,142-04	$V(PP\pi)_8$ = - 0,611-06
$S(DS\sigma)_2$ = 0,114-01	$T(DS\sigma)_2$ = 0,805-02	$V(DS\sigma)_2$ = - 0,424-02
$S(DP\sigma)_2$ = - 0,215-01	$T(DP\sigma)_2$ = - 0,167-01	$V(DP\sigma)_2$ = 0,103-01
$S(DP\pi)_2$ = 0,532-02	$T(DP\pi)_2$ = 0,453-02	$V(DP\pi)_2$ = - 0,221-02
$S(SP\sigma)_2$ = - 0,633-01	$T(SP\sigma)_2$ = - 0,497-01	$V(SP\sigma)_2$ = 0,133-01
$S(SP\sigma)_4$ = - 0,412-02	$T(SP\sigma)_4$ = - 0,379-02	$V(SP\sigma)_4$ = 0,563-03
$S(SP\sigma)_6$ = - 0,455-03	$T(SP\sigma)_6$ = - 0,453-03	$V(SP\sigma)_6$ = 0,536-04

$C(ss\sigma)_1$ = - 0,433-02	$C(ss\sigma)_2$ = - 0,201-03
$C(pp\sigma)_1$ = - 0,400-01	$C(pp\sigma)_2$ = - 0,307-02
$C(pp\pi)_1$ = - 0,240-02	$C(pp\pi)_2$ = - 0,132-03
$C(DD\sigma)_1$ = - 0,113-02	$C(DD\sigma)_2$ = - 0,777-04
$C(DD\pi)_1$ = - 0,542-03	$C(DD\pi)_2$ = - 0,655-05
$C(DD\delta)_1$ = - 0,678-04	$C(DD\delta)_2$ = - 0,158-06
$C(SS\sigma)_1$ = - 0,874-02	$C(SS\sigma)_2$ = - 0,488-03
$C(PP\sigma)_1$ = - 0,308-01	$C(PP\sigma)_2$ = - 0,257-02
$C(PP\pi)_1$ = - 0,395-02	$C(PP\pi)_2$ = - 0,811-04

CHAPITRE IV :

STRUCTURE DE BANDES ET DENSITE ELECTRONIQUE DE NiO

4.1 Situation théorique

4.1.1 Rappel des résultats de structure de bandes antérieurs

4.1.2 Problème lié à la description en bande pour NiO

4.1.3 Point de vue du présent travail

4.2 Choix des paramètres

4.2.1 Choix du rayon pour les sphères de potentiel

4.2.2 Choix de la valeur des constantes du potentiel extérieur

4.2.3 Remarques sur le choix de la valeur α du paramètre d'échange

4.3 Effet du champ cristallin

4.4 Structure de bandes

4.4.1 Calcul de bandes à partir de fonction obtenues avec un potentiel extérieur nul

4.4.2 Valeurs des constantes

4.4.3 Structures de bandes et densité d'états

4.5 Densité de charge

4.5.1 Expression de la densité de charge

4.5.2 Résultats

4.6 Conclusion

CHAPITRE IV :

STRUCTURE DE BANDES ET DENSITE ELECTRONIQUE DE NiO

Après avoir situé notre travail par rapport aux différentes approches de la littérature nous présentons les résultats de l'application de la méthode des fonctions localisées semi-empirique à NiO. Nous comparons notre structure de bandes avec celles obtenues par des méthodes plus élaborées. Nous mettons en évidence l'influence de la covalence sur la séparation du champ cristallin et nous déterminons la déviation à l'ionicité parfaite de + 2 à partir des courbes de densités de charge.

4.1 Situation théorique

4.1.1 Rappel des résultats de structure de bandes antérieurs

Des calculs de structure de bandes non autocohérents, basés sur l'évaluation de la densité de charge locale ont été effectués par Yamashita (35), Wilson (36) et Matheiss (37). Yamashita fut le premier à décrire NiO par une méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (L.C.A.O.) mais malheureusement ses résultats sont en désaccord avec l'expérience puisqu'il a obtenu une bande 3d étroite au milieu de la bande 2p de l'oxygène. En effet l'ionicité du composé implique un schéma de bandes dans lequel la bande 2p de l'oxygène se trouve en dessous de la bande 3d du métal. Wilson a effectué un calcul de bandes qui tient compte de l'antiferromagnétisme en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (A.P.W.) avec un potentiel d'échange différent pour les spins ↑ et ↓. Cela se traduit par une séparation en énergie entre les électrons de ↑ et ↓ avant l'application du champ cristallin. De cette façon Wilson arrive à montrer que NiO est un semi-conducteur mais le même traitement appliqué à CoO ne permet pas d'expliquer ses propriétés électriques. Mattheiss a présenté des résultats de structures de bandes concernant toute la série des oxydes des métaux de transition sans faire intervenir l'ordre magnétique. En utilisant la méthode des ondes planes augmentées complétée par une méthode d'interpolation à partir des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques l'auteur trouve une bande interdite de 4,14 e.V entre la bande 2p de l'oxygène et la bande 3d du nickel.

Plus récemment Collins et al.(38) et Kunz et al.(39) ont présenté des méthodes autocohérentes pour le calcul des bandes non magnétiques. Collins et al. ont utilisé une approximation autocohérente de la densité locale dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock qui leur a permis de réduire la bande d'énergie

interdite entre la bande 2p et 3d à 1 e.V.. Kunz et al. ont introduit des effets de corrélation dans un calcul autocohérent de Hartree-Fock et on obtenu ainsi un faible recouvrement entre les bandes 2p et 3d, en accord avec les résultats expérimentaux de densité d'états. Dernièrement Kunz (40) traite le cas magnétique et le cas antiferromagnétique en utilisant une méthode de Hartree-Fock non restreinte où les bandes sont définies à partir de la différence entre les énergies totales et non à partir des valeurs propres de Koopmans (41). Il décrit les états 3d dans un modèle de "liaison de valence" et trouve une bande interdite de 4,8 e.V. entre la bande des niveaux 3d et la bande 4s ainsi qu'un recouvrement entre les bandes 2p et 3d.

Mentionnons que des calculs de "cluster" sur l'ensemble NiO_6^{-10} ont été réalisés par Johnson et al. (42), Messmer et al. (43) et Surratt et al. (44). La méthode du champ autocohérent X_α(S.C.F.-X_α) a permis à Johnson et al. et à Messmer et al. de trouver les états 3d au dessus des états 2p tandis que Surratt et al. ont obtenu une largeur correcte pour les états 2p et 3d avec un faible recouvrement entre ces états.

La plupart des calculs de structure de bandes ont été limités au calcul de la bande de valence et seuls les calculs de Kunz ont été comparés aux résultats de photoémission.

4.1.2 Problème lié à la description des bandes d pour NiO

Dans la théorie des bandes le comportement électrique d'un composé est lié au remplissage des bandes d'énergie. Pour NiO possédant huit électrons d, la bande d correspondante est partiellement remplie et la théorie de Bloch - Wilson prévoit un comportement métallique pour ce composé alors qu'expérimentalement NiO est un bon semi-conducteur. Mott (45) a été le premier à donner une explication satisfaisante à l'échec de la théorie des bandes en faisant intervenir pour les électrons 3d la notion de corrélation intraatomique ou, en d'autres termes, la répulsion coulombienne qui s'exerce entre ces deux électrons localisés. Dans un cristal le système des électrons est caractérisé par la largeur de bande W et par l'énergie de Coulomb intraatomique U. L'énergie gagnée par la délocalisation des électrons due à la formation des bandes est proportionnelle à W mais ne suffit pas à vaincre l'énergie de répulsion coulombienne lorsque deux électrons itinérants se trouvent au voisinage du même site. Il est plus favorable énergétiquement de conserver les électrons sur leur site que de les rendre libres de se déplacer dans le cristal. Dans l'explication de Mott les phénomènes de transport sont dus à des transitions de la forme $3d^n + 3d^n \rightarrow 3d^{n-1} + 3d^{n+1}$ qui requièrent une énergie d'autant plus grande que les électrons 3d sont localisés. Lorsque l'énergie de

corrélation U devient plus importante que la largeur de bande le phénomène de transport devient impossible et explique de ce fait l'origine des propriétés semi-conductrices de l'oxyde de nickel. De tels composés sont appelés des isolants de Mott. Le caractère isolant est représenté par la condition $W<U$, tandis que le caractère métallique correspond à $W>U$, la transition ayant lieu pour $W\approx U$. On peut obtenir une estimation de W à partir des résultats expérimentaux mais la détermination de U demeure un problème complexe qui ne comporte pas de solution exacte. La définition formelle donnée par Hubbard (46) correspond à l'énergie de répulsion coulombienne entre deux électrons de spin opposé sur le même site dans un solide. Si ϕ_d représente l'orbitale 3d sur un site :

$$U = \langle \phi_d \phi_d \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_d \phi_d \rangle \cdot$$

Comme le calcul de U est très compliqué à cause des effets d'écran et de corrélation on utilise souvent des définitions phénoménologiques. L'une d'elles consiste à admettre pour U l'énergie de la transition $3d^n + 3d^n \rightarrow 3d^{n-1} + 3d^{n+1}$ correspondant à un exciton de Wannier. Une autre consiste à prendre pour U la valeur du dénominateur qui apparaît dans l'expression de l'intégrale d'échange J dans la théorie du superéchange d'Anderson (47)

$$J = \frac{2\ t^2}{U},$$

où t est l'intégrale de transfert entre deux spins seconds voisins métal.
Il en résulte que la valeur estimée pour U varie dans des limites très importantes comprise entre 1 et 14 e.V.. Ainsi la valeur proposée est de 1 à 5 e.V. par Austin et Mott (48), 13 e.V. par Adler et Feinleib (49), 4 e.V. par Wilson (36), 7.2 e.V. par Messick et al. (50), 1 à 3 e.V. par Hüfner et Wertheim (51), 10 e.V. par Brandow (52), 5 e.V. par Catlow et Muxworthy (53). L'effort consacré par ces différents auteurs pour évaluer la valeur de U réside dans le fait qu'elle est reliée à la largeur de la bande d mais surtout parce qu'elle conditionne l'interprétation des résultats optiques.

4.1.3 Point de vue du présent travail

Nous avons vu au paragraphe précédent qu'un calcul de structure de bandes ne permet pas de décrire les propriétés électriques de NiO, aussi nous faisons appel à l'argument de Mott appliqué aux électrons 3d pour expliquer les propriétés semi-conductrices du composé. Dès lors le propos de notre étude se borne à trouver un accord satisfaisant entre notre structure de bandes et les résultats expérimentaux de photoémission et de réflectance puisqu'il n'est pas possible de traiter simultanément les propriétés optiques et électriques dans

un modèle de bandes. Il est aujourd'hui largement admis qu'il faut décrire les états d dans le cristal non pas comme une bande mais comme un ensemble d'états 3d. Cependant pour étudier les états d il faut tenir compte des deux faits suivants : d'une part le recouvrement entre deux fonctions d bien que faible n'est pas nul et d'autre part la description d'un état du cristal impose l'utilisation d'une fonction de Bloch à cause de la symétrie de translation. Il en résulte que chaque état d possède une certaine dispersion qui fait que l'ensemble des états d se présente sous l'aspect d'une bande et non pas sous l'aspect d'états individuels. L'hypothèse de travail que nous formulons est que grâce aux fonctions 3d localisées nous pouvons décrire cette bande en utilisant la méthode des liaisons fortes. Concrêtement nous calculons dans un modèle non magnétique les bandes de valence et de conduction en adaptant les rayons des sphères de potentiels et les potentiels extérieurs de façon à avoir un recouvrement entre les densités 2p et 3d. La comparaison avec les propriétés optiques sera le critère de qualité retenu pour tester les bandes ainsi obtenues.

4.2 Choix des paramètres

Il n'existe pas de règle qui donne infailliblement les meilleures valeurs pour les paramètres si ce n'est de minimiser l'énergie par rapport à ces quantités,ce qui est beaucoup trop compliqué pour être mis en oeuvre. Aussi le choix des paramètres,à savoir le rayon de la sphère de potentiel et la valeur du potentiel extérieur,est principalement conditionné par les données expérimentales, en premier lieu la nature ionique du composé NiO. Les configurations des atomes de nickel et de l'oxygène sont :

$$Ni : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2$$

$$O : 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$$

Pour avoir un composé ionique il faut que les deux électrons 4s du nickel se reportent sur l'oxygène de façon à avoir un ion O^{--} et un ion Ni^{++}. Du point de vue shéma de bandes les niveaux énergétiques se remplissant par énergie croissante à raison de deux électrons par niveau cela se traduit par une bande 2p de l'oxygène en dessous de la bande 3d du nickel. Les paramètres devront être choisis de façon à être en accord avec le schéma de bandes et avec les autres observations expérimentales disponibles.

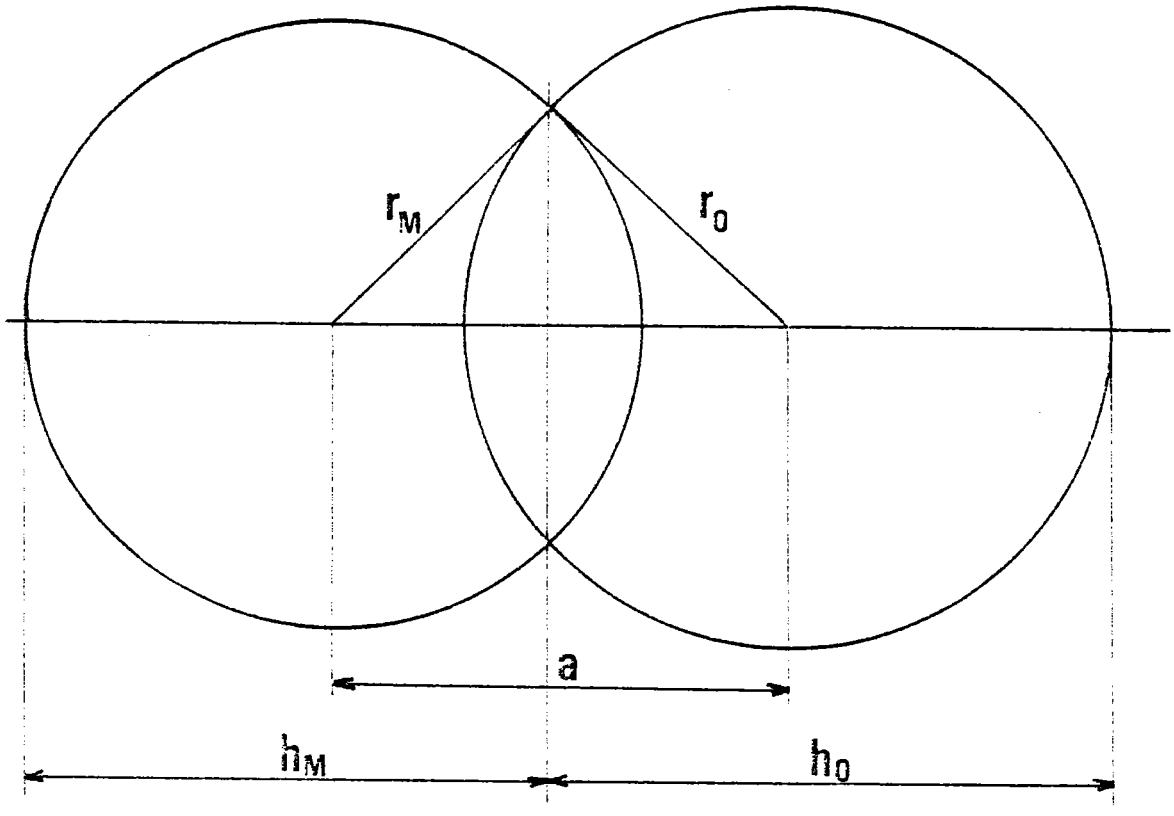
4.2.1 Choix du rayon pour les sphères de potentiel

Comme les fonctions 2p de l'oxygène sont plus étendues que les fonctions 3d du nickel et comme il faut rendre possible l'existence de l'ion O^{--} à l'intérieur du cristal alors qu'il n'existe pas à l'état libre, nous prenons le rayon de la sphère de potentiel de l'oxygène supérieur au rayon de la sphère de potentiel du métal. Le rayon de la sphère oxygène est pris égal à la moitié de la distance entre deuxièmes voisins pour ne pas compliquer le recouvrement des sphères. Le rayon de la sphère de potentiel métal s'en déduit immédiatement en imposant que la somme des volumes des sphères de potentiel égale le volume de la cellule unité. En ne comptant pas le recouvrement entre les deux sphères le volume total s'écrit :

$$V = 6\pi\,(h_M^2\, r_M + h_O^2\, r_O) - \frac{20\pi}{3}\,(r_M^3 + r_O^3) - 2\pi\,(h_M^3 + h_O^3)$$

avec $$h_M = \frac{(r_M + a)^2 - r_O^2}{2a}$$

$$h_O = \frac{(r_O + a)^2 - r_M^2}{2a}$$



h_M et h_O sont représentés sur la figure (IV-1).
Les valeurs retenues pour les rayons sont r_O = 2,8 et R_M= 2,65 u.a. Le volume occupé est alors de 95 %.

4.2.2 Choix de la valeur des constantes du potentiel extérieur

Pour obtenir les fonctions de base nécessaire à la description des bandes de conduction issues des fonctions 4s et 4p il faut choisir V_0^M de façon à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger pour ces fonctions. La constante V_0^O doit alors être ajustée moyennant un calcul de bandes préliminaire de sorte à obtenir une structure de bandes compatible avec les résultats expérimentaux. En fonction des valeurs des constantes on observe le comportement général suivant : à rayon fixé, lorsqu'on augmente la valeur de la constante de potentiel, les niveaux d'énergie supérieur s'écartent les uns des autres et les orbitales sont plus confinées spatialement. Pour une constante de potentiel fixé, lorsqu'on augmente le rayon, les niveaux d'énergie supérieur se rapprochent les unsdes autres et les orbitales s'étendent plus dans l'espace.

4.2.3 Remarques sur le choix de la valeur α du paramètre d'échange

Dans ce paragraphe nous allons montrer à l'aide de quelques exemples que la valeur $\alpha = 1$ utilisée dans notre calcul est la mieux adaptée pour décrire le potentiel du cristal. On distingue deux cas selon que le rayon de la sphère de potentiel de l'oxygène est supérieur ou inférieur au rayon de la sphère de potentiel du métal.

Nous avons étudié plus particulièrement le cas où le rayon de la sphère de potentiel oxygène est supérieur au rayon de la sphère métal. Les résultats sont regroupés dans les quatre premières colonnes du tableau (IV-1) qui admettent les valeurs $r_M = 2{,}65$, $r_0 = 2{,}8$ et $V_0^M = 1{,}2$ unités atomiques. On tient compte de deux possibilités pour le coefficient d'échange à savoir $\alpha = 1$ (Kohn-Sham) et $\alpha = 1{,}5$ (Slater).

Les valeurs de la première colonne donnent les meilleurs résultats pour la structure de bandes et illustrent l'application de la méthode des fonctions localisées semi-empirique à l'oxyde de nickel.

Dans le deuxième cas bien qu'on obtienne, grâce à $\alpha_0 = 1{,}5$, des fonctions 2p beaucoup plus localisées que dans le premier exemple la solution n'est pas à retenir parce qu'elle engendre une bande 2p plus large. Ce résultat est vérifié aisément en se servant du tableau (IV-2) où sont représentées les intégrales à deux centres de la fonction 2p correspondant aux cas 1 et 2 et en utilisant les relations donnant les énergies aux points Γ_{15} et X_4.

$$E(\Gamma_{15}) = \frac{P_0 + 4\left[V(pp\sigma)_2 - V_0^O T(pp\sigma)_2\right] + 8\left[V(pp\pi)_2 - V_0^O T(pp\pi)_2\right] + E_p\left[1+4S(pp\sigma)_2+8S(pp\pi)_2\right]}{1+4S(pp\sigma)_2+8S(pp\pi)_2}$$

$$E(X_4) = \frac{P_0 - 4\left[V(pp\sigma)_2 - V_0^O T(pp\sigma)_2\right] + Ep\left[1-4S(pp\sigma)_2\right]}{1-4S(pp\sigma)_2}$$

Tableau (IV-1):Potentiels extérieurs et niveaux d'énergie pour différentes valeurs des rayons et du coefficient d'échange en unités atomiques.

Colonne	1	2	3	4	5
r_M	2,65	2,65	2,65	2,65	2,8
r_O	2,8	2,8	2,8	2,8	2,65
α_M	1,0	1,0	1,5	1,5	1,0
α_O	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0
V_o^M	1,2	1,2	2,5	1,2	1,2
V_o^O	0,13	0,9	0,13	-0,1	0,025
$4pM^{++}$	0,484	0,547	0,434	0,342	0,380
$4sM^{++}$	0,151	0,215	0,064	0,0	0,065
$3dM^{++}$	-0,177	-0,131	-0,477	-0,489	-0,217
$2pO^{--}$	-0,143	-0,187	-0,135	-0,344	-0,158
$2sO^{--}$	-0,649	-0,731	-0,642	-0,875	-0,665

Tableau (IV-2):Valeurs des intégrales à deux centres en unités atomiques pour les fonctions 2p de l'oxygène correspondant aux colonnes 1 et 2 du tableau IV-1.
Les valeurs numériques sont exprimées sous forme de mantisse et d'exposant de la puissance 10.

Intégrales à deux centres	cas 1	cas 2
$S(pd\sigma)_1$	0,705-01	0,723-01
$S(pp\sigma)_2$	-0,835-01	-0,253-01
$S(pp\pi)_2$	0,219-01	0,339-02
$T(pp\sigma)_2$	-0,533-01	-0,155-01
$T(pp\pi)_2$	0,162-01	0,234-02
$V(pp\sigma)_2$	0,195-01	0,637-02
$V(pp\pi)_2$	-0,366-02	-0,680-03
P_o	-0,114	-0,07
E_p	-0,143	-0,187
V_o^O	0,13	0,9
$E(\Gamma_{15})-E(X_4)$	0,1	0,125

Dans les expressions précédentes on n'a pas tenu compte de la fonction 4p du métal. Par contre la bande 3d n'est pratiquement pas modifiée parce que les valeurs du recouvrement entre les fonctions 3d ainsi que le recouvrement entre les fonctions 2p et 3d n'ont pas varié de façon notable. Le fait que la valeur de l'intégrale de recouvrement $S(pd\sigma)_1$ est du même ordre de grandeur pour des fonctions 2p très différentes provient de la partie angulaire de l'intégrale. L'information à retenir est que les fonctions les plus localisées n'assurent pas forcément une bonne description en termes de bandes parce qu'elles sont obtenues par l'intermédiaire du potentiel extérieur qui est compensé dans les éléments de matrice. Si ces fonctions n'avaient pas été le résultat de l'introduction du potentiel extérieur on aurait effectivement trouvé des bandes plus étroites. On met ainsi en évidence que le critère à adopter pour les fonctions localisées est non pas leur degré de localisation mais leur aptitude à reproduire les vraies fonctions du cristal. Néanmoins on peut penser que les valeurs $\alpha_M = 1$ et $\alpha_O = 1,5$ sont adaptées pour décrire respectivement les électrons d du nickel et les électrons 2p de l'oxygène et qu'il est raisonnable de chercher une solution en diminuant les deux valeurs du potentiel extérieur de manière à trouver des fonctions 2p moins localisées. Malheureusement on se heurte alors à une autre difficulté qui est engendrée par les fonctions 4s et 4p du nickel dont la localisation n'est plus suffisante pour pouvoir utiliser les fonctions telles quelles dans la méthode des liaisons fortes. Ce cas est illustré par notre première tentative de calcul de bandes sur NiO où nous avons pris le potentiel extérieur égal à zéro (16).

Le troisième exemple avec $\alpha_O = 1$ pourrait convenir au niveau des fonctions de l'oxygène puisqu'elles sont comparables à celles du cas 1. Cependant pour compenser l'abaissement des niveaux du métal dû à l'échange de Slater $\alpha_M = 1,5$ il faut augmenter la valeur de V_O^M déjà très élevée dans des proportions tout à fait irréalistes. De plus cette solution traite l'échange entre les électrons 3d comme s'ils étaient libres. Or les corrélations ou répulsions importantes entre ces électrons réduisent le potentiel d'échange, réduction qui se traduit sur le coefficient d'échange par une valeur plus proche de 1 que de 1,5. Les deux raisons précédentes font que nous éliminons le troisième cas.

Dans le quatrième exemple on prend $\alpha = 1,5$ à la fois pour l'oxygène et le métal. Pour avoir des niveaux d'énergie individuels dans l'ordre du cas 1 il faut appliquer un potentiel V_O^M beaucoup plus important ce qui accroît la différence entre les valeurs des potentiels extérieurs. La disproportion entre les potentiels extérieurs ainsi que la valeur 1,5 pour le coefficient d'échange du métal nous dissuadent de retenir cette possibilité bien qu'elle puisse donner lieu à un calcul de bandes.

Dans le cas où le rayon de la sphère métal est supérieur au rayon de la sphère oxygène les mêmes conclusions s'appliquent pour le couple de valeurs α_O et α_M. L'augmentation du rayon de la sphère de potentiel du site métal abaisse les niveaux d'énergie de l'ion nickel et la diminution des rayons de la sphère de potentiel du site oxygène remonte les niveaux d'énergie de l'ion oxygène. Pour redresser cette tendance il faut augmenter le potentiel métal V_o^M et diminuer le potentiel oxygène V_o^O. Comme dans la méthode des fonctions localisées semi-empiriques le choix des paramètres n'est pas unique puisqu'ils servent à approcher au mieux les fonctions du cristal, nous présentons dans la colonne 5 du tableau (IV-1) un autre choix de paramètres pour une solution possible. Cette solution donne naissance à une structure de bandes très voisine de la structure de bandes correspondant au cas 1 et représente par conséquent une structure de bandes équivalente pour le cristal.

4.3 Effet du champ cristallin

Un champ cubique sépare les cinq niveaux dégénérés d d'un atome ou d'un ion d'un métal de transition en un niveau triplement dégénété t_{2g}, en dessous d'un niveau doublement dégénéré e_g. Dans un cristal Matheiss (54) associe la séparation du champ cristallin non pas à la différence des énergies de bande au centre de la zone de Brillouin entre Γ_{12} et $\Gamma_{25'}$, mais à la différence des énergies moyennes de la bande e_g issues des orbitales d de symétrie $3z^2-r^2$ et x^2-y^2 et de la bande t_{2g} issue des orbitales d de symétrie xy, yz et zx. En utilisant la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (L.C.A.O.), il montre que la différence des énergies moyennes s'exprime en fonction de trois paramètres Δ_S, Δ_σ et Δ_π et que la largeur de la bande e_g est proportionnelle à $(\Delta_S + \Delta_\sigma)$, tandis que la largeur de la bande t_{2g} est proportionnelle à Δ_π. Dans l'appendice IV nous avons appliqué la démonstration de Mattheiss pour ReO_3 au cas de NiO. Avec nos constantes définies dans les tableaux (II-3) et (II-4) les expressions de Δ_S, Δ_σ et Δ_π s'écrivent :

$$\Delta_S = 6\,\frac{\left[S(sd\sigma)_1 E_0 - V_{14}\right]^2}{E_0 - s_0} \qquad \text{(IV-1a)}$$

$$\Delta_\sigma = 6\,\frac{\left[S(pd\sigma)_1 E_0 - V_{20}\right]^2}{E_0 - p_0} \qquad \text{(IV-1b)}$$

$$\Delta\pi = 8\,\frac{\left[S(pd\pi)_1 D_0 - V_{19}\right]^2}{D_0 - p_0} \qquad \text{(IV-1c)}$$

La différence Δ entre les énergies moyennes des bandes e_g et t_{2g} devient :

$$\Delta = E_0 - D_0 + \frac{1}{2}(\Delta_S + \Delta_\sigma) - \frac{1}{2}\Delta\pi \qquad \text{(IV-2)}$$

Mattheiss montre que l'expression précédente est identique au paramètre du champ cristallin obtenu à partir d'un calcul moléculaire appliqué à un complexe octaédrique isolé, ayant au centre un métal de transition. L'expression Δ décrit les effets du champ cristallin en termes de recouvrement et de covalence entre les orbitales d du métal et les orbitales s et p de l'oxygène par l'intermédiaire des intégrales à deux centres de recouvrement et d'énergie contenues dans Δ_S, Δ_σ et $\Delta\pi$. L'expression Δ décrit aussi l'influence de l'ionicité du composé grâce aux constantes E_0 et D_0 puisque la différence dans notre cas est pratiquement égale à $\frac{10}{21}$ A . Cette quantité représente la séparation des niveaux individuels en présence d'un potentiel à symétrie cubique qui résulte de la contribution coulom-

bienne à longue portée des charges ioniques sur les sites du réseau. Ainsi l'utilisation de la méthode des liaisons fortes et le traitement en perturbation de la partie cubique du potentiel de Madelung permet d'exprimer la séparation du champ cristallin sous forme de deux contributions : une partie ionique provenant du champ électrostatique des ions entourant l'ion nickel et une partie covalente provenant du recouvrement des orbitales.

Tableau (IV-3): Contribution et séparation du champ cristallin en e.V..La séparation due au modèle ionique est $\frac{10}{21}$ A = 0,24 e.V..

paramètre	Mattheiss *	Présent travail
$E_o - D_o$	- 0,15	0,20
Δ_S	0,60	0,53
Δ_σ	1,66	3,23
Δ_π	0,44	1,70
$\Delta_S + \Delta_\sigma$	2,26	3,76
Δ	0,76	1,23
Δ_{exp}		1,13[a] 1,10[b] 1,09[c]

*Référence (37) , [a]Référence (55), [b]Référence (56), [c]Référence (57)

Nous constatons d'après les résultats du tableau (IV-3) que la contribution covalente améliore les résultats du modèle des charges ponctuelles et qu'on obtient un bon accord avec la valeur expérimentale. La contribution ionique produit une faible séparation dans le bon sens de l'ordre de 0,25 e.V. tandis que la séparation due à la contribution covalente est de l'ordre de 1 e.V.. Il en résulte que pour NiO nous attribuons l'origine de la séparation du champ cristallin aux effets de l'ionicité et de la covalence. La même conclusion a été adoptée par Owen et Thornley (58) dans le cas de $KNiF_3$ pour rendre compte des résultats expérimentaux. Les écarts importants observés au niveau des largeurs de bandes entre nos résultats et ceux de Mattheiss sont dus à nos intégrales d'énergie plus importantes et à l'absence de bande interdite entre la bande 2p et la bande 3d. Dans le cas de NiO il n'est pas possible d'expliquer la séparation du champ cristallin à partir d'un modèle ionique de charges ponctuelles car même en prenant la

valeur de $<r^4>$ correspondant à l'ion libre on arrive au mieux à une séparation de 0,37 e.V..De même les intégrales de type "champ cristallin" ne peuvent expliquer davantage l'origine de la séparation. Ces intégrales ne dépendent pas de $\underset{\sim}{k}$ et séparent habituellement les niveaux d'énergies suivant l'environnement cristallin, d'où leur dénomination. Pour NiO la séparation, quoique très faible, est dans le mauvais sens comme en témoignent les valeurs K_{3D_2} et K_{3D_3} du tableau (IV-4). La même constatation a été faite par Mattheiss (37) ainsi que le montre la première ligne du tableau (IV-3), mais c'est Kleiner (59) qui fut le premier à montrer l'origine de la contribution négative à la séparation. La séparation due au champ cristallin ainsi que la largeur des bandes provient de l'hybridation des fonctions 2p et 3d et peut de ce fait avoir une interprétation à partir de la structure de bandes. Toutefois il est inutile de rechercher l'identité entre les valeurs expérimentales et calculées à cause des approximations faites pour établir la relation (IV-2), bien que ces approximations ne remettent pas en cause les conclusions sur l'origine de la séparation du champ cristallin.

4.4 Structure de bandes

4.4.1 Calcul de bandes à partir de fonctions obtenues avec un potentiel extérieur nul

Au début de notre étude sur les structures de bandes nous avons considéré un cas plus simple que celui exposé dans les chapitres précédents et qui consiste à prendre le potentiel à l'extérieur de la sphère égal à zéro. Sans la barrière de potentiel on ne peut pas assurer la localisation des fonctions d'onde dont le niveau d'énergie est proche de zéro. La résolution de l'hamiltonien local par la procédure autocohérente décrite dans le paragraphe (3.1.3) donne une fonction 4s très étendue et n'admet pas de solution pour la fonction 4p. La bande de conduction se réduit à la bande issue de la seule fonction 4s. Les bandes de valence et de conduction ne peuvent pas être traitées simultanément à moins d'introduire un aménagement qui compense le recouvrement trop important entre les fonctions 4s. Dans notre calcul cet aménagement consiste à ajuster les valeurs des constantes de l'élément de matrice H(10,10) de façon à obtenir une bande 4s satisfaisante du point de vue largeur, et du point de vue bande interdite entre la bande 3d et 4s. Concrètement on se place dans la direction r - X , on fixe les valeurs de la bande 4s de façon à avoir une largeur de bande vraisemblable et on détermine les coefficients de l'élément de matrice H(10,10). En l'absence de potentiel localisateur pour avoir la bande 2p en dessous de la bande 3d nous devons introduire un coefficient d'échange différent pour l'oxygène et le métal, à savoir $\alpha_0 = 1,5$ et $\alpha_M = 1,1$. La valeur 1,5 du coefficient d'échange rend le potentiel oxygène plus attractif et permet d'abaisser les niveaux d'énergie des fonctions. Les rayons des sphères de potentiels sont tels que $r_0 = 2,6$ et $r_M = 2,8$ u.a.. Dans cette ap-

proche les fonctions d'onde sur le site métal ne sont pas plus localisées que celles de l'ion libre à cause de la contribution positive du potentiel de Madelung qui déstabilise les fonctions sur le site. Par contre la contribution négative du potentiel de Madelung sur le site oxygène assure l'existence de l'ion O^{--}. Le calcul de bandes est effectué selon la même procédure que la méthode des fonctions localisées semi-empirique et se présente comme un cas particulier de cette méthode. Cependant afin de faire la distinction entre les orbitales plus ou moins localisées nous avons réservé le qualificatif de méthode des fonctions localisées semi-empirique uniquement au cas où le potentiel extérieur est différent de zéro. Ainsi le travail mentionné dans ce paragraphe a été publié sous le titre (16) "Structure de bandes de NiO par une méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques".

