



**HAL**  
open science

# Structure de bandes à spin polarisé par la méthode des fonctions localisées : application à MnO et NiO

Mohamed Akli Belkhir

► **To cite this version:**

Mohamed Akli Belkhir. Structure de bandes à spin polarisé par la méthode des fonctions localisées : application à MnO et NiO. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1988. Français. NNT : 1988METZ012S . tel-01775755

**HAL Id: tel-01775755**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775755>**

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.



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE METZ

CENTRE LORRAIN D'OPTIQUE ET ELECTRONIQUE DES SOLIDES

# THESE

DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

présentée par  
**MOHAMED-AKLI BELKHIR**

**STRUCTURE DE BANDES A SPIN POLARISE PAR LA  
METHODE DES FONCTIONS LOCALISEES.  
APPLICATION A  $MnO$  ET  $NiO$ .**



Soutenu le 29 Juin 1988 devant la Commission d'Examen

Président : C. CARABATOS-NEDELEC Professeur (Université de METZ)  
Examineurs : A. CHARLIER Professeur (Université de METZ)  
J. HUGEL Maître de Conférences (Université de METZ)  
M.A. KHAN Chargé de Recherche au CNRS (ULP de Strasbourg)

| BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE<br>- METZ |            |
|--------------------------------------|------------|
| N° inv.                              | 19880245   |
| Cote                                 | S1M3 88/12 |
| Loc                                  | Magasin    |

"Ruh ad awid, bed aṭ walid, qim ulac."

A tous ceux qui me sont chers

## REMERCIEMENTS

Le travail (\*) rapporté dans ce mémoire a été effectué au Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides (C.L.O.E.S.) de l'université de METZ.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur C. CARABATOS pour l'accueil qu'il a bien voulu me réserver dans son Laboratoire et pour le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury de thèse.

Monsieur J. HUGEL, Maître de conférence à l'université de METZ, a dirigé ce travail avec beaucoup de patience. Je lui exprime ici le témoignage de ma profonde gratitude pour la bienveillance et la confiance qu'il n'a cessé de m'accorder lors de l'élaboration de cette étude.

Monsieur M.A. KHAN, Chargé de recherche au CNRS, et Monsieur A. CHARLIER, Professeur à l'université de METZ ont accepté la tâche ingrate de rapporteur. Je leur en suis particulièrement reconnaissant et les remercie de l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

A tous mes camarades de laboratoire, j'adresse mes remerciements pour l'esprit amical et l'atmosphère favorable qu'ils ont su faire régner au sein du groupe.

Enfin, je remercie vivement Mademoiselle H. KAMEL qui a assumé avec une grande compétence et dévouement la tâche délicate de dactylographier ce mémoire.

---

(\*) Ce travail a pu être réalisé grâce à une bourse du Ministère Algérien de la Recherche Scientifique.

## SOMMAIRE

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCTION GENERALE  | 1  |
| CHAPITRE I : METHODE DES FONCTIONS LOCALISEES AVEC SPIN<br>POLARISE ET PROCEDURE CLOA ADAPTEE A CES<br>FONCTIONS | 7  |
| Introduction   | 8  |
| 1.1 Principe de la méthode des fonctions localisées<br>autocoherentes à spin polarisé                            | 8  |
| 1.1.1 Description de la méthode des fonctions<br>localisées  | 9  |
| 1.1.2 Hamiltonien local  | 10 |
| 1.1.3 Potentiel d'échange et de corrélation  | 13 |
| 1.1.4 Solution autocoherente de l'Hamiltonien<br>local   | 15 |
| 1.2 Adaptation de la méthode CLOA aux fonctions<br>localisées  | 16 |
| 1.2.1 Rappel : équation séculaire de la méthode<br>CLOA  | 16 |
| 1.2.2 Expression du potentiel cristallin   | 19 |
| 1.2.3 Expression générale des éléments de<br>matrice $H_{m,m}$ et $H_{n,m}$                                      | 24 |
| Conclusion   | 28 |
| CHAPITRE II : APPLICATION AUX OXYDES DES METAUX DE<br>TRANSITION DANS LEUR ETAT ANTIFERROMAGNETIQUE              | 31 |
| 2.1 Réseau direct et réseau réciproque   | 31 |
| 2.1.1 Cellule élémentaire  | 31 |

|   |            |
|---|------------|
| 2.1.2 Choix du référentiel et expression des<br>vecteurs fondamentaux   | 34         |
| 2.1.3 Réseau réciproque et zone de Brillouin  | 38         |
| 2.2 Fonctions de base à spin polarisé et forme du<br>déterminant séculaire  | 38         |
| 2.2.1 Fonctions de base   | 40         |
| 2.2.2 Forme du déterminant séculaire  | 40         |
| 2.3 Fonctions de base symétrisées   | 41         |
| 2.3.1 Relations de compatibilité  | 41         |
| 2.3.2 Fonctions de base symétrisées   | 42         |
| 2.4 Expression formelle des éléments de matrice   | 50         |
| 2.4.1 Définition du potentiel cristallin  | 50         |
| 2.4.2 Expression des fonctions de base  | 51         |
| 2.4.3 Développement des éléments de matrice   | 51         |
| 2.5 Expression des éléments de matrice de $\underline{H}$ et $\underline{S}$<br>en fonction des intégrales à deux centres | 54         |
| 2.5.1 Eléments de matrice de l'Hamiltonien du<br>cristal  | 55         |
| a) constante des éléments de $\underline{H}$  | 55         |
| b) expression des éléments de matrice   | 56         |
| 2.5.2 Eléments de la matrice de recouvrement $\underline{S}$  | 56         |
| a) définition des constantes  | 56         |
| b) expression des éléments de la matrice<br>de recouvrement   | 57         |
| <b>CHAPITRE III : STRUCTURE DE BANDES SPIN POLARISE</b>   | <b>108</b> |
| Introduction  | 108        |
| 3.1 Rappels des travaux antérieurs  | 108        |

|  |     |
|--|-----|
| 3.2 Choix et valeurs des paramètres                              | 109 |
| a) choix du rayon pour la sphère de potentiel                    | 110 |
| b) choix de la valeur du potentiel extérieur                     | 110 |
| 3.3 Résultats : structures de bandes spin polarisé de MnO et NiO | 111 |
| 3.3.1 Dégénérescence de la structure de bandes                   | 111 |
| 3.3.2 Structures de bandes et densités d'états                   | 112 |
| 3.4 Origine du gap dans la bande d                               | 115 |
| Conclusion   | 118 |
| CONCLUSION GENERALE  | 120 |
| APPENDICE I  | 123 |
| APPENDICE II   | 128 |
| APPENDICE III  | 133 |
| APPENDICE IV   | 142 |
| BIBLIOGRAPHIE  | 147 |

## INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes des métaux de transition  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $CoO$  et  $NiO$  occupent une place spéciale dans la physique de la matière condensée. Ces matériaux sont antiferromagnétiques, isolants et ioniques. Ils cristallisent dans la structure chlorure de sodium lorsqu'on considère uniquement la nature chimique des atomes qui les constituent. On obtient alors une structure de bandes où les bandes  $p$  de l'oxygène de plus basse énergie sont complètement remplies, les bandes de conduction  $4s$  et  $4p$  du métal sont vides, alors que les bandes intermédiaires  $d$  du métal sont partiellement occupées. Cette structure de bandes aboutit à une incompatibilité car l'occupation partielle des bandes  $d$  ne peut pas expliquer les propriétés électriques, mais rend ces matériaux particulièrement intéressants par rapport au problème théorique qu'ils nous proposent. Cette incompatibilité a été résolue qualitativement par le concept des isolants de Mott. Mott (1) 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 deux électrons localisés. Dans un cristal, le système des électrons est caractérisé par la largeur de leur 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 d'un même site. Il est donc plus favorable énergétiquement de conserver les électrons sur leur site que de les rendre libres de se déplacer dans le cristal. 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 les propriétés isolantes de ces composés. Pour cette raison, ils ont été appelés isolants de Mott.

Cependant, les états  $d$  ne peuvent pas être localisés à l'extrême limite atomique, car les intégrales de recouvrement entre deux sites métalliques ne sont pas nulles et parce que ces électrons faisant partie d'un cristal sont décrits par des fonctions de Bloch afin de respecter la symétrie de translation. Le fait que les électrons  $d$  participent à la liaison interatomique est indiscutable lorsqu'on analyse la variation de la constante de réseau à travers la série des monoxydes. Cette variation est en relation directe avec le moment magnétique des atomes métalliques. Le saut brutal de la constante de réseau observé pour  $MnO$  reflète le remplissage des cinq états  $d$  de spin majoritaire. La densité de charge associée est de symétrie sphérique privilégiant la liaison ionique ce qui augmente la constante de réseau. Par contre, le remplissage progressif des états de spin minoritaire apporte une contribution covalente à la liaison ionique provoquant une diminution de cette même constante de réseau. La similarité et l'importance de la variation de la constante du réseau dans la première

et la seconde moitié de la série des monoxydes confirment la validité de cette interprétation.

Ces rappels montrent que le problème essentiel des oxydes des métaux de transition se trouve dans la description des électrons 3d, la question étant de savoir s'il faut les décrire en termes d'états localisés ou en termes de bandes. La description en termes d'états localisés est particulièrement appropriée lorsqu'on désire calculer certaines caractéristiques comme le spectre des excitons de Frenkel, les contributions du spin et du mouvement orbital ou le couplage de superéchange. Le modèle du champ des "ligands" qui correspond en fait à un modèle de type "amas" donne de bons résultats. Par contre, lorsqu'on se propose d'expliquer les propriétés électriques ou de retrouver les spectres optiques d'absorption à partir des processus microscopiques de la théorie des transitions dipolaires électriques, la connaissance de la structure de bandes électroniques est nécessaire. Malheureusement, un calcul de bande classique appliqué à la structure NaCl, c'est-à-dire au cas non magnétique, aboutit invariablement à un comportement métallique pour tous ces oxydes comme cela a été montré par Mattheiss(1972) (2). Bien que Wilson(1970) (3) ait pu expliquer les propriétés électriques de MnO et NiO grâce à un calcul spin polarisé, la non autocoherence et les résultats de Mattheiss contribuèrent à entretenir un scepticisme quant à la capacité d'une approche en termes d'états itinérants pour décrire les électrons 3d. Plus généralement, ces travaux dissuadèrent la mise en oeuvre de calculs "ab initio" pour ces composés. Plus près de nous cependant, d'autres auteurs, ayant pris

en compte le réseau magnétique comme Wilson, ont prouvé le bien-fondé d'un calcul de bandes. Ainsi Andersen et al. (1979) (4) ont pu reproduire la variation de la constante de réseau à travers la série des monoxydes, tandis que Terakura et al. (1984) (5) ont montré l'influence de la structure magnétique sur l'apparition d'une bande interdite pour MnO et NiO. Pour terminer ce rappel succinct de la situation théorique, nous mentionnons qu'une analyse complète et approfondie des résultats expérimentaux et théoriques a été résumée récemment par Brandow (1987) (6). Cet auteur attribue notamment la difficulté d'obtenir un gap conséquent pour les monoxydes des métaux de transition à l'utilisation du formalisme de la densité locale. L'approximation de la densité locale de spin qui consiste implicitement à faire une moyenne sur les termes d'échange réduit l'énergie de Coulomb intraatomique  $U$  et provoque de ce fait, une diminution de largeur de la bande interdite. Par ailleurs, une forte polarisation orbitale est essentielle selon Brandow pour ouvrir un large gap. Cela doit se traduire par des intégrales de transfert faibles entre les fonctions  $xy$ ,  $yz$  et  $zx$  du triplet inférieur ( $t_{2g}$ ) et les fonctions  $x^2-y^2$ ,  $3z^2-r^2$  du doublet supérieur ( $e_g$ ) pour éviter le mélange de symétrie des orbitales.

Malgré les réserves évoquées précédemment, nous avons entrepris un calcul de bandes spin polarisé dans le cadre d'une méthode CLOA appliquée à des fonctions localisées. Notre but est de clarifier l'origine du gap lorsqu'on passe de la structure chlorure de sodium à la structure magnétique. En effet, les résultats

de Wilson, Terakura et al. divergent sur ce point puisque Wilson obtient systématiquement un gap dans la bande d majoritaire et minoritaire pour MnO et NiO, alors que ce gap n'est présent que dans la bande d minoritaire de NiO chez Terakura et al. De plus, notre calcul de bandes est un point de départ indispensable pour un calcul ultérieur du spectre d'absorption optique qui doit permettre l'interprétation du bord d'absorption. Notre structure de bandes convient parfaitement puisque nous disposons des bandes de valence et des premières bandes de conduction.

Pour mener à bien l'étude que nous nous sommes fixés, nous avons organisé notre travail de la manière suivante. Dans le premier chapitre, nous rappelons d'abord la méthode des fonctions localisées autocohérente permettant d'obtenir des fonctions localisées proches des fonctions du cristal. Ensuite, nous traitons le formalisme de la méthode CLOA appliquée aux fonctions localisées. L'emploi de la procédure CLOA pour le calcul de la structure de bandes s'impose par lui-même puisque nous disposons au départ d'orbitales de type atomique.

Le formalisme ainsi établi est appliqué, dans le deuxième chapitre, au cas des oxydes des métaux de transition dans leur état antiferromagnétique. Cette étude sert à calculer les éléments de matrice de l'Hamiltonien intervenant dans le déterminant séculaire.

Le troisième chapitre est consacré au calcul de la structure de bandes à spin polarisé et à la présentation des résultats. Nous comparons notre structure de bandes aux structures données par la littérature et nous mettons l'accent sur l'origine de la bande interdite.

Nous terminons notre travail par une discussion des résultats expérimentaux, portant essentiellement sur le bord d'absorption optique qui reste toujours un sujet très controversé.