4.4.2 Valeurs des constantes

Nous présentons dans le tableau (IV-4) les valeurs des constantes dont nous avons donné la définition dans le tableau (II-3) et qui sont nécessaires au calcul des éléments de matrice. Les deux premières colonnes du tableau représentent des solutions possibles pour la méthode des fonctions localisées semi-empirique avec une préférence pour la première solution parce qu'elle admet le rayon de la sphère potentiel oxygène supérieur à celui du métal. Néanmoins la deuxième solution est très acceptable malgré l'échange des valeurs des rayons de potentiel. Les valeurs de la troisième colonne illustrent notre première tentative pour calculer la structure de bande de NiO (16).

Dans le tableau (IV-5) nous représentons les intégrales de recouvrement correspondant aux trois cas précédents.

TABLEAU (IV-4) Valeurs des constantes définies au tableau (II-3) en unités atomiques. Les colonnes 1 et 2 correspondent respectivement aux cas 1 et 5 du tableau (IV-1).
La colonne 3 représente les résultats de notre premier essai (16).
La colonne 4 reproduit les résultats du travail de Mattheiss (37).
Les valeurs numériques sont exprimées sous forme de mantisse et d'exposant de la puissance 10.

colonne	1	2	3	4
s_0	-0,681	-0,699	-0,847	-0,583
s_1	-0,128-01	-0,127-01	-0,108-01	-0,265-02
p_0	-0,257	-0,288	-0,364	-0,372-01
p_1	0,147-01	0,137-01	0,139-01	0,583-02
p_2	-0,891-02	-0,970-02	-0,773-02	-0,235-02
D_0	-0,193	-0,229	-0,312	0,192
D_1	-0,457-02	-0,557-02	-0,709-02	-0,737-02
D_2	0,924-03	0,114-02	0,201-02	0,170-02
E_0	-0,186	-0,221	-0,309	0,187
E_1	-0,165-02	-0,202-02	-0,286-02	-0,239-02
E_2	0,205-02	0,253-02	0,475-02	0,380-02
S_0	-0,651-01	-0,101	-0,237	
S_1	-0,283-01	-0,339-01	-0,950-01	
S_2	-0,148-02	-0,166-02	-0,285-01	
S_3	-0,129-03	-0,210-03	-0,146-01	
S_4	-0,158-04	-0,151-04	-0,713-02	
P_0	0,175	0,136		
P_1	0,223-01	0,279-01		
P_2	-0,102-01	-0,122-01		
P_3	0,273-02	0,302-02		
P_4	-0,309-03	0,104-02		
P_5	0,949-03	0,924-03		
P_6	0,137-03	0,140-03		

colonne	1	2	3	4
P_7	0,613-04	0,532-04		
P_8	0,133-03	0,115-03		
V_1	0,510-01	0,454-01		
V_2	0,473-01	0,467-01	0,433-01	0,163-01
V_3	0,227-02	0,282-02	0,563-02	0,420-02
V_4	0,499-02	0,608-02	0,717-02	+0,688-02
V_5	-0,122-01	-0,134-01	-0,168-01	
V_6	0,283-01	0,241-01		
V_7	-0,722-02	-0,600-02		
V_8	0,121+00	0,103+00		
V_9	0,632-02	0,516-02		
V_{10}	0,118-02	0,863-03		
V_{11}	0,649-01	0,802-01		
V_{12}	0,541-03	0,523-03		
V_{13}	0,143-03	0,123-03		
V_{14}	-0,486-01	-0,530-01	-0,705-01	-0,443-01
V_{15}	-0,102+00	-0,116+00	-0,185	
V_{16}	-0,385-02	-0,417-02	-0,300-01	
V_{17}	0,150+00	0,171+00		
V_{18}	0,441-02	0,476-02		
V_{19}	0,293-01	0,321-01	0,334-01	0,174-01
V_{20}	-0,506-01	-0,555-01	-0,555-01	-0,381-01
V_{21}	-0,939-01	-0,116	-0,920-01	
V_{22}	-0,682-02	-0,786-02	-0,114-01	
V_{23}	0,818-01	0,111+00		
V_{24}	-0,404-01	-0,484-01		
V_{25}	0,315-02	0,360-02		
V_{26}	0,560-02	0,592-02		
E_{3D_2}	-0,172	-0,211	-0,295	

colonne	1	2	3	4
E_{3D_3}	-0,181	-0,221	-0,304	
K_{2s}	-0,312-01	-0,333-01	-0,208-01	
K_{2p}	-0,114	-0,129	-0,730-01	
K_{3D_2}	-0,131-01	-0,941-02	-0,135-01	
K_{3D_3}	-0,119-01	-0,833-02	-0,716-02	
K_{4s}	-0,216+00	-0,166+00	-0,120+00	
K_{4p}	-0,308+00	-0,244+00		

TABLEAU (IV-5) Valeurs des intégrales de recouvrement définies au tableau (II-5) en unités atomiques. Les colonnes 1 et 2 correspondent respectivement aux cas 1 et 5 du tableau (IV-1). La colonne 3 représente les résultats de notre premier essai (16). La colonne 4 reproduit les résultats du travail de Mattheiss (37).
Les valeurs numériques sont exprimées sous forme de mantisse et d'exposant de la puissance 10.

colonne	1	2	3	4
Os_0	1	1	1	1
Os_1	0,128-01	0,138-01	0,944-02	
Op_0	1	1	1	1
Op_1	-0,308-01	-0,316-01	-0,238-01	
Op_2	0,219-01	0,291-01	0,158-01	
OD_0	1	1	1	1
OD_1	0,359-02	0,439-02	0,966-02	
OD_2	-0,357-03	-0,438-03	-0,157-02	
OE_0	1	1	1	1
OE_1	0,130-02	0,160-02	0,420-02	
OE_2	-0,159-02	-0,196-02	-0,777-02	
OS_0	1	1	1	1
OS_1	0,334-01	0,376-01	0,255	
OS_2	0,157-02	0,163-02	0,927-01	
OS_3	0,133-03	0,127-03	0,409-01	
OS_4	0,160-04	0,142-04	0,202-01	
OP_0	1	1		
OP_1	-0,442-01	-0,489-01		
OP_2	0,181-01	0,190-01		
OP_3	-0,442-02	-0,426-02		
OP_4	0,489-03	0,403-03		
OP_5	-0,147-02	-0,124-02		

colonne	1	2	3	4
OP_6	-0,244-03	-0,190-03		
OP_7	-0,930-04	-0,702-04		
OP_8	0,153-04	0,108-04		
O_1	-0,654-01	-0,787-01	-0,495-01	
O_2	-0,105	-0,121	-0,792-01	
O_3	-0,176-02	-0,216-02	-0,924-02	
O_4	-0,395-02	-0,484-02	-0,946-02	
O_5	0,114-01	0,135-01	0,330-01	
O_6	-0,304-01	-0,354-01		
O_7	0,752-02	0,853-02		
O_8	-0,179	-0,196+00		
O_9	-0,823-02	-0,805-02		
O_{10}	-0,149-02	-0,129-02		
O_{11}	-0,124	-0,117		
O_{12}	-0,837-03	-0,703-03		
O_{13}	-0,217-03	-0,162-03		
O_{14}	0,462-01	0,490-01	0,686-01	0,427-01
O_{15}	0,124	0,131	0,214	
O_{16}	0,431-02	0,483-02	0,361-01	
O_{17}	-0,199	-0,206		
O_{18}	-0,547-02	-0,561-02		
O_{19}	-0,360-01	-0,385-01	-0,496-01	-0,305-01
O_{20}	0,705-01	0,708-01	0,759-01	0,531-01
O_{21}	0,233	0,252	0,218	
O_{22}	0,133-01	0,183-01	0,315-01	
O_{23}	-0,274	-0,279		
O_{24}	0,102	0,111		
O_{25}	-0,734-02	-0,817-02		
O_{26}	-0,132-01	-0,160-01		

4.4.3 Structures de bandes et densité d'états

Les structures de bandes illustrant les trois exemples précédents apparaissent respectivement sur les figures (IV-1, 2 et 3). En comparant les figures (IV-1 et 2) nous voyons l'influence des potentiels constants et l'influence du choix des rayons des sphères de potentiel. La figure (IV-2) obtenue en interchangeant les valeurs des rayons des sphères et en prenant V_0^0 = 0,025 u.a. montre que la structure de bandes est pratiquement identique à celle de la figure (IV-1). En particulier la décroissance du rayon r_0 augmente la valeur des niveaux de l'oxygène mais ceci est compensé par la diminution du potentiel extérieur de façon à ce que la séparation $\Gamma_{15} - \Gamma_{25'}$ entre les bandes p et d reste la même. Nous pouvons en conclure que les deux premiers exemples correspondent à des solutions très voisines et qu'un faible changement des paramètres se traduit par de légères modifications dans la structure de bandes. La figure (IV-3) représente une solution équivalente au niveau de la bande de valence puisque les fonctions 3d sont déjà très localisées et ne sont pas fortement affectées par le potentiel localisateur. La bande de conduction est moins complète que dans les deux premiers cas, mais la bande interdite entre les bandes 3d et 4s est du même ordre de grandeur. Les trois solutions présentent un recouvrement entre les bandes 2p et 3d en accord avec les résultats expérimentaux (60). Toutefois la méthode des fonctions localisées présente un avantage indéniable puisqu'elle a besoin d'un nombre réduit de paramètres, alors que notre premier essai nécessitait la détermination empirique des éléments de matrice qui sont à l'origine de la bande de conduction.

La figure (IV-4) représente la structure de bandes de NiO de la première solution suivant les principales directions de symétrie ainsi que la densité d'états. Cette densité calculée pour 576 points dans 1/48e de la zone de Brillouin demande 18 minutes de calcul sur un ordinateur univac 1130. La structure de bandes calculée par la méthode des fonctions localisées semi-empiriques s'avère être de qualité comparable à celle de Kunz (40) obtenue à partir d'une méthode autocohérente beaucoup plus élaborée. Bien que Kunz n'ait pas effectué un calcul de bandes classiques nous comparons nos résultats aux siens parce que son travail représente le dernier développement pour décrire des électrons d en termes d'états localisés. La structure de bandes présentement calculée est supérieure aux calculs de Mattheiss (36) surtout à cause de la suppression de la bande d'énergie interdite entre la bande 2p et 3d. La comparaison des différentes bandes à été reportée sur la figure (IV-5) et les caractéristiques essentielles résumées dans le tableau (IV-6).

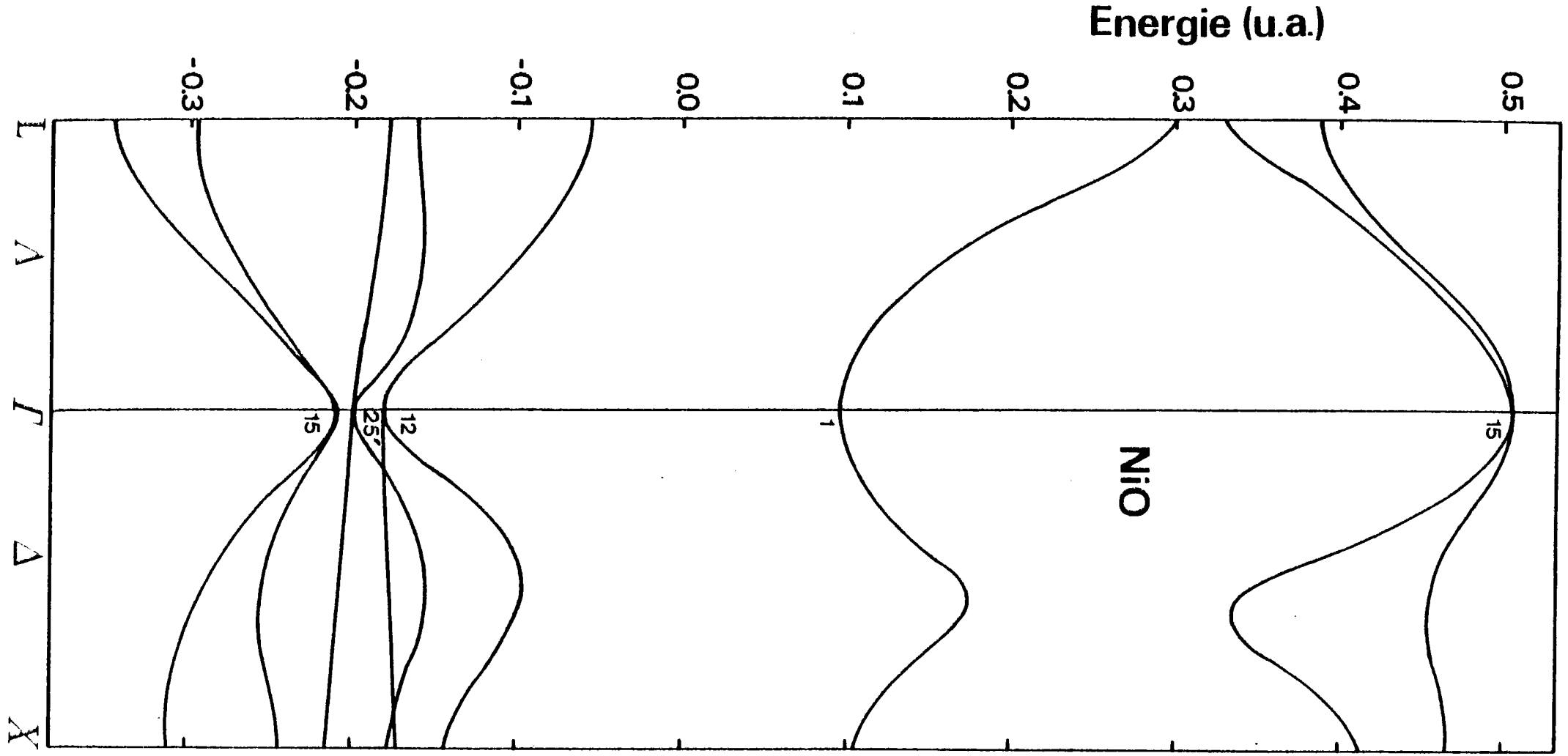


Fig. (IV-1). Structure de bandes de NiO dans les directions Λ et Δ de la zone de Brillouin obtenue pour les valeurs r_0 = 2,8, r_{Ni} = 2,65, V_o^0 = 0,13 et V_o^{Ni} = 1,2 u.a.. Les coefficient du potentiel d'échange sont $\alpha_0 = \alpha_{Ni} = 1$.

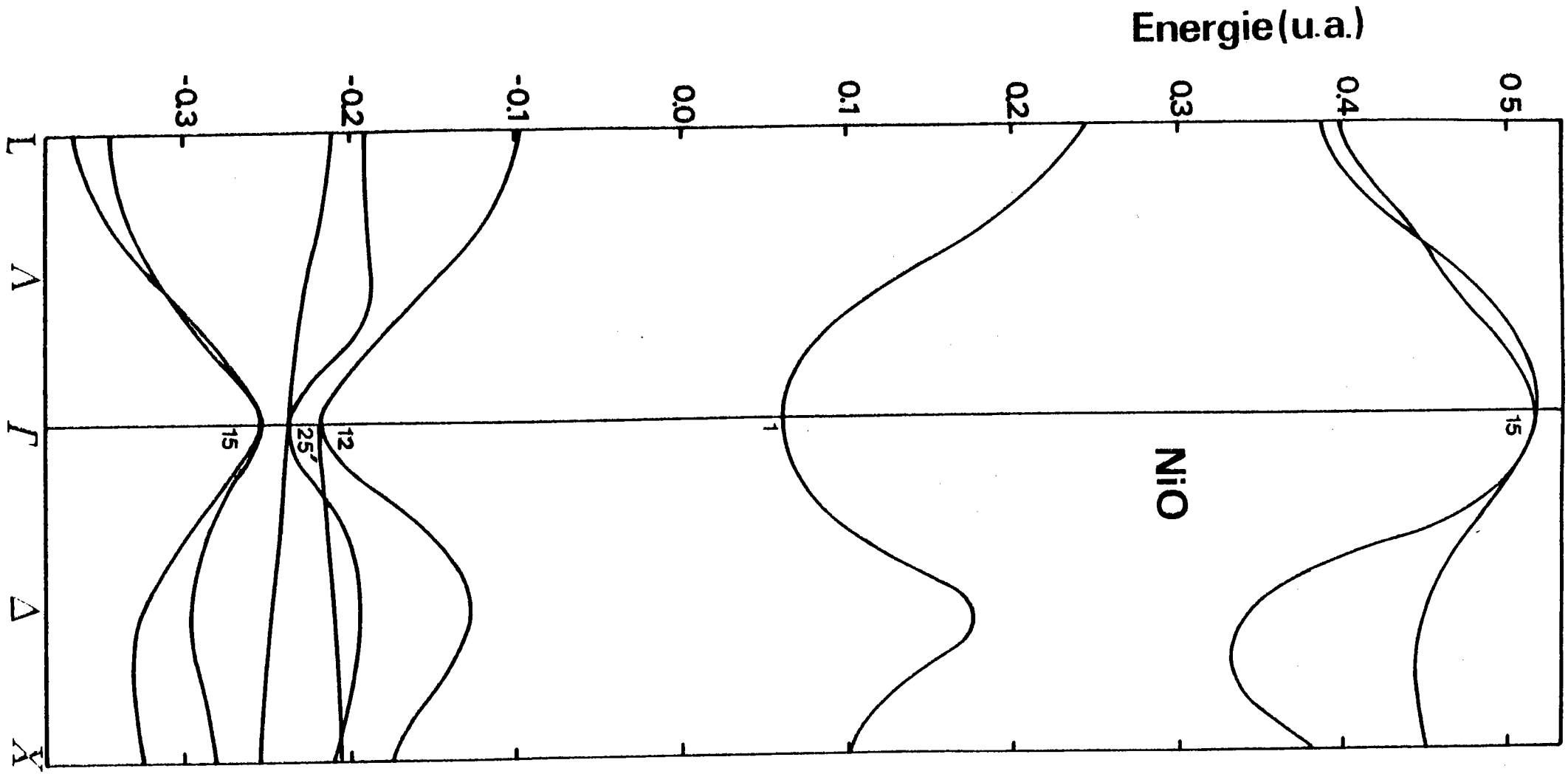
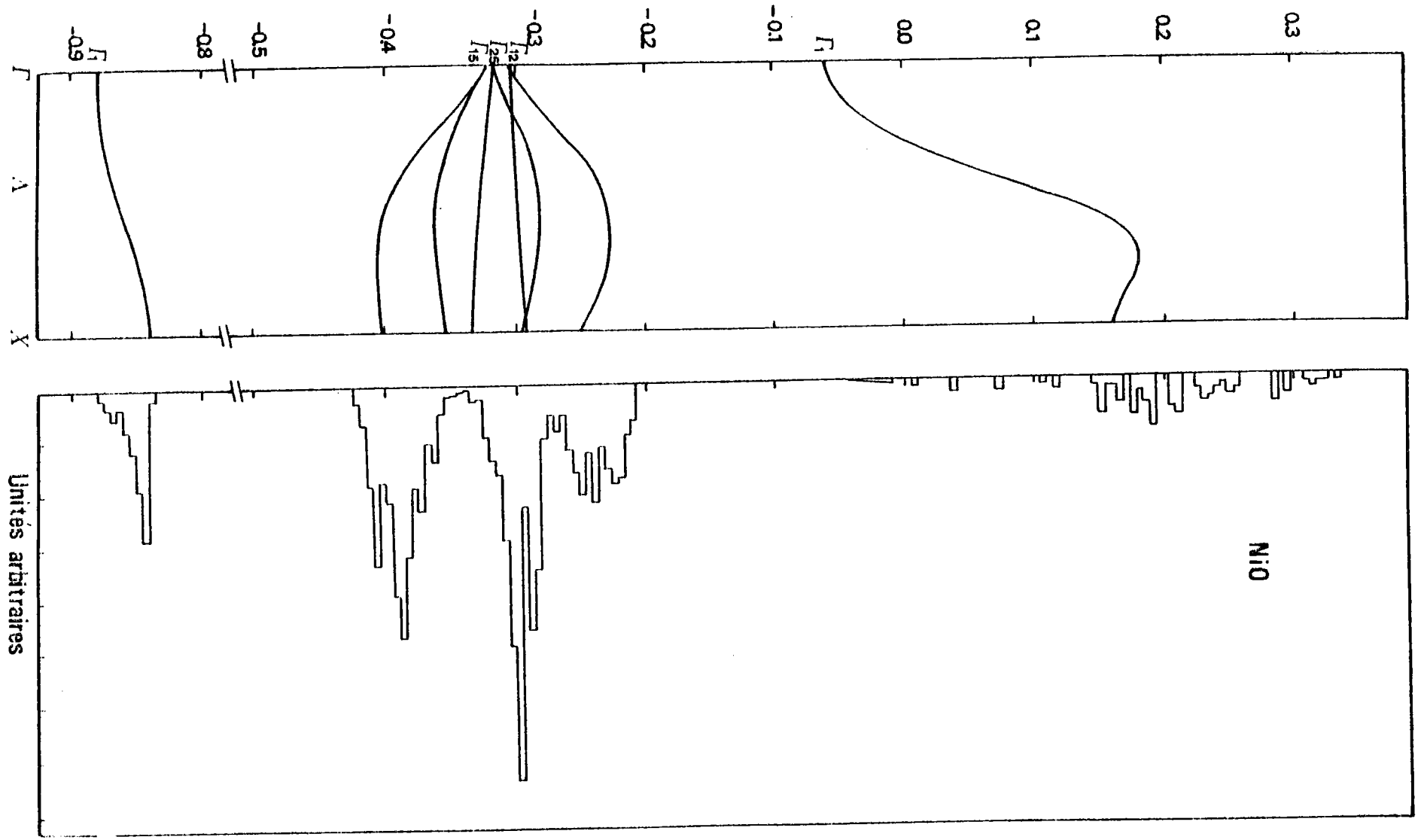


Fig. (IV-2). Structure de bandes de NiO dans les directions Λ et Δ de la zone de Brillouin obtenue pour les valeurs r_0 = 2,65, r_{Ni} = 2,8, V_o^0 = 0,025 et V_o^{Ni} = 1,2 u.a. (les rayons des sphères de potentiel ont été inversés).

Les coefficients du potentiel d'échange sont $\alpha_0 = \alpha_{Ni} = 1$.

Fig. (IV-3). Structure de bandes de NiO dans la direction Λ de la zone de Brillouin et densité d'états obtenue pour les valeurs $r_0 = 2{,}6$, $r_{Ni} = 2{,}8$, $V_o^0 = V_o^{Ni} = 0$.
Les coefficients du potentiel d'échange sont $\alpha_0 = 1{,}5$ et $\alpha_{Ni} = 1{,}1$.



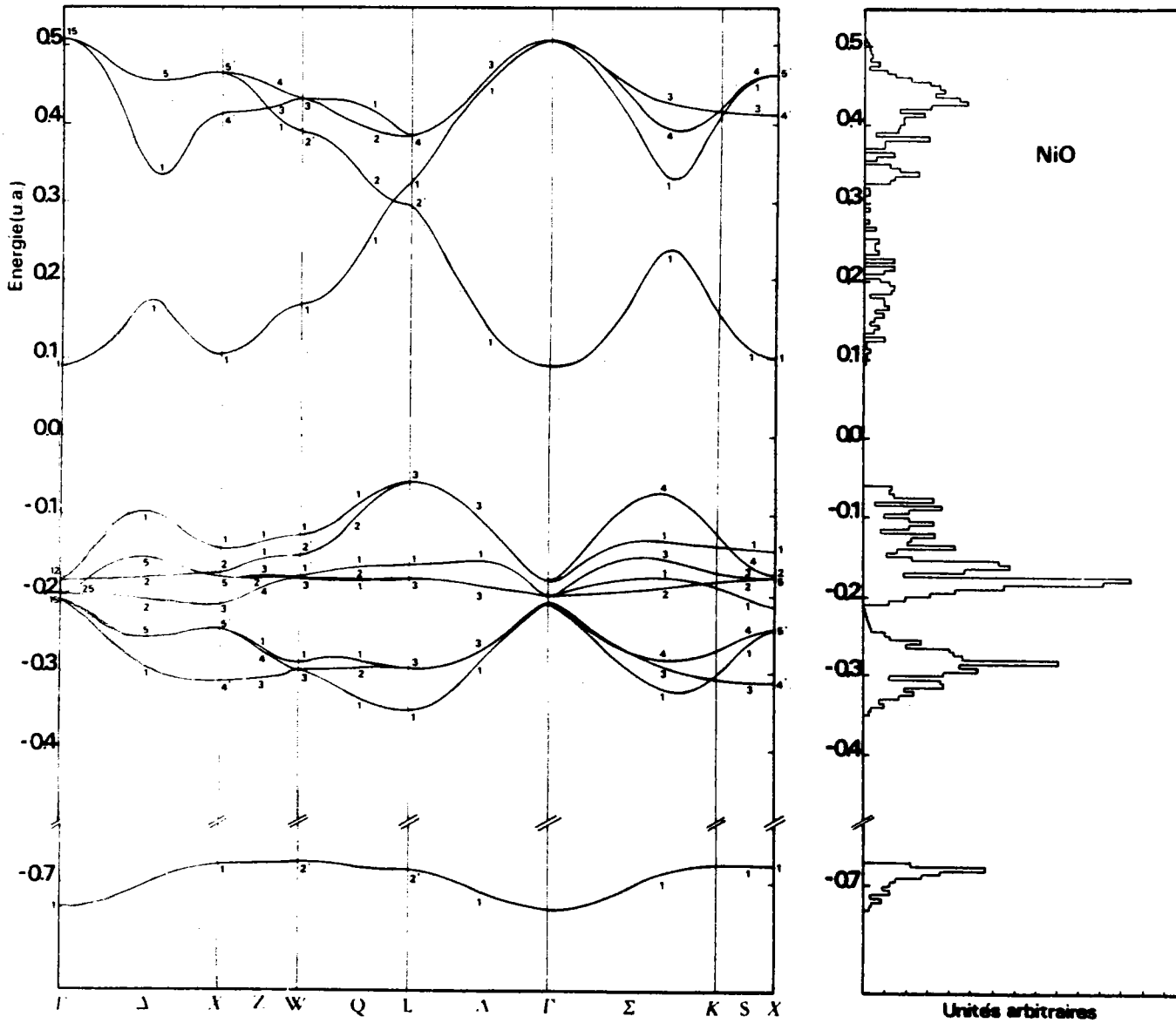


Fig. (IV-4). Structure de bandes de NiO suivant les principales directions de symétrie et densité d'états obtenues pour les valeurs r_O = 2,8, r_{Ni} = 2,65, V_o^O = 0,13 et V_o^{Ni} = 1,2 u.a.

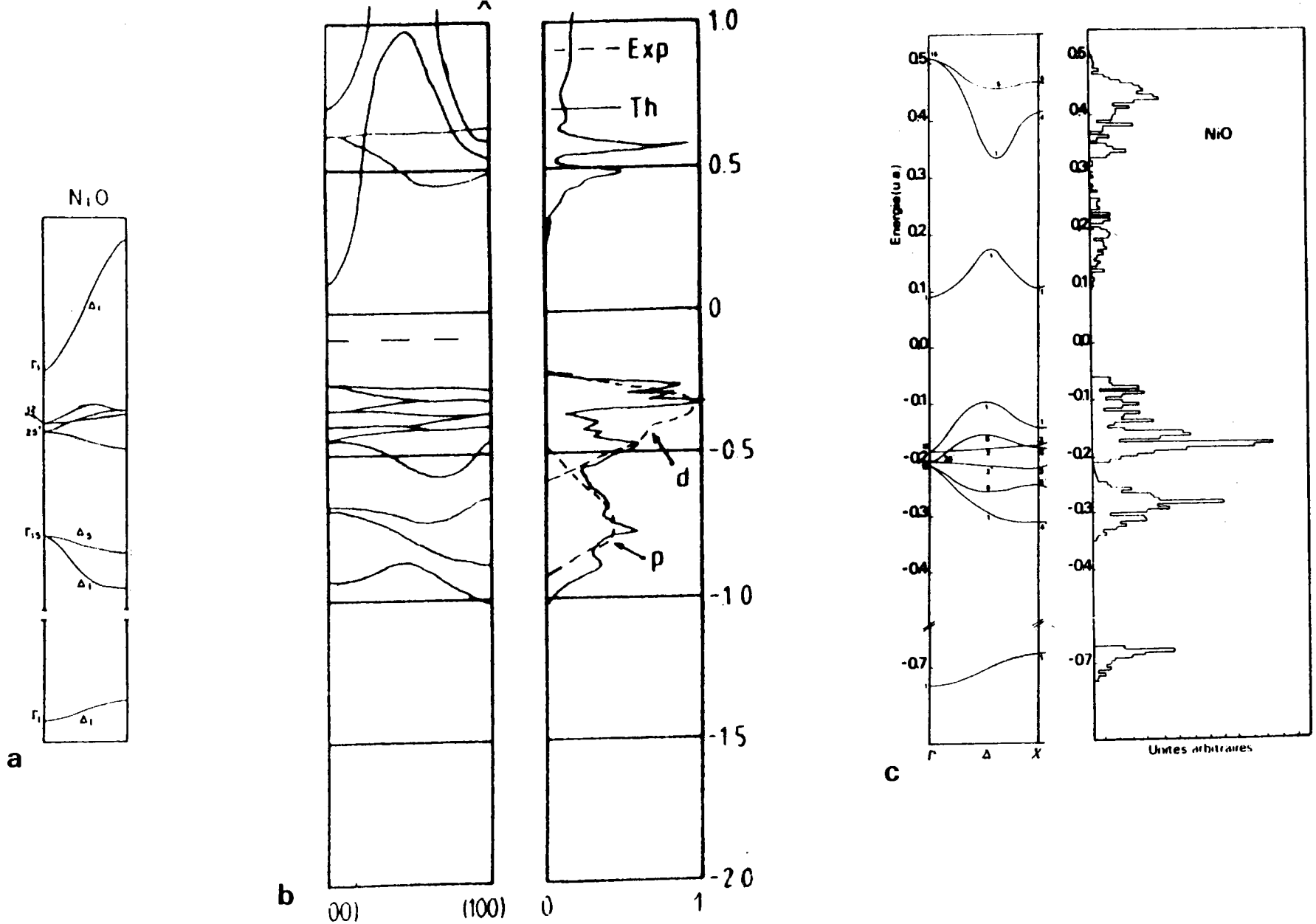


Fig. (IV-5). Comparaison des bandes de NiO dans la direction r - x.
a) référence (37), b) référence (40), c) présent travail.

Tableau (IV-6):Comparaison des structures de bandes de la fig. (IV-5).

énergies en e.V.	Matheiss[a]	Kunz[b]	présent travail
largeur de la bande 2p	3,1	6,4*	3,8
largeur de la bande 3d	2,7	4,5*	4,3
largeur de la bande interdite 3d-4s	1	4,8	4,05
largeur de la bande 4s-4p	8,9	non limitée	11,3
position des bandes 2p et 3d	bande interdite de largeur 4,13 e.V.	recouvrement entre les bandes 2p et 3d	recouvrement entre les bandes 2p et et 3d 0,18:e.V.

[a]Référence (37), [b]Référence (40), *Valeurs mesurées directement sur la figure

D'après les tableaux (IV-4 et 5) nous remarquons que nos constantes et celles de Mattheiss sont du même ordre de grandeur pour les intégrales de recouvrement et que les écarts se manifestent au niveau des intégrales d'énergie. Cela montre que la différence observée entre les deux structures de bandes provient peu des fonctions d'onde mais surtout du potentiel. Les sphères de potentiel se recouvrent dans notre cas alors qu'elles restent tangentes et n'occupent que 47 % de la cellule unité chez Mattheiss. En outre, il utilise un potentiel atomique dans lequel il traite l'échange comme si les électrons étaient libres, alors que dans notre approche on prend mieux en compte la situation du cristal en réduisant l'échange et en utilisant un potentiel ionique. Cette rapide comparaison confirme l'importance du choix du potentiel puisqu'il conditionne directement la qualité des bandes calculées.

Dans le schéma de bandes le niveau de Fermi correspond au dernier état occupé lorsqu'on rempli les niveaux d'énergie à raison de deux électrons par état en ne tenant pas compte du spin. Puisque nous interprétons la bande 3d comme le résultat des états individuels élargis par le cristal, nous satisfaisons la règle de Hund qui veut que tous les états disponibles soient d'abord pourvu avec des électrons d'une direction de spin avant de répartir les électrons restants de spin opposé. Nous remplissons chaque état de la bande avec un électron d'un spin donné et ensuite nous apparions les électrons dans chaque état par énergie croissante jusqu'à épuisement du nombre total d'électrons. Le niveau de Fermi ainsi

obtenu se trouve dans la bande d. Si nous appliquons le critère des isolants de Mott donnant la transition métal-isolant à la bande d, l'énergie de corrélation U est supérieure à 4,50 e.V., lorsque nous considérons la bande 3d dans son ensemble. Par contre si nous appliquons le même critère à chaque bande issue de l'élargissement d'un état d individuel, U est supérieur à 1 e.V.. Dans les deux cas les valeurs de l'énergie de corrélation se situent dans l'intervalle proposée par Austin et Mott (48) et correspondent à la limite inférieure des estimations.