## CHAPITRE I

### METHODE DES FONCTIONS LOCALISEES AVEC SPIN POLARISE ET PROCEDURE CLOA ADAPTEE A CES FONCTIONS

#### Introduction

- 1.1 Principe de la méthode des fonctions localisées autocohérentes à spin polarisé
  - 1.1.1 Description de la méthode des fonctions localisées
  - 1.1.2 Hamiltonien local
  - 1.1.3 Potentiel d'échange et de corrélation
  - 1.1.4 Solution autocohérente de l'Hamiltonien local
- 1.2 Adaptation de la méthode CLOA aux fonctions localisées
  - 1.2.1 Rappel : équation séculaire de la méthode CLOA
  - 1.2.2 Expression du potentiel cristallin
  - 1.2.3 Expression générale des éléments de matrice  $H_{m,m}$   
et  $H_{n,m}$

#### Conclusion

## CHAPITRE I

### METHODE DES FONCTIONS LOCALISEES AVEC SPIN POLARISE ET PROCEDURE CLOA ADAPTEE A CES FONCTIONS

#### Introduction

Ce premier chapitre est consacré au formalisme général nécessaire dans un calcul de structure de bandes avec spin polarisé. Pour ce faire, nous étudierons dans un premier temps, l'obtention des fonctions de base et dans un deuxième temps, l'utilisation de ces fonctions dans la méthode CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques), (7).

Dans ces conditions, l'organisation de ce chapitre se présente tout naturellement sous la forme suivante : une première partie consacrée au rappel de la méthode des fonctions localisées avec spin polarisé et une deuxième partie traitant le formalisme de la méthode CLOA appliqué à ces fonctions.

#### 1.1 Principe de la méthode des fonctions localisées auto-cohérentes à spin polarisé

La méthode des fonctions localisées a été introduite (8) pour plusieurs raisons :

- 1) trouver des fonctions d'onde pour des ions, comme l'oxygène  $O^{--}$ , qui ne sont pas stables à l'état libre ;

- ii) utiliser non pas des fonctions des atomes libres, mais des fonctions qui décrivent le mieux possible la densité électronique à l'intérieur du cristal ;
- iii) traiter simultanément les bandes de valence et les premières bandes de conduction (en évitant la "catastrophe du recouvrement").

### 1.1.1 Description de la méthode de fonctions localisées

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 ils 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 électroniques 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 la méthode (8) réside essentiellement dans l'introduction du potentiel extérieur  $V_0$  en vue de localiser les fonctions, afin de pouvoir les utiliser dans l'approximation CLOA. La présence de  $V_0$  joue le rôle d'une barrière de potentiel qui confine spatialement les fonctions.

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.

### 1.1.2 Hamiltonien local

La première opération consiste à diviser le cristal en cellules élémentaires et à déterminer les fonctions localisées attachées à chacune d'entre elles. Cette division dépend du type du cristal à étudier. Pour des cristaux moléculaires comme  $H_2$ , cette cellule élémentaire contient la molécule de façon à ce que la fonction localisée ne soit pas trop différente de la fonction 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 sur chaque noyau. La forme et la grandeur de chaque cellule élémentaire sont déterminées de façon à remplir complètement le réseau et de façon à préserver les symétries de rotation et de translation.

Nous supposerons dans ce paragraphe que les atomes ou ions sont situés sur les noeuds du réseau et nous utiliserons indifféremment les notations suivantes pour la fonction d'onde et le potentiel :

$$\begin{aligned}\varphi^{(1)}(\underline{r}) &= \varphi(\underline{r}-\underline{R}_1) \\ V^{(1)}(\underline{r}) &= V(\underline{r}-\underline{R}_1)\end{aligned}$$

L'équation de Schrödinger pour les fonctions localisées d'un site 1, portant un noyau de charge  $Z^{(1)}.e$ , s'écrit :

$$H^{\alpha(1)}(\underline{r}) \varphi^{\alpha(1)}(\underline{r}) = E_n^{\alpha(1)} \varphi^{\alpha(1)}(\underline{r}) \quad (\text{I.1})$$

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

$$\begin{aligned}H^{\alpha(1)}(\underline{r}) &= \frac{p^2}{2m} - \frac{Z^{(1)}e^2}{r} + V_{\text{coul}}^{(1)}(\underline{r}) + V_{\text{intercell}}^{(1)}(\underline{r}) \\ &+ V_{\text{ech-corr}}^{\alpha(1)}(\underline{r})\end{aligned} \quad (\text{I.2a})$$

et à l'extérieur de la cellule, par :

$$H^{(1)}(\underline{r}) = \frac{p^2}{2m} + V_0 \quad (\text{I.2b})$$

L'indice  $\alpha$  désigne la direction du spin (  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  ).

Le potentiel de Coulomb dans (I.2a) est exprimé à partir de la densité électronique en moyenne sphérique de façon habituelle par :

$$V_{\text{coul}}^{(1)}(\underline{r}) = \frac{e^2}{r} \int_0^r \rho_{\text{tot}}^{(1)}(r') dr' + e^2 \int_r^\infty \rho_{\text{tot}}^{(1)}(r') \frac{dr'}{r'} \quad (\text{I.3})$$

$V_{\text{coul}}^{(1)}$  s'exprime identiquement pour les électrons  $\uparrow$  et les électrons  $\downarrow$  puisqu'il ne dépend que de la densité électronique totale :

$$\rho_{\text{tot}}^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{tot}}^{\uparrow(1)}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{tot}}^{\downarrow(1)}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.4})$$

Le potentiel dû aux autres cellules est la contribution coulombienne à longue portée des charges ioniques :

$$V_{\text{intercell}}^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{l' \neq 1} \frac{e^2 q_{l'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l'}|} \quad (\text{I.5})$$

où  $q_{l'}$  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. Comme pour le potentiel de Coulomb (I.3),  $V_{\text{intercell}}^{(1)}$  ne dépend pas de la direction du spin et admet la même expression pour les électrons  $\uparrow$  et les électrons  $\downarrow$ .

Le potentiel arbitraire  $V_0^{(1)}$  à l'extérieur de la cellule élémentaire est introduit pour avoir des orbitales localisées, même lorsque le potentiel à l'intérieur de la cellule ne permet pas de les obtenir. Cette procédure trouve sa justification dans le fait que la base choisie, pour décrire la fonction du cristal, n'est pas unique.

Le potentiel  $V_{\text{ech-corr}}^{(1)}$  décrit l'échange et les corrélations d'un électron avec l'ensemble des autres électrons ; deux électrons de spin différents ne ressentent pas le même potentiel.

### 1.1.3 Potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel de Slater (1951a) (9) ne peut pas être utilisé dans notre cas puisqu'il ne fait pas de différence entre les spins  $\uparrow$  et les spins  $\downarrow$  et, ce faisant, ne décrit pas correctement les interactions entre les électrons. Le potentiel adopté par beaucoup d'auteurs(10),(11)... effectuant un calcul de bandes spin polarisé est celui suggéré par von Barth et Hedin(12). C'est un potentiel qui contrairement au potentiel de Slater, tient compte des corrélations. Pour une direction de spin donnée, ce potentiel comprend une contribution correspondant au potentiel d'échange ordinaire de Slater et un terme décrivant les corrélations. Ce potentiel d'échange-corrélation est écrit dans l'approximation de la densité locale de spin et s'exprime différemment pour les électrons  $\uparrow$  et les électrons  $\downarrow$ . La façon dans laquelle ce potentiel a été obtenu est résumée dans l'appendice I. Nous donnons ci-dessous les expressions analytiques de  $V_{\text{ech-corr}}^{\uparrow}$  et  $V_{\text{ech-corr}}^{\downarrow}$ .

$$V_{\text{ech-corr}}^{\uparrow(1)}(t) = e^2 \left\{ -\frac{1}{\pi\alpha_0 r_s} (1+t)^{1/3} - \frac{1}{2}c_p \ln\left(1+\frac{r_p}{r_s}\right) + 2,5649 \times \right. \\ \left. \times \left[ c_F F\left(\frac{r_F}{r_s}\right) - c_p F\left(\frac{r_p}{r_s}\right) \right] \left[ 1-(1+t)^{1/3} \right] \right\} \quad (\text{I.6a})$$

$$V_{\text{ech-corr}}^{\downarrow(1)}(t) = e^2 \left\{ -\frac{1}{\pi\alpha_0 r_s} (1-t)^{1/3} - \frac{1}{2}c_p \ln\left(1+\frac{r_p}{r_s}\right) + 2,5649 \times \right. \\ \left. \times \left[ c_F F\left(\frac{r_F}{r_s}\right) - c_p F\left(\frac{r_p}{r_s}\right) \right] \left[ 1-(1-t)^{1/3} \right] \right\} \quad (\text{I.6b})$$

$$t = \frac{\rho_{\text{tot}}^{\uparrow(1)} - \rho_{\text{tot}}^{\downarrow(1)}}{\rho_{\text{tot}}^{(1)}} \text{ où } \rho_{\text{tot}}^{\uparrow(1)} \text{ et } \rho_{\text{tot}}^{\downarrow(1)} \text{ représentent les composantes}$$

spins parallèles et spins antiparallèles de la densité électronique totale. La fonction  $F$  et les paramètres  $\alpha_0$  et  $r_s$  ont les définitions suivantes :

$$F(u) = (1+u^3) \ln(1+\frac{1}{u}) + \frac{u}{2} - u^2 - \frac{1}{3} \quad (\text{I.7})$$

$$\alpha_0 = (\frac{4}{9\pi})^{1/3} \quad (\text{I.8})$$

$$r_s = (\frac{3}{4\pi a_0^3 \rho_{\text{tot}}^{(1)}})^{1/3} \quad (\text{I.9})$$

où  $a_0$  est le rayon de la première orbite de Bohr.

Pour les paramètres  $c_p$ ,  $c_F$ ,  $r_p$  et  $r_F$  nous prenons les valeurs de Moruzzi et al.(11) qui ont obtenu de bons résultats dans le calcul de propriétés électroniques de certains semi-conducteurs.

$$c_p = 0,045$$

$$c_F = \frac{1}{2} c_p$$

$$r_p = 21$$

$$r_F = 2^{4/3} r_p$$

(I.10)

La densité totale d'un type de spin  $\rho_{\text{tot}}^{\alpha(1)}$  ( $\alpha = \uparrow$  ou  $\downarrow$ ) 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  $l$ .

$$\rho_{\text{tot}}^{\alpha(1)}(r) = \sum_n |P_n^{\alpha(1)}(r)|^2 + \sum_{n,1'} |P_n^{\alpha(1')}(r)|^2 \quad (\text{I.11a})$$

soit,

$$\rho_{\text{tot}}^{\alpha(1)}(r) = \rho^{\alpha(1)}(r) + \sum_{1' \neq 1} \rho^{\alpha(1')}(r) \quad (\text{I.11b})$$

$P_n^{\alpha(1)}(r)$  est le produit par  $r$  de la partie radiale de la  $n^{\text{ième}}$  fonction d'onde. L'indice  $n$  distingue le type de fonction d'onde caractérisé par les nombres quantiques principaux et orbitaux. Dans (I.11a), la sommation sur  $n$  porte implicitement sur les états occupés seulement.

Pour obtenir les fonctions localisées d'un site  $l$ , on aura donc à résoudre un système de deux équations, de type (I.1), couplées par l'intermédiaire du potentiel d'échange-corrélation.

$$H^{\uparrow(1)}(\underline{r}) \varphi^{\uparrow(1)}(\underline{r}) = E_n^{\uparrow(1)} \varphi^{\uparrow(1)}(\underline{r}) \quad (\text{I.12a})$$

$$H^{\downarrow(1)}(\underline{r}) \varphi^{\downarrow(1)}(\underline{r}) = E_n^{\downarrow(1)} \varphi^{\downarrow(1)}(\underline{r}) \quad (\text{I.12b})$$

#### 1.1.4 Solution autocohérente de l'Hamiltonien local

Les fonctions d'onde localisées sont obtenues en résolvant numériquement le système d'équations de Schrödinger (I.12) par une procédure autocohérente. On utilise pour cela le programme de Herman-Skillman (13) modifié de façon à tenir compte du spin polarisé et à introduire d'une part, les contributions des potentiels dus aux densités électroniques des autres cellules

élémentaires, selon les expressions (I.3, I.6 et I.11), et d'autre part, le potentiel extérieur  $V_0^{(1)}$ .

Lorsqu'on considère des semi-conducteurs ayant plusieurs atomes par cellule unité, nous avons à considérer un système d'équations de Schrödinger couplées pour les différents atomes ou ions, et nous devons imposer l'autocohérence pour chacun d'entre eux. 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 : le volume de la cellule élémentaire, la valeur du potentiel extérieur  $V_0^{(1)}$  et la forme adoptée pour le potentiel d'échange-corrélation.

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.

## 1.2 Adaptation de la méthode CLOA aux fonctions localisées

La procédure CLOA appliquée aux fonctions localisées est différente de la méthode classique. Les modifications proviennent essentiellement du recouvrement des sphères de potentiels et de la compensation du potentiel extérieur  $V_0$  dans les éléments de matrice. Pour donner une expression générale du potentiel cristallin, nous supposons plusieurs ions ou atomes par cellule unité. Par ailleurs, l'indice désignant le spin est omis dans ce paragraphe puisque le principe de la méthode CLOA est valable aussi bien pour des fonctions avec spin que sans spin.

### 1.2.1 Rappel : équation séculaire de la méthode CLOA

Les fonctions de base pour l'Hamiltonien monoélectronique

du cristal sont des fonctions de Bloch construites, dans notre cas, à partir des fonctions localisées obtenues par un Hamiltonien local.

$$\Phi_m(\underline{k}, \underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\underline{k}\underline{R}_l} \varphi_m(\underline{r} - \underline{d}_\mu - \underline{R}_l) \quad (\text{I.13})$$

$N$  représente le nombre de cellules unités du cristal.

$\varphi_m(\underline{r} - \underline{d}_\mu - \underline{R}_l)$  est une orbitale localisée atomique de spin donné centrée sur un site  $\mu$  dans la cellule  $l$  ( $\underline{d}_\mu$  est une translation non primitive). L'indice  $m$  désigne simultanément la nature de l'ion et le type de la fonction d'onde. La sommation sur  $l$  s'effectue sur toutes les cellules unités. La fonction d'onde monoélectronique cristalline est exprimée sous forme de combinaison linéaire de fonctions de Bloch :

$$\Psi(\underline{k}, \underline{r}) = \sum_{m=1}^M a_m(\underline{k}) \Phi_m(\underline{k}, \underline{r}) \quad (\text{I.14})$$

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 :

$$H(\underline{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{crist}}(\underline{r}) \quad (\text{I.15})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger

$$H(\underline{r}) \Psi(\underline{k}, \underline{r}) = E(\underline{k}) \Psi(\underline{k}, \underline{r}) \quad (\text{I.16})$$

fournit les états énergétiques et les fonctions d'ondes associées aux électrons du cristal. En substituant (I.14) dans (I.16) et en effectuant le produit à gauche par  $\langle \Phi_n |$  on obtient un ensemble d'équations linéaires simultanées dépendant des  $M$  constantes inconnues  $a_m(\underline{k})$ ,

$$\sum_{\underline{m}} a_{\underline{m}}(\underline{k}) ( \langle \Phi_{\underline{n}} | H | \Phi_{\underline{m}} \rangle - E(\underline{k}) \langle \Phi_{\underline{n}} | \Phi_{\underline{m}} \rangle ) = 0 \quad (\text{I.17})$$

L'indice n prend les valeurs de 1 à M. La condition d'existence d'une solution est que le déterminant des coefficients  $\langle \Phi_{\underline{n}} | H | \Phi_{\underline{m}} \rangle$  et  $\langle \Phi_{\underline{n}} | \Phi_{\underline{m}} \rangle$  soit nul.

$$\| \langle \Phi_{\underline{n}} | H | \Phi_{\underline{m}} \rangle - E(\underline{k}) \langle \Phi_{\underline{n}} | \Phi_{\underline{m}} \rangle \| = 0 \quad (\text{I.18})$$

avec n et m = 1, 2, 3, ..., M.

Le déterminant représenté par (I.18) est de dimension M x M 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 (I.17) fournissent les fonctions d'onde correspondantes. En introduisant la notation

$$H_{\underline{nm}} = \langle \Phi_{\underline{n}} | H | \Phi_{\underline{m}} \rangle$$

$$S_{\underline{nm}} = \langle \Phi_{\underline{n}} | \Phi_{\underline{m}} \rangle$$

l'expression (I.18) devient

$$| H_{\underline{nm}} - E(\underline{k}) S_{\underline{nm}} | = 0 \quad (\text{I.19})$$

où  $H_{\underline{nm}}$  et  $S_{\underline{nm}}$  peuvent être considérées respectivement comme les éléments de deux matrices  $\underline{H}$  et  $\underline{S}$  où  $\underline{H}$  est la matrice associée à l'Hamiltonien H réalisé sur la base des fonctions de Bloch et  $\underline{S}$  la matrice de recouvrement.

La procédure décrite précédemment permet de calculer les valeurs propres et les vecteurs propres du spectre de l'Hamiltonien. La détermination des coefficients  $a_{\underline{m}}(\underline{k})$  conduit à la

meilleure solution possible compte tenu des fonctions de base choisies (\*). En effet, les vecteurs propres rendent la valeur moyenne de l'énergie  $E$  stationnaire, ce qui s'exprime par la relation  $\delta E = 0$ . Cette condition se traduit par une équation identique à l'équation (I.19) et représente le principe variationnel pour des fonctions non orthogonales (14).

### 1.2.2 Expression du potentiel cristallin

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.

#### a) potentiel de l'Hamiltonien local

Le potentiel  $V^{(1)}(\underline{r}-\underline{d}_\mu)$ , où  $\underline{d}_\mu$  désigne un atome ou ion dans la cellule unité, se déduit de la relation de définition (I.2a) de l'Hamiltonien local.  $V_{\text{coul}}$  et  $V_{\text{ech-corr}}$  sont à symétrie sphérique. La symétrie du cristal intervient grâce au potentiel provenant des autres cellules selon la relation (I.5),

$$V_{\text{intercell}}^{(1)}(\underline{r}-\underline{d}_\mu) = V_{\text{Mad}}^{(1)} + V_{\text{sym-crist}}^{(1)}(\underline{r}-\underline{d}_\mu) \quad (\text{I.20})$$

$V_{\text{Mad}}^{(1)}$  est le potentiel de Madelung et représente le terme d'ordre zéro du développement de la relation (I.5). Il est constant et déplace globalement le potentiel d'un site.

---

(\*) Bien que les énergies et les fonctions propres soient des solutions mathématiques exactes, elles représentent néanmoins des solutions approchées puisque la base n'est pas complète.

Le terme  $V_{\text{sym-crist}}^{(1)}$  peut être développé en harmoniques sphériques compatibles avec la symétrie du réseau et sera traité ultérieurement par la théorie des perturbations.

Comme les cellules élémentaires autour de chaque site  $l$  sont approximées par des sphères de rayon fini  $r_1$ , le potentiel de l'Hamiltonien local s'écrit sous la forme :

$$V(\underline{r}-\underline{d}_\mu)^{(1)} = \left(-\frac{Z e^2}{r} + V_{\text{coul}}^{(1)}(r-d_\mu) + V_{\text{ech-corr}}^{(1)}(r-d_\mu)\right) + V_{\text{Mad}}^{(1)}{}_{r < r_1} + V_o{}^{(1)}{}_{r > r_1} + V_{\text{sym-crist}}^{(1)}(\underline{r}-\underline{d}_\mu) \quad (\text{I.21})$$

La partie du potentiel à symétrie sphérique a pour expression :

$$V^{(1)}(r-d_\mu) = V_{r < r_1}^{(1)}(r-d_\mu) + V_o{}^{(1)}{}_{r > r_1} \quad (\text{I.22})$$

Dans l'expression (I.23), le potentiel à l'intérieur de la sphère de rayon  $r_1$  est donné par :

$$V_{r < r_1}^{(1)}(r-d_\mu) = \left(-\frac{Z e^2}{r} + V_{\text{coul}}^{(1)}(r-d_\mu) + V_{\text{ech-corr}}^{(1)}(r-d_\mu)\right) + V_{\text{Mad}}^{(1)}{}_{r < r_1} \quad (\text{I.23})$$

Le potentiel de l'Hamiltonien local  $V^{(1)}(\underline{r}-\underline{d}_\mu)$  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 le potentiel  $V_{\text{sym-crist}}^{(1)}(\underline{r}-\underline{d}_\mu)$ .

La résolution de l'Hamiltonien local se fait avec le potentiel à symétrie sphérique représenté schématiquement par la figure (I.1).

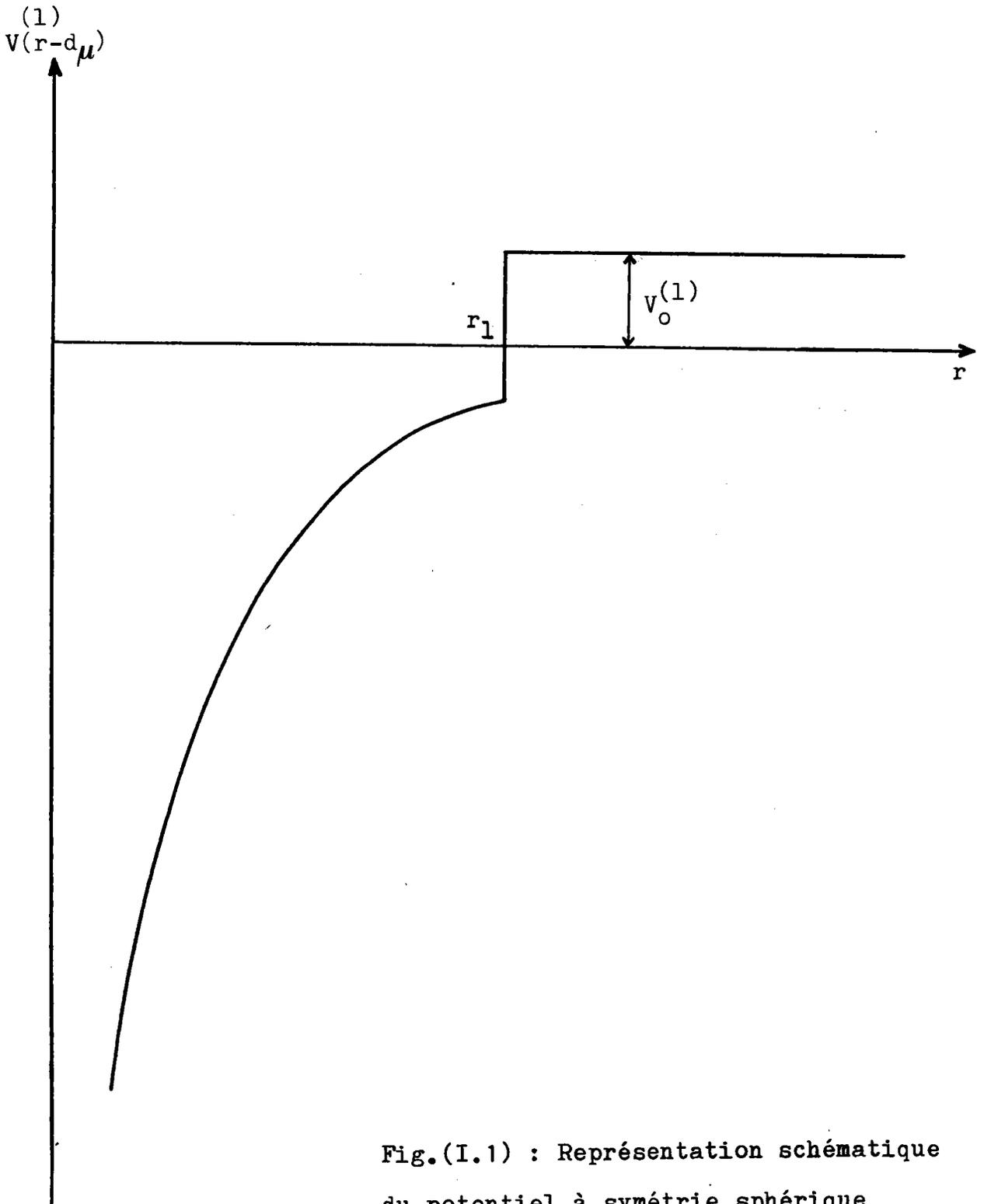


Fig.(I.1) : Représentation schématique  
du potentiel à symétrie sphérique  
 $V^{(1)}(r-d\mu)$  sur un site.

b) Définition du potentiel cristallin

A chaque site du réseau est associée 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 potentiel se recouvrent pour les ions premiers voisins et combrent au maximum le volume du cristal. Comme les régions du cristal non occupées par les sphères de potentiel sont très limitées par rapport au volume de la cellule unité, nous prenons le potentiel égal à zéro dans ces régions.

Le potentiel du cristal est, par définition :

$$V_{\text{crist}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{d}_{\mu}} \sum_{\underline{R}_1} V^{\mu}(\underline{r}-\underline{d}_{\mu}-\underline{R}_1) \quad (\text{I.24})$$

La partie sphérique de  $V_{\text{crist}}$  est définie comme étant 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. Le potentiel du cristal s'exprime formellement par :

$$\begin{aligned} V_{\text{crist}}(\underline{r}) = & \sum_{\underline{d}_{\mu}} \sum_{\underline{R}_1} V^{\mu}(\underline{r}-\underline{d}_{\mu}-\underline{R}_1) \\ & + \sum_{\underline{d}_{\mu}} \sum_{\underline{I}} V_{\text{sym-crist}}(\underline{r}-\underline{d}_{\mu}-\underline{R}_1) \end{aligned} \quad (\text{I.25})$$

La sommation sur  $\mu$  s'effectue sur les ions ou atomes qui appartiennent en propre à la cellule unité. Sur la figure (I.2), nous représentons l'allure de la partie sphérique du potentiel en trait plein, les traits pointillés représentant les potentiels locaux sur chacun des sites.

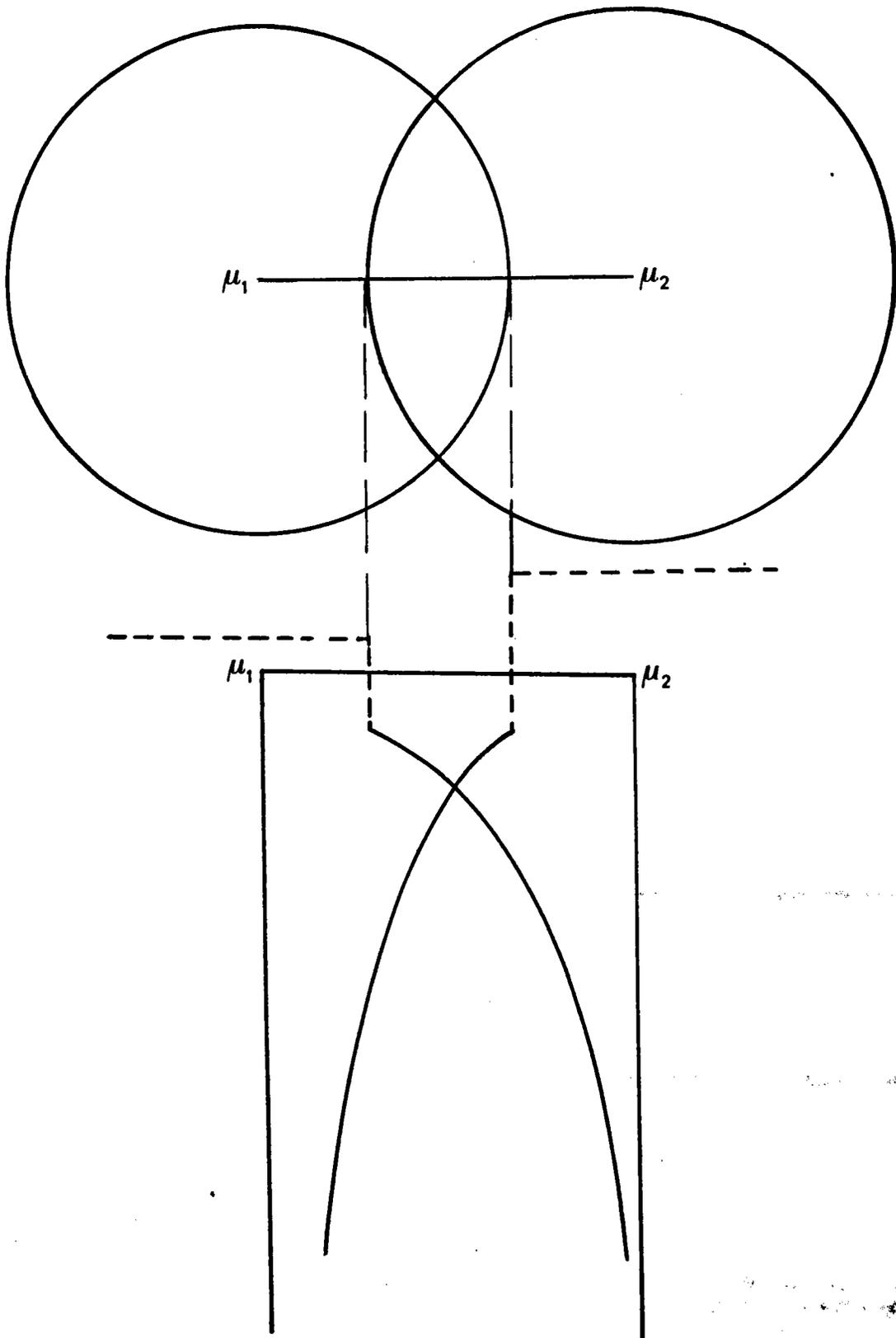


Fig.(I.2) : Schéma du potentiel du cristal en trait plein défini à partir des potentiels locaux à symétrie sphérique sur chaque site.