4.5 Densité de charge

4.5.1 Expression de la densité de charge

La densité de charge associée à la bande ℓ est définie par

$$\rho_\ell(\underset{\sim}{r}) = e \sum_k \psi_\ell^*(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r})\, \psi_\ell(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) \,. \qquad \text{(IV-3)}$$

$\psi_\ell(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r})$ est la fonction cristalline monoélectronique correspondant à la valeur $E_\ell(\underset{\sim}{k})$ de la bande ℓ. En distinguant les bandes, l'expression (I-15) devient :

$$\psi_\ell(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) = \sum_i a_i^\ell(\underset{\sim}{k})\, \Phi_i(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) \,.$$

Les $\Phi_i(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r})$ représentent les fonctions de Bloch définies selon (I-14).
Nous rappelons que l'indice i varie de 1 à 13 et correspond respectivement aux fonctions localisées du type 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ de l'oxygène et aux fonctions de type $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$, $3d_{3z^2-r^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, 4s, $4p_x$, $4p_y$ et $4p_z$ du métal.

$$\rho_\ell(\underset{\sim}{r}) = e \sum_k \sum_{i,j} a_i^{+\ell}(\underset{\sim}{k})\, a_j^\ell(\underset{\sim}{k})\, \Phi_i^+(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r})\, \Phi_j(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) \,. \qquad \text{(IV-4)}$$

Pour les produits des fonctions de Bloch comportant une fonction sur le site oxygène et l'autre sur le site métal nous utilisons les développements suivants :

$$\Phi_i^+(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r})\, \Phi_j(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) = \sum_\nu e^{-i\underset{\sim}{k}(\underset{\sim}{a}+\underset{\sim}{R}_\nu)} \Phi_i^+(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{a}-\underset{\sim}{R}_\nu)\phi_j(\underset{\sim}{r}) \quad \text{pour } \begin{matrix} 1 \leq i \leq 4 \\ 5 \leq j \leq 13 \end{matrix} \qquad \text{(IV-5a)}$$

$$\Phi_i^+(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r})\, \Phi_j(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) = \sum_\nu e^{i\underset{\sim}{k}(\underset{\sim}{a}-\underset{\sim}{R}_\nu)} \phi_i^+(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)\phi_j(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{a}) \quad \text{pour } \begin{matrix} 5 \leq i \leq 13 \\ 1 \leq j \leq 4 \end{matrix} \,. \qquad \text{(IV-5b)}$$

Le développement (IV-5a) admet l'origine sur le métal, tandis que le développement (IV-5b) admet l'origine sur l'oxygène. Ces deux relations permettent d'écrire $\rho_\ell(\underset{\sim}{r})$ sous la forme d'une somme de deux contributions, l'une associée au site métal ρ_ℓ^M et l'autre au site oxygène ρ_ℓ^O.

$$\rho_\ell(\underset{\sim}{r}) = \rho_\ell^M(\underset{\sim}{r}) + \rho_\ell^O(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{a}) \qquad \text{(IV-6)}$$

avec
$$\rho_\ell^M(\underset{\sim}{r}) = e \sum_k \sum_{\substack{i=1,13 \\ j=5,13}} a_i^{+\ell}(\underset{\sim}{k}) a_j^\ell(\underset{\sim}{k})\, \Phi_i^+(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r})\, \Phi_j(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) \qquad \text{(IV-7a)}$$

$$\rho_\ell^O(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{a}) = e \sum_k \sum_{\substack{i=1,13 \\ j=1,4}} a_i^{+\ell}(\underset{\sim}{k}) a_j^\ell(\underset{\sim}{k})\, \Phi_i^+(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r})\, \Phi_j(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) \,. \qquad \text{(IV-7b)}$$

Les expressions (IV-5a et 5b) tiennent compte de la densité sur le site origine augmentée des densités provenant des premiers et seconds voisins. En effet (IV-7a) peut encore s'écrire en tenant compte de (IV-5a) :

$$\rho_\ell^M(\underset{\sim}{r}) = e \sum_k \sum_{\substack{i=1,4\\ j=5,13}} a_i^{+\ell}(\underset{\sim}{k})\, a_j^{\ell}(\underset{\sim}{k}) \sum_\nu e^{-i\underset{\sim}{k}(\underset{\sim}{a}+\underset{\sim}{R}_\nu)} \phi_i(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{a}-\underset{\sim}{R}_\nu)\phi_j(\underset{\sim}{r})$$

$$+ e \sum_k \sum_{\substack{i=5,13\\ j=5,13}} a_i^{+\ell}(\underset{\sim}{k})\, a_j^{\ell}(\underset{\sim}{k})\phi_i^+(\underset{\sim}{r})\phi_j(\underset{\sim}{r}) \qquad \text{(IV-8)}$$

$$+ e \sum_k \sum_{\substack{i=5,13\\ j=5,13}} a_i^{+\ell}(\underset{\sim}{k})\, a_j^{\ell}(\underset{\sim}{k}) \sum_{\nu\neq o} e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{R}_\nu} \phi_i^+(\underset{\sim}{r})\phi_j(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{R}_\nu)\,.$$

Le premier terme représente la contribution des premiers voisins.
Le deuxième terme représente la contribution du site.
Le troisième terme représente la contribution des deuxièmes voisins.

La densité de charge associée à chaque site oxygène et chaque site métal du cristal est obtenue en sommant sur toutes les bandes occupées définies par le niveau de Fermi :

$$\rho^M(\underset{\sim}{r}) = \sum_\ell \rho_\ell^M(\underset{\sim}{r}) \qquad \text{(IV-9a)}$$

$$\rho^O(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{a}) = \sum_\ell \rho_\ell^O(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{a})\,. \qquad \text{(IV-9b)}$$

Pour la cellule unité composée d'un site métal et d'un site oxygène la densité s'écrit :

$$\rho(\underset{\sim}{r}) = \rho^M(\underset{\sim}{r}) + \rho^O(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{a}) \qquad \text{(IV-10)}$$

Nous définissons la densité de charge $\rho_I(\underset{\sim}{r})$ représentant la superposition des densités de charge ioniques associées à chaque site du réseau par :

$$\rho_I(\underset{\sim}{r}) = \rho_I^M(\underset{\sim}{r}) + \rho_I^O(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{a}) \qquad \text{(IV-11)}$$

avec $\rho_I^M(\underset{\sim}{r}) = \sum_{j=5,9} \phi_j^+(\underset{\sim}{r})\phi_j(\underset{\sim}{r})$ les ϕ_j sont les mêmes fonctions localisées qui ont servi au développement des fonctions de Bloch (IV-12a)

$$\rho_I^O(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{a}) = \sum_{j=1,4} \phi_j^+(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{a})\phi_j(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{a})\,. \qquad \text{(IV-12b)}$$

La variation de densité de charge électronique entre le cristal et la superposition ionique s'écrit :

$$\Delta\rho(\underset{\sim}{r}) = \rho(\underset{\sim}{r}) - \rho_I(\underset{\sim}{r}) \qquad \text{(IV-13)}$$

4.5.2 Résultats

Nous représentons sur la figure (IV-6) dans le plan xOy,les courbes de densité électronique du cristal données par l'équations (IV-8),et qui correspondent aux bandes issues des fonctions du type 2s et 2p de l'oxygène et des fonctions du type d du nickel. Elle montre la nature ionique du composé puisque les niveaux d'égale densité sont pratiquement circulaires, de valeur décroissante et centrées sur les sites du réseau. Néanmoins, les contours de faible densité révèlent un écart à la symétrie qui provient de la coupure introduite dans la bande d pour répartir les huit électrons disponibles.Jusqu'à l'énergie de la coupure on remplit la bande d avec six électrons à raison de deux électrons par état, tandis qu'au delà de la coupure les deux électrons restants sont répartis à raison d'un électron par état. Comme les fonctions de l'oxygène élargissent les bandes d (résultat montré au paragraphe 4.3) et que tous les états de la bande ne sont pas pris en compte,le nombre d'électrons du type p_x n'est pas égal au nombre d'électrons du type p_y. Afin de remédier au défaut de symétrie qui ne correspond pas à la réalité et qui résulte de la description des états d par une bande nous symétrisons les résultats de la figure (IV-6) en attribuant une densité moyenne pour deux points symétriques du cristal. La courbe ainsi symétrisée est présentée sur la figure (IV-7). La figure (IV-8) montre les courbes de niveaux pour la superposition des densités ioniques sur chaque site du réseau selon l'équation (IV-9). Pour l'ion nickel les orbitales d sont occupées à raison de 0,8 électrons par fonction afin de garantir la symétrie de la distribution. La figure (IV-9) représente l'équation (IV-11). Les contours négatifs autour de l'ion oxygène font apparaitre la déviation par rapport à l'ionicité parfaite de charge - 2. Les contours positifs et négatifs autour de l'ion nickel s'expliquent à partir de la structure de bandes. L'oxyde de nickel contient huit électrons d qui donnent naissance à une bande d partiellement remplie. La partie occupée de la bande d provient des fonctions d_{xy}, d_{yz} et d_{zx} tandis que la partie à moitié remplie est due aux fonctions $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$du nickel. Les fonctions d_{xy}, d_{yz} et d_{zx} contiennent plus d'électrons que dans le cas de la superposition des densités ioniques et apparaissent comme des contours positifs dirigés suivant les bissecteurs du plan xOy. Par contre les fonctions $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$contien-

B.U. METZ

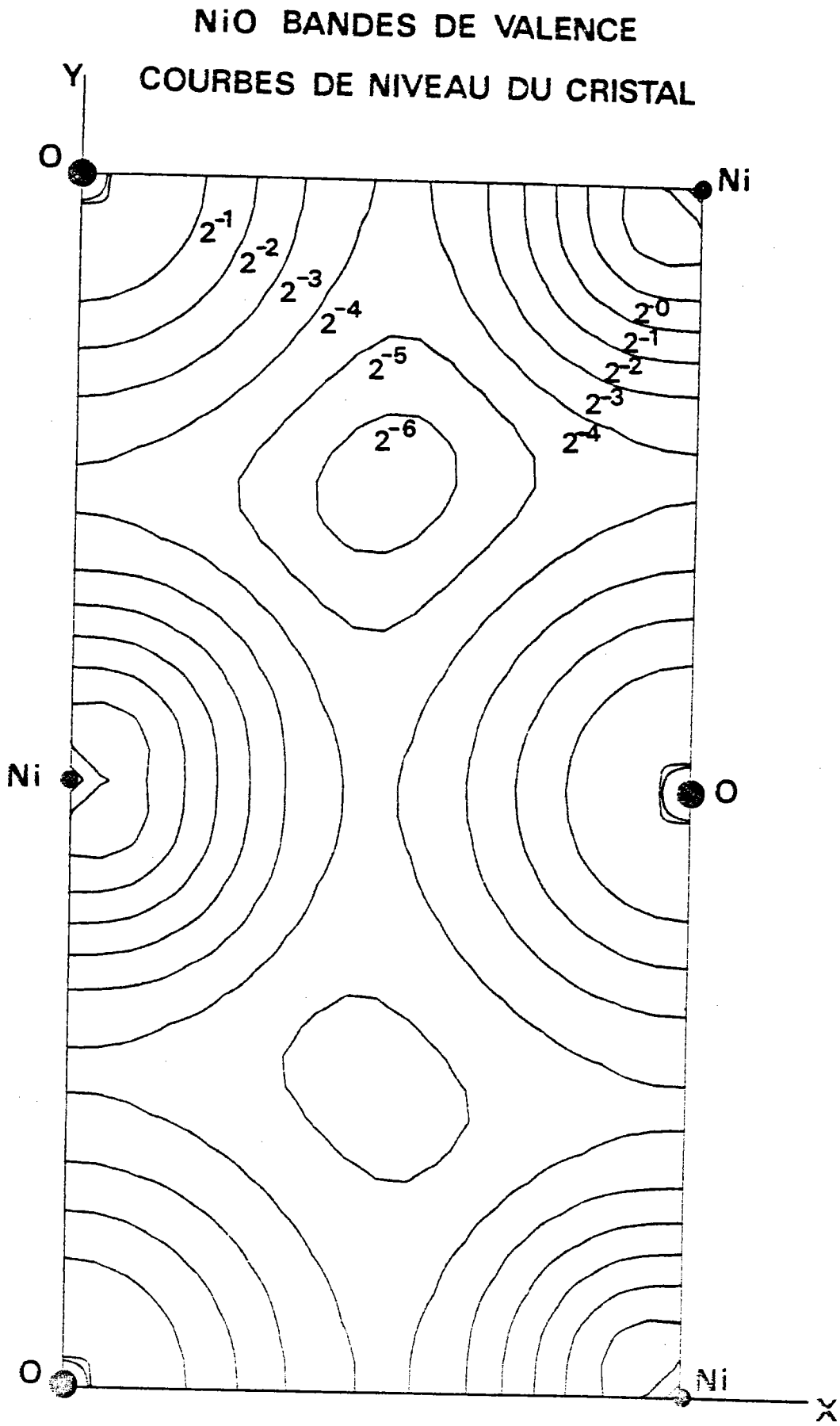


Fig. (IV-6). Courbes de densité de charge électronique de NiO dans le plan xOy pour les électrons de valence en unités de charge électronique par cellule unité.

NiO bandes de valence
Courbes de niveaux symétrisées du cristal

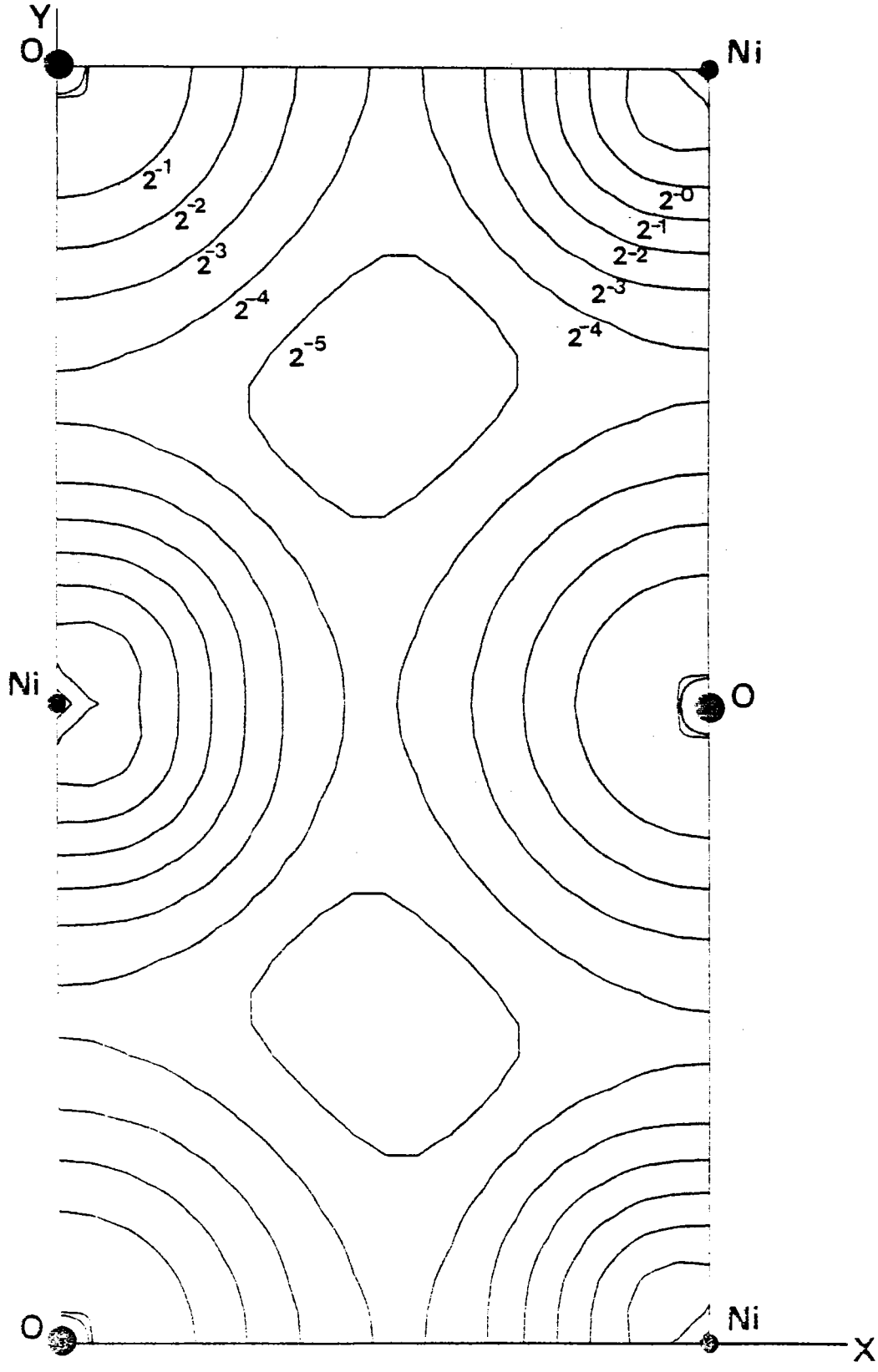


Fig. (IV-7). Courbes de densité de charge électronique de NiO dans le plan xOy pour les électrons de valence, après symétrisation, en unités de charge électronique par cellule unité.

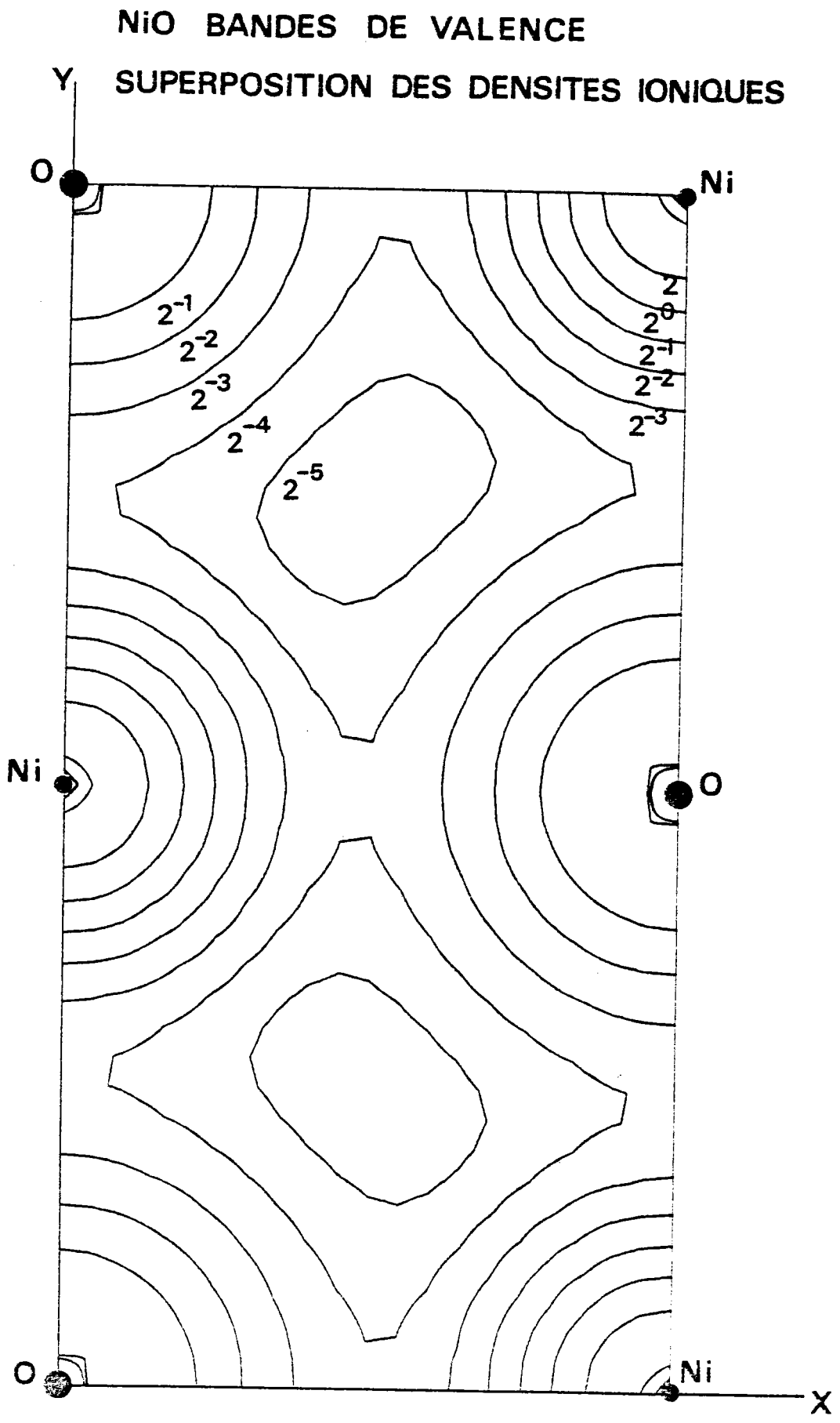


Fig. (IV-8). Superposition des densités de charge ioniques associées à chaque site pour NiO dans le plan xOy en unités de charge électronique par cellule unité.

NiO bandes de valence
Différence entre le cristal et la superposition ionique

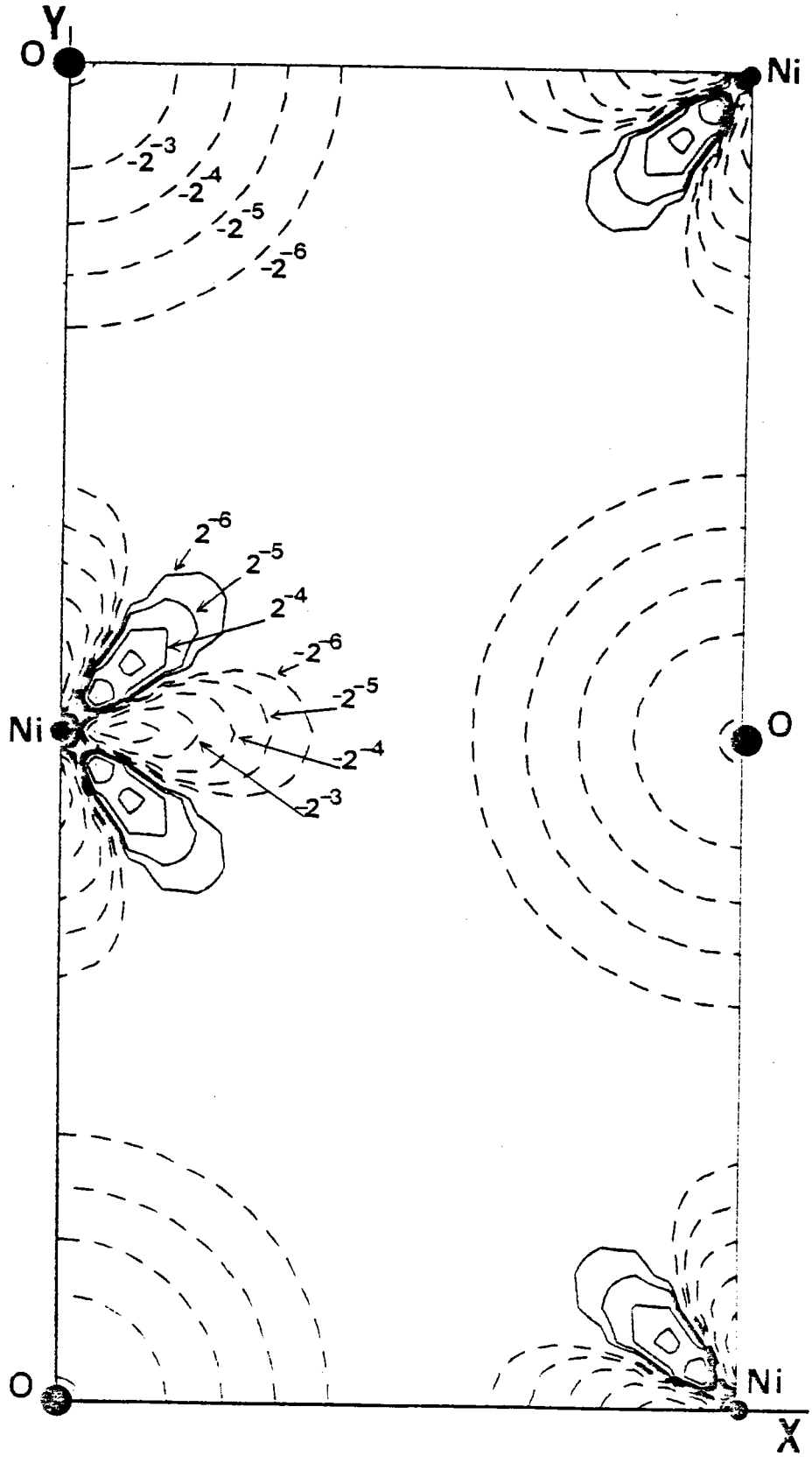


Fig. (IV-9). Différence entre les fig. (IV-7 et 8) en unités de charge électronique par cellule unité pour NiO. Les contours en pointillé correspondent aux régions négatives et les contours en trait plein aux régions positives.

nent moins d'électrons que dans le cas ionique et apparaissent comme des régions négatives suivant les directions x et y. Cette asphéricité de la densité électronique autour du site nickel, observée expérimentalement par Sasaki et al. (61), est une simple conséquence du champ cristallin.

A partir de la différence des valeurs des contours des courbes (IV-6 et 7) que nous évaluons à 17 %, nous obtenons une charge de + 1,65 autour du site métal. Afin d'estimer la diminution de l'ionicité due au mélange covalent entre les orbitales 3d du nickel et les orbitales 2s et 2p de l'oxygène, Mattheiss (37) intègre la distribution de charge sur les bandes occupées et prévoit que l'atome de nickel porte une charge + 1,7. Les deux résultats consécutifs à un calcul de bandes sont en accord avec la valeur + 1,8 obtenue par Fender et al. (62) qui grâce aux mesures de diffraction de neutrons ont permis d'estimer la covalence entre les orbitales 3d du métal et les orbitales 2s et 2p de l'oxygène. D'autres déterminations expérimentales de la charge effective mettent en évidence un degré de covalence pour NiO, bien que les valeurs expérimentales soient difficilement comparables à cause des définitions employées pour caractériser les grandeurs physiques mesurées. Ainsi la valeurs de la charge effective déterminée par Gielisse et al. (63) à partir du spectre de diffusion infra-rouge est de + 0,89. Les mesures de diffraction des rayons X effectuées par Sasaki et al. (61) ont conduit ces auteurs à attribuer une charge de + 0,7 sur l'atome de nickel après avoir estimé le nombre d'électrons à l'intérieur d'une sphère. La différence très importante d'une unité de charge électrique sur l'ionicité du composé provient de la méthode de détermination de la charge qui est différente dans chaque cas.

Le calcul de la densité électronique effectué à partir des fonctions monoélectroniques cristallines correspond à une première étape dans le cas d'un traitement autocohérent. Dans le cas de la méthode semi-empirique la densité électronique donne une information sur la qualité de la solution. Le faible écart observé entre l'ionicité parfaite et celle estimée à partir de la fonction cristalline justifie l'hypothèse de départ qui consistait à considérer un cristal ionique. Il montre aussi que les fonctions localisées sont proches des fonctions du cristal et qu'elles constituent une base adaptée pour le calcul de bandes. Si l'on connait les densités expérimentales associées aux fonctions individuelles des sites du cristal il est possible de faire la comparaison directe entre les facteurs de diffraction des rayons X expérimentaux et ceux calculés avec les fonctions localisées. Ceci permettrait de mettre en évidence l'écart entre les fonctions atomiques et les fonctions localisées.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons effectué un calcul de structure de bandes en employant des fonctions localisées obtenues par la résolution d'une équation de Schrödinger avec un potentiel localisateur. Ces fonctions sont bien adaptées pour calculer les bandes de valence et de conduction par la méthode des liaisons fortes parce que leur localisation donne lieu à des intégrales à deux centres de faible valeur qui évitent la "catastrophe de recouvrement". La méthode des fonctions localisées semi-empiriques est très souple parce que les paramètres dont elle dépend peuvent être ajustés de façon à obtenir des fonctions localisées proches des fonctions du cristal. Elle peut facilement s'étendre à d'autres composés et son manque d'autocohérence est compensé par sa facilité d'application. Les courbes de densité de charge électronique confirment l'hypothèse du cristal ionique et montrent à postériori la cohérence du calcul. Il reste à confronter la structure de bandes de NiO, notamment la description des états d par une bande, aux propriétés optiques.

CHAPITRE V :

PROPRIETES OPTIQUES DE NiO

5.1 Situation expérimentale de NiO

5.1.1 Classification des transitions optiques pour les oxydes des métaux de transition

5.1.2 Rappels des résultats expérimentaux

a) absorption et réflection

b) photoémission

c) photoconductivité

5.1.3 Problème lié à l'interprétation du bord d'absorption

5.1.4 Point de vue du présent travail

5.2 Expression des constantes optiques

5.3 Calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$

5.4 Résultats

5.4.1 Résultats de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$

5.4.2 Résultats des autres constantes optiques

5.4.3 Comparaison avec les résultats obtenus avec un potentiel extérieur nul

5.5 Conclusion

CHAPITRE V :

PROPRIETES OPTIQUES DE NiO

Nous commençons par rappeler les principales transitions possibles dans les oxydes des métaux de transition, ainsi que les multiples données de la situation expérimentale. Après avoir posé le problème de l'interprétation du bord d'absorption, nous calculons les constantes optiques à partir de la détermination de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Ce calcul nous permet de caractériser la nature du bord d'absorption ainsi que les autres structures des spectres optiques.

5.1 Situation expérimentale de NiO

5.1.1 Classification des transitions optiques pour les oxydes des métaux de transition

Les propriétés optiques des oxydes des métaux de transition sont dues principalement à quatre types de transitions représentées schématiquement sur la fig. (V-1) et qui dépendent des états électroniques présents dans le cristal.

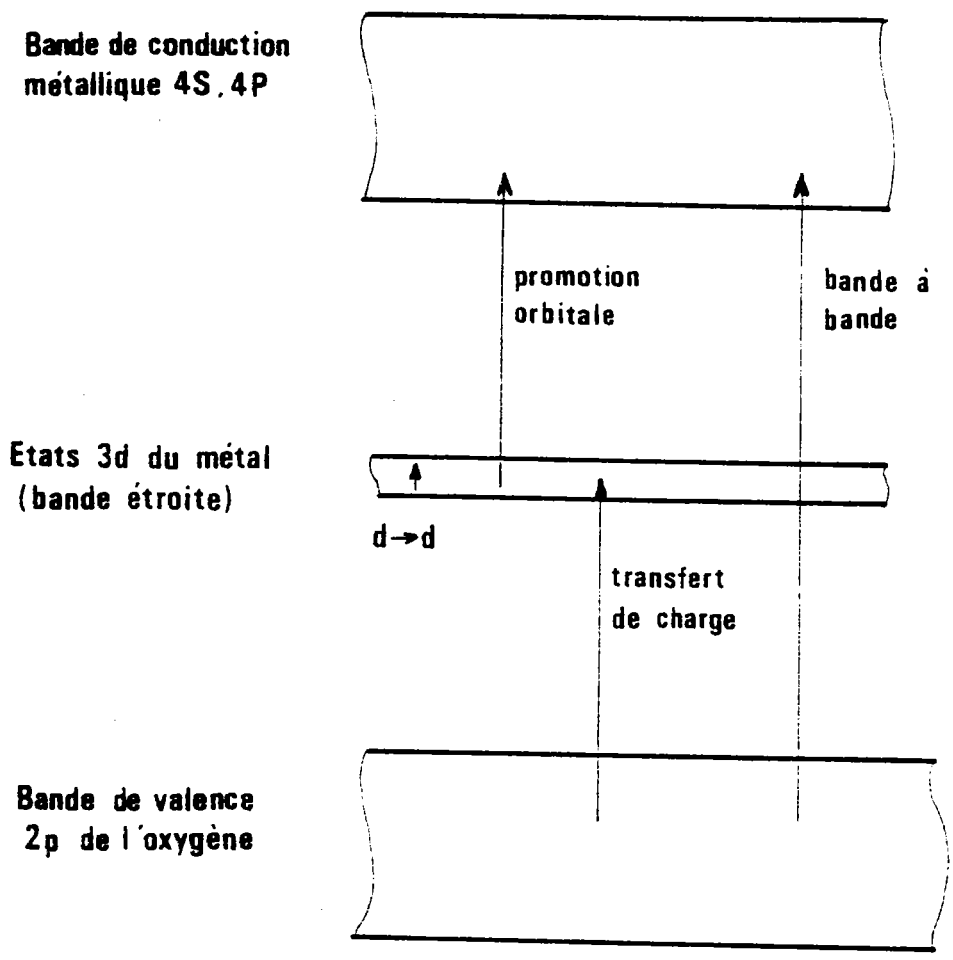


Fig. (V-1). Illustration des transitions du type bandes à bandes, transfert de charge, promotion orbitale et d→d.

Les transitions de la bande pleine de l'oxygène vers les bandes vides métalliques sont des transitions interbandes et nécessitent l'énergie la plus importante.