### 1.2.3 Expression générale des éléments de matrice $H_{m,m}$ et $H_{n,m}$

Nous n'allons pas reprendre ici le développement détaillé des éléments de matrice puisqu'il a déjà été effectué par plusieurs auteurs (15). Nous nous limiterons à donner l'expression finale et la signification physique des différents termes.

a) Expression de  $H_{m,m} = \langle \Phi_m | H | \Phi_m \rangle$

L'expression formelle d'un élément de matrice diagonal est :

$$H_{m,m} = \frac{1}{N} \sum_{\nu \nu'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu'}} \langle \varphi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_{\mu}-\mathbf{R}_{\nu'}) | H | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \varphi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_{\mu}-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle \quad (I.26)$$

où  $|\Phi_m\rangle$  est une fonction de Bloch de type  $m$  centrée sur un site de la cellule unité.

La sommation sur  $\nu$  et  $\nu'$ s'étendant sur tout le cristal, nous pouvons supprimer un indice, disons  $\nu'$ , et simplifier par  $\frac{1}{N}$  :

$$H_{m,m} = \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \langle \varphi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_{\nu}) | H | \varphi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_{\mu}-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle \quad (I.27)$$

Pour développer cette expression, nous introduisons le potentiel extérieur dans  $H$  afin de nous servir des résultats de l'Hamiltonien local et nous ne tenons compte que de la contribution à symétrie sphérique intervenant dans l'expression du potentiel cristallin (I.25). La partie du potentiel qui dépend de la symétrie du réseau est traitée en perturbation.

$$H_{m,m} = \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \langle \varphi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_{\mu}) | -\nabla^2 + \sum_{\mu \nu'} V^{\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{d}_{\mu}-\mathbf{R}_{\nu'}) \rangle_{\mathbf{r}<\mathbf{r}_M} + V_0 \mathbf{r}>\mathbf{r}_M - V_0 \mathbf{r}>\mathbf{r}_M | \varphi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_{\mu}-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle \quad (I.28)$$

En négligeant les intégrales à trois centres, nous arrivons après quelques calculs à :

$$\begin{aligned}
 H_{m,m} = & E_m + C_m - V_0^\mu \langle \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu) | \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu) \rangle_{r > r_\mu} \\
 & + E_m \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_\nu} \langle \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu) | \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu-\underline{R}_\nu) \rangle \\
 & - V_0^\mu \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_\nu} \langle \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu) | \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu-\underline{R}_\nu) \rangle_{r > r_\mu} \\
 & + \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_\nu} \langle \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu) | V^\mu(\underline{r}-\underline{d}_\mu) | \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu-\underline{R}_\nu) \rangle_{r < r_\mu} \quad (I.29)
 \end{aligned}$$

L'interprétation physique des différents termes est :

i) Energie de niveau  $E_m$

Le terme  $E_m$  est la valeur propre associée à la fonction localisée  $|\varphi_m\rangle$  obtenue par la résolution de l'Hamiltonien local correspondant à l'équation (I.12) :

$$E_m = \langle \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu) | -\nabla^2 + V^\mu(\underline{r}-\underline{d}_\mu)_{r < r_\mu} + V_0^\mu_{r < r_\mu} | \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu) \rangle \quad (I.30)$$

ii) Intégrales à deux centres de type champ cristallin :  
terme  $C_m$

Le terme  $C_m$  de (I.29) s'écrit :

$$C_m = \sum_{\mu} \sum_{\nu_1 \neq 0} \langle \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu) | V^\mu(\underline{r}-\underline{d}_\mu-\underline{R}_{\nu_1})_{r < r_\mu} | \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu) \rangle \quad (I.31)$$

$C_m$  est une somme d'intégrales appelées intégrales de "champ cristallin" et 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

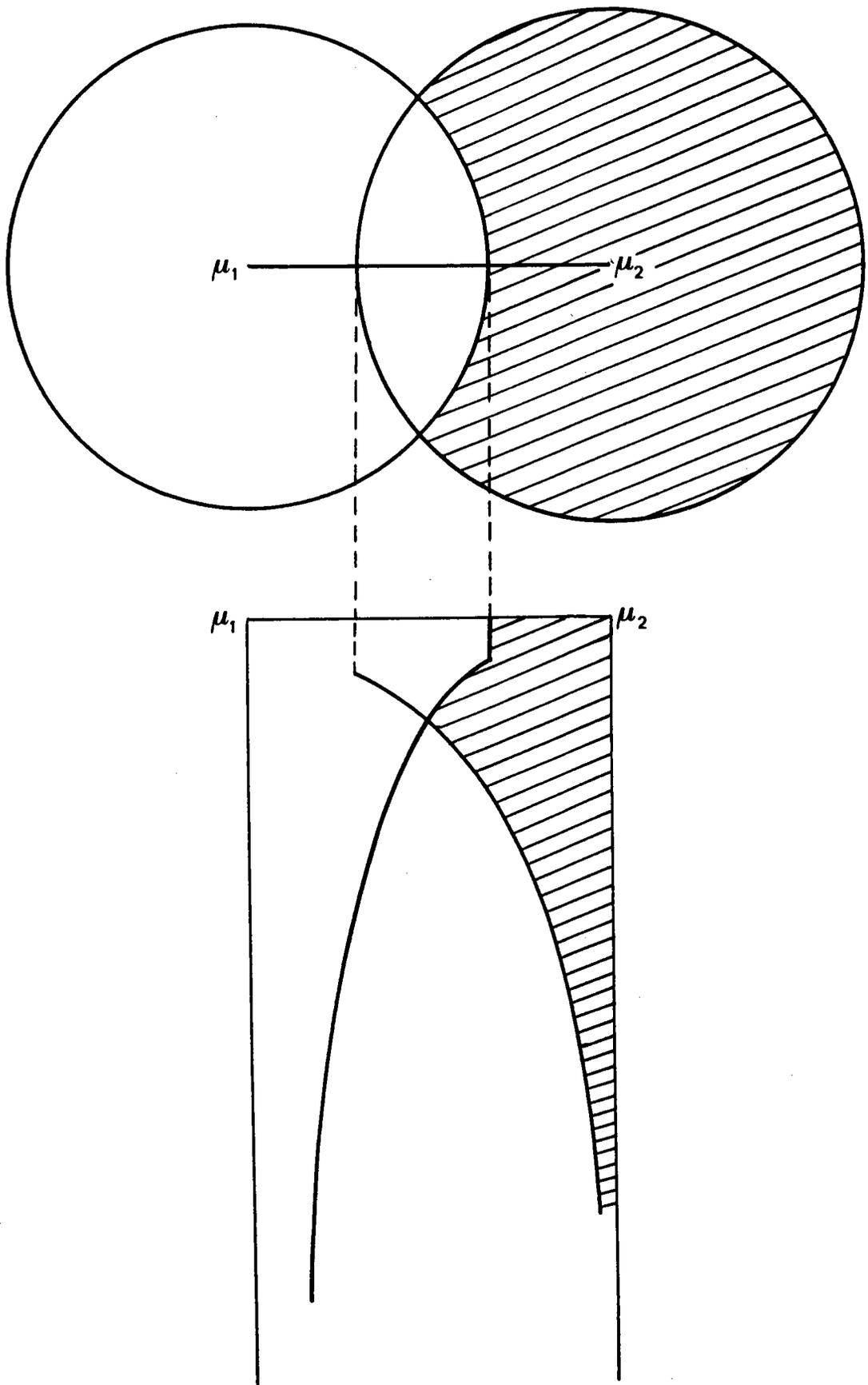


Fig.(I.3) : Volume d'intégration et valeur du potentiel en hachuré pour l'évaluation des intégrales à deux centres premiers voisins du type champ cristallin.

adapté qui tiennent compte de la contribution  $\langle \Psi_m | V_{r < r_\mu}^\mu | \Psi_m \rangle$  incluse dans  $E_m$ . Ces deux prescriptions sont visualisées sur la figure (I.3) où la partie hachurée se rapporte à l'intégrale à deux centres premiers voisins de type champ cristallin, et où la partie non hachurée correspond à la contribution  $\langle \Psi_m | V_{r < r_\mu}^\mu | \Psi_m \rangle$  de  $E_m$ . De cette façon, nous sommes assurés de ne pas tenir compte de termes supplémentaires dus au recouvrement des sphères de potentiels.

iii) Intégrales à deux centres du type recouvrement

Les intégrales à deux centres du type :

$$\langle \Psi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu) | \Psi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu-\underline{R}_\nu) \rangle = \int d^3r \Psi_m^*(\underline{r}-\underline{d}_\mu) \Psi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu-\underline{R}_\nu) \quad (\text{I.32})$$

sont appelées intégrales de recouvrement.

iv) Intégrales à deux centres de type potentiel

Les intégrales à deux centres du type :

$$\langle \Psi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu) | V_{\text{sphère } r < r_\mu}^\mu | \Psi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu-\underline{R}_\nu) \rangle = \int_{\text{sphère } r < r_\mu} d^3r \Psi_m^*(\underline{r}-\underline{d}_\mu) \Psi_m(\underline{r}-\underline{d}_\mu-\underline{R}_\nu) \quad (\text{I.33})$$

sont appelées intégrales de potentiel ou d'interaction.

v) terme qui compense 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  $V_0$  dans l'expression (I.30).

Les troisième et cinquième termes de l'expression (I.29) compensent les termes où figure l'énergie  $E_m$ .

b) Expression de  $H_{n,m} = \langle \Phi_n | H | \Phi_m \rangle$

Comme pour le cas des éléments de matrice diagonaux nous

négligeons les intégrales à trois centres. De même, nous devons tenir compte du recouvrement des potentiels dans l'évaluation des intégrales premiers voisins du type "potentiel".

Le développement d'un élément non diagonal est :

$$\begin{aligned}
 H_{n,m} = & E_m \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \langle \varphi_n(\underline{r}-\underline{d}_{\mu}) | \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_{\mu}-\underline{R}_{\nu}) \rangle \\
 & - V_0^* \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \langle \varphi_n(\underline{r}-\underline{d}_{\mu}) | \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_{\mu}-\underline{R}_{\nu}) \rangle \\
 & + \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \langle \varphi_n(\underline{r}-\underline{d}_{\mu}) | V^{\mu}(\underline{r}-\underline{d}_{\mu}) | \varphi_m(\underline{r}-\underline{d}_{\mu}-\underline{R}_{\nu}) \rangle
 \end{aligned} \tag{I.34}$$

### Conclusion

Comme on a mis l'accent sur l'obtention de bonnes fonctions dès le départ, la méthode des fonctions localisées appliquées à la procédure CLOA peut être utilisée soit de manière semi-empirique (non-autocohérente), soit de manière autocohérente. Dans les deux cas la procédure présente des avantages.

Lorsqu'on se limite à un calcul non-autocohérent, l'adaptation des résultats numériques aux résultats expérimentaux ne se fait pas par l'intermédiaire de paramètres arbitraires (par exemple le déplacement en bloc des énergies pour ajuster les bandes), mais grâce aux deux paramètres  $R_0$  et  $V_0$ . Ils agissent simplement sur les fonctions initiales de la base restreinte et préservent de ce fait tout le processus ultérieur de calcul des intégrales à deux centres et de la diagonalisation.

Lorsqu'on utilise la procédure autocohérente, les vertus de la procédure semi-empirique sont conservées. De plus, la modification simultanée à chaque itération des fonctions de base et des coefficients du développement de la fonction d'onde du cristal permet d'accélérer la convergence.

## CHAPITRE II

### APPLICATION AUX OXYDES DES METAUX DE TRANSITION DANS LEUR ETAT ANTIFERROMAGNETIQUE

#### 2.1 Réseau direct et réseau réciproque

##### 2.1.1 Cellule élémentaire

##### 2.1.2 Choix du référentiel et expression des vecteurs fondamentaux

##### 2.1.3 Réseau réciproque et zone de Brillouin

#### 2.2 Fonctions de base à spin polarisé et forme du déterminant séculaire

##### 2.2.1 Fonctions de base

##### 2.2.2 Forme du déterminant séculaire

#### 2.3 Fonctions de base symétrisées

##### 2.3.1 Relations de compatibilité

##### 2.3.2 Fonctions de base symétrisées

#### 2.4 Expression formelle des éléments de matrice

##### 2.4.1 Définition du potentiel cristallin

##### 2.4.2 Expression des fonctions de base

##### 2.4.3 Développement des éléments de matrice

#### 2.5 Expression des éléments de matrice de $\underline{H}$ et $\underline{S}$ en fonction des intégrales à deux centres

##### 2.5.1 Éléments de matrice de l'Hamiltonien du cristal

###### a) constante des éléments de $\underline{H}$

###### b) expression des éléments de matrice

2.5.2 Eléments de la matrice de recouvrement  $\underline{S}$

a) définition des constantes

b) expression des éléments de la matrice de recouvrement

## CHAPITRE II

### APPLICATION AUX OXYDES DES METAUX DE TRANSITION DANS LEUR ETAT ANTIFERROMAGNETIQUE

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la symétrie cristalline des oxydes des métaux de transition dans l'état antiferromagnétique. Dans la deuxième partie, nous indiquons les résultats de l'analyse par la théorie des groupes. Nous terminons ce chapitre en donnant les éléments de matrice de la méthode CLOA pour ces oxydes.

#### 2.1 Réseau direct et réseau réciproque

##### 2.1.1 Cellule élémentaire

Les oxydes des métaux de transition MO(MnO, FeO, CoO et NiO) sont des substances antiferromagnétiques(16). Au-dessus de leur température de Néel  $T_N$ (état paramagnétique) ces composés ont la structure de NaCl avec deux atomes par cellule élémentaire. En dessous de  $T_N$ (état antiferromagnétique) le cristal subit une légère distorsion(\*) rhomboédrique(17) accompagnée d'un ordre magnétique où les moments magnétiques des ions  $M^{++}$  d'un même plan(111) sont parallèles entre eux, tandis que ceux de deux plans(111) successifs antiparallèles(voir fig. II.1).

---

(\*) Cette distorsion consiste en une contraction le long de l'axe  $\langle 111 \rangle$ . Cette contraction a un effet négligeable sur la structure de bandes si bien que nous n'en avons pas tenu compte dans ce présent calcul.

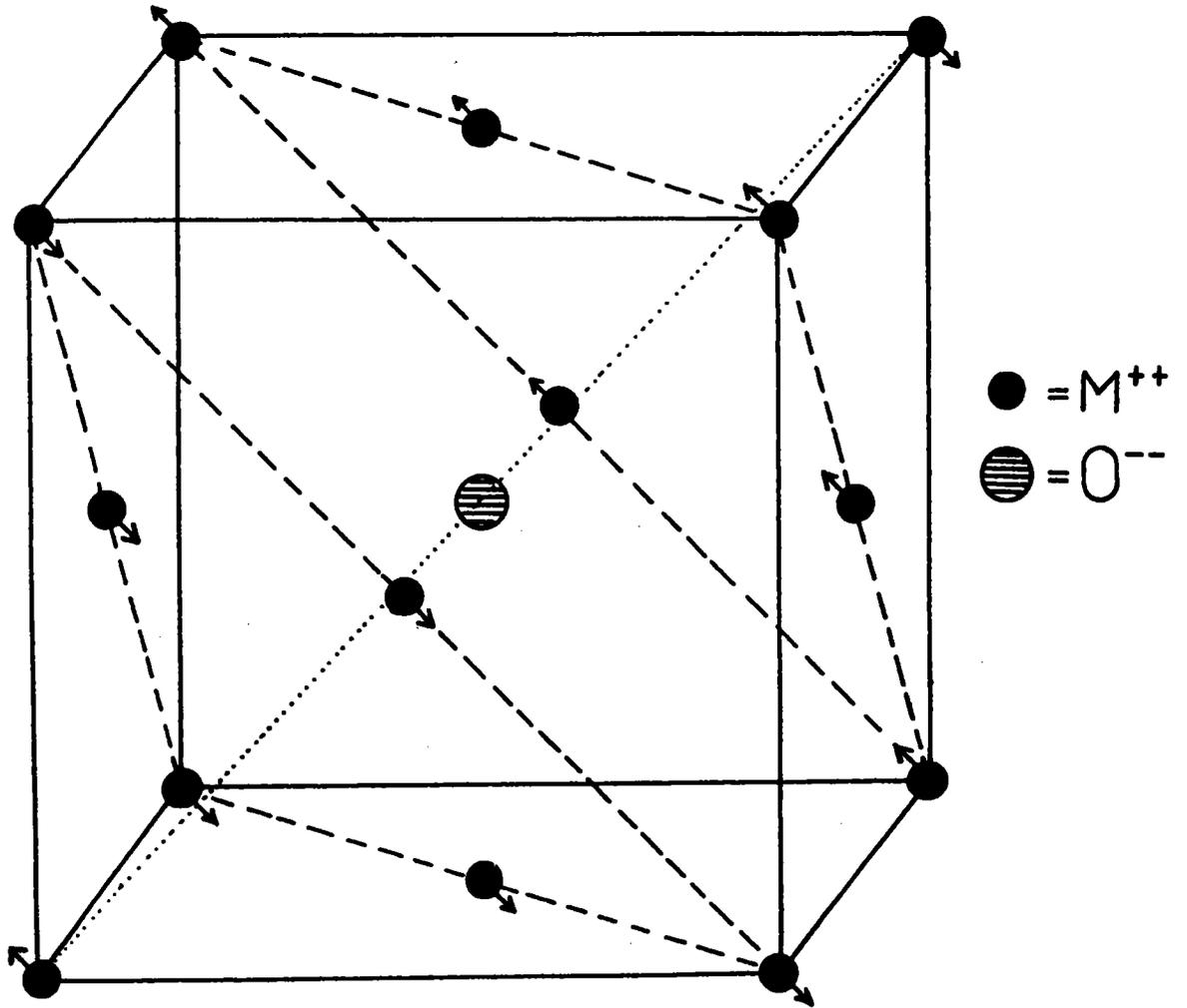


Fig.(II.1) : Disposition des moments magnétiques des ions  $M^{++}$  dans les oxydes antiferromagnétiques pour  $T < T_N$ . A part celui porté par l'axe  $\langle 111 \rangle$ , les ions  $O^{--}$  n'ont pas été représentés.

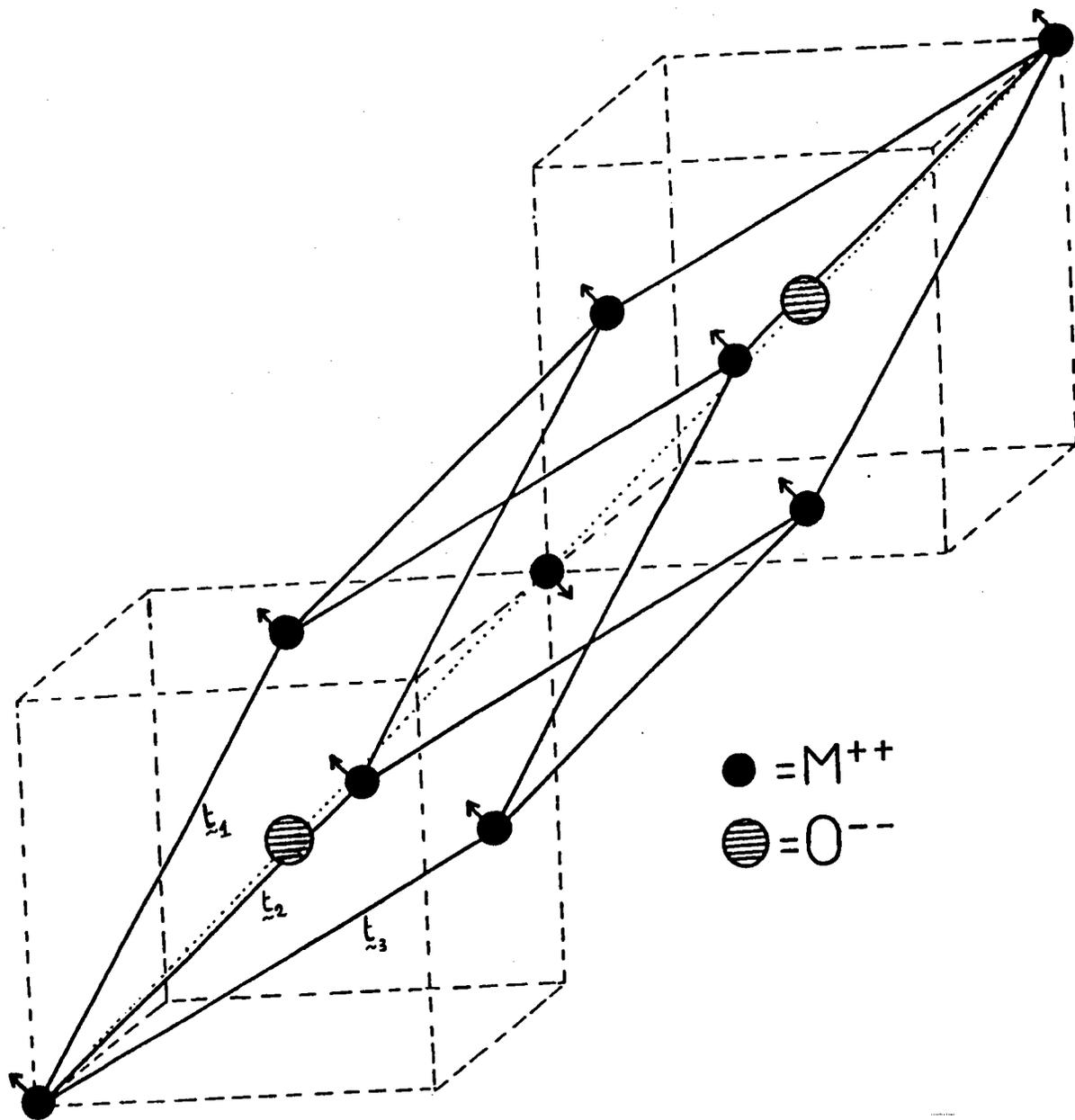


Fig.(II.2) : Cellule élémentaire des oxydes des métaux de transition pour  $T < T_N$ . A part ceux portés par l'axe  $\langle 111 \rangle$ , les métaux  $M^{++}(\downarrow)$  et les oxygènes  $O^{--}$  n'ont pas été représentés.  $\underline{t}_1$ ,  $\underline{t}_2$  et  $\underline{t}_3$  sont les vecteurs fondamentaux du réseau direct.

Dans ce cas, nous n'avons plus la symétrie cubique à faces centrées mais une symétrie inférieure. La cellule unité devient (excepté pour CoO) rhomboédrique et possède quatre ions : un ion métal  $M^{++}(\uparrow)$ , un ion métal  $M^{++}(\downarrow)$  et deux ions oxygènes. Notre structure est ainsi composée de trois sous-réseaux rhomboédriques : le sous-réseau des  $M^{++}(\uparrow)$ , le sous-réseau des  $M^{++}(\downarrow)$  et le sous-réseau de l'oxygène. Le motif de ce dernier sous-réseau se compose de deux atomes d'oxygène dont le centre de gravité constitue le noeud. Les ions de métal seront encore notés respectivement  $M'$  et  $M''$  et les ions oxygène  $O'$  et  $O''$ . Sur la figure(II.2), représentant la cellule élémentaire, nous n'avons reporté que les ions  $M^{++}(\uparrow)$  et les ions portés par l'axe  $\langle 111 \rangle$ .

Le groupe spatial correspondant à une telle structure est  $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$  (Slater 1965) (18).

### 2.1.2 Choix du référentiel et expression des vecteurs fondamentaux

Le système d'axes le mieux adapté à la structure rhomboédrique est celui où l'axe des z est choisi suivant la direction  $\langle 111 \rangle$  et l'axe des y suivant  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . L'axe des x est alors déterminé de façon à avoir un trièdre direct. Les axes z et y correspondent respectivement aux axes de rotation  $\frac{2\pi}{3}$  et  $\frac{2\pi}{2}$  de la structure rhomboédrique. Les vecteurs de base unitaires  $\underline{i}$ ,  $\underline{j}$ ,  $\underline{k}$  sont liés aux vecteurs  $\underline{i}_c$ ,  $\underline{j}_c$ ,  $\underline{k}_c$  (voir fig.(II.3)) par les relations :

$$\underline{i}_c = -\frac{1}{\sqrt{6}} \underline{i} + \frac{1}{\sqrt{2}} \underline{j} + \frac{1}{\sqrt{3}} \underline{k}$$

$$\underline{j}_c = -\frac{1}{\sqrt{6}} \underline{i} - \frac{1}{\sqrt{2}} \underline{j} + \frac{1}{\sqrt{3}} \underline{k}$$

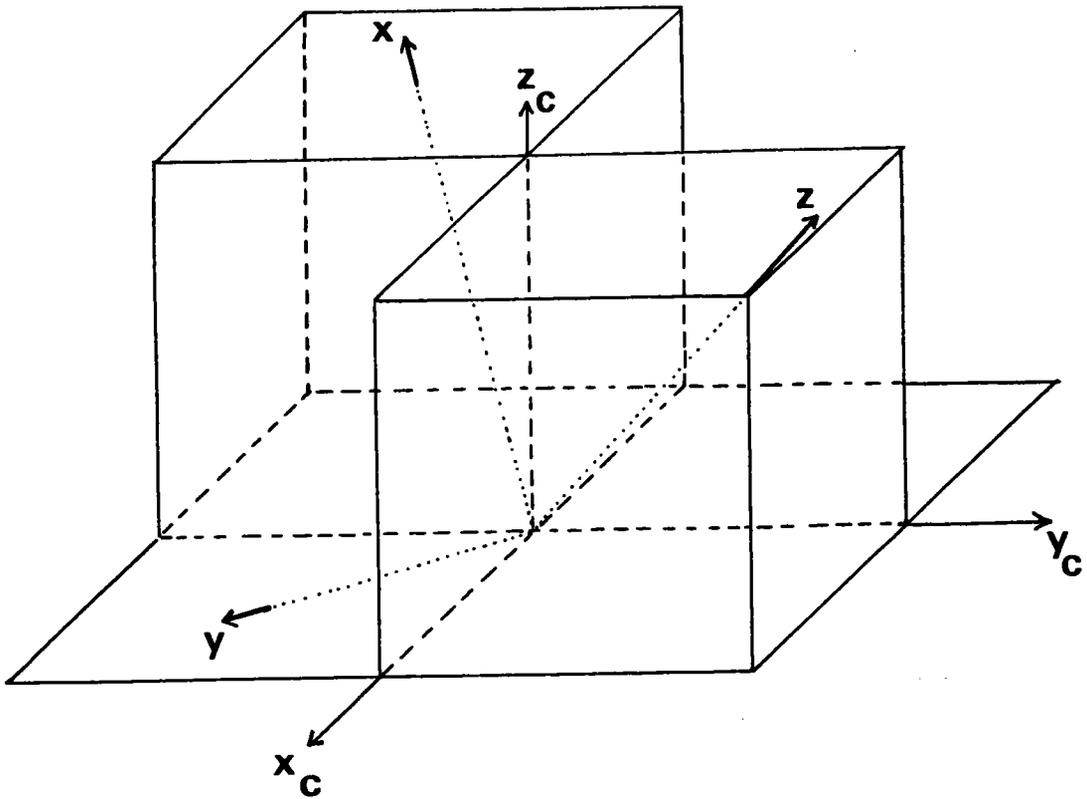


Fig.(II.3) :  $x_c, y_c$  et  $z_c$  sont les axes du cristal cubique.  
 $x, y$  et  $z$  sont tels que  $z = \langle 111 \rangle$  et  $y = \langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Les ions n'ont pas été représentés.