Les transitions des bandes remplies de l'oxygène vers les états métalliques 3d peuvent grossièrement représenter un mouvement de charge de l'oxygène vers le métal, d'où le nom de transfert de charge. Cette dénomination ne doit pas être prise trop à la lettre puisque les orbitales de l'oxygène font partie d'une bande.

Les transitions entre les états 3d du métal vers la bande métallique 4s-4p sont appelées promotion orbitale, parce qu'un électron appartenant à un ion métallique est promu à un état associé à l'ion métallique, même si l'état final est une bande.

Le dernier type de transition sont des transitions d→d qui s'effectuent entre les états localisés d des ions magnétiques et qui se traduisent par de fines raies d'absorption. Dans ce cas, il y a formation d'états excitoniques à cause des interactions de Coulomb entre ces électrons. Un exciton se compose d'un électron et d'un trou, crées lors d'une transition optique et qui restent liés par l'intermédiaire de l'attraction coulombienne. Les excitons observés lors des transitions d→d (Cr_2O_3) sont tellement liés que leur spectre optique ressemble à celui de l'ion métallique présent comme impureté dans une matrice. La meilleure description de ces transitions dans les oxydes magnétiques est obtenue en supposant les états 3d localisés sur leur site métallique et en appliquant le formalisme de Frenkel pour décrire les effets de la délocalisation de l'excitation due à l'interaction avec les électrons des sites voisins.

5.1.2 Rappel des résultats expérimentaux pour NiO

5.1.2.a Absorption et réflectance

Le spectre d'absorption et de réflection de NiO a été mesuré par Newman et Chrenko (55) de 0,1 à 6 e.V. Powell et Spicer (64) étudient le spectre de réflectance directe entre 1 et 26,8 e.V., et par une analyse de Kramers-Kronig obtiennent le spectre d'absorption fig. (V-8). Les expériences de réflectance directe et modulée ont été effectuées par Messick et al. (50) entre 3 et 27 e.V.. Ces mesures de réflectance montrent que le bord d'absorption pour NiO se situe à 3,8 e.V.. Il est attribué à des transitions 3d→4s du type promotion orbitale par Adler et Feinleib (49), Goudenough (65), Messick et al. (50), tandis que Wilson (36), Johnson et al. (42), Messmer et al. (43), à partir de calculs des niveaux d'énergie, attribuent le bord d'absorption à des transitions du type transfert de charge 2p→3d. D'un autre côté, M^C Natt (66) propose un modèle dans lequel

le bord d'absorption et les structures sont le résultats de transitions d'une bande pd mixte vers la bande d non remplie. La difficulté dans ce modèle réside dans l'explication des structures fines du spectre à partir d'états non localisés.

Les pics d'absorption observés entre 1 et 3,8 e.V sont attribués par Newman et Chrenko (55) à des transitions intraioniques d→d du type champ cristallin, puisqu'il existe une corrélation entre les pics et ceux obtenus lorsque l'ion Ni^{2+} est présent comme impureté dans MgO. Ceci a été confirmé par Reinen (57) qui a mesuré les niveaux énergétiques de l'ion Ni^{2+} séparés par le champ cristallin dans le composé $Mg_{1-x}Ni_xO$. C'est de ces observations qu'ontété déduits la localisation des électrons 3d et l'ionicité de NiO.

Plusieurs explications ont été avancées pour les structures observées entre 4,3 et 8,4 e.V.. Selon Powell et Spicer (64) il pourrait s'agir, soit de transitions excitoniques du type transfert de charge 2p→3d avec formation d'un ion Ni^{+} (configuration $3d^9$), soit de transition 3d→4s avec formation d'un ion Ni^{3+} (configuration $3d^7$). Dans le premier cas les structures sont dues aux différents états excitoniques permis par la symétrie octaédrique, et dans le second cas les structures sont dues à la configuration $3d^7$ qui peut être dans différents états finaux décrits par les diagrammes de Tanabe et Sugano (67). Messick et al. (50) pensent que les structures à 5,9 , 7,2 et 8,4 e.V. sont dues à des transitions interioniques du type $2d^8 \rightarrow d^7 + d^9$.

Aux plus hautes énergies on retrouve un pic aux environs de 13 et 17,6 e.V.. Seuls Adler et Feinleib (49) ont proposé une assignation pour ces pics. Le pic à 13 e.V. est attribué à des transitions interioniques $2d^8 \rightarrow d^7 + d^9$, et le pic à 17,6 e.V. à des transitions 2p→3d.

5.1.2.b Photoémission

Les mesures de photoémission par rayons X ont été faites par Wertheim et Hüfner (68), Kim et Davis (69), Novakov et Prins (70), Hüfner et Wertheim (51), Kim (71), Tsutsumi et al (72) et celles par Ultraviolet par Powell (73), Eastman et Cashion (74), et Eastman et Freeouf (75). Elles fournissent des informations sur les bandes occupées et montrent la présence d'une bande métallique 4s et d'une bande 3d du métal, au dessus d'une bande 2p de l'oxygène. La bande 2p de l'oxygène possède une largeur d'environ 3 e.V. et recouvre partiellement la bande 3d du nickel. Il subsiste néanmoins une controverse quant à l'interprétation du pic de densité 3d en états localisés ou en bande 3d étroite. Mais il y a accord pour analyser le processus de photoémission de la densité 3d en termes de multiplets des états finaux de Ni^{3+} dans la configuration $3d^7$ séparés par le champ cristallin.

5.1.2.c Photoconductivité

Les expériences de photoconductivité représentent un moyen d'identifier le processus responsable du bord d'absorption. Ainsi le processus 2p→3d ne devrait pas donner lieu à un bord de photoconductivité à moins que l'on puisse avoir une photoconductivité de type p due aux trous dans la bande de valence 2p, tandis que le processus 3d→4s donne surement un pic de photoconductivité de type n dû aux électrons dans la bande de conduction 4s. Actuellement les expériences dont on dispose ne permettent pas d'aboutir à une conclusion puisque Ksendzov et Drabkin (76) ont observé un bord de photoconductivité près de 4 e.V., alors que Powell (73) n'a pas pu mettre en évidence une photoconductivité pour une énergie inférieure à 7 e.V. La difficulté pour apporter une conclusion à partir des mesures de photoconductivité réside dans l'interprétation correcte de la nature de la photoréponse observée.

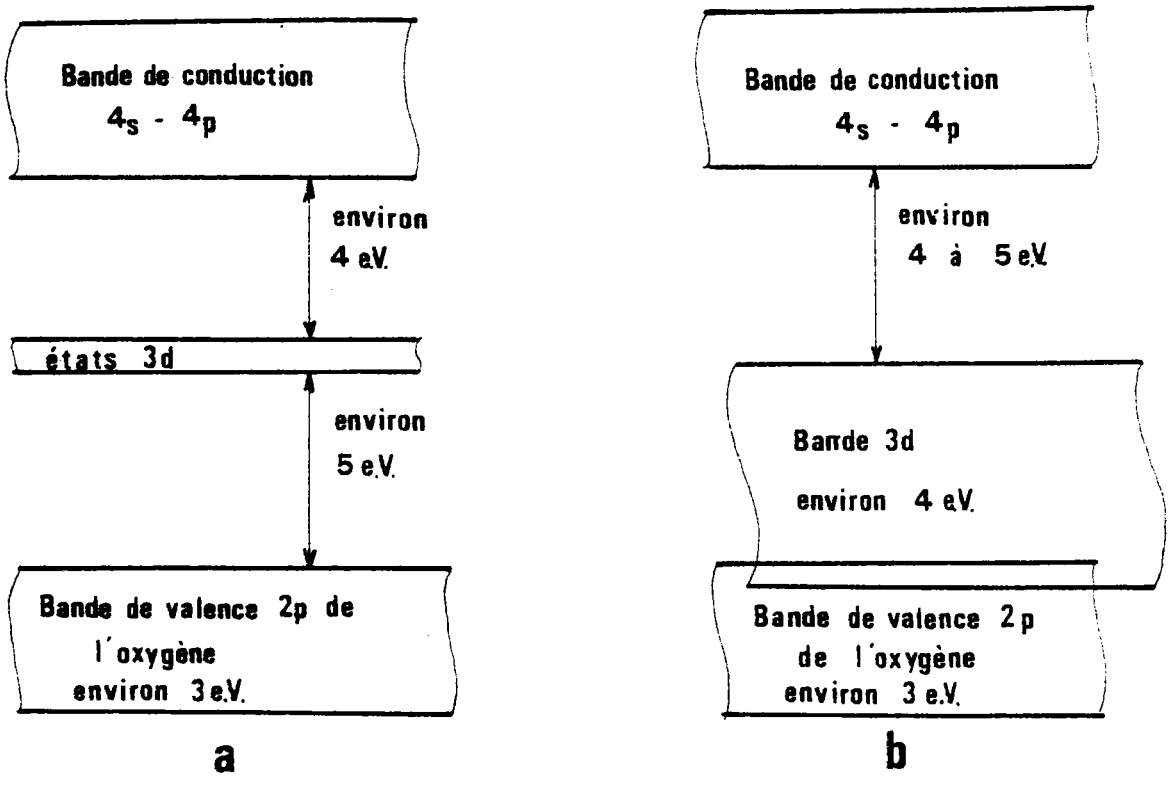


Fig. (V-2). Représentation qualitative des énergies monoélectroniques
a) à partir de l'interprétation des résultats expérimentaux (Adler et Feinleib (49)).
b) à partir des calculs de bandes (Kunz (40)), et des densités partielles (Eastman et Freeouf (75)).

5.1.3 Problème lié à l'interprétation du bord d'absorption

Adler et Feinleib (49) en interprétant les expériences sur NiO,et Catlow et Muxworthy (53) en calculant l'énergie de répulsion U et du processus 2p→3d,ont abouti au schéma de bandes de la fig. (V-2a). Par énergie croissante le schéma présente une bande 2p, une bande 3d très étroite et une large bande 4s, toutes les bandes étant nettement séparées. Par contre,notre structure de bandes représentée schématiquement sur la fig. (V-2b),en accord avec d'autres calculs,Johnson et al.(42),Messmer et al.(43), Kunz (40),et en accord avec les résultats de photoémission d'Eastman et Freeouf (75),diffère du cas précédent par une bande 2p de 3 e.V. de large, une bande 3d de 4 e.V. qui recouvre partiellement la bande 2p et une large bande de conduction 4s-4p. La plupart des auteurs attribuent le bord d'absorption à des transitions de type promotion orbitale des états 3d vers la bande 4s,en accord avec le premier schéma. Les arguments en faveur de cette explication ont été proposés par Adler et Feinleib (49), Goodenough (65), Messick et al.(50),tandis que des arguments qui éliminent la possibilité donnée par le deuxième schéma et qui consiste à attribuer le bord d'absorption à des transitions de type transfert de charge 2p→3d ont été présentés par Brandow (52) et Blazey (77). Les premiers à adopter l'interprétation 3d→4s furent Adler et Feinleib (49), bien que dans la limite atomique les transitions dipolaires électriques de ce type soient interdites en vertu des règles de sélection $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$ lorsqu'on ne fait pas intervenir le spin. Les auteurs ont surmonté cette difficulté en supposant que l'hybridation entre les fonctions 4s du métal et 2p de l'oxygène est suffisante pour briser les règles de sélection. Les raisons invoquées pour éliminer les transitions du type transfert de charge sont généralement de deux ordres. L'une théorique parce que de nombreux auteurs comme Adler et Feinleib (49), Messick et al (50), Brandow (52) estiment que U > 5 e.V.,ce qui exclut les transitions 2p→3d pour le bord d'absorption parce que la transition requiert l'énergie U supplémentaire pour mettre en un électron dans un état 3d. L'autre raison est expérimentale et provient du pic à 7 e.V. observé dans le spectre de photo-émission des rayons X (X.P.S.) pour NiO. L'interprétation de ce pic par Kim (71), Eastman et Freeouf (75), Brandow (52),est qu'il correspond à une transition optique du type 2p→3d et par conséquent cette transition ne peut pas contribuer au bord d'absorption. Plus récemment Catlow et Muxworthy (53) ont calculé U à partir des énergies d'ionisation atomiques et de la variation de l'énergie du réseau lors de l'excitation. Bien que leur résultat pour U soit de 5 e.V,il n'entraîne pas la possibilité du processus 2p→3d pour le bord d'absorption puisqu'il nécessite 11,9 e.V..

Par contre Powell et Spicer (64) ont suggéré que les transferts excitoniques du type $2p^6 3d^8 \rightarrow 3d^9$ vérifiant les règles de parité pouvaient avoir la bonne énergie et rendre compte du bord d'absorption. Finalement le bord d'absorption a été attribué à des transitions du type transfert de charge $2p \rightarrow 3d$, uniquement par les auteurs qui ont évalué les niveaux d'énergie.

5.1.4 Point de vue du présent travail

Quelle que soit la nature du processus engagé pour le bord d'absorption, transition $2p \rightarrow 3d$, ou transition $3d \rightarrow 4s$, ou encore transitions interioniques $d \rightarrow d$, il est bien admis que l'origine des structures fines dans les spectres optiques provient de la localisation des électrons 3d. Cependant il est faux de penser que les électrons localisés n'ont pas de largeur de bandes, car d'une part les intégrales de recouvrement ne sont pas nulles, et que d'autre part ces électrons sont décrits par des fonctions de Bloch afin de respecter la symétrie de translation. C'est pourquoi nous considérons que la densité d'états calculée à partir des fonctions de Bloch construites avec des fonctions localisées représente la densité globale des états d.

Comme l'importance du bord d'absorption suggère l'intervention des transitions bandes à bandes, nous allons calculer la fonction diélectrique dans l'approximation dipolaire électrique. Dans cette approximation, nous ne tenons pas compte de l'énergie de corrélation U lors des transitions du type $2p \rightarrow 3d$, parce que les niveaux d'énergie du cristal ont été calculés avec le coefficient d'échange de Kohn-Sham qui traduit des répulsions plus importantes que dans le cas des électrons libres, et parce que nous pensons que U doit être associé non pas à la largeur totale de la bande 3d mais à chaque état d élargi au sein du cristal. Il en résulte que U est beaucoup plus faible que 5 e.V. puisque la largeur expérimentale attribuée à un état est de l'ordre de 1,5 e.V. (75) et ne risque pas de remettre en cause la nature des transitions attribuées aux structures du spectre optique. Si notre hypothèse de travail est correcte et notre structure de bandes réaliste, nous devons obtenir l'allure générale des courbes de réflectance et d'absorption. Dans cette approche nous comptons retrouver les principaux pics et nous espérons pouvoir leur associer des transitions bandes à bandes spécifiques. Comme de plus notre calcul de bandes sur NiO par la méthode des fonctions localisées semi-empirique repose sur deux paramètres ayant servi à reproduire le pic d'absorption à la bonne énergie nous allons être en mesure de caractériser la nature du bord d'absorption.

5.2 Expression des constantes optiques

Pour calculer les propriétés de NiO, il faut connaître pour chaque valeur de $\underset{\sim}{k}$ l'élément de matrice de l'opérateur impulsion $\underset{\sim}{p}$ qui relie les bandes de valence et de conduction, ainsi que l'énergie associée à chaque transition. Pour un matériau isotrope la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la constante diélectrique relative dans l'approximation dipolaire s'écrit d'après Bassani (1) :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2} \sum_{v,c} \int_{Z.B.} \frac{2d\underset{\sim}{k}}{(2\pi)^3} |\underset{\sim}{e}\, \underset{\sim}{M}_{vc}(\underset{\sim}{k})|^2\, \delta(E_c(\underset{\sim}{k}) - E_v(\underset{\sim}{k}) - \hbar\omega) \qquad \text{(V-1)}$$

L'élément de matrice dipolaire $\underset{\sim}{M}_{v\,c}(\underset{\sim}{k}) = \langle\psi_c(\underset{\sim}{k})\,|\underset{\sim}{P}|\psi_v(\underset{\sim}{k})\rangle$, (V-2)

le vecteur polarisation du champ électrique est $\underset{\sim}{e}$.

L'équation (V-1) est la relation de base qui relie la structure de bande aux propriétés optiques et a été développée dans l'appendice V.

La partie réelle ε_1 est obtenue en utilisant la relation de dispersion de Kramers-Kronig

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \omega'\varepsilon_2(\omega') \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} . \qquad \text{(V-3)}$$

P représente la partie principale de l'intégrale précédente.

En remplaçant (V-1) dans (V-3) les relations de ε_1 et ε_2 permettent le calcul de toutes les constantes optiques à partir des transitions dipolaires électriques lorsqu'on connaît la structure de bandes. La partie imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ satisfait une règle de somme qui donne le nombre effectif n_{eff} d'électrons qui prennent part aux transitions dans l'intervalle 0 à l'infini.

$$n_{eff} = \frac{2m\varepsilon_0}{e^2\pi N} \int_0^\infty \omega'\varepsilon_2(\omega')d\omega' . \qquad \text{(V-4)}$$

N est le nombre de molécules unités par unité de volume du cristal.

ε_0 est la constante diélectrique du vide.

De même une autre somme sur $\varepsilon_2(\omega)$ permet le calcul de la constante diélectrique effective $\varepsilon_1(o)$,

$$\varepsilon_1(o) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega'} d\omega' . \qquad \text{(V-5)}$$

L'indice de réfraction réel $n(\omega)$ et l'indice d'absorption $k(\omega)$ s'expriment en fonction de ε_1 et ε_2 selon les relations suivantes :

$$n = \left[\frac{\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}}{2}\right]^{1/2} , \qquad \text{(V-6)}$$

$$k = \left[\frac{\varepsilon_1 - (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}}{2}\right]^{1/2} . \qquad (V\text{-}7)$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et le pouvoir réflecteur $R(\omega)$ dans le cas de l'incidence normale, se mettent sous la forme :

$$\alpha = \sqrt{2}\,\frac{\omega}{c}\,\frac{\varepsilon_2}{\left[\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}\right]^{1/2}}$$ avec c vitesse de propagation de la lumière dans le vide, (V-8)

$$R = \frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \left[2\varepsilon_1 + 2(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}\right]^{1/2} + 1}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \left[2\varepsilon_1 + 2(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}\right]^{1/2} + 1} . \qquad (V\text{-}9)$$

5.3 Calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$

Nous faisons les approximations suivantes pour effectuer le calcul de $\varepsilon_2(\omega)$:

i) nous remplaçons la fonction δ par l'expression $(\hbar/\tau)/\left[(E_{v,c}(\underset{\sim}{k})-\hbar\omega)^2-(\hbar/\tau)^2\right]$ qui donne une largeur de raie à chaque transition, grâce à l'introduction du temps de relaxation τ. Ce temps est considéré comme un paramètre qui peut être ajusté pour chaque type de transition et sert à adapter les intensités des pics.

ii) comme nous connaissons l'hamiltonien pour chaque point de la zone de Brillouin du fait de l'emploi de la méthode des liaisons fortes, nous ne considérons pas les éléments de la matrice dipolaire comme une constante, mais nous utilisons l'approximation correspondant au théorème de la masse effective (78) exposée dans l'appendice VI et qui s'écrit entre deux fonctions de base $\langle\ell|$ et $|m\rangle$

$$\langle\ell|\underset{\sim}{P}|m\rangle = \underset{\sim}{M}_{\ell\,m}(\underset{\sim}{k}) = \frac{\partial}{\partial \underset{\sim}{k}} H_{\ell m}(\underset{\sim}{k}) . \qquad (V\text{-}10)$$

Cette approximation permet de tenir compte de la dépendance en $\underset{\sim}{k}$ des éléments de la matrice dipolaire et de préserver la symétrie des états. La $\mu^{\text{ième}}$ composante de l'élément de matrice dipolaire s'écrit :

$$\left[\underset{\sim}{e}\,\underset{\sim}{M}_{ij}(\underset{\sim}{k})\right]_\mu = \frac{m}{\hbar} \sum_{\ell,m} V^*_{i\ell}(\underset{\sim}{k}) \frac{\partial H_{\ell m}(\underset{\sim}{k})}{\partial k\mu} V_{mj}(\underset{\sim}{k}) \qquad (V\text{-}11)$$

où V_{mj} est le vecteur d'onde associé au j ème état du cristal vérifiant la relation

$$\sum_{\ell,m} V^*_{i\ell}(\underset{\sim}{k})\, H_{\ell m}(\underset{\sim}{k})\, V_{mj}(\underset{\sim}{k}) = E_{ij}(\underset{\sim}{k})\, \delta_{ij} . \qquad (V\text{-}12)$$

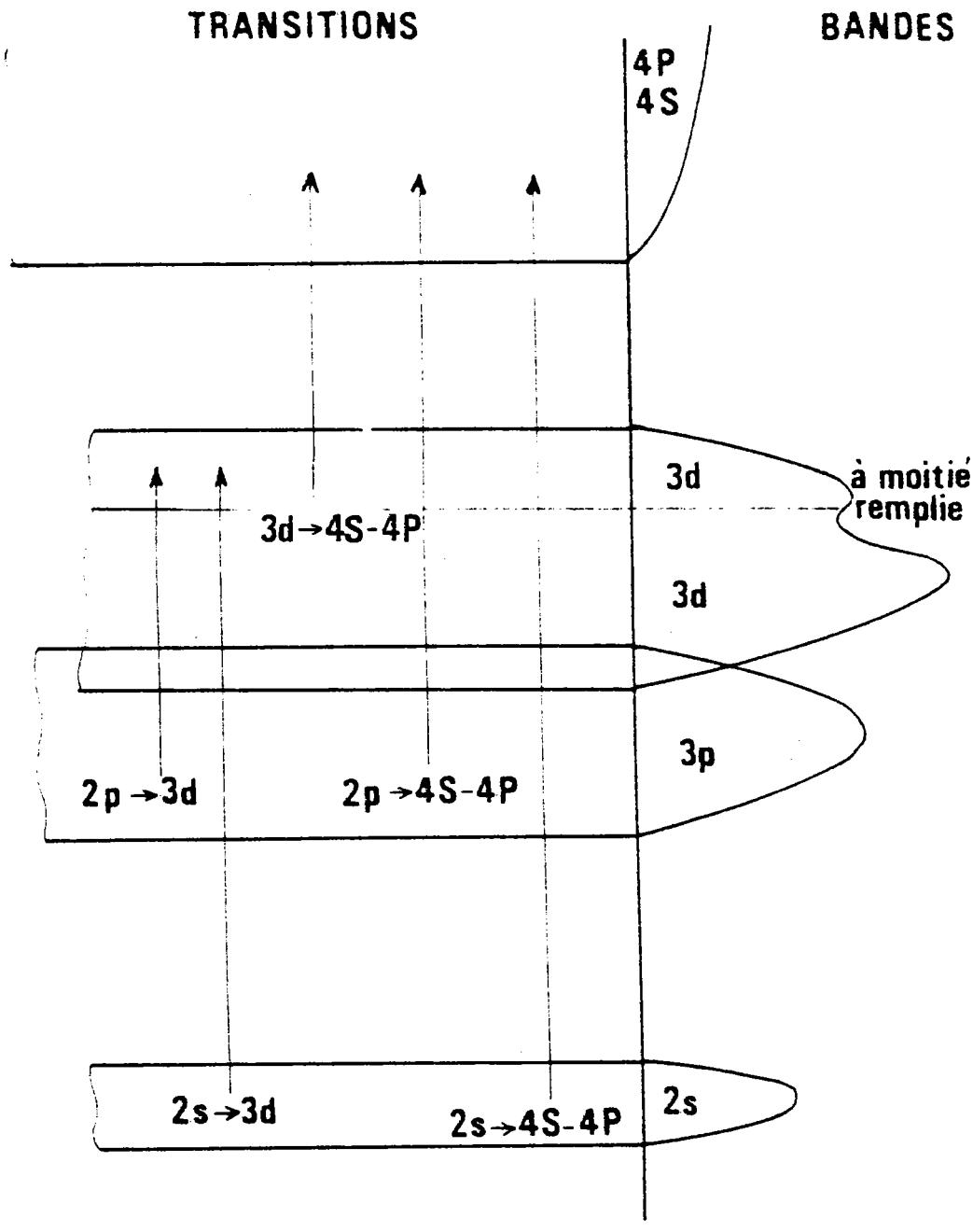


Fig. (V-3). Représentation schématique des différentes transitions bandes à bandes considérées pour le calcul de $\varepsilon_2(\omega)$.

TABLEAU (V-1): Temps de relaxation attribué à chaque transition de la fig. (V-3).

transition bandes à bandes	temps de relaxation en secondes x 10^{-14}
2p → 3d	0,72
2s → 3d	0,72
3d → 4s - 4p	0,6
2p → 4s - 4p	0,72
2s → 4s - 4p	0,12

iii) Dans le cas de la bande 3d, nous abandonnons le modèle de bandes qui prévoit deux électrons par état d'énergie croissante jusqu'au dernier niveau d'énergie rempli, et nous appliquons la règle de Hund. D'après cette règle, on rempli les cinq états d avec les électrons d'une direction de spin avant d'apparier les électrons restants de spin opposé. Les différentes transitions dipolaires bandes à bandes que nous considérons sont schématisées sur la fig. (V-3) et comprennent les transitions des bandes 2s et 2p vers la bande 3d à demi remplie, les bandes 2s et 2p vers la bande 4s-4p et la partie remplie de la bande 3d vers la bandes 4s-4p. Les différents temps de relaxation attribué à chacune de ces transitions sont résumées dans le tableau (V-1). Nous n'avons pas tenu compte des transitions dipolaires d→d parce qu'elles sont interdites par les règles de sélection et parce que dans le cas contraire nous aurions trouvé un comportement métallique pour $\varepsilon_2(\omega)$ à cause de l'hybridation des fonctions p et d.

5.4 Résultats

5.4.1 Résultats de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$

Nous représentons sur la fig. (V-4a) la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ correspondant à notre calcul de bandes, en détaillant les différentes contributions bandes à bandes que nous avons considérées. La fig. (V-4b) représente la même courbe $\varepsilon_2(\omega)$ calculée en ne tenant pas compte de la bande 4p. Nous constatons que le pic à 4,8 e.V. donnant lieu au bord d'absorption provient exclusivement des transitions de la bande 2p vers la bande 3d et que les transitions 2s→3d sont inexistantes. L'absence de ces dernières transitions n'est pas étonnante parce que la bande 2s est très peu hybridée. Nous constatons d'autre part que les transitions de la bande 3d vers la bande 4s-4p ne donnent pas naissance à une structure bien définie, la faible contribution observée étant due à l'hybridation de la fonction 4s du métal avec la fonction 2p de l'oxygène. La comparaison des figures (V-4a et 4b) montre que les transitions 3d→4p ne contribuent pas à $\varepsilon_2(\omega)$. Cette étude montre que conformément aux règles de sélection le bord d'absorption ne peut pas être attribué à des transitions du type promotion orbitale 3d→4s. Le pic à 12,6 e.V. est dû aux transitions de la bande 2p→4s et le doublet à 17 et 19,8 e.V. à des transitions de la bande 2p→4p. Les transitions 2p→4p sont possibles entre les bandes précédentes grâce à la présence des fonctions 3d dans la bande 2p qui permettent de surmonter les règles de sélection. Aux plus hautes énergies les maximas à 25 et 28,4 e.V. correspondent

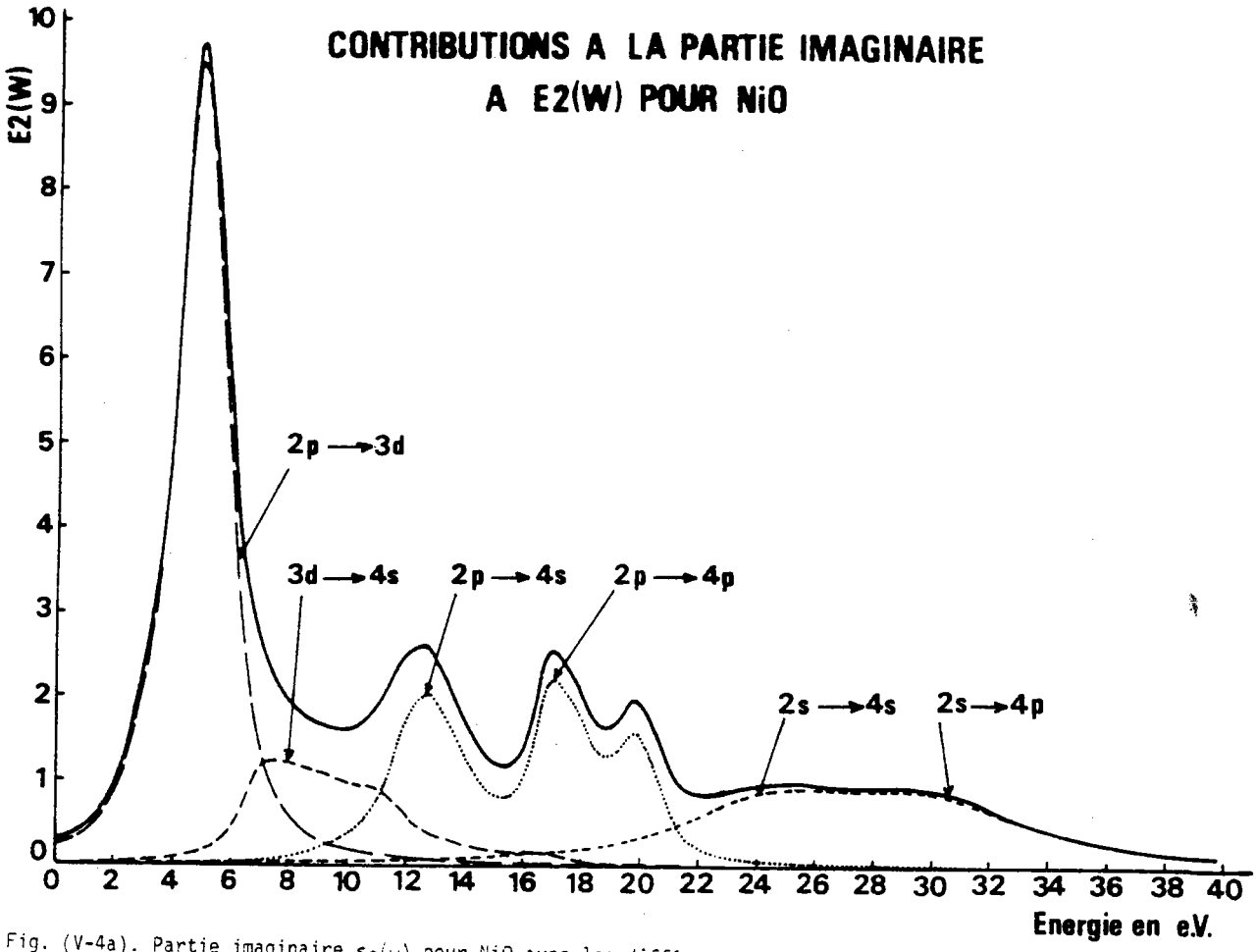


Fig. (V-4a). Partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ pour NiO avec les différentes contributions bandes à bandes en présence de la bande 4p du métal. Les fonctions de base ont été obtenues pour $V_0 \neq 0$.

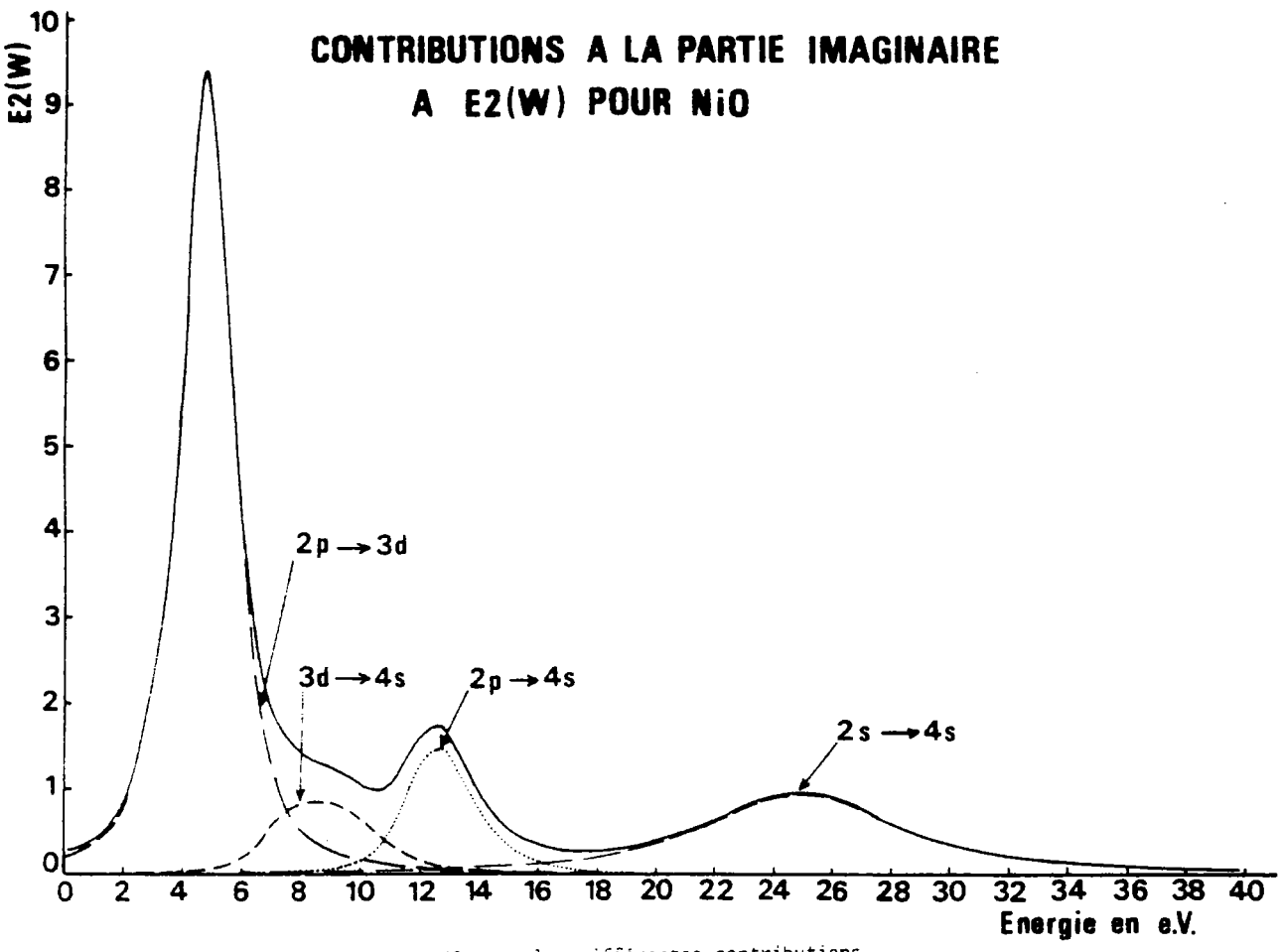


Fig. (V-4b). Partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ pour NiO avec les différentes contributions bandes à bandes après suppression de la bande 4p.