$$\underline{k}_c = \frac{2}{\sqrt{6}} \underline{i} + \frac{1}{\sqrt{3}} \underline{k} \quad (\text{II.1})$$

$\underline{i}_c$ ,  $\underline{j}_c$  et  $\underline{k}_c$  sont les vecteurs de base unitaires du système cubique et correspondent respectivement aux axes  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  et  $\langle 001 \rangle$ . Les vecteurs fondamentaux  $\underline{t}_1$ ,  $\underline{t}_2$  et  $\underline{t}_3$  de la cellule unité sont d'égale amplitude et s'expriment en fonction de  $\underline{i}_c$ ,  $\underline{j}_c$  et  $\underline{k}_c$  par :

$$\begin{aligned} \underline{t}_1 &= \frac{a}{2} (\underline{i}_c + \underline{j}_c + 2 \underline{k}_c) \\ \underline{t}_2 &= \frac{a}{2} (2 \underline{i}_c + \underline{j}_c + \underline{k}_c) \\ \underline{t}_3 &= \frac{a}{2} (\underline{i}_c + 2 \underline{j}_c + \underline{k}_c) \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

où  $a$  est le paramètre du réseau cubique à faces centrées. Ces mêmes vecteurs exprimés dans le système d'axes rhomboédriques deviennent :

$$\begin{aligned} \underline{t}_1 &= s \underline{i} + r \underline{k} \\ \underline{t}_2 &= -\frac{1}{2} s \underline{i} + \frac{\sqrt{3}}{2} s \underline{j} + r \underline{k} \\ \underline{t}_3 &= -\frac{1}{2} s \underline{i} - \frac{\sqrt{3}}{2} s \underline{j} + r \underline{k} \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

avec  $s = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{2}{3}}$  et  $r = \frac{a}{2} \frac{4}{\sqrt{3}}$

La position des atomes de la cellule unité est :

$$\begin{array}{l} \text{cations} \\ \text{ions} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{2}(0,0,0) \text{ atome } M'' \\ \frac{a}{2}(0,0,2\sqrt{3}) \text{ atome } M' \\ \frac{a}{2}(0,0,-\sqrt{3}) \text{ atome } O' \\ \frac{a}{2}(0,0,\sqrt{3}) \text{ atome } O'' \end{array} \right.$$

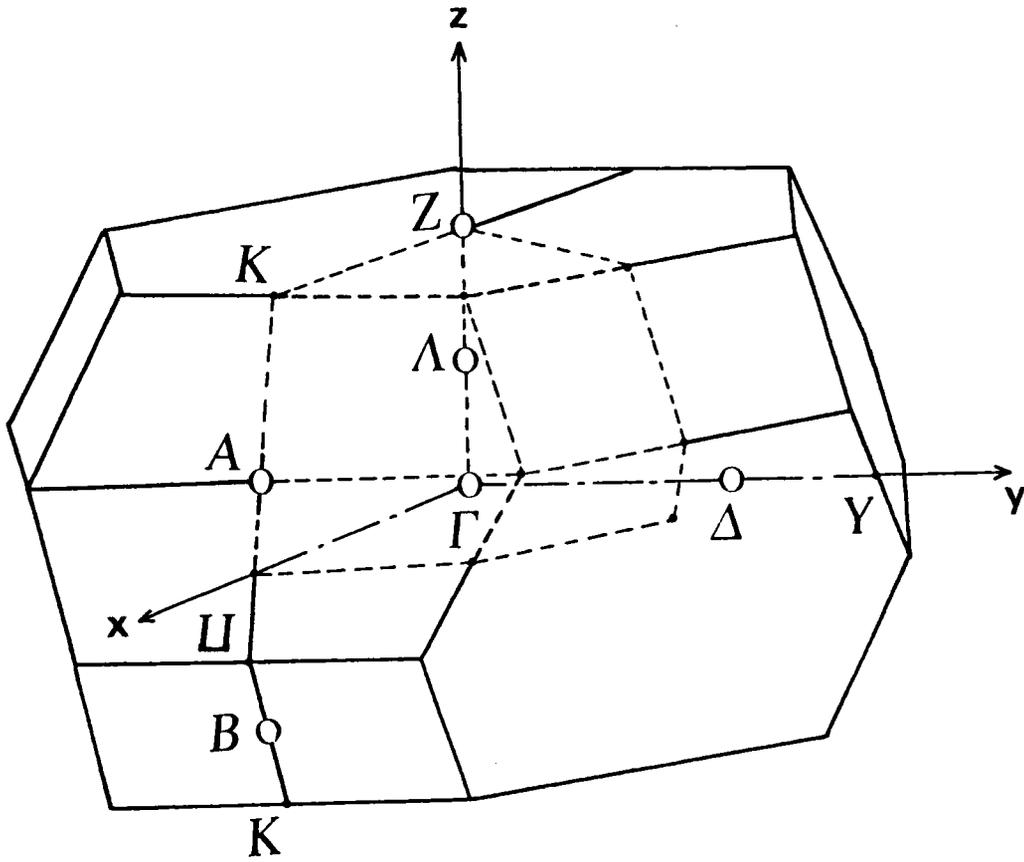


Fig.(II.4) : Première zone de Brillouin du réseau de Bravais rhomboédrique. La zone irréductible est représentée en pointillé.

### 2.1.3 Réseau réciproque et zone de Brillouin

Le réseau réciproque d'un réseau rhomboédrique étant lui-même rhomboédrique, ses vecteurs fondamentaux s'expriment, comme (II.3), par :

$$\begin{aligned} \underline{T}_1 &= s' \underline{i} + r' \underline{k} \\ \underline{T}_2 &= -\frac{1}{2} s' \underline{i} + \frac{\sqrt{3}}{2} s' \underline{j} + r' \underline{k} \\ \underline{T}_3 &= -\frac{1}{2} s' \underline{i} - \frac{\sqrt{3}}{2} s' \underline{j} + r' \underline{k} \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

avec  $s' = 2\pi \frac{2}{3s} = \frac{4\pi}{a} \sqrt{\frac{2}{3}}$  et  $r' = 2\pi \frac{1}{3r} = \frac{\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{3}}$

La première zone de Brillouin est représentée sur la figure(II.4). Les points et lignes de symétrie suivent les notations de Koster(19). En traits pointillés, nous avons représenté le domaine de base. Ce domaine est irréductible et est égal au douzième du volume total de la première zone de Brillouin(20).

Ces définitions nous serviront à calculer les coordonnées des voisins dans le réseau direct d'une part, et d'autre part, les coordonnées des points et lignes de symétrie de la zone de Brillouin dans le réseau réciproque ; par rapport au système d'axes x y z.

### 2.2 Fonctions de base à spin polarisé et forme du déterminant séculaire

Pour les oxydes des métaux de transition, les fonctions de Bloch servant de base au développement de la fonction monoélectronique cristalline sont construites à partir des fonctions localisées du type  $2s(\alpha)$ ,  $2p_x(\alpha)$ ,  $2p_y(\alpha)$ ,  $2p_z(\alpha)$  pour l'oxygène, et du type  $3d_{xy}(\alpha)$ ,  $3d_{yz}(\alpha)$ ,  $3d_{zx}(\alpha)$ ,  $3d_{3z^2-r^2}(\alpha)$ ,  $3d_{x^2-y^2}(\alpha)$ ,  $4s(\alpha)$ ,  $4p_x(\alpha)$ ,  $4p_y(\alpha)$  et  $4p_z(\alpha)$  pour le métal. ( $\alpha$ ) désigne le spin( $\uparrow$ ) ou le spin( $\downarrow$ ).

Tableau (II.1) : Fonctions de base spin (↑) avec leur numérotation

| Nature de l'ion         | Type de l'orbitale localisée                       | i:numéro de la fonction |
|-------------------------|--|-------------------------|
| Oxygène O'              | 2 s' (↑)   | 1                       |
|                         | 2 p <sub>x</sub> ' (↑)                             | 2                       |
|                         | 2 p <sub>y</sub> ' (↑)                             | 3                       |
|                         | 2 p <sub>z</sub> ' (↑)                             | 4                       |
| Métal M'                | 3 d <sub>xy</sub> ' (↑)                            | 5                       |
|                         | 3 d <sub>yz</sub> ' (↑)                            | 6                       |
|                         | 3 d <sub>zx</sub> ' (↑)                            | 7                       |
|                         | 3 d <sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub> ' (↑)  | 8                       |
|                         | 3 d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> ' (↑)   | 9                       |
|                         | 4 s' (↑)   | 10                      |
|                         | 4 p <sub>x</sub> ' (↑)                             | 11                      |
|                         | 4 p <sub>y</sub> ' (↑)                             | 12                      |
|                         | 4 p <sub>z</sub> ' (↑)                             | 13                      |
|                         | Oxygène O''  | 2 s'' (↑)               |
| 2 p <sub>x</sub> '' (↑) |  | 15                      |
| 2 p <sub>y</sub> '' (↑) |  | 16                      |
| 2 p <sub>z</sub> '' (↑) |  | 17                      |
| Métal M''               | 3 d <sub>xy</sub> '' (↑)                           | 18                      |
|                         | 3 d <sub>yz</sub> '' (↑)                           | 19                      |
|                         | 3 d <sub>zx</sub> '' (↑)                           | 20                      |
|                         | 3 d <sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub> '' (↑) | 21                      |
|                         | 3 d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> '' (↑)  | 22                      |
|                         | 4 s'' (↑)  | 23                      |
|                         | 4 p <sub>x</sub> '' (↑)                            | 24                      |
|                         | 4 p <sub>y</sub> '' (↑)                            | 25                      |
|                         | 4 p <sub>z</sub> '' (↑)                            | 26                      |

### 2.2.1 Fonctions de base

Dans l'état antiferromagnétique des oxydes des métaux de transition où la cellule élémentaire contient quatre ions ( $O'$ ,  $O''$ ,  $M'$  et  $M''$ ), nous avons à considérer les fonctions localisées à spin polarisé pour chaque ion. Dans le tableau (II.1), nous donnons les vingt-six fonctions de base spin ( $\uparrow$ ) avec leur numérotation. Les fonctions spin ( $\downarrow$ ) s'obtiennent facilement, en remplaçant dans le tableau (II.1), ( $\uparrow$ ) par ( $\downarrow$ ) et le numéro  $i$  de la fonction par  $i + 26$ .

Remarque : le terme "polarisé" implique qu'il n'y a pas d'interaction entre le spin ( $\uparrow$ ) et le spin ( $\downarrow$ ), de sorte que la partie "spin" des fonctions d'onde n'est pas introduite. La différence entre les fonctions spin ( $\uparrow$ ) et les fonctions spin ( $\downarrow$ ) apparaît au niveau de la partie radiale. En effet, celle-ci est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger avec un potentiel d'échange différent pour les fonctions spin ( $\uparrow$ ) et spin ( $\downarrow$ ). Cela provient du fait que pour les métaux de transition le nombre d'électrons ( $\uparrow$ ) n'est pas égal au nombre d'électrons ( $\downarrow$ ).

### 2.2.2 Forme du déterminant séculaire

De la remarque précédente, il résulte que les éléments de matrice correspondant aux interactions spin ( $\uparrow$ ) - spin ( $\downarrow$ ) sont nuls. Par conséquent, le déterminant séculaire est bloc-diagonal composé de deux matrices  $26 \times 26$ . Analysons ces deux blocs :

i) Les interactions oxygène-oxygène correspondant à  $O' - O'$ ,  $O'' - O''$  et  $O' - O''$  sont égales puisque les électrons de l'oxygène ont le même potentiel d'échange-corrélation.

ii) Dans le cas du métal, nous avons les configurations suivantes pour les électrons  $d$  :  $5 e^- (\uparrow) n e^- (\downarrow)$  pour  $M'$

et  $n \bar{e}(\uparrow) \bar{e}(\downarrow)$  pour  $M''$  ( $n = 3$  pour Ni et  $n = 0$  pour Mn). Par conséquent, les interactions  $M'(\uparrow) - M'(\uparrow)$  ;  $M''(\uparrow) - M''(\uparrow)$  et  $M'(\uparrow) - M''(\uparrow)$  font intervenir respectivement le même potentiel d'échange-corrélation que les interactions  $M''(\downarrow) - M''(\downarrow)$  ;  $M'(\downarrow) - M'(\downarrow)$  et  $M''(\downarrow) - M'(\downarrow)$  et par suite sont respectivement égales.

iii) De la même façon, les interactions  $O'(\uparrow) - M'(\uparrow)$  ;  $O'(\uparrow) - M''(\uparrow)$  et  $O''(\uparrow) - M''(\uparrow)$  sont respectivement les mêmes que  $O''(\downarrow) - M''(\downarrow)$  ;  $O''(\downarrow) - M'(\downarrow)$  et  $O'(\downarrow) - M'(\downarrow)$ .

Conclusion : Les deux blocs 26x26 sont identiques. Aussi, suffit-il de calculer et diagonaliser un seul bloc.

Désormais, nous raisonnerons par rapport au premier bloc et nous omettrons le symbole( $\uparrow$ ) désignant le spin des fonctions.

## 2.3 Fonctions de base symétrisées

### 2.3.1 Relations de compatibilité

Dans toute structure de bandes, certaines relations dites de compatibilité doivent être satisfaites entre les représentations irréductibles(R.I.) des états situés sur les lignes de symétrie de la première zone de Brillouin. Le point  $\Gamma$ , par exemple, appartient à la fois aux lignes  $\Lambda Z$  et  $\Delta Y$  ; aussi, lorsque  $\Lambda$  ou  $\Delta$  se rapprochent indéfiniment du point  $\Gamma$ , les fonctions d'onde correspondant à chaque R.I. doivent-elles satisfaire, pour des raisons de continuité évidentes, des relations de symétrie compatibles avec celles de la R.I. correspondante au point  $\Gamma$ . Ces relations de compatibilité offrent un critère de vérification pour les tables des caractères, ce qui est fondamental pour un calcul approprié des fonctions de base symétrisées.

Le tableau(II.2) donne les relations de compatibilité du groupe  $D_{3d}^5$  pour les points et directions de symétrie de la première zone de Brillouin intervenant dans le calcul.

Tableau (II.2) : Relations de compatibilité du groupe  $D_{3d}^5$

|                 |                 |                 |                 |                            |                            |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| $\Gamma_1, Z_1$ | $\Gamma_2, Z_2$ | $\Gamma_3, Z_3$ | $\Gamma_4, Z_4$ | $\Gamma_5, Z_5$            | $\Gamma_6, Z_6$            |
| $\Lambda_1$     | $\Lambda_2$     | $\Lambda_1$     | $\Lambda_2$     | $\Lambda_3$                | $\Lambda_3$                |
| $\Delta_1$      | $\Delta_2$      | $\Delta_2$      | $\Delta_1$      | $\Delta_1 \oplus \Delta_2$ | $\Delta_1 \oplus \Delta_2$ |

### 2.3.2 Fonctions de base symétrisées

Nous obtenons les fonctions de base symétrisées en employant la technique des opérateurs de projection. Les tables des caractères des représentations irréductibles, utilisées à cet effet ainsi que pour le calcul des relations de compatibilité sont données dans l'appendice II. Dans le cas d'une cellule élémentaire contenant plusieurs atomes, les représentations irréductibles peuvent changer d'étiquettes lorsque l'origine des axes subit une translation d'un atome à un autre (21) ; les tables des caractères doivent alors être adaptées. Nous donnons ci-après les fonctions symétrisées où les indices O et M désignent l'oxygène et le métal. L'origine est prise sur un métal M''.

Tableau(II.3) : Fonctions symétrisées au point  $\Gamma(0,0,0)$

$$\Gamma_1 \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(s_0' + s_0'') \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(z_0' - z_0'') \\ d_{3z}^{\prime 2} - r^2 \\ s_M' \\ d_{3z}^{\prime\prime 2} - r^2 \\ s_M'' \end{array}$$

$$\Gamma_3 \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(s_0' - s_0'') \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(z_0' + z_0'') \\ z_M' \\ z_M'' \end{array}$$

$$(\Gamma_5)_{11} \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(x_0' - x_0'') \\ d_{zx}' \\ d_x^{\prime 2} - y^2 \\ d_{zx}'' \\ d_x^{\prime\prime 2} - y^2 \end{array}$$

$$(\Gamma_5)_{22} \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(y_0' + y_0'') \\ d_{xy}' \\ d_{yz}' \\ d_{xy}'' \\ d_{yz}'' \end{array}$$

$$(\Gamma_6)_{11} \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(x_0' + x_0'') \\ x_M' \\ x_M'' \end{array}$$

$$(\Gamma_6)_{22} \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(y_0' - y_0'') \\ y_M' \\ y_M'' \end{array}$$

Tableau(II.4) : Fonctions symétrisées dans la direction  $\Lambda \equiv \Gamma Z : \frac{\pi\sqrt{3}}{a}(0,0,p)$  avec  $0 \leq p \leq \frac{1}{2}$  et  $a =$  paramètre du réseau C.F.C.

|             |                  |                    |                 |                    |
|-------------|------------------|--------------------|-----------------|--------------------|
|             |                  |                    |                 |                    |
|             | $s_0'$           |                    | $x_0'$          | $y_0'$             |
|             | $z_0'$           |                    |                 |                    |
|             | $d_{3z^2-r^2}'$  |                    | $d_{zx}'$       | $d_{xy}'$          |
|             | $s_M'$           |                    | $d_{x^2-y^2}'$  | $d_{yz}'$          |
| $\Lambda_1$ | $z_M'$           | $(\Lambda_3)_{11}$ | $x_M'$          | $(\Lambda_3)_{22}$ |
|             | $s_0''$          |                    | $x_0''$         | $y_0''$            |
|             | $z_0''$          |                    | $d_{zx}''$      | $d_{xy}''$         |
|             | $d_{3z^2-r^2}''$ |                    | $d_{x^2-y^2}''$ | $d_{yz}''$         |
|             | $s_M''$          |                    | $x_M''$         | $y_M''$            |
|             | $z_M''$          |                    |                 |                    |

Tableau(II.5) : Fonctions symétrisées au point Z :  $\frac{\pi\sqrt{3}}{2a}(0,0,1)$

|              |                                    |              |                                    |
|--------------|------------------------------------|--------------|------------------------------------|
|              | $\frac{1}{\sqrt{2}}(s_0' - s_0'')$ |              | $\frac{1}{\sqrt{2}}(s_0' + s_0'')$ |
|              | $\frac{1}{\sqrt{2}}(z_0' + z_0'')$ |              | $\frac{1}{\sqrt{2}}(z_0' - z_0'')$ |
| $Z_1$        | $d_{3z}^1 z^2 - r^2$               | $Z_3$        | $z_M^1$                            |
|              | $s_M^1$                            |              | $d_{3z}'' z^2 - r^2$               |
|              | $z_M''$                            |              | $s_M''$                            |
|              | $\frac{1}{\sqrt{2}}(x_0' + x_0'')$ |              | $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_0' + y_0'')$ |
| $(Z_5)_{11}$ | $d_{zx}^1$                         | $(Z_5)_{22}$ | $d_{xy}^1$                         |
|              | $d_x^1 z^2 - y^2$                  |              | $d_{yz}^1$                         |
|              | $x_M''$                            |              | $y_M''$                            |
|              | $\frac{1}{\sqrt{2}}(x_0' - x_0'')$ |              | $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_0' - y_0'')$ |
| $(Z_6)_{11}$ | $x_M^1$                            | $(Z_6)_{22}$ | $y_M^1$                            |
|              | $d_{zx}''$                         |              | $d_{xy}''$                         |
|              | $d_x'' z^2 - y^2$                  |              | $d_{yz}''$                         |

Tableau(II.6) : Fonctions symétrisées dans la direction  $\Delta \equiv \Gamma\mathcal{Y} : \frac{4\pi\sqrt{2}}{a}(0,p,0)$

|                                    |                                    |
|------------------------------------|------------------------------------|
|                                    |                                    |
| $\frac{1}{\sqrt{2}}(s'_0 + s''_0)$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(s'_0 - s''_0)$ |
| $\frac{1}{\sqrt{2}}(x'_0 - x''_0)$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(x'_0 + x''_0)$ |
| $\frac{1}{\sqrt{2}}(y'_0 + y''_0)$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(y'_0 - y''_0)$ |
| $\frac{1}{\sqrt{2}}(z'_0 - z''_0)$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(z'_0 + z''_0)$ |
| $d'_{zx}$                          | $d'_{xy}$                          |
| $d'_{\frac{3}{2}z^2 - r^2}$        | $d'_{yz}$                          |
| $d'_{x^2 - y^2}$                   | $x'_M$                             |
| $s'_M$                             | $z'_M$                             |
| $y'_M$                             | $d''_{xy}$                         |
| $d''_{zx}$                         | $d''_{yz}$                         |
| $d''_{\frac{3}{2}z^2 - r^2}$       | $x''_M$                            |
| $d''_{x^2 - y^2}$                  | $z''_M$                            |
| $s''_M$                            |                                    |
| $y''_M$                            |                                    |

Tableau(II.7) : Fonctions symétrisées au point A :  $\frac{2\pi\sqrt{6}}{3a}(1,0,\frac{\sqrt{2}}{8})$

|                |                                  |                |                                    |
|----------------|----------------------------------|----------------|------------------------------------|
|                | $\frac{1}{\sqrt{2}}(s_0 - s_0')$ |                | $\frac{1}{\sqrt{2}}(s_0' + s_0'')$ |
|                | $\frac{1}{\sqrt{2}}(x_0 + x_0')$ |                | $\frac{1}{\sqrt{2}}(x_0' - x_0'')$ |
|                | $\frac{1}{\sqrt{2}}(z_0 + z_0')$ |                | $\frac{1}{\sqrt{2}}(z_0' - z_0'')$ |
|                | $d_{zx}'$                        |                | $x_M'$                             |
| A <sub>1</sub> | $d_{3z^2-r^2}'$                  | A <sub>4</sub> | $z_M'$                             |
|                | $d_{x^2-y^2}'$                   |                | $d_{zx}''$                         |
|                | $s_M'$                           |                | $d_{3z^2-r^2}''$                   |
|                | $x_M''$                          |                | $d_{x^2-y^2}''$                    |
|                | $z_M''$                          |                | $s_M''$                            |

|                |                                    |                |                                    |
|----------------|------------------------------------|----------------|------------------------------------|
|                | $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_0' + y_0'')$ |                | $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_0' - y_0'')$ |
|                | $d_{xy}'$                          |                | $y_M'$                             |
| A <sub>2</sub> | $d_{yz}'$                          | A <sub>3</sub> | $d_{xy}''$                         |
|                | $y_M''$                            |                | $d_{yz}''$                         |

Tableau(II.8) : Fonctions symétrisées au point B :  $\frac{2\pi\sqrt{6}}{3a}(1,0,-\frac{\sqrt{2}}{16})$

|       |  |       |  |
|-------|--|-------|--|
| $B_1$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(s_0' + s_0'')$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(x_0' - x_0'')$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(z_0' - z_0'')$ $d_{zx}'$ $d_{3z^2-r^2}'$ $d_{x^2-y^2}'$ $s_M'$ $d_{zx}''$ $d_{3z^2-r^2}''$ $d_{x^2-y^2}''$ $s_M''$ | $B_4$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(s_0' - s_0'')$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(x_0' + x_0'')$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(z_0' + z_0'')$ $x_M'$ $z_M'$ $x_M''$ $z_M''$ |
|-------|--|-------|--|

|       |  |       |   |
|-------|--|-------|---|
| $B_2$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_0' - y_0'')$ $d_{xy}'$ $d_{yz}'$ $d_{xy}''$ $d_{yz}''$ | $B_3$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_0' + y_0'')$ $y_M'$ $y_M''$ |
|-------|--|-------|---|

Tableau(II.9) : Fonctions symétrisées dans une direction  
du plan xz

|      |                  |     |            |
|------|------------------|-----|------------|
|      | $s'_0$           |     |            |
|      | $x'_0$           |     |            |
|      | $z'_0$           |     |            |
|      | $d'_{zx}$        |     |            |
|      | $d'_{3z^2-r^2}$  |     | $y'_0$     |
|      | $d'_{x^2-y^2}$   |     | $d'_{xy}$  |
|      | $s'_M$           |     | $d'_{yz}$  |
|      | $x'_M$           |     | $y'_M$     |
| Even | $z'_M$           | Odd | $y''_0$    |
|      | "                |     | $d''_{xy}$ |
|      | $s''_0$          |     | $d''_{yz}$ |
|      | $x''_0$          |     | $y''_M$    |
|      | $z''_0$          |     |            |
|      | $d''_{zx}$       |     |            |
|      | $d''_{3z^2-r^2}$ |     |            |
|      | $d''_{x^2-y^2}$  |     |            |
|      | $s''_M$          |     |            |
|      | $x''_M$          |     |            |
|      | $z''_M$          |     |            |

## 2.4 Expression formelle des éléments de matrice diagonaux et non diagonaux

Au chapitre I, paragraphe 2, nous avons donné l'expression des éléments de matrice de la méthode CLOA dans un cas tout à fait général. Dans ce présent paragraphe, nous allons préciser les types de développement utilisés pour la structure antiferromagnétique des métaux de transition.

### 2.41 Définition du potentiel cristallin

Conformément à la relation (I.25), nous écrivons le potentiel du cristal sous la forme :

$$\begin{aligned}
 V_{\text{crist}}(\underline{r}) = & \sum_{\nu'_1} V^{M'}(\underline{r}-2\underline{d}-\underline{R}_{\nu'_1})_{r < r_{M'}} + \sum_{\nu''_1} V^{M''}(\underline{r}-\underline{R}_{\nu''_1})_{r < r_{M''}} \\
 & + \sum_{\nu'_2} V^{O'}(\underline{r}+\underline{d}-\underline{R}_{\nu'_2})_{r < r_{O'}} + \sum_{\nu''_2} V^{O''}(\underline{r}-\underline{d}-\underline{R}_{\nu''_2})_{r < r_{O''}} \\
 & + \sum_1 \left[ V_{\text{oct}}^{M'}(\underline{r}-2\underline{d}-\underline{R}_1) + V_{\text{oct}}^{M''}(\underline{r}-\underline{R}_1) \right. \\
 & \left. + V_{\text{oct}}^{O'}(\underline{r}+\underline{d}-\underline{R}_1) + V_{\text{oct}}^{O''}(\underline{r}-\underline{d}-\underline{R}_1) \right]_{r < \frac{a'}{2}} \quad (\text{II.5})
 \end{aligned}$$

où  $V_{\text{oct}}$  est le potentiel octaédrique correspondant à  $V_{\text{sym-crist}}$  de la relation (I.25).  $a'$  est la distance entre deux ions premiers voisins. Dans l'expression (II.5), le rayon d'action des contributions à symétrie octaédrique est pris égal à  $\frac{a'}{2}$  afin d'éviter le problème du recouvrement.  $V_{\text{oct}}$  représente le terme d'ordre 4 de la relation (I.5) et s'exprime en fonction des harmoniques sphériques compatibles avec la symétrie du réseau (22).

$$V_{\text{oct}}(\underline{r}) = -\frac{3}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} A_4 \left\{ Y_4^0 + \sqrt{\frac{10}{7}} (Y_4^3 + Y_4^{-3}) \right\} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{avec } A_4 = \frac{7}{2} \frac{Ze^2}{a'^5} r^4$$

Ce potentiel lève la dégénérescence des niveaux  $d$  dont la séparation est calculée par la méthode des perturbations (voir appendice III).