à des transitions de la bande 2s→4s-4p. Le maximum à 25 e.V. est le résultat des transitions entre la fonction 2s et les fonctions 2p présentes dans la bande 4s, tandis que le maximum à 28,4 e.V. est le résultat des transitions entre les bandes 2s et 4p.

La discussion précédente était limitée à l'origine des bandes qui intervenaient dans les transitions. Or les pics sont dus à des singularités dans la densité d'états joignant les états occupés et les états vides séparés par l'énergie $\hbar\omega$ pour des points critiques de la zone de Brillouin. Ainsi les pics à 4,8 et 12,6 e.V. correspondent à des transitions le long des directions Δ, Z et S et à des transitions aux points X et W. Les pics à 17, 19,8 et 25 e.V. proviennent des transitions suivant les directions Δ, Λ, Σ et Q. En outre d'autres régions de la zone de Brillouin donnent des contributions à toutes les structures.

TABLEAU (V-2) : Comparaison des pics de réflectance calculés et expérimentaux.

ie des pics ns $\varepsilon_2(\omega)$	transitions bandes à bandes	énergie des pics réflectance calculée	énergie des pics réflectance expérimentale*	nombre effectif d'électrons
4,8	2p → 3d	5,5	4,0	1,15
12,6	2p → 4s	13,0	12,8 13,6	2,26
17,0 19,8	2p → 4p	17,9 20,8	17,8	
25,0 28,4	2s → 4s - 4p	33,3		3,06
de pic	3d → 4s - 4p			0,69

*Référence (64).

5.4.2 Résultats pour les autres constantes optiques

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique sont présentées sur la fig. (V-5a) et peuvent être comparées aux courbes expérimentales (64) de la fig. (V-5b). De même l'indice de réfraction n et l'indice d'absorption k sont représentés sur la fig. (V-6a) pour être comparés avec les résultats expérimentaux (64) de la fig. (V-6b). La valeur calculée de la constante diélectrique est 6,6 et celle de l'indice de réfraction est 2,57, alors que les valeurs expérimentales correspondantes sont 5,43 et 2,33 (64). Sur les fig. (V-7a et V-8a) apparaissent les spectres de réflectance et d'absorption calculés à partir de ε_1 et ε_2, d'après les relations du paragraphe 5.3. Comme on peut le constater la position des pics ainsi que leur intensité se révèlent être en bon accord avec l'expérience. Le tableau (V-2) présente les pics de réflectance calculés et expérimentaux associés à chaque type de transition ainsi que le nombre effectif d'électrons qui y participent. La courbe représentative du nombre effectif d'électrons par molécule, calculé à partir de la relation (V-4), apparaît sur la figure (V-9a). Elle comporte les différentes contributions bandes à bandes de même que la courbe expérimentale. Nous remarquons que le nombre effectif d'électrons de la transition 2p→3d est de 1,15 alors que le maximum possible est de 2 puisque NiO possède 8 électrons d. Cet écart traduit l'importance de la covalence entre les fonctions p et d due aux interactions pd qui élargissent la bande e_g et qui interviennent pour une part non négligeable dans l'origine du champ cristallin. Les transitions 2p→4s utilisent 2,26 électrons ce qui correspond à peu près aux 2 électrons disponibles dans la bande 4s, la différence pouvant être attribuée à l'hybridation 3d dans la bande 2p. Les transitions 2s→4s-4p requièrent 3,06 électrons alors qu'on aurait pû s'attendre à 2 électrons uniquement puisque la bande 2s ne comporte que deux électrons. La comparaison des fig. (V-4a et 4b) permet de dire que les transitions peuvent se faire avec les fonctions 2p présentes dans la bande 4s et avec la bande 4p. A titre de comparaison nous présentons sur la figure (V-9b) la courbe du nombre effectif d'électrons obtenue sans tenir compte de la bande 4p. Nous constatons que le nombre effectif d'électrons correspondant aux transitions 2p→3d est sensiblement le même que lorsqu'on est en présence de la bande 4p, ce qui n'est pas étonnant puisque ces transitions ne font intervenir que les bandes de valence.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec les courbes des densités partielles de la fig. (V-10) qui montrent la répartition des électrons dans les différentes bandes. Toutefois ces densités partielles ne sont pas les densités exactes puisque les vecteurs propres $\underset{\sim}{V}$ satisfont la relation $\underset{\sim}{V}^+ \underset{\sim}{S} \underset{\sim}{V} = 1$, alors que nos densités partielles ont été définies à partir de la relation $\underset{\sim}{V}^+ \underset{\sim}{V} \neq 1$. Néanmoins ces densités permettent de vérifier les explications du développement précédent.

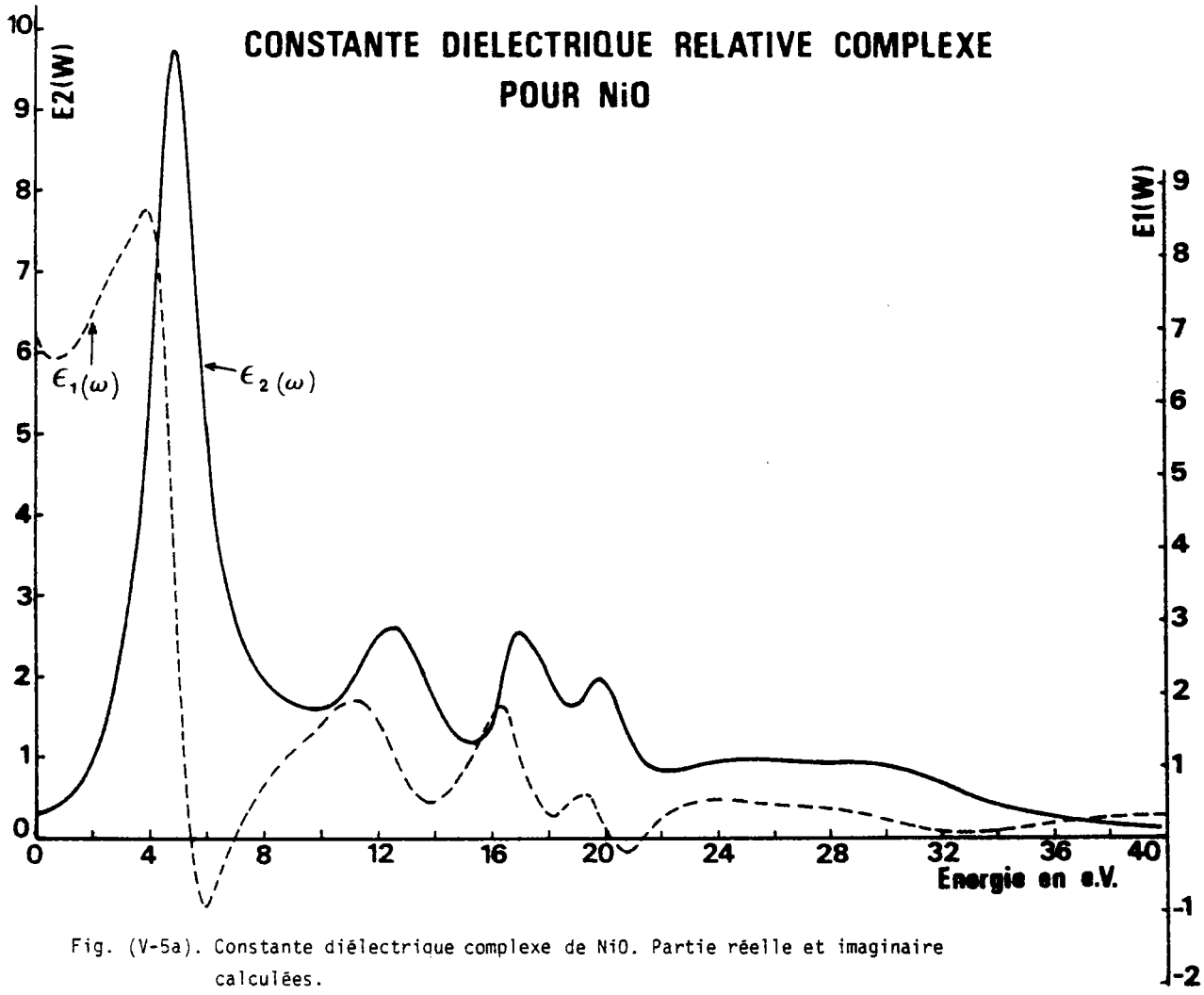


Fig. (V-5a). Constante diélectrique complexe de NiO. Partie réelle et imaginaire calculées.

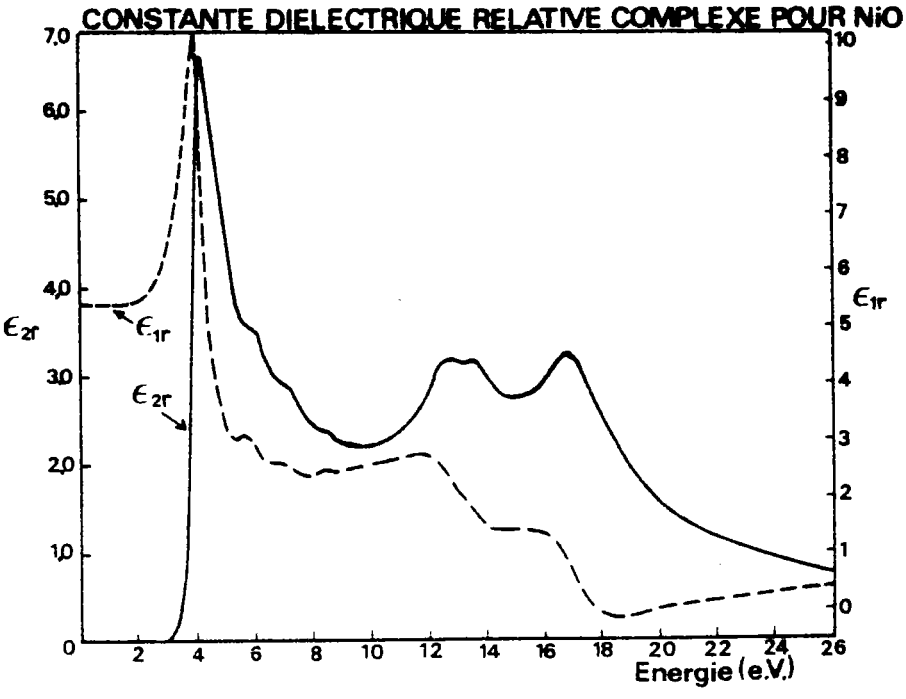


Fig. (V-5b). Constante diélectrique complexe de NiO. Partie réelle et imaginaire expérimentales (référence [64]).

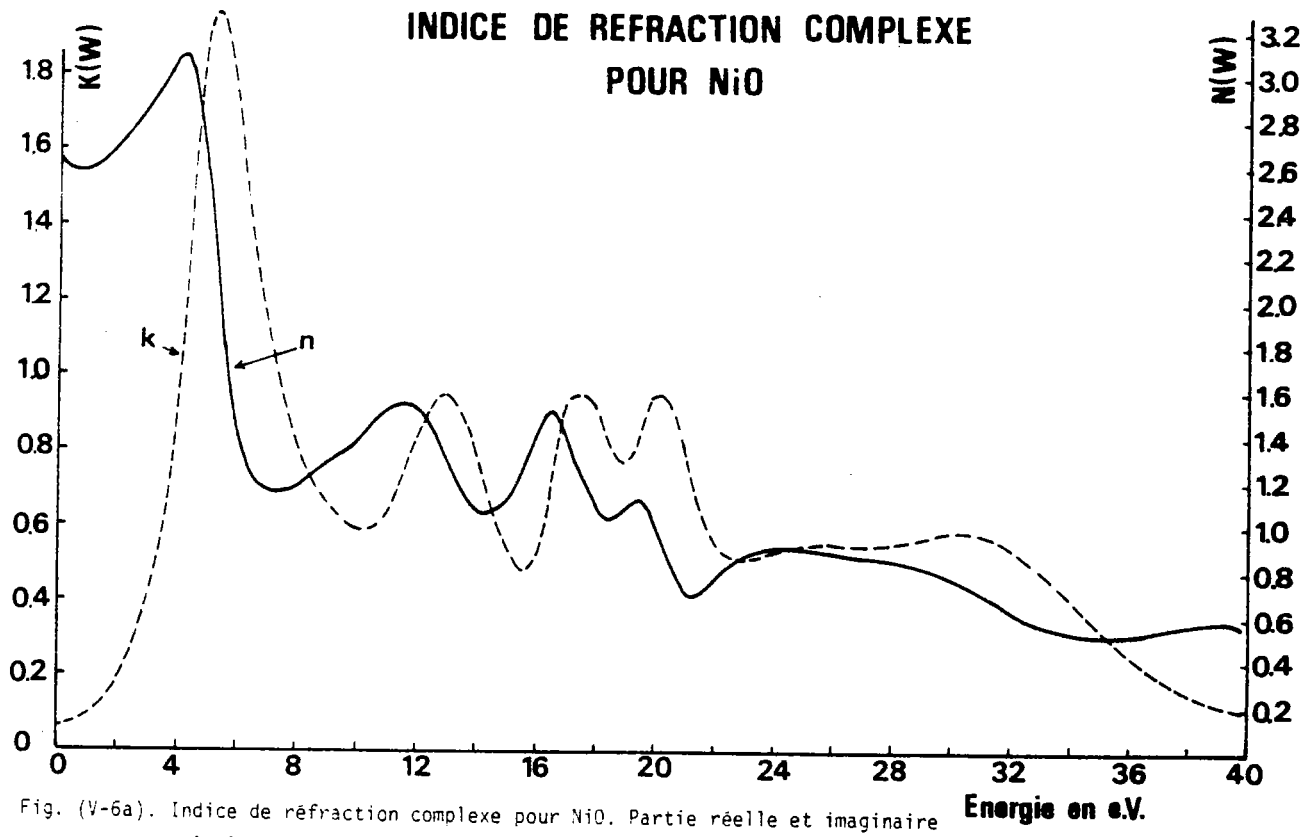


Fig. (V-6a). Indice de réfraction complexe pour NiO. Partie réelle et imaginaire calculées.

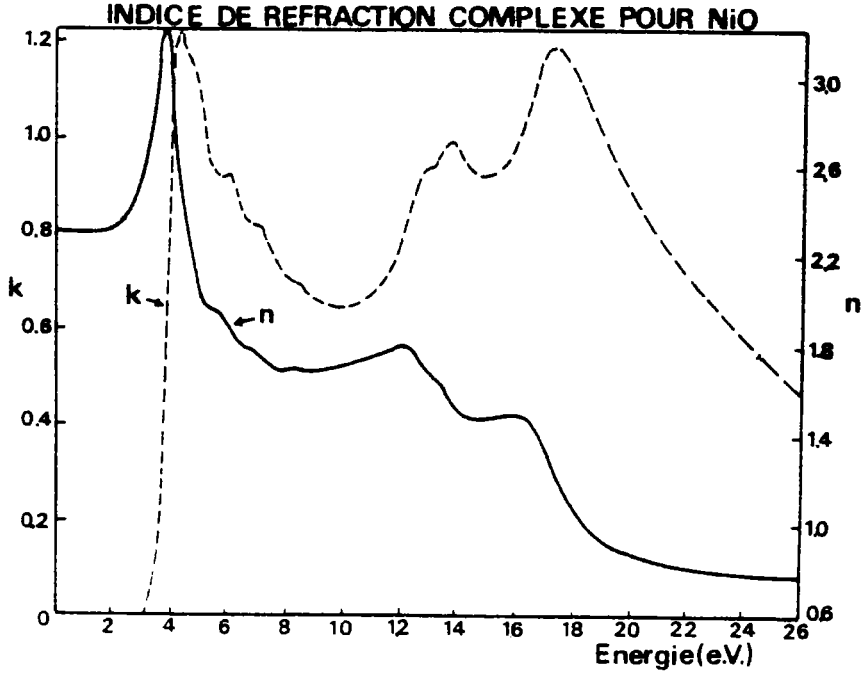


Fig. (V-6b). Indice de réfraction complexe pour NiO. Partie réelle et imaginaire expérimentales (référence (64)).

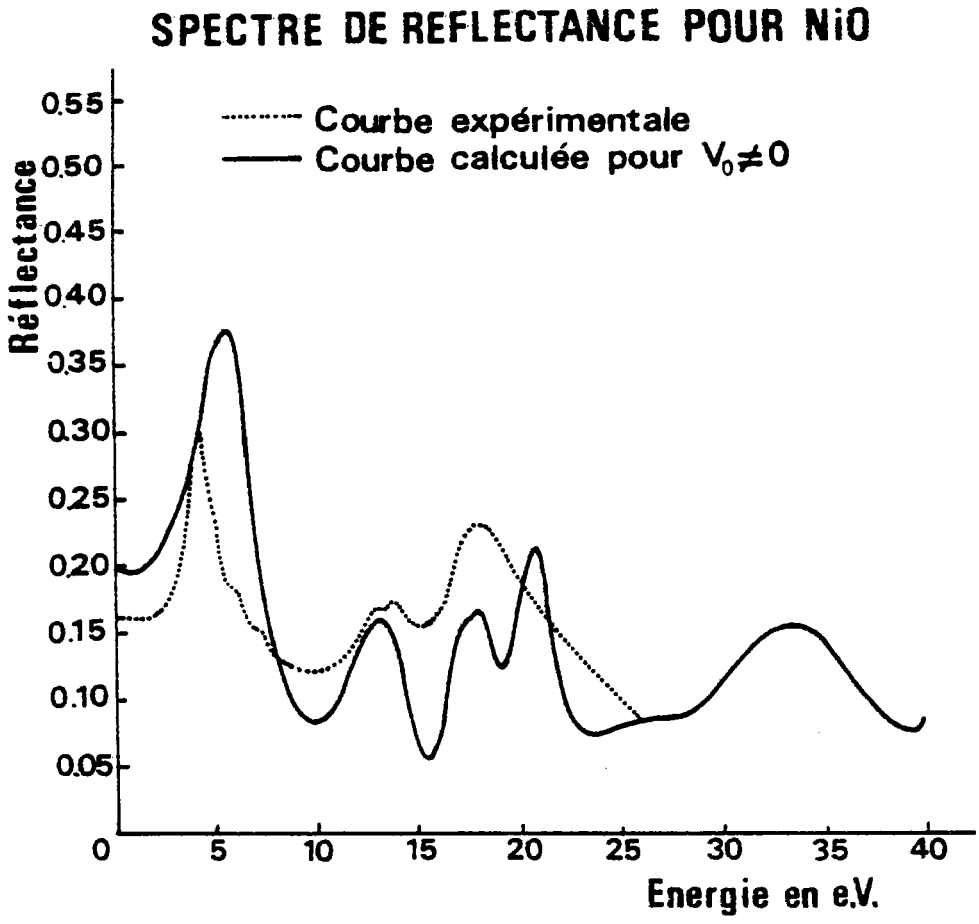


Fig. (V-7a). Spectre du pouvoir réflecteur calculé de NiO correspondant à $V_0 \neq 0$ en trait plein, comparé au spectre expérimental en pointillé (référence (64)).

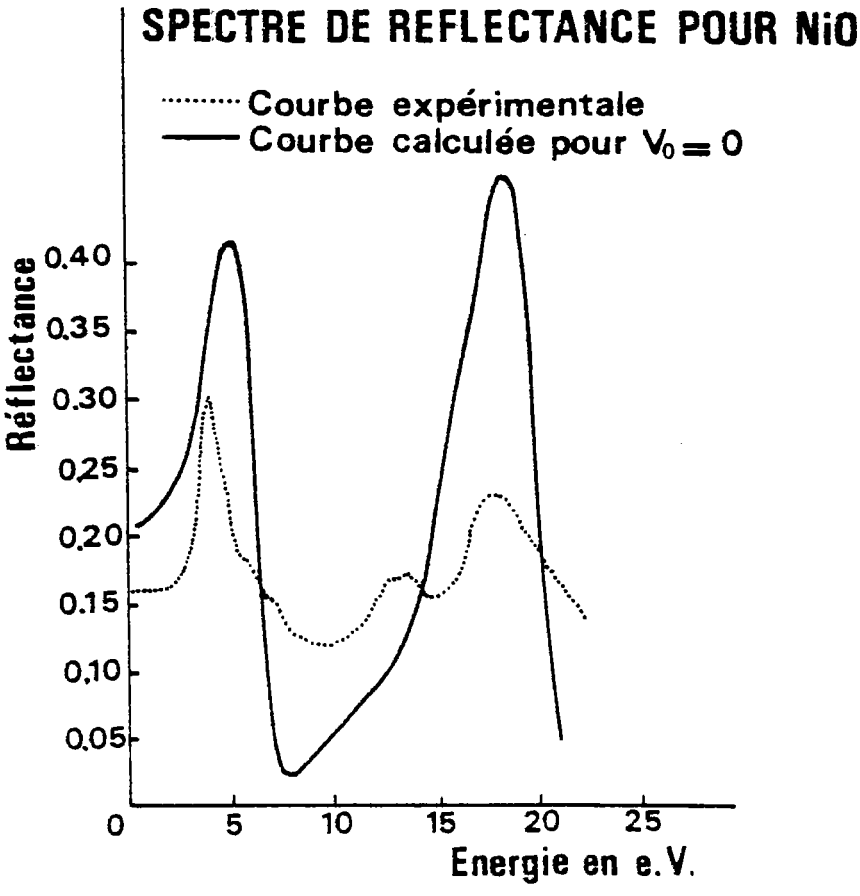


Fig. (V-7b). Spectre du pouvoir réflecteur calculé de NiO correspondant à $V_0 = 0$ en trait plein, comparé au spectre expérimental en pointillé (référence (64)).

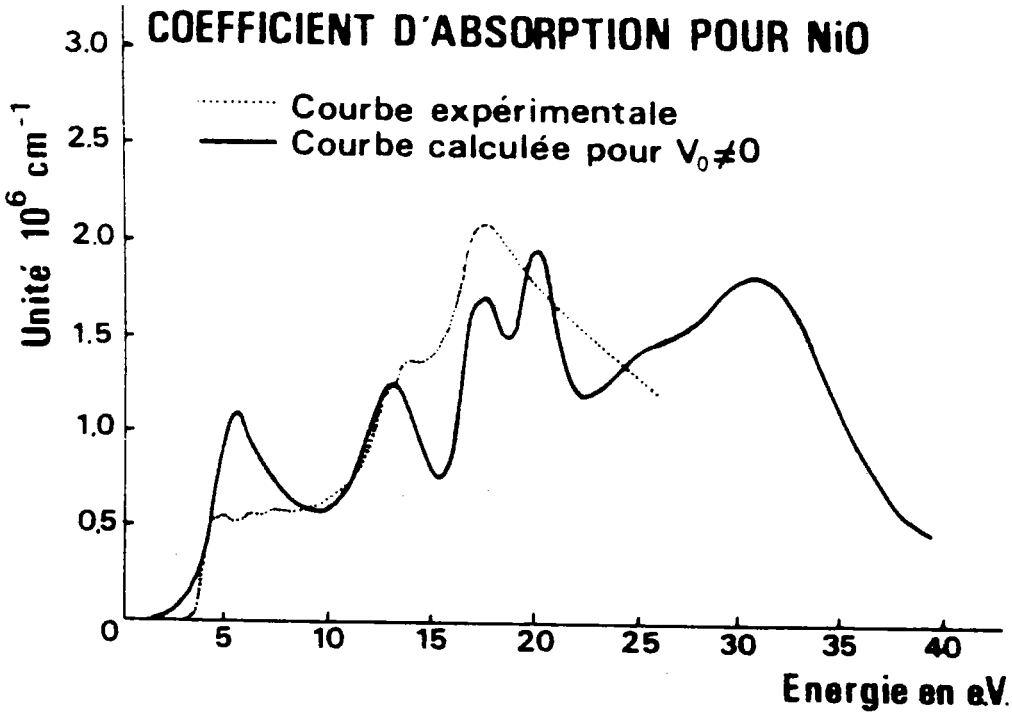


Fig. (V-8a). Coefficient d'absorption optique calculé de NiO correspondant à $V_0 \neq 0$ en trait plein comparé au spectre expérimental en pointillé référence (64)).

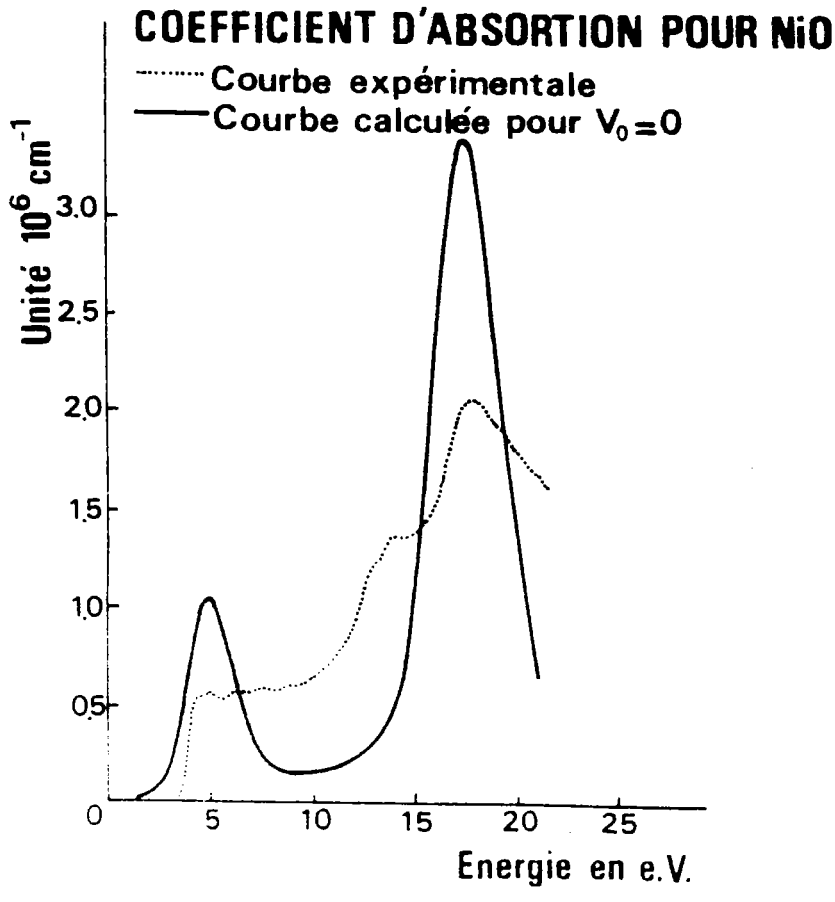


Fig. (V-8b). Coefficient d'absorption optique calculé de NiO correspondant à $V_0 = 0$ en trait plein comparé au spectre expérimental en pointillé référence (64)).

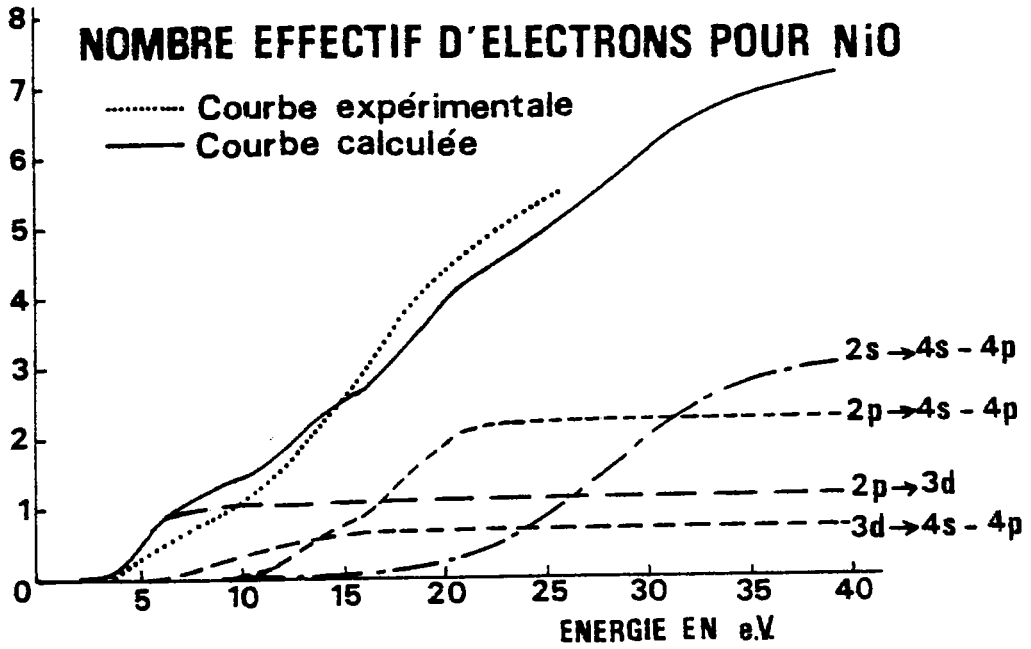


Fig. (V-9a). Nombre effectif d'électrons pour une molécule de NiO avec les différentes contributions en présence de la bande 4p du métal obtenue pour $V_0 \neq 0$. La nature des transitions associées à chaque contribution est indiquée sur la figure. La courbe expérimentale apparaît en pointillé (Référence (64)).

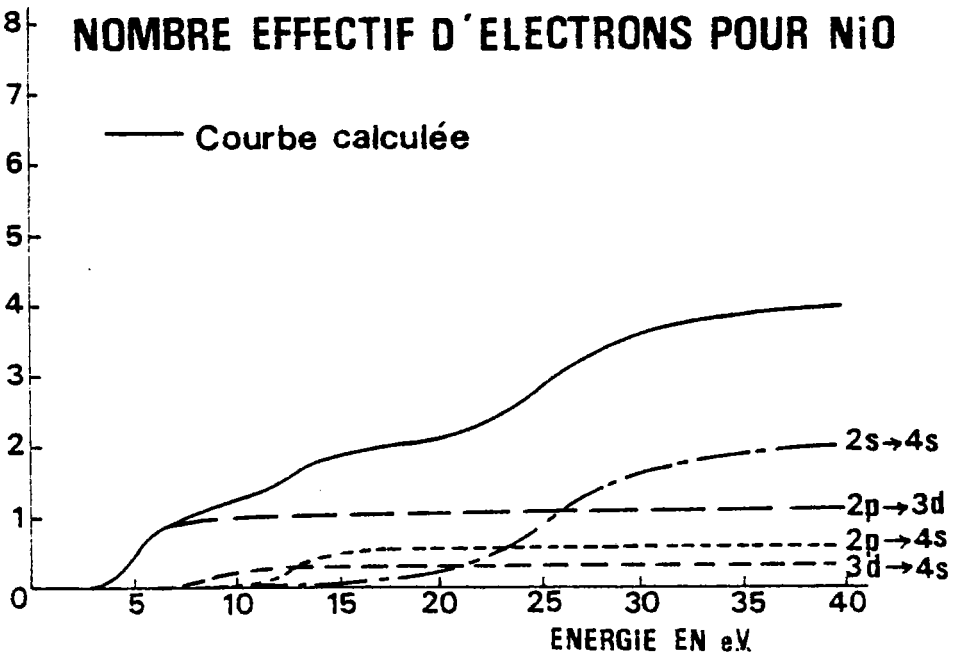


Fig. (V-9b). Nombre effectif d'électrons pour une molécule de NiO avec les différentes contributions après la suppression de la bande 4p. La nature des transitions associées à chaque contribution est indiquée sur la figure.

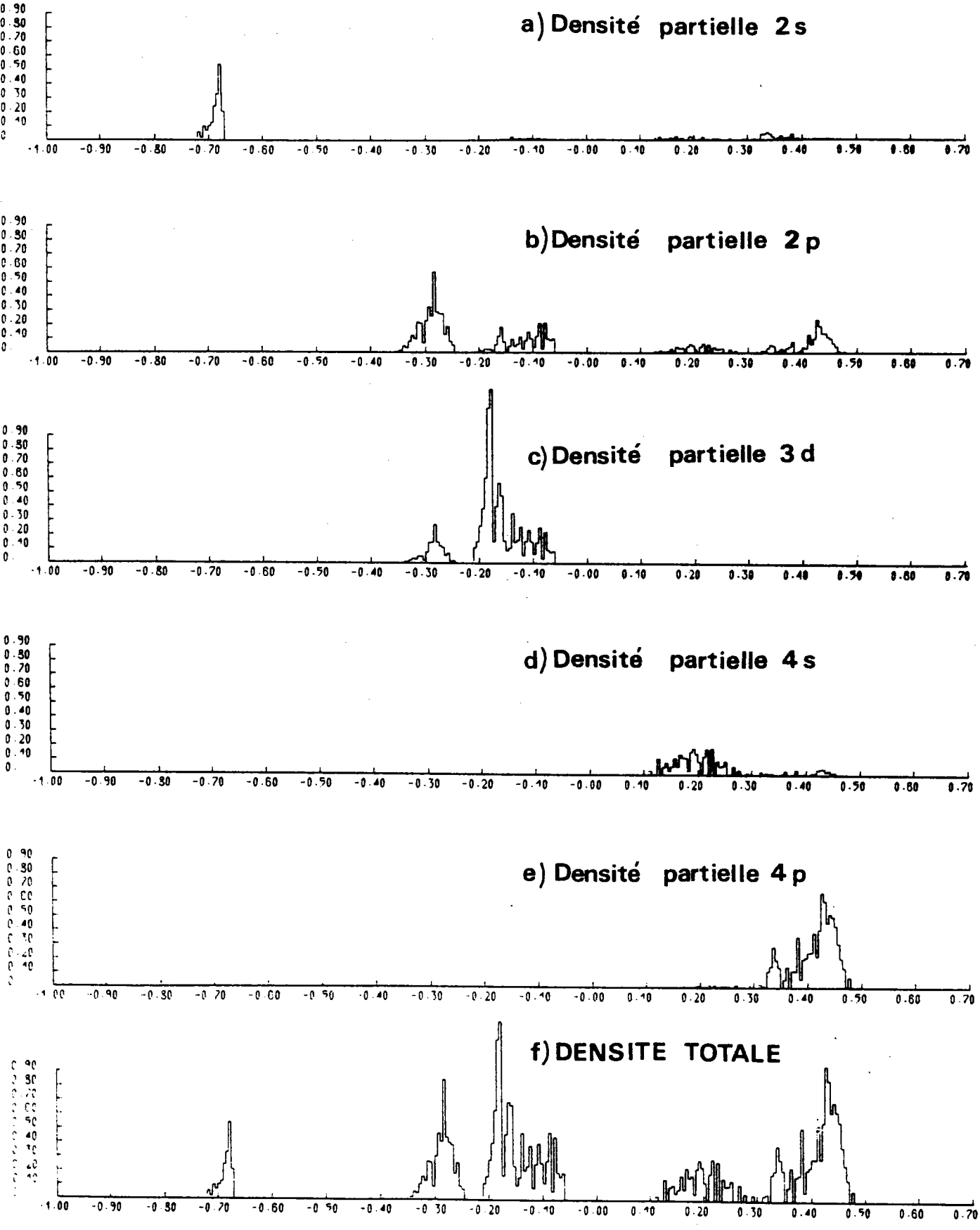


Fig. (V-10). Densités partielles obtenues à partir de $\underset{\sim}{V}^{+}$ $\underset{\sim}{V} \neq 1$ et densité totale. Les densités partielles correspondent respectivement : a) à la fonction 2s de l'oxygène, b) à la fonction 2p de l'oxygène, c) à la fonction 3d du métal, d) à la fonction 4s du métal, e) à la fonction 4p du métal. La partie f correspond à la densité totale.

5.4.3 Comparaison avec les résultats obtenus avec un potentiel extérieur nul

Les figures (V-7b et 8b) illustrent les courbes de réflectance et d'absorption calculées pour la structure de bandes obtenue en prenant $V_0=0$ (16). Dans ces conditions la localisation des fonctions d'onde est uniquement assurée par l'environnement cristallin et seule la fonction 4s du nickel est solution de l'équation de Schrödinger locale, la fonction 4p ne donnant pas lieu à un état lié. De plus, comme nous l'avons évoqué au paragraphe (4.1.1), la fonction 4s n'est pas suffisamment localisée pour permettre le calcul des éléments de matrice à partir des intégrales à deux centres, et nécessite de ce fait la paramétrisation de la bande 4s pour utiliser avec succès la méthode des liaisons fortes. En revanche la méthode des liaisons fortes s'applique parfaitement aux bandes 2p et 3d. Il en résulte que les bandes 2p et 3d sont bien décrites à la fois pour le cas où le potentiel extérieur $V_0=0$ et pour le cas où $V_0\neq 0$ et que la différence se manifeste uniquement au niveau des bandes de conduction. Cette différence se répercute sur les courbes de réflectance et d'absorption par l'intermédiaire des transitions qui impliquent les états de la bande de conduction. Ainsi pour les deux valeurs de V_0 le bord d'absorption est interprété en termes de transitions 2p→3d. Par contre la paramétrisation de la bande 4s conduit à un seul pic à 17,6 e.V. qui est dû à des transitions du type 2s→4s, alors que par le calcul direct de la bande de conduction 4s-4p on arrive à retrouver l'ensemble des structures du spectre expérimental. L'obtention des fonctions localisées 4s et 4p par la résolution d'un hamiltonien local et l'utilisation de la méthode des liaisons fortes pour le calcul de la bande de conduction 4s-4p représente un progrès indiscutable par rapport à l'approche avec un potentiel extérieur nul. La comparaison des figures (V-7a et 7b) et des figures (V-8a et 8b) traduisent l'amélioration introduite par l'emploi du potentiel extérieur différent de zéro et confirme la validité de notre méthode pour décrire les propriétés optiques. En outre nous mettons en évidence que la qualité d'une structure de bandes se juge en définitive par la confrontation à la réalité expérimentale.

5.5 Conclusion

Les spectres optiques obtenus à partir des énergies d'excitation bandes à bandes reproduisent correctement les données expérimentales comme le spectre de réflectance, l'indice de réfraction et la constante diélectrique. Cet accord confirme l'hypothèse dans laquelle on a considéré la bande 3d comme le résultat de la superposition des densités individuelles attachées à chaque état d et montre la validité du calcul de bandes. Grâce au calcul détaillé de $\varepsilon_2(\omega)$ nous avons mis en évidence que l'hybridation entre les fonctions 4s et 2p n'est pas suffisante pour vaincre les règles de sélection qui interdisent les transitions directes 3d→4s, et que les transitions 2p→3d sont les plus importantes et les seules à contribuer au bord d'absorption. La différence en énergie de ces transitions correspond à l'énergie du bord d'absorption et se traduit dans notre calcul de bandes par des bandes 2p et 3d qui se recouvrent. Il en résulte que l'attribution du bord d'absorption à des transitions du type transfert de charge 2p→3d, à l'avantage d'être simultanément en accord avec les résultats de densité d'états d'Eastman et Freeouf (75) et les résultats optiques de Powell et Spicer (64). Une autre conséquence est que l'énergie de corrélation U doit être beaucoup moins importante que les estimations qui accordent à U une valeur de 7 à 10 e.V., en tout état de cause inférieure à 4 e.V., pour permettre les transitions précédentes. La covalence importante entre les fonctions p et d dans la portion de la bande 3d où interviennent les transitions est un argument en faveur de la diminution de U puisque la composante 3d est réduite dans la fonction monoélectronique. Les pics du spectre de réflectance et d'absorption compris entre 12 et 18 e.V. sont dus à des transitions de la bande de valence 2p vers la bande de conduction 4s-4p. Cette interprétation élimine pour NiO l'attribution du pic à 13 e.V. à des transitions du type transfert de charge $2d^8 \rightarrow d^7 + d^9$ entre deux cations premiers voisins, comme cela a été proposé par Adler et Feinleib (49).

Le modèle de bandes nous a permis d'interpréter les principaux pics, ainsi que le bord d'absorption des courbes optiques en termes de transitions bandes à bandes. Toutefois la structure fine ne peut pas être expliquée dans cette approche où on utilise des fonctions de Bloch. Bien que dans notre modèle nous ayons pu attribuer indiscutablement le bord d'absorption à des transitions 2p→3d avec une structure électronique conforme en schéma (V-2b), le problème ne sera définitivement résolu que lorsqu'on disposera de résultats expérimentaux prouvant sans ambiguité la nature du bord d'absorption.

CONCLUSION GENERALE

Dans notre travail nous avons montré que la définition d'un hamiltonien local dont le potentiel coïncide avec le potentiel du cristal à l'intérieur d'une sphère de rayon fini, et qui à l'extérieur est caractérisé par un potentiel constant, est adapté pour calculer facilement des fonctions localisées. Elles sont aptes à décrire les bandes de valence et de conduction des semi-conducteurs ioniques. La présence du potentiel extérieur constant ne modifie pas les noeuds des fonctions d'onde puisqu'ils sont situés à l'intérieur de la sphère de potentiel, mais accélère la décroissance de la fonction à l'extérieur. Ces fonctions ne s'étendent pas trop loin du site origine et permettent l'utilisation de la méthode des liaisons fortes. La méthode d'obtention des fonctions localisées est plus simple que la méthode de Gilbert puisque nous remplaçons l'opérateur de projection arbitraire sur les états occupés par un potentiel tout aussi arbitraire, mais constant. Comme le potentiel constant agit à l'extérieur de la sphère de potentiel nous obtenons toujours des fonctions localisées de type atomique ou ionique, ce qui n'est pas nécessairement le cas pour la méthode de Gilbert.

Nous avons présenté une procédure autocohérente pour le calcul de la structure de bandes de l'oxyde de nickel. Le potentiel de l'hamiltonien cristallin ne dépend pas du potentiel extérieur introduit arbitrairement dans l'hamiltonien local puisqu'il est défini comme la somme des potentiels sphériques de rayon fini sur chaque site du réseau. Chaque cycle de la procédure autocohérente est constitué de la résolution de l'hamiltonien local suivi de la résolution de l'hamiltonien du cristal. Cette procédure diffère du cas habituel puisqu'on fait varier simultanément les fonctions de base et les coefficients du développement.

Nous avons appliqué la méthode précédente à NiO en nous limitant à un cycle de calcul, après avoir choisi le rayon de la sphère de potentiel et la valeur du potentiel constant de manière à trouver des fonctions proches des fonctions du cristal dès le départ. Cette procédure, équivalente à une méthode semi-empirique, a permis de trouver une structure de bandes réaliste par la méthode des liaisons fortes, ainsi que la densité d'états dans l'espace réel. Nous avons mis en évidence l'influence de la covalence dans la séparation des bandes d, et nous avons montré que la contribution covalente était beaucoup plus importante que la contribution ionique. La comparaison de la densité du cristal par rapport à la superposition des densités individuelles a servi à évaluer l'écart à l'ionicité parfaite qui est de l'ordre de 17 %.

Enfin la connaissance de la matrice de l'hamiltonien du cristal pour tous les points de la zone de Brillouin a facilité le calcul de la constante diélectrique complexe qui à notre connaissance est le premier calcul pour le composé NiO. Comme nous avons calculé séparément les différentes contributions bandes à bandes nous avons pû interpréter l'ensemble du spectre en terme de transitions entre les différents états électroniques du cristal. Nous avons notamment montré que, d'une part les transitions dipolaires 3d→4s n'étaient pas assez importantes pour vaincre les règles de sélection, et que d'autre part le bord d'absorption était entièrement dû à des transitions de type transfert de charge 2p→3d. Les résultats optiques calculés confirment que même pour un composé présentant des états d localisés, un calcul de bandes classique est un bon moyen pour interpréter les propriétés optiques susceptibles d'être décrites par des états de bandes. De plus les fonctions localisées sont d'autant plus proches des fonctions propres du cristal que l'accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux est satisfaisant.

Nous terminons ce mémoire en présentant brièvement les possibilités de développement qu'offre la méthode des fonctions localisées mise au point dans ce travail.

Une perspective immédiate est l'application de notre méthode semi-empirique au calcul de la structure de bandes de nombreux composés semi-conducteurs ioniques. La confiance en la méthode réside dans le fait que l'on dispose de deux paramètres:le rayon de la sphère de potentiel et la valeur du potentiel extérieur qui offrent une ample latitude pour ajuster les fonctions localisées servant de base aux fonctions de Bloch.

Une perspective tout aussi immédiate,dès lors qu'on est assuré de disposer d'une densité électronique $\rho(r)$ proche de celle du cristal, est le calcul de toutes les grandeurs physiques comme par exemple l'énergie du cristal, la constante d'équilibre du réseau, le facteur de diffusion des rayons X, le profil Compton, etc.

Afin de trouver une représentation exacte de l'hamiltonien du cristal nous comptons mettre au point la procédure autocohérente. Le principe est de choisir le rayon de la sphère de potentiel et la valeur du potentiel extérieur, la procédure autocohérente faisant le reste pour fournir la structure de bande correspondante. En outre cette procédure permet de vérifier le degré de cohérence de la méthode semi-empirique puisqu'elle correspond au premier cycle du calcul.

Une autre perspective consiste à trouver une explication pour les structures fines au-delà du bord d'absorption de NiO. En effet il existe un modèle qui associe ces structures à des transitions excitoniques dans lesquelles un électron est enlevé d'un ion oxygène p^6, laissant un trou p^5, pour être trans-

féré sur une orbitale d d'un site Ni^{2+}. Comme de notre côté nous avons attribué le bord d'absorption à des transitions du type 2p→3d,il semble approprié d'utiliser nos fonctions localisées p et d pour calculer les énergies de ces excitations afin de les comparer à l'expérience.

La méthode des orbitales localisées peut s'avérer utile pour l'étude des états d'impuretés. Après avoir réalisé un calcul de structure de bandes sur un cristal idéal on connaît en principe les bonnes fonctions d'onde sur chaque site du réseau. La résolution d'un hamiltonien local sur un site d'impureté permet alors de tenir compte de l'environnement cristallin et d'obtenir des fonctions réalistes et les niveaux d'énergie des états électroniques de l'impureté.

Une perspective moins immédiate est d'adapter la méthode d'obtention des fonctions localisées au cas des cristaux moléculaires simples comme LiOH par exemple. Pour ces composés la méthode des liaisons fortes semble convenir pour déterminer les fonctions d'ondes de la molécule OH^- et les fonctions d'onde du cristal assurant ainsi l'utilisation d'une seule méthode pour le calcul des états d'énergie.

APPENDICE I :
EQUATIONS DES ORBITALES LOCALISEES

Dans cette annexe nous résumons la théorie des orbitales localisées telle qu'elle a été introduite par Adams (19) d'une part et par Gilbert (20) d'autre part en suivant l'article de Weeks (21) et al.

Idée de base

On considère un solide formé de N cellules élémentaires contenant pour des raisons de commodité un atome par cellule. Chacun de ces atomes possède un ensemble de niveaux d'énergie bien défini. Dans un solide les niveaux d'énergie dans l'approximation monoélectronique forment des bandes d'énergie. Les niveaux d'énergie d'une bande particulière i d'un solide sont donnés par les valeurs propres $E_i(\underset{\sim}{k})$ de l'équation

$$H|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \qquad 1$$

H représente l'hamiltonien autocohérent du solide et les $|\psi_i\rangle$ sont les fonctions d'onde monoélectroniques. Dans une bande d'énergie i il y a N fonctions orthogonales $|\psi_i(\underset{\sim}{k})\rangle$ vérifiant la relation

$$\langle\psi_i(\underset{\sim}{k})|\psi_i(\underset{\sim}{k}')\rangle = \delta_{kk'} \qquad 2$$

On définit le projecteur P_i qui projette hors de l'espace de Hilbert sur le sous-espace de la bande i

$$P_i = \sum_{j=1}^{N} |\psi_i(\underset{\sim}{k}_j)\rangle \langle\psi_i(\underset{\sim}{k}_j)| \qquad 3$$

P_i est un opérateur hermitique qui satisfait les relations

$$P_i^2 = P_i \qquad 4.1$$

$$P_i H = H P_i \qquad 4.2$$

Le système est alors divisé en N sous-systèmes atomiques dont chacun des sous-systèm ainsi isolé est décrit par un hamiltonien monoélectronique H_α satisfaisant la relation

$$H_\alpha |\phi_\alpha^a\rangle = \varepsilon_\alpha^a |\phi_\alpha^a\rangle \qquad 5$$

où $|\phi_\alpha^a\rangle$ sont des orbitales atomiques localisées sur le site α, l'indice a indiquant que l'on considère un atome isolé.

L'idée de base de la théorie des orbitales localisées est de représenter exactement les fonctions $|\psi_i>$ à l'aide d'une combinaison linéaire de fonctions localisées de type atomique $|\phi_\alpha>$. Pour ce faire il faut que l'ensemble des fonctions localisées $|\phi_\alpha>$ sous-tende le sous-espace issu de l'opérateur de projection P_i. Cette approche diffère de la méthode familière des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques qui donne une représentation approximative des fonctions $|\psi_i>$ par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques $|\phi_\alpha^a>$ non modifiées et qui de ce fait ne sont pas forcément dans le sous-espace P_i.
La condition nécessaire que doivent satisfaire les fonctions localisées $|\phi_\alpha>$ possibles est qu'elles soient dans le sous-espace P_i ce qui se traduit par la relation

$$H|\phi_\alpha> - P_i\ H\ P_i\ |\phi_\alpha> = 0 \qquad 6$$

L'équation 6 ne définit pas les fonctions $|\phi_\alpha>$ de façon unique parce qu'elle traduit simplement l'appartenance des fonctions $|\phi_\alpha>$ au sous-espace P_i. Comme on est libre du choix de la base on a toute latitude pour définir une condition supplémentaire et différentes possibilités ont été envisagées. Nous faisons état du critère retenu par Adams et celui retenu par Gilbert.

Equation d'Adams

Adams choisit un critère de moindre distorsion en imposant que les fonctions localisées sur l'atome α satisfont la relation

$$P_i\ H_\alpha\ P_i\ |\phi_{\alpha j}> = \varepsilon_{\alpha j}\ |\phi_{\alpha j}> \qquad 7$$

De cette façon les orbitales localisées satisfont aussi bien que possible l'hamiltonien H_α (équation 5) avec la contrainte que les $|\phi_{\alpha j}>$ soient dans le sous-espace P_i. L'équation 7 admet N fonctions propres $|\phi_{\alpha j}>$ qui se distinguent par l'indice j et qui sous-tendent le sous-espace P_i. Cependant seule la fonction $|\phi_{\alpha_1}> = |\phi_\alpha>$ associée à l'énergie la plus basse est prise en compte parce qu'elle correspond à l'orbitale la plus localisée de type atomique sur le site α. Les autres fonctions correspondent à des niveaux excités et par conséquent sont moins localisées. Les orbitales $|\phi_\alpha>$ sur chacun des N sites différents fournissent un ensemble unique de N fonctions non orthogonales mais linéairement indépendantes qui sous-tendent le sous-espace P_i. L'équation 7 définit de façon unique les fonctions localisées dès lors que l'opérateur de projection P_i est connu ce qui implique la connaissance

des fonctions $|\psi_i>$. Dans le cas où on ignore les fonctions $|\psi_i>$ il faut tenir compte de l'équation 6 qui additionnée à l'équation 7 donne l'équation d'Adams pour les fonctions localisées.

$$\left[H - P_i\ (H - H_\alpha)\ P_i\right]\ |\phi_{\alpha j}> = \varepsilon_{\alpha j}\ |\ \phi_{\alpha j}> \qquad 8$$

en définissant

$$U_\alpha = H - H_\alpha \qquad 9$$

l'équation 8 devient

$$\left[H_\alpha + U_\alpha - P_i\ U_\alpha\ P_i\right]\ |\ \phi_{\alpha j}> = \varepsilon_{\alpha j}\ |\ \phi_{\alpha j}> \qquad 10$$

L'opérateur U_α décrit la perturbation due aux autres atomes. Les équations 8 ou 10 sont les équations de base pour obtenir les $|\phi_\alpha>$. Elles montrent pourquoi les atomes voisins ont souvent une faible influence sur les orbitales atomiques localisées données par l'équation 5. La perturbation U_α des atomes voisins est affaiblie par la soustraction de ce qui agit au titre de la perturbation dans la bande i par l'intermédiaire de l'opérateur $P_i\ U_\alpha\ P_i$. Il reste en fait une interaction résiduelle $U_\alpha - P_i\ U_\alpha\ P_i$ qui peut alors être traitée par la méthode des perturbations.

Comme les orbitales localisées sous-tendent le sous-espace de la bande i, on peut exprimer l'opérateur de projection P_i en utilisant la relation valable pour les orbitales non orthogonales à savoir

$$P_i = \sum_\alpha \sum_\beta |\phi_\alpha>\ (S^{-1})_{\alpha\beta}\ <\phi_\beta| \qquad 11$$

Le recouvrement entre deux orbitales localisées est

$$S_{\alpha\beta} = <\phi_\alpha\ |\ \phi_\beta> \qquad 12$$

et S^{-1} est l'inverse de la matrice de recouvrement dont les éléments sont représentés par l'équation 12. Grâce à la définition de P_i en fonction des orbitales localisées on est en mesure de résoudre l'équation 10 par une procédure autocohérente en partant des fonctions $|\phi_\alpha^a>$ pour l'opérateur de projection.

Equation de Gilbert

Gilbert tient compte de la liberté totale de choix sur la condition supplémentaire et observe que l'on peut utiliser un opérateur arbitraire G_α associé au sous-système α pour définir un nouvel ensemble de fonctions $|\phi_\alpha^A>$ qui sous-tendent la bande i. Le caractère arbitraire de l'opérateur G_α provient

de l'emploi d'un opérateur quelconque A_α dans sa définition.

$$G_\alpha = H - A_\alpha \qquad 13.1$$

ou encore

$$G_\alpha = H_\alpha + U_\alpha - A_\alpha \qquad 13.2$$

Afin de sous-tendre le sous-espace P_i les fonctions $|\phi_\alpha^A\rangle$ doivent vérifier la relation

$$P_i \; G_\alpha \; P_i \;\; |\phi_{\alpha j}^A\rangle = \varepsilon_{\alpha j}^A \;\; |\phi_{\alpha j}^A\rangle \qquad 14$$

Comme pour le cas précédent dans l'ignorance des fonctions $|\psi_i\rangle$ il faut ajouter l'équation 6 valable pour toute fonction du sous-espace P_i, à l'équation 14 pour obtenir l'équation de Gilbert pour les fonctions localisées.

$$\left[H - P_i \; (H - G_\alpha) \; P_i\right] \mid \phi_{\alpha j}^A\rangle = \varepsilon_{\alpha j}^A \mid \phi_{\alpha j}^A\rangle \qquad 15$$

en tenant compte des relation 13.1 et 9 l'équation se met sous la forme

$$\left[H_\alpha + U_\alpha - P_i \; A_\alpha \; P_i\right] \mid \phi_{\alpha j}^A\rangle = \varepsilon_{\alpha j}^A \mid \phi_{\alpha j}^A\rangle \qquad 16$$

Le critère d'Adams exprimé par l'équation 7 conduit à des solutions localisées de type atomique alors qu'une interprétation des solutions localisées de l'équation 14 où intervient un opérateur arbitraire A_α n'est pas toujours possible. Néanmoins le degré de liberté supplémentaire introduit par Gilbert peut être exploité pour obtenir un hamiltonien artificiel G_α ayant des solutions localisées même si l'hamiltonien de l'atome libre ne possède pas de solutions liées. Comme exemple d'application on peut considérer les cristaux ioniques qui contiennent des ions O^{--} alors que ces mêmes ions sont instables à l'état libre.

Remarques

Pour un hamiltonien du cristal donné, la méthode des liaisons fortes consiste à choisir un ensemble d'orbitales servant de base aux fonctions de Bloch,et à faire appel au principe variationnel pour trouver la meilleure solution compte tenu de la base utilisée. Dans ce processus on détermine les coefficients du développement sur les fonctions de base et la fonction du cristal ainsi obtenu n'est pas en général une représentation exacte des états de l'hamiltonien.

Par contre dans l'approche d'Adams et de Gilbert on détermine à la fois les fonctions de base par la résolution des équations 10 ou 16 et les

coefficients du développement sur les fonctions de base par l'équation 1. Les fonctions $|\psi_i>$ ainsi obtenue satisfont exactement l'hamiltonien du système.

Toujours pour un hamiltonien donné, l'équation 10 d'Adams et l'équation 16 de Gilbert permettent de trouver respectivement une base de fonctions localisées $|\phi_\alpha>$ et $|\phi_\alpha^A>$ qui sous-tendent le même sous-espace P_i. On peut représenter exactement les fonctions $|\psi_i>$ sur deux bases différentes et on obtiendra la même structure de bandes par les deux méthodes. De même la résolution de l'équation de Gilbert avec n'importe quel opérateur arbitraire conduira à la même bande i.

Or, en pratique, l'hamiltonien du cristal s'exprime généralement en fonction de la densité locale et dépend de ce fait des fonctions localisées. L'hamiltonien sera différent selon le critère de moindre distorsion utilisé dans la méthode d'Adams ou le potentiel arbitraire dans la méthode de Gilbert, mais la résolution autocohérente de l'équation d'Adams ou de Gilbert conduira à une représentation exacte des états de l'hamiltonien concerné. La solution exacte ne sera plus la même dans les deux approches si l'hamiltonien autocohérent n'est pas identique dans les deux cas.

APPENDICE II :
PRINCIPE VARIATIONNEL POUR DES FONCTIONS DE BASES NON ORTHOGONALES

On suppose que la fonction d'onde est approximée par une somme finie de N fonctions de base $|u_i>$,

$$|\psi> = \sum_{i=1}^{N} a_i \, |u_i> . \qquad 1$$

Les intégrales de recouvrement et d'énergie sont définies par les relations

$S_{ij} = <u_i \mid u_j>$ avec $S_{ij} \neq 0$ puisque les fonctions $|u_i>$ ne sont pas orthogonales,

et $H_{ij} = <u_i \, |H| \, u_j>$.

L'énergie moyenne de l'hamiltonien H pour la fonction $|\psi>$ s'écrit

$$E(\psi) = \frac{<\psi|H|\psi>}{<\psi|\psi>} \qquad 2$$

avec $<\psi|H|\psi> = \sum_{i,j} a_i^* \, a_j \, H_{ij}$ 3.1

et $<\psi|\psi> = \sum_{i,j} a_i^* \, a_j \, S_{ij}$. 3.2

On désire rendre l'énergie stationnaire en faisant varier les coefficients a_i du développement, avec la condition que l'intégrale de normalisation reste constante et égale à l'unité. A cet effet on emploie la méthode des multiplicateurs indéterminés de Lagrange qui consiste à construire une combinaison linéaire de toutes les intégrales concernées avec des multiplicateurs indéterminés, et d'écrire que la variation de cette combinaison linéaire est nulle.

$$\delta(<\psi|H|\psi> + \lambda<\psi|\psi>) = 0 \qquad 4$$

λ est une constante dont la valeur doit être déterminée.
Lorsque cette équation est satisfaite, on constate que quelle que soit la variation qui rend $\delta<\psi|\psi> = 0$, on aura nécessairement $\delta<\psi|H|\psi> = 0$, ce qui traduit la condition de minimisation de l'énergie et donne la solution du problème. L'équation 4 s'écrit encore

$$<\delta\psi|H + \lambda|\psi> + <\psi|H + \lambda|\delta\psi> = 0 \qquad 5$$

où le deuxième terme représente le complexe conjugué du premier terme.

Nous avons une intégrale d'une fonction $\delta\psi$ parfaitement arbitraire qui multipliée par une autre fonction $(H + \lambda)|\psi>$ doit être nulle. Cette condition ne peut être satisfaite pour toutes les valeurs des coordonnées à moins que la fonction $(H + \lambda)|\psi>$ soit identiquement nulle. Ceci demande que

$$H|\psi> = - \lambda|\psi> . \qquad 6$$

Cette équation 6 n'est autre que l'équation de Schrödinger. Elle permet de déterminer le coefficient indéterminé en multipliant l'équation 6 à gauche par $<\psi|$

$$\text{d'où} \qquad - \lambda = \frac{<\psi|H|\psi>}{<\psi|\psi>} = E\ (\psi) . \qquad 7$$

Comme dans la démonstration précédente on ne fait par intervenir la norme ni la phase de $|\psi>$, toute condition supplémentaire sur ces deux grandeurs ne modifie par la valeur moyenne de l'énergie.
D'autre part en tenant compte du développement de la fonction $|\psi>$ l'équation 5 se met sous la forme

$$\sum_{i,j} \delta a_i^* \ a_j \ (H_{ij} + \lambda S_{ij}) + \text{complexe conjugué} = 0 . \qquad 8$$

Comme les quantités δa_i^* sont absolument arbitraires, les coefficients doivent être nuls pour satisfaire l'équation 8, ce qui se traduit par

$$\sum_{j=1}^{N} a_j \ (H_{ij} + \lambda \ S_{ij}) = 0 . \qquad 9$$

On obtient N équations de ce type correspondant aux valeurs de i variant entre 1 et N et qui rendent l'énergie stationnaire.
La solution non triviale de ce système de N équations linéaires est donnée par l'annulation du déterminant des coefficients des inconnues a_i. En utilisant la relation 7, on aboutit à l'équation dite séculaire

$$\text{dét}\ |H_{ij} - E\ S_{ij}| = 0 . \qquad 10$$

Lorsqu'on part de N fonctions de base, on aura une équation algébrique de degré N qui possède N racines pour la variable E, appelées valeurs propres. Pour chacune de ces valeurs propres, le système d'équations 9 donne les coefficients a_i du développement de la fonction associée, appelée fonction propre. L'ensemble de ces fonctions propres forme la meilleure approximation des solutions de l'équation de Schrödinger que l'on peut obtenir avec les fonctions $|u_i>$ du développement 1. En effet, bien que les énergies et les fonctions propres soient des solutions mathématiques exactes, elles représentent néanmoins des solutions approchées puisque les fonctions $|u_i>$ ne forment pas une base complète des états de l'hamiltonien H.

APPENDICE III :

ACTION D'UN CHAMP CUBIQUE SUR LES ELECTRONS d

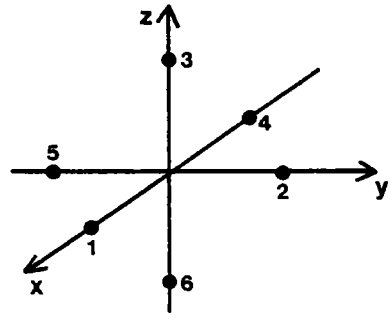
Nous montrons que le modèle du champ cristallin conduit à une différentiation des cinq niveaux d en deux sous-niveaux dont nous calculons la séparation.

Concept du champ cristallin ou champ des ligands

Les notions de base du champ cristallin ont été développées par Bethe (79) en 1929 lorsqu'il étudia, pour un réseau NaCl, l'influence exercée sur la distribution électronique d'un ion par la présence des ions qui l'entourent. Les ions ont été considérés comme des sphères indéformables et les interactions entre elles sont dues uniquement au potentiel électrostatique engendré par leur charge supposée être confondue avec le noyau. Dans le cas de la structure NaCl, l'ion sodium est entouré par six charges ponctuelles situées sur le sommet d'un octaèdre régulier. Le fait que les premières études ont été faites sur un potentiel développé autour d'un ion qui faisait partie d'un réseau, et qu'un réseau est associé à un cristal, est à l'origine de la dénomination : théorie du champ cristallin. Cependant les résultats de la théorie du champ cristallin peuvent s'appliquer à la chimie dans le cas des édifices polyatomiques formé d'un atome métallique central autour duquel sont coordonnés des ions ou des molécules appelés coordinants ou ligands. Les électrons de l'ion métal sont soumis à un potentiel qui n'est pas nécessairement de simple origine électrostatique de la part des ligands. La dénomination théorie du champ des ligands a été employée pour couvrir tous les aspects de l'influence subie par un ion de la part de ses proches voisins. La théorie du champ cristallin apparait alors comme un cas particulier du champ des ligands.

Expression du potentiel d'un champ cubique

On considère un électron d'un ion central entouré par six charges ponctuelles - Ze comme l'indique la figure ci-dessous. Pour les charges positives



Z est négatif et pour les charges négatives Z est positif. La distance entre l'origine et les charges ponctuelles est a et le système présente la symétrie cubique. Le potentiel de Coulomb V_{coul} subit par l'électron dans le champ des six charges ponctuelles est

$$V_{coul}(\underset{\sim}{r}) \quad \sum_{i=1}^{6} \frac{Z\,e^2}{|\underset{\sim}{R}_i - \underset{\sim}{r}|} \,. \tag{1}$$

$\underset{\sim}{r}$ est la coordonnée de l'électron.
$\underset{\sim}{R}_i$ est le vecteur position de la charge ponctuelle i.
On exprime V_{coul} en fonction des harmoniques sphériques en se servant de l'expression de l'inverse de la distance r_{ij} entre deux points quelconques i et j de l'espace.

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{|\underset{\sim}{r}_i - \underset{\sim}{r}_j|} = \sum_{\ell=o}^{\infty} \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} P_\ell(\cos\alpha_{ij}). \tag{2}$$

$r_<$ représente la plus petite des distances de l'origine aux points i et j,
$r_>$ représente la plus grande des distances de l'origine aux points i et j,
α_{ij} est l'angle entre les vecteurs $\underset{\sim}{r}_i$ et $\underset{\sim}{r}_j$.
$P_\ell(\cos\alpha_{ij})$ est un polynôme de Legendre que l'on retrouve dans l'expression du théorème d'addition des harmoniques sphériques.

$$P_\ell(\cos\alpha_{ij}) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_\ell^m(\theta_j,\Phi_j)\, Y_\ell^{*m}(\theta_i,\Phi_i) \tag{3}$$

et Y_ℓ^m sont les harmoniques sphériques dont les angles (θ_j,Φ_j) et (θ_i,Φ_i) sont associés respectivement aux vecteurs $\underset{\sim}{r}_j$ et $\underset{\sim}{r}_i$.
Lorsque a est plus grand que le rayon de l'ion central on remplace avec une bonne approximation $r_>$ par a et $r_<$ par r ($\underset{\sim}{r}_i$ et $\underset{\sim}{r}_j$ de la relation 2 correspondent respectivement à $\underset{\sim}{R}_i$ et $\underset{\sim}{r}$ de la relation 1).

Dans ces conditions l'expression du potentiel coulombien devient

$$V_{coul}(\underset{\sim}{r}) = Z\,e^2 \sum_{i=1}^{6} \sum_{\ell=o}^{\infty} \frac{r^\ell}{a^{\ell+1}} P_\ell(\cos\alpha_{ij}) = \sum_{\ell=o}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} r^\ell q_\ell^m C_\ell^m(\theta,\Phi) \tag{4}$$

avec $$q_\ell^m = \left(\frac{4\pi}{2\ell+1}\right)^{1/2} \frac{Z\,e^2}{a^{\ell+1}} \sum_{i=1}^{6} Y_\ell^{*m}(\theta_i,\Phi_i) \tag{5.1}$$

et $$C_\ell^m(\theta,\Phi) = \left(\frac{4\pi}{2\ell+1}\right)^{1/2} Y_\ell^m(\theta,\Phi). \tag{5.2}$$

Afin de calculer les coefficients q_ℓ^m et C_ℓ^m on utilise les harmoniques sphériques définies par :

$$Y_\ell^m(\theta,\Phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} F_\ell^m(\theta)\, e^{im\Phi}$$

$$\overset{*}{Y}{}^{m}_{\ell}(\theta,\Phi) = (-1)^m \, Y^{-m}_{\ell}(\theta,\Phi)$$

où $$F^m_\ell(\theta) = (-1)^m \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{2(\ell+m)!}\right]^{1/2} P^m_\ell(\cos\theta).$$

Dans ces conditions pour les six charges ponctuelles de symétrie cubique on obtient :

$$q^o_\ell = \left(\frac{2}{2\ell+1}\right)^{1/2} \frac{Z\,e^2}{a^{\ell+1}} \left[F^o_\ell(o) + 4\,F^o_\ell(\pi/2) + F^o_\ell(\pi)\right] \tag{6.1}$$

$$q^m_\ell = \left(\frac{2}{2\ell+1}\right)^{1/2} \frac{Z\,e^2}{a^{\ell+1}} F^m_\ell\left(\frac{\pi}{2}\right)\left[1 + \exp\left(\frac{im\pi}{2}\right) + \exp(im\pi) + \exp\left(i\,\frac{3m\pi}{2}\right)\right]$$

pour m pair et $\neq$ o, (6.2)

$$q^m_\ell = o \qquad \text{pour m impair.} \tag{6.3}$$

En tenant compte de la forme explicite des fonctions $F^m_\ell(\theta)$ dans les expressions 6, le potentiel de Coulomb prend la forme :

$$V_{coul}(\underset{\sim}{r}) = \frac{6\,Ze^2}{a} + \frac{7}{2}\,\frac{Ze^2}{a^5}\,r^4\sqrt{\frac{4\pi}{9}}\left[Y^o_4 + \sqrt{\frac{5}{14}}\,(Y^4_4 + Y^{-4}_4)\right]$$

$$+ \frac{3}{4}\,\frac{Ze^2}{a^7}\,r^6\sqrt{\frac{4\pi}{13}}\left[Y^o_6 - \sqrt{\frac{7}{2}}\,(Y^4_6 + Y^{-4}_6)\right] \tag{7}$$

$$+ \ldots\ldots\ldots .$$

Le premier terme représente l'énergie potentielle d'un électron de l'ion central et élève tous les niveaux d'énergie de la même quantité 6 Ze^2/a. Le deuxième terme dépend de l'arrangement géométrique des charges ponctuelles par l'intermédiaire des angles. Ce deuxième terme appelé champ cubique V_c est responsable de la levée de dégénérescence des niveaux d.

$$V_c = \frac{7}{2}\,\frac{Z\,e^2}{a^5}\,r^4\sqrt{\frac{4\pi}{9}}\left[Y^o_4 + \sqrt{\frac{5}{14}}\,(Y^4_4 + Y^{-4}_4)\right]. \tag{8}$$

Lorsqu'on tient compte de toutes les charges ponctuelles du cristal le facteur 7/2 est à remplacer par la valeur 3,5789 (30). On constate ainsi que l'influence de l'environnement est négligeable au delà des premiers voisins. Il en est de même du terme en ℓ = 6 devant le terme en ℓ = 4 de l'expression 7.

Eléments de matrice des fonctions d dans le potentiel cubique

Les fonctions d'onde d réelles s'expriment par des combinaisons linéaires de fonctions d'onde de la forme

$$\psi_{n\ell m} = R_{n\ell}(r)\ Y_\ell^m\ (\theta,\Phi).$$

La partie radiale $R_{n\ell}$ est la même pour les cinq fonctions d qui diffèrent par leur partie angulaire au niveau du nombre quantique m comme le montre le tableau 1 suivant :

TABLEAU 1 : Définition des parties angulaires des fonctions d.

fonctions d réelles	partie angulaire
d_{xy}	$i/\sqrt{2}\ (Y_2^{-2} - Y_2^2)$
d_{yz}	$i/\sqrt{2}\ (Y_2^1 + Y_2^{-2})$
d_{zx}	$i/\sqrt{2}\ (y_2^{-1} - Y_2^1)$
$d_{3z^2-r^2}$	Y_2^0
$d_{x^2-y^2}$	$1/\sqrt{2}\ (Y_2^2 + Y_2^{-2})$

Il en résulte que l'expression des éléments de matrice du potentiel cubique entre deux fonctions d font intervenir des intégrales du type :

$$\langle\psi_{n2m'}|V_c|\psi_{n2m''}\rangle = A\sqrt{\frac{4\pi}{9}}\left[\int d\Phi d\theta \sin\theta Y_2^{*m'}\ Y_4^0\ Y_2^{m''} + \sqrt{\frac{5}{14}}\ (Y_2^{*m'}\ Y_4^4 Y_2^{m''} + Y_2^{*m'}\ Y_4^{-4} Y_2^{m''})\ d\Phi d\theta \sin\theta\right] \quad (9)$$

où $$A = \frac{7}{2}\frac{Z\ e^2}{a^5}\int_0^\infty r^2 dr\ R_{n2}^*\ r^4 R_{n2} = \frac{7}{2}\ \frac{Z\ e^2}{a^5}\langle r^4\rangle.$$

Dans l'expression 9 on rencontre des intégrales à trois harmoniques sphériques notées

$$\langle Y_{\ell'}^{m'}\ |Y_\ell^m| Y_{\ell''}^{m''}\rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Phi d\theta \sin\theta\ Y_{\ell'}^{*m'}\ Y_\ell^m\ Y_{\ell''}^{m''} \quad (10)$$

qui sont différentes de zéro uniquement pour m = m'-m", quelles que soient les valeurs de ℓ', ℓ et ℓ''.

En conséquence :
les intégrales qui impliquent Y_4^0 sont nulles à moins que m' = m",
les intégrales qui impliquent Y_4^4 sont nulles à moins que m' = m" = - 2,
les intégrales qui impliquent Y_4^{-4} sont nulles à moins que m' = m" = 2.

Avant de donner les valeurs des intégrales à trois harmoniques sphériques nous présentons les expressions des harmoniques sphériques nécessaires à leur calcul dans le tableau 2 suivant :

TABLEAU 2 : Expression des harmoniques sphériques

Y_2^0	$\sqrt{5/16\pi}\ (3\cos^2\theta-1)$
Y_2^{+1}	$\mp\sqrt{15/8\pi}\ \sin\theta\cos\theta\exp(\pm i\Phi)$
Y_2^{+2}	$\sqrt{15/32\pi}\ \sin^2\theta\ \exp(\pm i2\Phi)$
Y_4^0	$\sqrt{9/256\pi}\ (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$
Y_4^{+4}	$\sqrt{315/512\pi}\ \sin^4\theta\ \exp(\pm i4\Phi)$

Les valeurs non nulles des intégrales à trois harmoniques sphériques sont les suivantes :

$$\langle Y_2^0|Y_4^0|Y_2^0\rangle = \sqrt{18}/7\ \sqrt{2\pi}$$

$$\langle Y_2^1|Y_4^0|Y_2^1\rangle = -\sqrt{8}/7\ \sqrt{2\pi}$$

$$\langle Y_2^2|Y_4^0|Y_2^2\rangle = \sqrt{2}/14\ \sqrt{2\pi}$$

$$\langle Y_2^2|Y_4^4|Y_2^2\rangle = \sqrt{35}/7\ \sqrt{2\pi}.$$

En tenant compte des valeurs précédentes on obtient les valeurs des éléments de matrice des fonctions d dans un potentiel cubique. Tous les éléments non diagonaux sont nuls et seuls les éléments diagonaux sont différents de zéro.

$$\langle d_{xy}|V_c|d_{xy}\rangle = -4A/21$$

$$\langle d_{yz}|V_c|d_{yz}\rangle = -4A/21$$

$$\langle d_{zx}|V_c|d_{zx}\rangle = -4A/21$$

$$\langle d_{3z^2-r^2}|V_c|d_{3z^2-r^2} = 6A/21$$

$$\langle d_{x^2-y^2}|V_c|d_{x^2-y^2}\rangle = 6A/21.$$

Méthode des perturbations pour le calcul des nouvelles énergies

Les cinq fonctions d initiales satisfont l'équation de Schrödinger

$$H_o|\psi_i> = E_o|\psi_i> \qquad (11)$$

où i varie de 1 à 5 et correspond dans l'ordre aux fonctions d du tableau 1. E_o est l'énergie cinq fois dégénérée de l'hamiltonien H_o associée aux fonctions $|\psi_i>$. L'équation de Schrödinger pour un électron subissant un champ cubique est donnée par :

$$(H_o + V_c)\ |\psi'_j> = E'_j|\psi'_j>. \qquad (12)$$

Le nouvel hamiltonien $H = H_o + V_c$ est faiblement perturbé par rapport à H_o et admet de nouvelles fonctions propres $|\psi'_j>$ associées aux valeurs propres E'_j. La méthode des perturbations consiste à chercher une solution $|\psi'_j>$ sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions initiales $|\psi_i>$;

$$|\psi'_j> = \sum_{i=1}^{5} C_{ij}\ |\psi_i>$$

et pour lesquelles on impose la condition de normalisation $<\psi'_j|\psi'_j> = 1$.
En multipliant l'équation 12 à gauche successivement par tous les $<\psi_i|$ on aboutit à un déterminant séculaire dont la résolution conduit aux valeurs propres.

$$\begin{vmatrix} E_o-4A/21-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_o-4A/21-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_o-4A/21-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_o+6A/21-E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_o+6A/21-E \end{vmatrix} = 0$$

Le déterminant admet une solution doublement dégénérée $E = E_o + 6A/21$,
et une solution triplement dégénérée $E = E_o - 4A/21$.

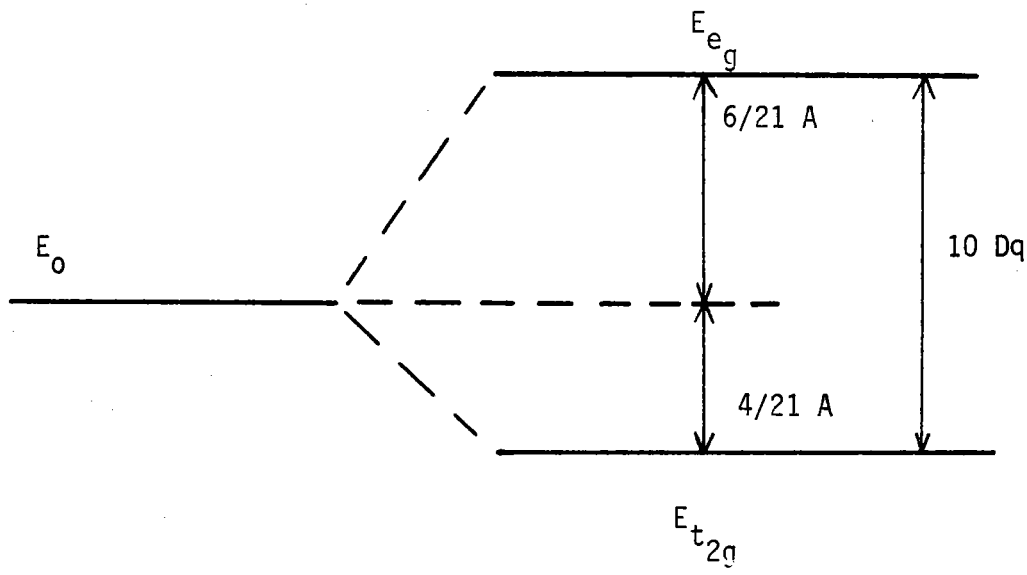
L'effet des charges ponctuelles sur les niveaux d cinq fois dégénérés est de les séparer en un niveau deux fois dégénéré associé aux fonctions x^2-y^2 et $3z^2-r^2$ de symétrie e_g, et en un niveau trois fois dégénéré associé aux fonctions xy, yz et zx de symétrie t_{2g}.

L'amplitude de la séparation est $E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \frac{10}{21} A$.

Dans la littérature cette séparation est souvent représentée par 10 Dq

avec $D = 35\ Z\ e^2 / 4a^5$

et $q = (2/105) \langle r^4 \rangle$.



APPENDICE IV :
SEPARATION DES BANDES D DUE AU CHAMP CRISTALLIN

Nous établissons la relation qui exprime la séparation due au champ cristallin en termes d'intégrales de recouvrement et de covalence pour N_iO, en suivant la démonstration donnée par Mattheiss (54) dans le cas de ReO_3.

La matrice de l'hamiltonien $\underset{\sim}{H}$ et la matrice de recouvrement $\underset{\sim}{S}$ ont été réalisées sur une base de fonctions de Bloch non orthogonales construites avec des fonctions de type atomique. Sur une base de fonctions orthonormales on obtient une matrice d'un hamiltonien effectif, notée $\underset{\sim}{H}'$, et une matrice de recouvrement unité $\underset{\sim}{I}$. Pour effectuer le passage de la base non orthogonale à la base orthonormale on peut appliquer la procédure d'orthogonalisation de Löwdin (80) qui permet d'écrire :

$$\underset{\sim}{H}' = \underset{\sim}{S}^{-1/2} \underset{\sim}{H} \underset{\sim}{S}^{-1/2} . \qquad 1$$

$\underset{\sim}{S}^{-1/2}$ est une matrice symétrique non unitaire qui satisfait la relation

$$\underset{\sim}{S}^{-1/2} \underset{\sim}{S} \underset{\sim}{S}^{-1/2} = \underset{\sim}{I} . \qquad 2$$

$\underset{\sim}{S}^{-1/2}$ peut s'exprimer par un développement en série dont la convergence est faible lorsque le recouvrement est important. Il est alors nécessaire de recourir à une procédure numérique.
Le problème aux valeurs propres pour $\underset{\sim}{H}'$ et $\underset{\sim}{H}$ donne les mêmes énergies.
Pour déterminer $\underset{\sim}{S}^{-1/2}$, on diagonalise $\underset{\sim}{S}$ par une matrice unitaire $\underset{\sim}{U}$ pour obtenir une matrice diagonale $\underset{\sim}{D}$ telle que

$$\underset{\sim}{U}^{+} \underset{\sim}{S} \underset{\sim}{U} = \underset{\sim}{D} . \qquad 3$$

Comme les valeurs propres de $\underset{\sim}{S}$ sont toutes positives, on peut définir une matrice $\underset{\sim}{D}^{-1/2}$ en remplaçant chaque élément diagonal de $\underset{\sim}{D}$ par l'inverse de sa racine carrée. La matrice $\underset{\sim}{S}^{-1/2}$ s'écrit alors

$$\underset{\sim}{S}^{-1/2} = \underset{\sim}{U} \underset{\sim}{D}^{-1/2} \underset{\sim}{U}^{+} . \qquad 4$$

La matrice $\underset{\sim}{S}^{-1/2}$ est autoadjointe et vérifie la relation 2.
Cette méthode est bien adaptée au traitement numérique donc pour un vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}$ bien fixé.

Comme la séparation du champ cristallin est associée à la différen-

ce des énergies moyennes entre les bandes de symétrie e_g et t_{2g}, on a intérêt à exprimer l'hamiltonien sur une base orthonormale, puisqu'elle permet d'identifier les interactions directes et indirectes qui interviennent dans la dispersion des bandes d'énergie. Au lieu d'établir les éléments de matrice de l'hamiltonien effectif à partir de la détermination de la matrice $\underset{\sim}{S}^{-1/2}$ pour des points de symétrie de la zone de Brillouin, on utilise une formulation matricielle qui permet de traiter le cas général. La matrice $\underset{\sim}{H}$ est limitée aux fonctions de base provenant des fonctions s et p de l'oxygène et des fonctions d du nickel. Par ailleurs on néglige les intégrales de recouvrement deuxième voisins ainsi que les faibles interactions deuxième voisins entre les fonctions s et p de l'oxygène.

Dans ces conditions l'équation aux valeurs propres de la matrice H limitée aux fonctions s,p,d, se met sous la forme ($\underset{\sim}{H}_{sd_3}$ et $\underset{\sim}{S}_{sd_3}$ étant nuls par construction)

$$\begin{bmatrix} \underset{\sim}{H}_{ss} & 0 & 0 & \underset{\sim}{H}_{sd_2} \\ 0 & \underset{\sim}{H}_{pp} & \underset{\sim}{H}_{pd_3} & \underset{\sim}{H}_{pd_2} \\ 0 & \underset{\sim}{H}^{+}_{pd_3} & \underset{\sim}{H}_{d_3d_3} & \underset{\sim}{H}_{d_3d_2} \\ \underset{\sim}{H}^{+}_{sd_2} & \underset{\sim}{H}^{+}_{pd_2} & \underset{\sim}{H}^{+}_{d_3d_2} & \underset{\sim}{H}_{d_2d_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underset{\sim}{V}_s \\ \underset{\sim}{V}_p \\ \underset{\sim}{V}_{d_3} \\ \underset{\sim}{V}_{d_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E\underset{\sim}{I} & 0 & 0 & E\underset{\sim}{S}_{sd_2} \\ 0 & E\underset{\sim}{I} & E\underset{\sim}{S}_{pd_3} & E\underset{\sim}{S}_{pd_2} \\ 0 & E\underset{\sim}{S}^{+}_{pd_3} & E\underset{\sim}{I} & 0 \\ E\underset{\sim}{S}^{+}_{sd_2} & E\underset{\sim}{S}^{+}_{pd_2} & 0 & E\underset{\sim}{I} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underset{\sim}{V}_s \\ \underset{\sim}{V}_p \\ \underset{\sim}{V}_{d_3} \\ \underset{\sim}{V}_{d_2} \end{bmatrix} . \quad 5$$

Le vecteur propre $\underset{\sim}{V}$ a été décomposé sur les composantes s, p, d_3 et d_2. L'indice d_3 correspond aux orbitales de symétrie xy, yz et yx, tandis que l'indice d_2 correspond aux orbitales de symétrie $3z^2 - r^2$ et $x^2 - y^2$.

En effectuant les produits de matrice de l'équation 5, on obtient les équations matricielles suivantes :

$$\underset{\sim}{H}_{ss}\,\underset{\sim}{V}_s + \underset{\sim}{H}_{sd_2}\,\underset{\sim}{V}_{d_2} = E\underset{\sim}{I}\,\underset{\sim}{V}_s + E\underset{\sim}{S}_{sd_2}\,\underset{\sim}{V}_{d_2} \qquad 6.1$$

$$\underset{\sim}{H}_{pp}\,\underset{\sim}{V}_p + \underset{\sim}{H}_{pd_3}\,\underset{\sim}{V}_{d_3} + \underset{\sim}{H}_{pd_2}\,\underset{\sim}{V}_{d_2} = E\underset{\sim}{I}\,\underset{\sim}{V}_p + E\underset{\sim}{S}_{pd_3}\,\underset{\sim}{V}_{d_3} + E\underset{\sim}{S}_{pd_2}\underset{\sim}{V}_{d_2} \qquad 6.2$$

$$\underset{\sim}{H}^{+}_{pd_3}\,\underset{\sim}{V}_p + \underset{\sim}{H}_{d_3d_3}\,\underset{\sim}{V}_{d_3} + \underset{\sim}{H}_{d_3d_2}\,\underset{\sim}{V}_{d_2} = E\underset{\sim}{S}^{+}_{pd_3}\,\underset{\sim}{V}_p + E\underset{\sim}{I}\,\underset{\sim}{V}_{d_3} \qquad 6.3$$

$$\underset{\sim}{H}^{+}_{sd_2}\,\underset{\sim}{V}_s + \underset{\sim}{H}^{+}_{pd_2}\,\underset{\sim}{V}_p + \underset{\sim}{H}^{+}_{d_3d_2}\,\underset{\sim}{V}_{d_3} + \underset{\sim}{H}_{d_2d_2}\,\underset{\sim}{V}_{d_2} = E\underset{\sim}{S}^{+}_{sd_2}\,\underset{\sim}{V}_s + E\underset{\sim}{S}^{+}_{pd_2}\,\underset{\sim}{V}_p + E\underset{\sim}{I}\,\underset{\sim}{V}_{d_2} \; . \qquad 6.4$$

On élimine $\underset{\sim}{V}_s$ et $\underset{\sim}{V}_p$ des équations 6.3 et 6.4 en se servant des équations 6.1 et 6.2. La matrice effective qui décrit les bandes d se met alors sous la forme :

$$\begin{bmatrix} \underset{\sim}{H}'_{d_3 d_3} & \underset{\sim}{H}'_{d_3 d_2} \\ \underset{\sim}{H}'^{+}_{d_3 d_2} & \underset{\sim}{H}'_{d_2 d_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underset{\sim}{V}_{d_3} \\ \underset{\sim}{V}_{d_2} \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \underset{\sim}{I} & 0 \\ 0 & \underset{\sim}{I} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underset{\sim}{V}_{d_3} \\ \underset{\sim}{V}_{d_2} \end{bmatrix} \qquad 7$$

avec $$\underset{\sim}{H}'_{d_3 d_3} = \underset{\sim}{H}_{d_3 d_3} + (\underset{\sim}{H}^{+}_{pd_3} - E\underset{\sim}{S}^{+}_{pd_3})\,(E\underset{\sim}{I} - \underset{\sim}{H}_{pp})^{-1}(\underset{\sim}{H}_{pd_3} - E\underset{\sim}{S}_{pd_3}) \qquad 8.1$$

$$\underset{\sim}{H}'_{d_2 d_2} = \underset{\sim}{H}_{d_2 d_2} + (\underset{\sim}{H}^{+}_{sd_2} - E\underset{\sim}{S}^{+}_{sd_2})\,(E\underset{\sim}{I} - \underset{\sim}{H}_{ss})^{-1}(\underset{\sim}{H}_{sd_2} - E\underset{\sim}{S}_{sd_2}) \qquad 8.2$$

$$+ (\underset{\sim}{H}^{+}_{pd_2} - E\underset{\sim}{S}^{+}_{pd_2})\,(E\underset{\sim}{I} - \underset{\sim}{H}_{pp})^{-1}\,(\underset{\sim}{H}_{pd_2} - E\underset{\sim}{S}_{pd_2})$$

$$\underset{\sim}{H}'_{d_3 d_2} = \underset{\sim}{H}_{d_3 d_2} + (\underset{\sim}{H}^{+}_{pd_3} - E\underset{\sim}{S}^{+}_{pd_3})\,(E\underset{\sim}{I} - \underset{\sim}{H}_{pp})^{-1}\,(\underset{\sim}{H}_{pd_2} - E\underset{\sim}{S}_{pd_2})\,. \qquad 8.3$$

Avec α,β = s, p_σ ou p_π on définit la matrice générale $\underset{\sim}{\Delta}$ par l'expression

$$\underset{\sim}{\Delta}^{\alpha\beta}_{d_i d_j} = (\underset{\sim}{H}^{+}_{\alpha d_i} - E\underset{\sim}{S}^{+}_{\alpha d_i})\,(E\underset{\sim}{I} - \underset{\sim}{H}_{\alpha\alpha})^{-1}(\underset{\sim}{H}_{\beta d_j} - E\,\underset{\sim}{S}_{\beta d_j})\,. \qquad 9$$

On peut écrire les relations 8 sous la forme

$$\underset{\sim}{H}'_{d_3 d_3} = \underset{\sim}{H}_{d_3 d_3} + \underset{\sim}{\Delta}^{P_\pi}_{d_3 d_3} \qquad \alpha = \beta = P_\pi \qquad 10.1$$

$$\underset{\sim}{H}'_{d_2 d_2} = \underset{\sim}{H}_{d_2 d_2} + \underset{\sim}{\Delta}^{S}_{d_2 d_2} + \underset{\sim}{\Delta}^{P_\sigma}_{d_2 d_2} \qquad \alpha = \beta = S \text{ et } \alpha = \beta = P_\sigma \qquad 10.2$$

$$\underset{\sim}{H}'_{d_3 d_2} = \underset{\sim}{H}_{d_3 d_2} + \underset{\sim}{\Delta}^{P_\pi P_\sigma}_{d_3 d_2} \qquad \alpha = P_\pi \text{ et } \beta = P_\sigma\,. \qquad 10.3$$

<u>Application à NiO</u>

On fait des approximations supplémentaires qui réduisent le traitement exact précédent à celui d'une perturbation au deuxième ordre. Elles consistent d'une part à ne retenir que le terme diagonal dans le développement de $(E\underset{\sim}{I} - \underset{\sim}{H}_{\alpha\alpha})^{-1}$, et d'autre part à poser $E = E_{d_i}$, et $\underset{\sim}{H}_{\alpha\alpha} = E_\alpha \underset{\sim}{I}$.
L'expression 9 se met sous la forme

$$\underset{\sim}{\Delta}^{\alpha\beta}_{d_i d_j} = \frac{1}{E_{d_i} - E_\alpha}(\underset{\sim}{H}^{+}_{\alpha d_i} - E_{d_i}\,\underset{\sim}{S}^{+}_{\alpha d_i})\,(\underset{\sim}{H}_{\beta d_j} - E_{d_j}\,\underset{\sim}{S}_{\beta d_j})\,. \qquad 11$$

Pour évaluer les matrices $\underset{\sim}{\Delta}$, on se sert des éléments de matrice du tableau (II-4). Les éléments de matrice de l'hamiltonien effectif $\underset{\sim}{H}'$ admettent les mêmes indices ligne et colonne que ceux de la matrice $\underset{\sim}{H}$ présentés dans le tableau (II-4).

Dans le cas des orbitales $3z^2-r^2$ et x^2-y^2 de symétrie e_g on obtient :

$$\underset{\sim}{\Delta}^{S}_{d_2 d_2} = \frac{\left[V_{14} - E_o\ S(sd\sigma)_1\right]^2}{E_o - E_s} \begin{bmatrix} 2\cos\zeta - \cos\eta - \cos\varepsilon \\ \sqrt{3}\,(\cos\varepsilon - \cos\eta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2\cos\zeta - \cos\eta - \cos\varepsilon & \sqrt{3}(\cos\varepsilon - \cos\eta) \end{bmatrix}$$

$$\underset{\sim}{\Delta}^{P\sigma}_{d_2 d_2} = \frac{\left[V_{20} - E_o\ S(pd\sigma)_1\right]^2}{E_o - E_p} \begin{bmatrix} i\sin\varepsilon & i\sin\eta & -2i\sin\zeta \\ -i\sqrt{3}\sin\varepsilon & i\sqrt{3}\sin\eta & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -i\sin\varepsilon & i\sqrt{3}\sin\varepsilon \\ -i\sin\eta & -i\sqrt{3}\sin\eta \\ 2i\sin\zeta & 0 \end{bmatrix}.$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien effectif $\underset{\sim}{H}'_{d_2 d_2}$ sont obtenus en regroupant tous les termes :

$$H'_{d_2 d_2}(8,8) = E_o + \frac{1}{2}(\Delta_S + \Delta_\sigma) + 3\,(E_2 - 1/4\,\Delta_S)\,(\cos\varepsilon\cos\zeta + \cos\eta\cos\zeta)$$
$$+ (E_1 + \frac{1}{12}\Delta_S)\,(4\cos\varepsilon\cos\eta + \cos\varepsilon\cos\zeta + \cos\eta\cos\zeta)$$
$$+ \frac{3}{12}(\Delta_S - \Delta_\sigma)\,(4\cos 2\zeta + \cos 2\eta + \cos 2\varepsilon)$$

$$H'_{d_2 d_2}(9,9) = E_o + \frac{1}{2}(\Delta_S + \Delta_\sigma) + 3\,(E_1 + \frac{1}{12}\Delta_S)\,(\cos\varepsilon\cos\zeta + \cos\eta\cos\zeta)$$
$$+ (E_2 - \frac{1}{4}\Delta_S)\,(4\cos\varepsilon\cos\eta + \cos\varepsilon\cos\zeta + \cos\eta\cos\zeta)$$
$$+ \frac{3}{12}(\Delta_S - \Delta_\sigma)\,(\cos 2\varepsilon + \cos 2\eta)$$

$$H'_{d_2 d_2}(8,9) = \sqrt{3}\left[(E_2 - \frac{1}{4}\Delta_S) - (E_1 + \frac{1}{12}\Delta_S)\right](-\cos\varepsilon\cos\zeta + \cos\zeta\cos\eta)$$
$$- \frac{\sqrt{3}}{12}(\Delta_S - \Delta_\sigma)\,(\cos 2\varepsilon - \cos 2\eta)\,.$$

Dans le cas des orbitales xy, yz et zx de symétrie t_{2g} on obtient

$$\underset{\sim}{\Delta}^{P\pi}_{d_3 d_3} = \frac{\left[V_{19} - D_o\ S(pd\pi)_1\right]^2}{D_o - E_p} \begin{bmatrix} -2i\sin\eta & -2i\sin\varepsilon & 0 \\ 0 & -2i\sin\zeta & -2i\sin\eta \\ -2i\sin\zeta & 0 & -2i\sin\varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2i\sin\eta & 0 & 2i\sin\zeta \\ 2i\sin\varepsilon & 2i\sin\zeta & 0 \\ 0 & 2i\sin\eta & 2i\sin\varepsilon \end{bmatrix}$$

On constate que les éléments de matrice de l'hamiltonien effectif $\underset{\sim}{H}'$ qui donne naissance aux bandes d possèdent la même dépendance en fonction de ε, η et ζ que les éléments correspondants de la matrice $\underset{\sim}{H}$. On définit alors des paramètres effectifs qui tiennent compte des interactions directes d - d et des intéractions indirectes s - d et p - d dues à l'environnement. Ces paramètres effectifs s'écrivent :

$$E'_o = E_o + \frac{1}{2}(\Delta_S + \Delta\sigma) \qquad 12.1$$

$$E'_1 = E_1 + \frac{1}{12}\Delta_S \qquad 12.2$$

$$E'_2 = E_2 - \frac{1}{4}\Delta_S \qquad 12.3$$

$$D'_o = D_o + \frac{1}{2}\Delta\pi \qquad 12.4$$

$$V'_3 = V_3 - \frac{1}{4}\Delta\pi \qquad 12.5$$

$$V'_4 = V_4 + \frac{\sqrt{3}}{6}\sqrt{\Delta\sigma\Delta\pi} \qquad 12.6$$

avec

$$\Delta_S = \frac{\left[V_{14} - E_o\, S(Sd\sigma)_1\right]^2}{E_o - E_s}\, 6 \qquad 13.1$$

$$\Delta\sigma = \frac{\left[V_{20} - E_o\, S(pd\sigma)_1\right]^2}{E_o - E_p}\, 6 \qquad 13.2$$

$$\Delta\pi = \frac{\left[V_{19} - D_o\, S(pd\pi)_1\right]^2}{D_o - E_p}\, 8 \,. \qquad 13.3$$

L'énergie moyenne des bandes e_g et t_{2g} est donnée par les paramètres effectifs E'_o et D'_o. Pour s'en convaincre il faut calculer les valeurs moyennes des éléments de la matrice effective $\underset{\sim}{H}'$ sur la zone de Brillouin. La valeur moyenne des éléments extra-diagonaux est nulle et il ne reste pour les éléments diagonaux que la partie indépendante du vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}$.

$$\langle E_{e_g}\rangle = E_o + \frac{1}{2}(\Delta_S + \Delta\sigma) \qquad 14.1$$

$$\langle E_{t_{2g}}\rangle = D_o + \frac{1}{2}\Delta\pi \,. \qquad 14.2$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien effectif $\underset{\sim}{H}'_{d_3 d_3}$ s'écrivent :

$$H'_{d_3 d_3}(5,5) = (D_o + \frac{1}{2}\Delta\pi) + 4\, D_1 \cos\varepsilon \cos\eta + 4\, D_2 (\cos\varepsilon\cos\zeta + \cos\eta\cos\zeta)$$
$$- \frac{1}{4}\Delta\pi (\cos 2\varepsilon + \cos 2\eta)$$

$$H'_{d_3 d_3}(6,6) = (D_o + \frac{1}{2}\Delta\pi) + 4\, D_1 \cos\eta \cos\zeta + 4\, D_2 (\cos\eta \cos\varepsilon + \cos\zeta \cos\varepsilon)$$
$$- \frac{1}{4}\Delta\pi (\cos 2\eta + \cos 2\zeta)$$

$$H'_{d_3 d_3}(7,7) = (D_o + \frac{1}{2}\Delta\pi) + 4\, D_1 \cos\zeta \cos\varepsilon + 4\, D_2 (\cos\zeta \cos\eta + \cos\varepsilon \cos\eta)$$
$$- \frac{1}{4}\Delta\pi (\cos 2\zeta + \cos 2\,\varepsilon)$$

$$H'_{d_3 d_3}(5,6) = -\,4\,(D_3 - \frac{1}{8}\Delta\pi) \sin\zeta \sin\varepsilon$$

$$H'_{d_3 d_3}(5,7) = -\,4\,(D_3 - \frac{1}{8}\Delta\pi) \sin\eta \sin\zeta$$

$$H'_{d_3 d_3}(6,7) = -\,4\,(D_3 - \frac{1}{8}\Delta\pi) \sin\varepsilon \sin\eta \,.$$

Enfin en tenant compte que $E_d - E_p \# \sqrt{(D_o - E_p)\,(E_o - E_p)}$

$$\Delta^{P_\pi P_\sigma}_{\underset{\sim}{d}_3 d_2} = 2\,\frac{\left[V_{19} - D_o\, S\,(pd\pi)_1\right]}{\sqrt{D_o - E_p}}\,\frac{\left[V_{20} - E_o\, S\,(pd\sigma)_1\right]}{\sqrt{E_o - E_p}}\begin{bmatrix} \sin\eta & \sin\varepsilon & 0 \\ 0 & \sin\zeta & \sin\eta \\ \sin\zeta & 0 & \sin\varepsilon \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -\sin\varepsilon & \sqrt{3}\sin\varepsilon \\ -\sin\eta & -\sqrt{3}\sin\eta \\ 2\sin\zeta & 0 \end{bmatrix}.$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien effectif $\underset{\sim}{H}'_{d_3 d_2}$ s'écrivent :

$$H'_{d_3 d_2}(5,8) = -\,2\,(V_4 + \frac{\sqrt{3}}{6}\sqrt{\Delta\sigma\Delta\pi}) \sin\eta \sin\varepsilon$$

$$H'_{d_3 d_2}(6,8) = (V_4 + \frac{\sqrt{3}}{6}\sqrt{\Delta\sigma\Delta\pi}\,) \sin\eta \sin\zeta$$

$$H'_{d_3 d_2}(7,8) = (V_4 + \frac{\sqrt{3}}{6}\sqrt{\Delta\sigma\Delta\pi}) \sin\varepsilon \sin\zeta$$

$$H'_{d_3 d_2}(6,9) = -\sqrt{3}\,(V_4 + \frac{\sqrt{3}}{6}\sqrt{\Delta\sigma\Delta\pi}) \sin\eta \sin\zeta$$

$$H'_{d_3 d_2}(7,9) = \sqrt{3}\,(V_4 + \frac{\sqrt{3}}{6}\sqrt{\Delta\sigma\Delta\pi}) \sin\varepsilon \sin\zeta \,.$$

Le paramètre du champ cristallin Δ est défini par Mattheiss comme la différence entre l'énergie moyenne des bandes e_g et t_{2g}.

$$\Delta = \langle E_{e_g} \rangle - \langle E_{t_{2g}} \rangle \qquad 15.1$$

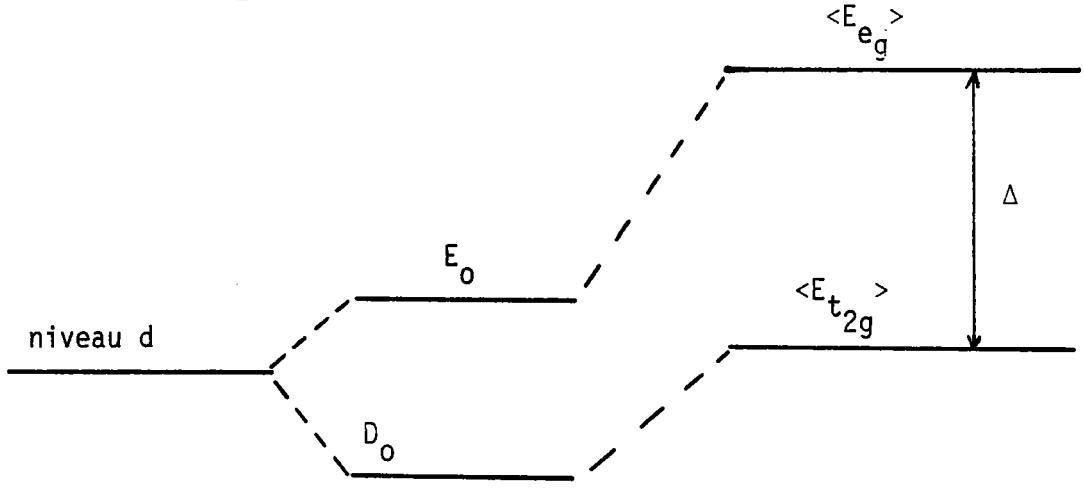
$$\Delta = E_o - D_o + \frac{1}{2} (\Delta_S + \Delta\sigma - \Delta\pi) \cdot \qquad 15.2$$

La justification de cette définition provient du fait que l'on obtient la même expression pour le paramètre du champ cristallin lorsqu'on considère un complexe octaédrique d'un métal de transition,et qu'on applique une méthode d'orbitales moléculaires pour déterminer les effets de covalence et la séparation du champ cristallin.
En tenant compte de la définition de nos paramètres E_o et D_o nous pouvons attribuer la séparation du champ cristallin à deux types de contributions. Nous avons d'une part une contribution ionique Δion due au champ électrostatique des ions oxygène entourant l'ion nickel,et d'autre part une contribution covalente Δcov due au recouvrement des fonctions d'onde s et p de l'oxygène avec les orbitales d du nickel.

$$\Delta = \Delta\text{ion} + \Delta\text{cov}$$

$$\Delta\text{ion} = E_o - D_o \# \frac{10}{21} A$$

$$\Delta\text{cov} = \frac{1}{2} (\Delta_S + \Delta\sigma - \Delta\pi) \cdot$$



Séparation des orbitales d dans NiO. Les contributions à Δ sont dues au modèle ionique et à la covalence.

APPENDICE V :

RELATION ENTRE LA STRUCTURE DE BANDE ET LES PROPRIETES OPTIQUES

Dans cette annexe nous montrons comment on relie la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la constante diélectrique complexe aux excitations électroniques provoquées dans un solide par une onde électromagnétique. Nous considérons uniquement des transitions interbandes dans l'approximation monoélectronique et nous suivons le développement donné par Bassani (1).

Probabilité de transition par unité de temps

L'interaction d'un champ électromagnétique avec les électrons du cristal est décrite par l'hamiltonien H dépendant du temps :

$$H(t) = \frac{e}{mc} \sum_{i=1}^{N} \underset{\sim}{A}(r_i,t)\, \underset{\sim}{P}_i \qquad (1)$$

$\underset{\sim}{P}_i$ est l'impulsion de la particule

$\underset{\sim}{A}(r,t) = A_0\, \underset{\sim}{e}\, e^{i(\underset{\sim}{\eta}\underset{\sim}{R}-\omega t)}$ +C.C. est le potentiel vecteur d'un champ électromagnétique de fréquence ω où $\underset{\sim}{e}$ est le vecteur polarisation dans la direction du champ électrique et $\underset{\sim}{\eta}$ est le vecteur d'onde de la radiation. (2)

Pour étudier les interactions du champ électromagnétique avec le cristal, on traite l'hamiltonien H(t) comme une perturbation dépendant du temps. C'est ce terme qui provoque les transitions électroniques entre les bandes occupées et les bandes vides. La théorie des perturbations limitée au 1er ordre et appliquée à une perturbation de la forme $H(t) = He^{-i\omega t}$, induit une transition de l'état initial $|i\rangle$ d'énergie E_i à l'état final $|f\rangle$ d'énergie E_f, dont la probabilité par unité de temps est donnée par :

$$P_{i \to f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i|H|f\rangle|^2\, \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)\,. \qquad (3)$$

Pour des transitions interbandes, il faut évaluer $\langle i|H|f\rangle$ où $|i\rangle$ représente un déterminant de Slater caractéristique de l'état fondamental du système avec tous les électrons dans la bande de valence, et où $|f\rangle$ représente un déterminant de Slater caractéristique d'un état excité ayant un électron dans la bande de conduction. En désignant par $\psi_{c(\underset{\sim}{k}_f)}$ la fonction de Bloch associée à

un électron de vecteur d'onde k_f et de spin s_f dans la bande de conduction et par $\psi_{v(\underset{\sim}{k}_i)}$ la fonction de Bloch associée à un électron de vecteur d'onde k_i et de spin s_i dans la bande de valence, on peut montrer que la probabilité de transition par unité de temps devient :

$$P_{\substack{v k_i \to c k_f \\ s_i \quad s_f}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_o}{m\,c}\right)^2 \delta_{s_i,s_f} \; |\langle\psi_{ck_f}|e^{i\underset{\sim}{\eta}\underset{\sim}{r}}\, \underset{\sim}{e}\, \underset{\sim}{p}|\psi_{vk_i}\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \; . \quad (4)$$

Cette expression est la base du calcul des constantes optiques dans le cas des transitions interbandes.

L'élément de matrice $\langle\psi_{c(k_f)}|e^{i\underset{\sim}{\eta}\underset{\sim}{r}}\, \underset{\sim}{e}\, \underset{\sim}{P}|\psi_{v(k_i)}\rangle$ est différent de zéro pour

$$\underset{\sim}{k}_f = \underset{\sim}{k}_i + \underset{\sim}{\eta} + \underset{\sim}{K} \quad \text{avec } \underset{\sim}{K} \text{ vecteur de réseau}$$

ce qui traduit la conservation du moment dans un milieu périodique.

Comme en pratique l'énergie des photons est telle que l'on puisse négliger le vecteur d'onde $\underset{\sim}{\eta}$ dans la relation précédente et comme $\underset{\sim}{k}_i$ et $\underset{\sim}{k}_f$ sont limités à la première zone de Brillouin, il en résulte que $\underset{\sim}{k}_i \simeq \underset{\sim}{k}_f$.

Un champ électromagnétique qui provoque uniquement des transitions électroniques verticales dans un schéma de structures de bandes avec la conservation du moment du cristal est appelée approximation dipolaire. Dans cette approximation on peut simplifier l'expression de la probabilité par unité de temps précédente selon l'expression :

$$P_{\substack{vk \to ck \\ s \quad\; s}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_o}{m\,c}\right)^2 |\underset{\sim}{e}\, \underset{\sim}{M}_{vc}(\underset{\sim}{k})|^2 \delta(E_c(\underset{\sim}{k}) - E_v(\underset{\sim}{k}) - \hbar\omega) \qquad (5)$$

avec $\quad \underset{\sim}{e}\, \underset{\sim}{M}_{v,c}(\underset{\sim}{k}) = \langle\psi_{c(\underset{\sim}{k})}|\underset{\sim}{e}\, \underset{\sim}{P}|\psi_{v(\underset{\sim}{k})}\rangle = \underset{\sim}{e} \int \psi^*_c(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})\; (-i\hbar\underset{\sim}{\nabla})\psi_v(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})\, d^3\underset{\sim}{r} \; .$

Le nombre de transitions $W(\omega)$ par unité de temps et de volume, induites par une lumière de fréquence ω, est obtenu en sommant la relation 4 sur tous les états du volume unité, sur les variables de spin et sur les indices de bandes v et c.

Comme les vecteurs $\underset{\sim}{k}$ permis sont distribués dans la zone de Brillouin avec une densité $\frac{V}{(2\pi)^3}$, où V est le volume du cristal, on obtient :

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_o}{m\,c}\right)^2 \sum_{v,c} \Bigg/_{Z.B.} \frac{2\,d\,k}{(2\pi)^3} \; |\underset{\sim}{e}\, \underset{\sim}{M}_{cv}(\underset{\sim}{k})|^2 \delta(E_c(\underset{\sim}{k}) - E_v(\underset{\sim}{k}) - \hbar\omega) \; . \qquad (6)$$

Relation avec les constantes optiques

Les propriétés optiques de la matière sont décrites par la fonction diélectrique complexe

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\ \varepsilon_2 , \tag{7.1}$$

ou par l'indice de réfraction complexe

$$N = n + i\ k\ . \tag{7.2}$$

n est l'indice de réfraction ordinaire et k l'indice d'absorption. La relation entre les constantes optiques est donnée par $\varepsilon = N^2$.
Le coefficient d'absorption α dépend des constantes précédentes par l'intermédiaire de la relation

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{\omega}{nc}\ \varepsilon_2\ . \tag{8}$$

c représente la vitesse de propagation de l'onde électromagnétique dans le vide alors que c/n représente la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu d'indice n.
La densité d'énergie moyenne U d'un champ électromagnétique décrit par le potentiel vecteur de l'expression 2 est reliée aux constantes optiques grâce à la relation

$$U = \frac{n^2 A_0^2\ \omega^2}{2\omega c^2}\ . \tag{9}$$

En se servant de l'expression 6, on peut trouver l'expression du coefficient d'absorption et des autres constantes optiques en fonction du nombre de transitions induites. Le coefficient d'absorption étant défini comme l'énergie absorbée par unité de temps et de volume, divisée par le flux d'énergie incidente on peut écrire

$$\alpha(\omega) = \frac{h\omega\ (\omega)}{\frac{c}{n}\ U}\ . \tag{10}$$

$h\omega\ (\omega)$ représente l'énergie absorbée par unité de temps et de volume et correspond à l'énergie perdue par unité de temps et de volume de l'onde incidente.

$\frac{c}{n}\ U$ est le produit de la vitesse de propagation dans le milieu par la densité d'énergie moyenne U et représente le flux d'énergie incidente.

Le coefficient d'absorption peut alors s'exprimer en fonction des transitions électroniques suivant la relation

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2\omega} \sum_{v,c} \int_{Z.B.} \frac{2d\underset{\sim}{k}}{(2\pi)^3} \left| \underset{\sim}{e}\, \underset{\sim}{M}_{c,v}(\underset{\sim}{k}) \right|^2 \delta(E_c(\underset{\sim}{k}) - E_v(\underset{\sim}{k}) - \hbar\omega) \ . \qquad (11)$$

La partie imaginaire de la constante diélectrique est définie par la relation 8 et s'écrit :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2} \sum_{v,c} \int_{Z.B.} \frac{2\ d\ \underset{\sim}{k}}{(2\pi)^3} \left| \underset{\sim}{e}\, \underset{\sim}{M}_{c,v}(\underset{\sim}{k}) \right|^2 \delta(E_c(\underset{\sim}{k}) - E_v(\underset{\sim}{k}) - \hbar\omega) \ . \qquad (12)$$

Cette expression représente la relation fondamentale qui relie la structure de bandes aux propriétés optiques.

APPENDICE VI :

APPROXIMATION DE L'ELEMENT DE MATRICE DIPOLAIRE

Pour établir l'approximation de l'élément de matrice dipolaire on se sert de la méthode $\underset{\sim}{k}_{\underset{\sim}{p}}$. Cette méthode a été introduite par Bardeen (81) et Seitz (82) pour déterminer la masse effective et la fonction d'onde du cristal au voisinage des points de haute symétrie dans l'espace $\underset{\sim}{k}$. Elle a été développée par de nombreux auteurs pour tenir compte de la dégénérescence des bandes et de l'interaction spin-orbite. La méthode est surtout employée pour déterminer la structure de bande dans toute la zone de Brillouin à partir des résultats calculés uniquement au point $\underset{\sim}{k} = o$.

Principe de la méthode $\underset{\sim}{k}_{\underset{\sim}{p}}$

Soit $\psi_i(\underset{\sim}{k}_o, \underset{\sim}{r})$ la fonction propre associée à la valeur propre $E_i(\underset{\sim}{k}_o)$ de l'hamiltonien du cristal pour le vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}_o$,

$$\left[\frac{\underset{\sim}{p}^2}{2m} + V(r)\right]\psi_i\,(\underset{\sim}{k}_o, \underset{\sim}{r}) = E_i(\underset{\sim}{k}_o)\;\psi_i(\underset{\sim}{k}_o, \underset{\sim}{r}) \qquad 1$$

Les fonctions $\psi_i(\underset{\sim}{k}_o, \underset{\sim}{r})$ au point de symétrie $\underset{\sim}{k}_o$ servent à construire une base de fonctions de Bloch pour le vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}$ en utilisant la définition suivante :

$$i(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) = e^{i(\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{k}_o)\underset{\sim}{r}}\;\psi_i(\underset{\sim}{k}_o, \underset{\sim}{r})\ . \qquad 2$$

La fonction cristalline au point $\underset{\sim}{k}$ est développée sur la base précédente et s'écrit :

$$\psi(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) = \sum_i\ a_i(\underset{\sim}{k})\ i(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r})\ . \qquad 3$$

Elle est solution de l'équation de Schrödinger

$$\left[\frac{\underset{\sim}{p}^2}{2m} + V(r)\right]\ \psi(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) = E(\underset{\sim}{k})\ \psi(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r}) \qquad 4$$

dont les valeurs propres $E(\underset{\sim}{k})$ et les fonctions propres $\psi(\underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{r})$ sont données par la résolution de l'équation séculaire (voir le paragraphe 2.1 ou l'appendice II)

$$|H_{ij}(\underset{\sim}{k}) - E\, S_{ij}(\underset{\sim}{k})| = o \qquad 5$$

avec $$H_{ij}(\underset{\sim}{k}) = \langle i(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})\ |H|\ j(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})\rangle \qquad 6.1$$

et $$S_{ij}(\underset{\sim}{k}) = \langle i(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})\ |\ j(\underset{\sim}{k},\underset{\sim}{r})\rangle . \qquad 6.2$$

Comme les éléments de matrice de l'hamiltonien se mettent sous la forme générale suivante,

$$H_{ij}(\underset{\sim}{k}) = H_{ij}(\underset{\sim}{k}_o) + \frac{\hbar}{m}\,(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{k}_o)\ \underset{\sim}{M}_{ij}(\underset{\sim}{k}_o) + \frac{\hbar^2}{2m}\,(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{k}_o)^2 S_{ij}(\underset{\sim}{k}_o) \qquad 7$$

avec $$\underset{\sim}{M}_{ij}(\underset{\sim}{k}_o) = \langle i(\underset{\sim}{k}_o,\underset{\sim}{r})\ |\underset{\sim}{P}|\ j(\underset{\sim}{k}_o,\underset{\sim}{r})\rangle \qquad 8$$

le déterminant séculaire s'écrit encore

$$|H_{ij}(\underset{\sim}{k}_o) + \frac{\hbar}{m}\,(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{k}_o)\ \underset{\sim}{M}_{ij}(\underset{\sim}{k}_o) + (\frac{\hbar^2}{2m}\,(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{k}_o)^2 - E)\ S_{ij}(\underset{\sim}{k}_o)| = 0\ . \qquad 9$$

La relation 7 permet de déterminer les éléments de matrice de l'hamiltonien dans toute la zone de Brillouin dès lors que l'on connait les grandeurs qui la composent en un point $\underset{\sim}{k}_o$. La résolution de l'équation 9 donne alors les valeurs propres et les fonctions propres dans toute la zone de Brillouin.

<u>Approximation de l'élément de matrice dipolaire</u>

Lorsque $\underset{\sim}{k}$ est voisin de $\underset{\sim}{k}_o$, on néglige le terme $(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{k}_o)^2$ devant les autres termes et on peut écrire en se servant de la relation 7 :

$$\lim_{\underset{\sim}{k}\to\underset{\sim}{k}_o} \frac{H_{ij}(\underset{\sim}{k}) - H_{ij}(\underset{\sim}{k}_o)}{\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{k}_o} = \frac{\hbar}{m}\,\underset{\sim}{M}_{ij}\,(\underset{\sim}{k}_o) \qquad 10$$

Entre deux fonctions de base $\langle i|$ et $|j\rangle$ l'approximation de l'élément de matrice dipolaire est :

$$\langle i|\underset{\sim}{P}|j\rangle = \underset{\sim}{M}_{ij}(\underset{\sim}{k}_o) = \frac{m}{\hbar}\ \frac{\partial}{\partial \underset{\sim}{k}_o}\, H_{ij}(\underset{\sim}{k}_o)\ . \qquad 11$$

Or dans le calcul de la fonction diélectrique complexe, il faut évaluer les éléments de matrice dipolaire entre les fonctions du cristal de la bande de valence et de conduction,

$$\psi_v(\underset{\sim}{k}_o) = \Sigma_i\ C_{iv}(\underset{\sim}{k}_o)\ i(\underset{\sim}{k}_o,\underset{\sim}{r})$$

et $\psi_c(\underset{\sim}{k}_o) = \Sigma_j \; C_{jc}(\underset{\sim}{k}_o) \; j \; (\underset{\sim}{k}_o, \underset{\sim}{r})$.

Entre les deux fonctions du cristal, l'élément de matrice dipolaire s'écrit

$$<\psi_v|\underset{\sim}{P}|\psi_c> = \sum_i \sum_j C^*_{iv}(\underset{\sim}{k}_o)<i|\underset{\sim}{P}|j> C_{jc}(\underset{\sim}{k}_o) \; . \qquad 12$$

Sous forme matricielle, l'approximation de l'élément de matrice dipolaire devient

$$\underset{\sim}{M}_{vc}(\underset{\sim}{k}_o) = (\underset{\sim}{C}_{iv})^* \; (\frac{\partial}{\partial \underset{\sim}{k}_o} \underset{\sim}{H}_{ij}(\underset{\sim}{k}_o)) \; (\underset{\sim}{C}_{jc}(\underset{\sim}{k}_o)) \; . \qquad 13$$

<u>Equivalence avec l'approximation de la masse effective</u>

Lorsque $\underset{\sim}{k}$ est voisin de $\underset{\sim}{k}_o$, on néglige le terme $(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{k}_o)^2$ devant les autres termes et le terme $\hbar/m \; (\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{k}_o) \; \underset{\sim}{M}_{ij}(\underset{\sim}{k}_o)$ est assez petit pour être traité par la méthode des perturbations. Dans ces conditions on peut simplifier les éléments de matrice du déterminant 9. Pour une bande non dégénérée, un calcul de perturbation au deuxième ordre par rapport à la quantité $\hbar/m \; (\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{k}_o) \; \underset{\sim}{M}_{ij}(\underset{\sim}{k}_o)$ permet d'écrire pour un élément diagonal,

$$E_i(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{k}_o) = E_i(\underset{\sim}{k}_o) + \frac{\hbar}{m} \; (\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{k}_o) \; \underset{\sim}{M}_{ii}(\underset{\sim}{k}_o) + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{j \neq i} \frac{|(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{k}_o)\underset{\sim}{M}_{ij}(\underset{\sim}{k}_o)|^2}{E_i(\underset{\sim}{k}_o) - E_j(\underset{\sim}{k}_o)} \; . \qquad 14$$

Lorsque $\underset{\sim}{k}_o$ est un extremum on aura $\underset{\sim}{M}_{ii}(\underset{\sim}{k}_o) = o$. Dans ce cas on peut exprimer la masse effective dans la direction $\underset{\sim}{s} = \underset{\sim}{k}_o/|\underset{\sim}{k}_o|$ par

$$\frac{1}{m^*_s} = \frac{1}{m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{j \neq i} \frac{|\underset{\sim}{s} \cdot \underset{\sim}{M}_{ij}(\underset{\sim}{k}_o)|^2}{E_i(\underset{\sim}{k}_o)-E_j(\underset{\sim}{k}_o)} \; . \qquad 15$$

La même méthode a conduit aux expressions 11 et 15 et montre l'équivalence des deux approximations.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1) F. Bassani and G. Pastori Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids (Pergamon, New-York, 1975).

2) M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).

3) J.E. Robinson, F. Bassani, R.S. Knox and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. Letters 9, 215 (1962).
E.O. Kane, Phys. Rev. 4B, 1910 (1971) ; 5B, 1493 (1972).

4) J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).

5) F. Bloch, Z. Physik 52, 555 (1928).

6) J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).

7) E.E. Lafon and C.C. Lin, Phys. Rev. 152, 579 (1966).
R.C. Chaney, C.C. Lin and E.E. Lafon, Phys. Rev. B3, 459 (1971).

8) W. Andreoni and F. Casula, J. Phys. C8, 1371 (1975).
F. Casula, Nuovo Cimento B 32, 94 (1975).

9) E. Mooser and W.B. Pearson, Prog. Semicond. 5, 103 (1960).

10) W.A. Harrison, Phys. Rev. B8, 4487 (1973).
S.T. Pantelides and W.A. Harrison, Phys. Rev. B11, 3006 (1975).
D.J. Chadi and M.L. Cohen, Phys. Status Solidi B68, 405 (1975).

11) W. Kohn, Phys. Rev. B7, 4388 (1973).

12) F. Bassani and G. Pastori-Parracivini, Nuovo Cimento 50B, 95 (1967).

13) R.A. Broomley and R.B. Murray, J. Phys. C5, 738 (1972).
R.A. Broomley, R.B. Murray and A.D. Yoffe, J. Phys. C5, 746 (1972).
ibid. C5, 759 (1972).
P.G. Harper and D.R. Edmonson, Phys. Status Solidi B44, 59 (1971).
D.R. Edmonson, Solidi State Commun. 10, 1085 (1972).
E. Doni, G. Grosso and G. Spavieri, Solidi State Commun. 11, 493 (1972).
E. Doni, R. Girlanda, V. Grasso, A. Balzarotti and M. Piacentini, Nuovo Cimento B51, 154 (1979).

14) J.E. Simmons, C.C. Lin, D.F. Fouquet, E.E. Lafon, R.C. Chaney, J. Phys. C8, 1549 (1975).
F. Casula and A. Kisiel, Nuovo Cimento, B39, 470 (1977).

15) N. Daude, C. Gout and C. Jouanin, Phys. Rev. B15, 3229 (1977).

16) J. Hugel and C. Carabatos, Recent Deveolpments in Condensed Matter Physics, vol. 3, 295 (1981).

17) W. Andreoni, Phys. Rev. B14, 4247 (1976).

18) D.E. Ellis and G.S. Painter, Phys. Rev. B2, 2887 (1970).
D.E. Ellis and G.S. Painter, Phys. Rev. B1, 4747 (1970).
G.S. Painter, D.E. Ellis and A.R. Lubinsky, Phys. Rev. B4, 3610 (1971).

19) H. Adams, J. Chem. Phys. 34, 80 (1961).
H. Adams, J. Chem. Phys. 37, 2009 (1962).

20) T. Gilbert, dans Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology, édité par P.O. Löwdin and B. Pullman (Academic, New-York, 1964), p. 405.

21) P.W. Anderson, Phys. Rev. 181, 25 (1969).
J.D. Weeks, P.W. Anderson and A.G.H. Davidson, J. Chem. Phys. 58, 1388 (1973).

22) D.W. Bullet, J. Phys C8, 2695 (1975).
ibid. 2707 (1975).
ibid. 3108 (1975).
D.W. Bullet and M.L. Cohen, J. Phys. C10, 2083 (1977).
F. Casula, S. Ossicini and A. Selloni, Solid State Commun. 28, 141 (1978).
ibid. 30, 309 (1979).

23) A.B. Kunz, Phys. Status Solidi 36, 301 (1969).
A.B. Kunz, Phys. Rev. B7, 5369 (1973).
ibid. B8, 1690 (1973).

24) A.B. Kunz and N.O. Lipari, J. Phys. Chem. Solids 32, 1141 (1971).
A.B. Kunz and N.O. Lipari, Phys. Rev. B3, 491 (1971).
ibid. B4, 1374 (1971).
ibid. B4, 4639 (1971).

25) J. Hugel, C. Carabatos, F. Bassani and F. Casula, Phys. Rev. B24, 5949 (1981).

26) A. Zunger and A.F. Freeman, Phys. Rev. B15, 4716 (1977).
ibid. B15, 5049 (1977).
ibid. B17, 1839 (1978).
ibid. B17, 2030 (1978).
ibid. B17, 4850 (1978).

27) W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).

28) F. Herman and S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice Hall, Englewood Cliffs, New-Jersey 1963).

29) P.C. Schmidt and A. Weiss, Z. Natur forsch. Teil A, 34, 1471 (1980).

30) F.W. De Wette and B.R.A. Nijoboer, Physica (Utrecht) 24, 1105 (1958).
M. Indere and K.L. Jüngst, Physica 68, 180 (1973).

31) J.P. Desclaux, Computer Physics Commun. 1, 216 (1969).

32) S. Asano and J. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan, 30, 667 (1971).

33) P.O. Löwdin, Adv. Phys. 5, 1 (1956).

34) R.E. Watson, Phys. Rev. 111, 1108 (1958).

35) J.Yamashita, J. Phys. Soc. Japan 18, 1010 (1963).

36) T. Wilson, Int. J. Quant. Chem. III S, 754 (1970).

37) L.F. Mattheis, Phys. Rev. B5, 290 (1972).
ibid. B5, 306 (1972).

38) T.C. Collins, A.B. Kunz and, J.L. Ivey, Int. J. Quant. Chem. Symp. 9, 519 (1975).

39) A.B. Kunz and G.T. Surratt, Solid State Commun. 25, 9 (1978).

40) A.B. Kunz, J. Phys. C. Solid State Phys., 14, L 455 (1981).

41) T. Koopmans, Physica, 1, 104 (1933).

42) K.H. Johnson, J.W. Messmer and J.W.D. Conolly, Solid State Commun. 12, 313 (1973)

43) R.P. Messmer, C.W. Tucker and K.H. Johnson, Surface Science, 42, 341 (1974).

44) G.T. Surratt and A.B. Kunz, Solid State Commun. 23, 555 (1977).

45) N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. (London) A62, 416 (1949).

46) J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. (London) A276, 238 (1963).
ibid. A281, 401 (1964).

47) P.W. Anderson, dans Solid State Physics, éditeur F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New-York, 1963)

48) I.G. Austin and N.F. Mott, Adv. Phys. 18, 41 (1969).

49) D. Adler and J. Feinleib, Phys. Rev. B2, 3112 (1970).

50) L. Messick, W.C. Walker and R. Glosser, Surface Science 37, 267 (1973).

51) S. Hüfner and G.K. Wertheim, Phys. Rev. B8, 4857 (1973).

52) B.H. Brandow, Advances in Physics 26, 651 (1977).

53) R.C.A. Catlow and D.G. Muxworthy, Phil. Mag. B37, 63 (1978).

54) L.F. Matheiss, Phys. Rev. B2, 3918 (1970).

55) R. Newman and R.M. Chrenko, Phys. Rev. 114, 1507 (1959).

56) D.R. Stephens and H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. 34, 937 (1961).

57) D. Reinen, Ber. Bunsenges Phys. Chem. 69, 82 (1965).

58) J. Owen and J.H.M. Thornley, dans Reports on Progress in Physics, éditeur A.C. Stickland (Stone bridge, Bristol, England, 1966).

59) W.H. Kleiner, J. Chem. Phys. 20, 1784 (1952).

60) D.E. Eastman and J.L. Freeouf, Phys. Rev. Letters, 34, 395 (1975).

61) S. Sasaki, K. Fujino and Y. Takeuchi, Proc. Japan Acad. 55B, 43 (1979).

62) B.E.F. Fender, A.J. Jacobson and F.A. Wedgwood, J. Chem. Phys. 48, 990 (1968).

63) P.J. Gielisse, J.N. Plendl, L.C. Mansur, R. Marshall, S.S. Mitra, E. Mykolajewyez and A. Smakula, J. Appl. Phys. 36, 2446 (1965).

64) R.J. Powell and W.E. Spicer, Phys. Rev. B2, 2182 (1970).

65) J.B. Goodenough, dans Progress in Solid State Chemistry, éditeur H. Reiss (Pergamon, New-York, 1971) vol. 5.

66) J.L. Mc Natt, Phys. Rev. Letters, 23, 915 (1969).

67) S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, dans Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals (Academic, New-York, 1970).

68) G.K. Wertheim and S. Hüfner, Phys. Rev. Letters 28, 1028 (1972).

69) K.S. Kim and R.E. Davis, J. Electron. Spectrosc. 1, 251 (1972).

70) T. Novakov and R. Prins, Electron. Spectroscopy, éditeur D.A. Shirley (Amsterdam North-Holland, 1972).

71) K.S. Kim, J. Electron. Spectrosc. 3, 217 (1974).

72) K. Tsutsumi, H. Wakamori and K. Ichikawa, Phys. Rev. B13, 929 (1976).

73) R.J. Powell, Stanford Electronic Laboratory Technical Report No. 52, p. 20 (1967) (non publié).

74) D.E. Eastman and J.K. Cashion,Phys. Rev. Letters 27, 1520 (1971).

75) D.E. Eastman and J.L. Freeouf, Phys. Rev. Letters 34, 395 (1975).

76) Y.M. Ksendzov and I.A. Drabkim, Sov. Phys. Solid State 7, 1519 (1965).

77) K.W. Blazey, Physica 89B, 47 (1977).

78) E.I. Blount, Solid State Physics 13, éditeur F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New-York, 1962), p. 305.

79) H. Bethe, Ann. Physik, 3, 133 (1929).

80) P.O. Löwdin, J. Chem. Phys. 18, 365 (1950).

81) J. Bardeen, J. Chem. Phys. 6, 367 (1938).

82) F. Seitz, The Modern Theory of Solids (Mc Graw-Hill, 1940), p. 352.