#### 2.4.2 Expression des fonctions de base

Si nous prenons l'origine des axes sur le métal  $M''$  (centre de la cellule unité) les fonctions de Bloch correspondant aux ions  $M'$ ,  $M''$ ,  $O'$  et  $O''$  s'écrivent, par définition, comme suit :

$$\begin{aligned}
 |\Phi_m^{M'}(\underline{k}, \underline{r})\rangle &= \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} e^{i\underline{k}(2\underline{d} + \underline{R}_{\nu})} \varphi_m[\underline{r} - (2\underline{d} + \underline{R}_{\nu})] \right\rangle \\
 |\Phi_m^{M''}(\underline{k}, \underline{r})\rangle &= \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} e^{i\underline{k}\underline{R}_{\nu}} \varphi_m(\underline{r} - \underline{R}_{\nu}) \right\rangle \\
 |\Phi_n^{O'}(\underline{k}, \underline{r})\rangle &= \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} e^{i\underline{k}\underline{R}_{\nu}} \varphi_n[\underline{r} - (-\underline{d} + \underline{R}_{\nu})] \right\rangle \\
 |\Phi_n^{O''}(\underline{k}, \underline{r})\rangle &= \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} e^{i\underline{k}\underline{R}_{\nu}} \varphi_n[\underline{r} - (\underline{d} + \underline{R}_{\nu})] \right\rangle \tag{II.7}
 \end{aligned}$$

$\underline{d}$  est une translation non primitive égale à :

$$\underline{d} = \frac{1}{4}(\underline{t}_1 + \underline{t}_2 + \underline{t}_3) \tag{II.8}$$

#### 2.4.3 Développement des éléments de matrice

Nous effectuons le développement conformément aux relations (I.28) et (I.34) où nous avons négligé les intégrales à trois centres et tenu compte du recouvrement des sphères de potentiels dans les intégrales à deux centres premiers voisins du type "potentiel".

a) Développement d'un élément de matrice

$$\text{diagonal } \langle \Phi_m^{M'} | H | \Phi_m^{M'} \rangle$$

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_m^{M'} | H | \Phi_m^{M'} \rangle &= E_m^{M'} + C_m^{M'} - V_0^{M'} \langle \varphi_m(\underline{r}-2\underline{d}) | \varphi_m(\underline{r}-2\underline{d}) \rangle_{r>r_{M'}} \\
 &+ E_m^{M'} \sum_{\nu} e^{i\underline{k}(2\underline{d}+\underline{R}_{\nu})} \langle \varphi_m(\underline{r}-2\underline{d}) | \varphi_m(\underline{r}-2\underline{d}-\underline{R}_{\nu}) \rangle \\
 &- V_0^{M'} \sum_{\nu} e^{i\underline{k}(2\underline{d}+\underline{R}_{\nu})} \langle \varphi_m(\underline{r}-2\underline{d}) | \varphi_m(\underline{r}-2\underline{d}-\underline{R}_{\nu}) \rangle_{r>r_{M'}} \\
 &+ \sum_{\nu} e^{i\underline{k}(2\underline{d}+\underline{R}_{\nu})} \langle \varphi_m(\underline{r}-2\underline{d}) | V^{M'}(\underline{r}-2\underline{d}) | \varphi_m(\underline{r}-2\underline{d} \\
 &- \underline{R}_{\nu}) \rangle_{r<r_{M'}} \quad (II.9a)
 \end{aligned}$$

b) Développement d'un élément de matrice non

$$\text{diagonal } \langle \Phi_m^{M'} | H | \Phi_n^{M'} \rangle$$

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_m^{M'} | H | \Phi_n^{M'} \rangle &= E_n^{M'} \sum_{\nu} e^{i\underline{k}(2\underline{d}+\underline{R}_{\nu})} \langle \varphi_m(\underline{r}-2\underline{d}) | \varphi_n(\underline{r}-2\underline{d}-\underline{R}_{\nu}) \rangle \\
 &- V_0^{M'} \sum_{\nu} e^{i\underline{k}(2\underline{d}+\underline{R}_{\nu})} \langle \varphi_m(\underline{r}-2\underline{d}) | \varphi_n(\underline{r}-2\underline{d}-\underline{R}_{\nu}) \rangle_{r>r_{M'}} \\
 &+ \sum_{\nu} e^{i\underline{k}(2\underline{d}+\underline{R}_{\nu})} \langle \varphi_m(\underline{r}-2\underline{d}) | V^{M'}(\underline{r}-2\underline{d}) | \varphi_n(\underline{r}-2\underline{d} \\
 &- \underline{R}_{\nu}) \rangle_{r<r_{M'}} \quad (II.9b)
 \end{aligned}$$

$\langle \Phi_m^{M''} | H | \Phi_m^{M''} \rangle$  et  $\langle \Phi_m^{M''} | H | \Phi_n^{M''} \rangle$  s'expriment respectivement comme (II.9a) et (II.9b) à condition de remplacer  $M'$  par  $M''$ ,  $2\underline{d}+\underline{R}_{\nu}$  par  $\underline{R}_{\nu}$  et  $\underline{r}-2\underline{d}$  par  $\underline{r}$ .

c) Développement d'un élément de matrice  $\langle \Phi_m^{M'} | H | \Phi_n^{M''} \rangle$

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_m^{M'} | H | \Phi_n^{M''} \rangle &= E_n^{M''} \sum_{\nu} e^{i\underline{k}(2\underline{d}+\underline{R}_{\nu})} \langle \varphi_m[\underline{r}-(2\underline{d}+\underline{R}_{\nu})] | \varphi_n(\underline{r}) \rangle \\
 &- V_0^{M''} \sum_{\nu} e^{i\underline{k}(2\underline{d}+\underline{R}_{\nu})} \langle \varphi_m[\underline{r}-(2\underline{d}+\underline{R}_{\nu})] | \varphi_n(\underline{r}) \rangle_{r>r_{M''}} \\
 &\sum_{\nu} e^{i\underline{k}(2\underline{d}+\underline{R}_{\nu})} \langle \varphi_m[\underline{r}-(2\underline{d}+\underline{R}_{\nu})] | V^{M'}[\underline{r}-(2\underline{d} \\
 &+\underline{R}_{\nu})] | \varphi_n(\underline{r}) \rangle_{r<r_{M''}} \quad (II.9c)
 \end{aligned}$$

d) Développement d'un élément de matrice  $\langle \Phi_m^{O'} | H | \Phi_n^{M'} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{O'} | H | \Phi_n^{M'} \rangle &= E_n^{M'} \sum_{\nu} e^{ik(2\underline{d} + \underline{R}_{\nu})} \langle \varphi_m^{O'}[\underline{r} - (-\underline{d} + \underline{R}_{\nu})] | \varphi_n^{M'}(\underline{r} - 2\underline{d}) \rangle \\ &- V_0^{M'} \sum_{\nu} e^{ik(2\underline{d} + \underline{R}_{\nu})} \langle \varphi_m^{O'}[\underline{r} - (-\underline{d} + \underline{R}_{\nu})] | \varphi_n^{M'}(\underline{r} - 2\underline{d}) \rangle_{r > r_0} \\ &+ \sum_{\nu} e^{ik(2\underline{d} + \underline{R}_{\nu})} \langle \varphi_m^{O'}[\underline{r} - (-\underline{d} + \underline{R}_{\nu})] | V_0^{O'}[\underline{r} - (-\underline{d} \\ &+ \underline{R}_{\nu})] | \varphi_n^{M'}(\underline{r} - 2\underline{d}) \rangle_{r < r_0} \end{aligned} \quad (\text{II.9d})$$

e) Développement d'un élément de matrice  $\langle \Phi_m^{O''} | H | \Phi_n^{M''} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{O''} | H | \Phi_n^{M''} \rangle &= E_n^{M''} \sum_{\nu} e^{ik\underline{R}_{\nu}} \langle \varphi_m[\underline{r} - (-\underline{d} + \underline{R}_{\nu})] | \varphi_n(\underline{r}) \rangle \\ &- V_0^{M''} \sum_{\nu} e^{ik\underline{R}_{\nu}} \langle \varphi_m[\underline{r} - (-\underline{d} + \underline{R}_{\nu})] | \varphi_n(\underline{r}) \rangle_{r > r_0} \\ &+ \sum_{\nu} e^{ik\underline{R}_{\nu}} \langle \varphi_m[\underline{r} - (-\underline{d} + \underline{R}_{\nu})] | V_0^{O''}[\underline{r} - (-\underline{d} + \underline{R}_{\nu})] | \varphi_n(\underline{r}) \rangle_{r < r_0} \end{aligned} \quad (\text{II.9e})$$

$\langle \Phi_m^{O''} | H | \Phi_n^{M'} \rangle$  et  $\langle \Phi_m^{O''} | H | \Phi_n^{M''} \rangle$  s'expriment respectivement comme

(II.9d) et (II.9e) à condition de remplacer  $O'$  par  $O''$  et  $-\underline{d} + \underline{R}$  par  $\underline{d} + \underline{R}$ .

f) Développement d'un élément de matrice diagonal  $\langle \Phi_m^{O'} | H | \Phi_m^{O'} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{O'} | H | \Phi_m^{O'} \rangle &= E_m^{O'} + C_m^{O'} - V_0^{O'} \langle \varphi_m^{O'} | \varphi_m^{O'} \rangle_{r > r_0} \\ &+ E_m^{O'} \sum_{\nu} e^{ik\underline{R}_{\nu}} \langle \varphi_m(\underline{r} + \underline{d} - \underline{R}_{\nu}) | \varphi_m(\underline{r} + \underline{d}) \rangle \\ &- V_0^{O'} \sum_{\nu} e^{ik\underline{R}_{\nu}} \langle \varphi_m(\underline{r} + \underline{d} - \underline{R}_{\nu}) | \varphi_m(\underline{r} + \underline{d}) \rangle_{r < r_0} \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \langle \varphi_{\mathbf{m}}(\underline{\mathbf{r}}+\underline{\mathbf{d}}-\underline{\mathbf{R}}_{\nu}) | v^{0'}(\mathbf{r}+\mathbf{d}) | \varphi_{\mathbf{m}}(\underline{\mathbf{r}}+\underline{\mathbf{d}}) \rangle_{\mathbf{r}<\mathbf{r}_0'} \quad (\text{II.9f})$$

g) Développement d'un élément de matrice  $\langle \Phi_{\mathbf{m}}^{0'} | H | \Phi_{\mathbf{n}}^{0'} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\mathbf{m}}^{0'} | H | \Phi_{\mathbf{n}}^{0'} \rangle &= E_{\mathbf{n}}^{0'} \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \langle \varphi_{\mathbf{m}}(\underline{\mathbf{r}}+\underline{\mathbf{d}}-\underline{\mathbf{R}}_{\nu}) | \varphi_{\mathbf{n}}(\underline{\mathbf{r}}+\underline{\mathbf{d}}) \rangle \\ &- v_0^{0'} \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \langle \varphi_{\mathbf{m}}(\underline{\mathbf{r}}+\underline{\mathbf{d}}-\underline{\mathbf{R}}_{\nu}) | \varphi_{\mathbf{n}}(\underline{\mathbf{r}}+\underline{\mathbf{d}}) \rangle_{\mathbf{r}>\mathbf{r}_0'} \\ &+ \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \langle \varphi_{\mathbf{m}}(\underline{\mathbf{r}}+\underline{\mathbf{d}}-\underline{\mathbf{R}}_{\nu}) | v^{0'}(\mathbf{r}+\mathbf{d}) | \varphi_{\mathbf{n}}(\underline{\mathbf{r}}+\underline{\mathbf{d}}) \rangle_{\mathbf{r}<\mathbf{r}_0'} \quad (\text{II.9g}) \end{aligned}$$

h) Développement d'un élément de matrice  $\langle \Phi_{\mathbf{m}}^{0''} | H | \Phi_{\mathbf{n}}^{0''} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\mathbf{m}}^{0''} | H | \Phi_{\mathbf{n}}^{0''} \rangle &= E_{\mathbf{n}}^{0''} \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \langle \varphi_{\mathbf{m}}(\underline{\mathbf{r}}+\underline{\mathbf{d}}-\underline{\mathbf{R}}_{\nu}) | \varphi_{\mathbf{n}}(\underline{\mathbf{r}}-\underline{\mathbf{d}}) \rangle \\ &- v_0^{0''} \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \langle \varphi_{\mathbf{m}}(\underline{\mathbf{r}}+\underline{\mathbf{d}}-\underline{\mathbf{R}}_{\nu}) | \varphi_{\mathbf{n}}(\underline{\mathbf{r}}-\underline{\mathbf{d}}) \rangle_{\mathbf{r}>\mathbf{r}_0''} \\ &+ \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \langle \varphi_{\mathbf{m}}(\underline{\mathbf{r}}+\underline{\mathbf{d}}-\underline{\mathbf{R}}_{\nu}) | v^{0''}(\mathbf{r}-\mathbf{d}) | \varphi_{\mathbf{n}}(\underline{\mathbf{r}}-\underline{\mathbf{d}}) \rangle_{\mathbf{r}<\mathbf{r}_0''} \end{aligned}$$

$\langle \Phi_{\mathbf{m}}^{0''} | H | \Phi_{\mathbf{m}}^{0''} \rangle$  et  $\langle \Phi_{\mathbf{m}}^{0''} | H | \Phi_{\mathbf{n}}^{0''} \rangle$  s'expriment respectivement comme (II.9f) et (II.9g) à condition de remplacer  $0'$  par  $0''$  et  $\underline{\mathbf{r}}+\underline{\mathbf{d}}$  par  $\underline{\mathbf{r}}-\underline{\mathbf{d}}$ .

La façon dont les éléments de matrice s'expriment en fonction des intégrales à deux centres, selon la méthode de Slater et Koster(23) est illustrée par un exemple dans l'appendice IV.

## 2.5 Expression des éléments de matrice de $\underline{H}$ et $\underline{S}$ en fonction des intégrales à deux centres

Les intégrales à deux centres qui apparaissent dans les développements (II.9) peuvent s'exprimer en un nombre plus

petit d'intégrales indépendantes comme cela a été montré par Slater et Koster (23). Ceci permet de réduire de façon significative le temps de calcul.

Dans le cas des fonctions atomiques localisées, le recouvrement entre les fonctions décroît rapidement avec la distance, et on peut alors limiter les sommations, dans les développements (II.9), à un nombre restreint de voisins. Les intégrales de recouvrement à un centre sont, soit nulles, soit égales à un, à cause des propriétés d'orthogonalité des orbitales atomiques.

### 2.5.1 Eléments de matrice de l'Hamiltonien du cristal

Pour évaluer les exponentielles figurant dans les expressions (II.9), nous introduisons les variables X,Y,Z définies de la manière suivante :

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{2}{a}(\sqrt{6}X, \sqrt{2}Y, \sqrt{3}Z)$$

soit  $X = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{a}{2} k_x$ ,  $Y = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a}{2} k_y$  et  $Z = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{a}{2} k_z$

où  $a$  = paramètre du réseau C.F.C.

#### a) Constantes des éléments de $\underline{H}$

Afin de simplifier l'écriture des éléments de matrice, nous regroupons dans le tableau (II.10) toutes les intégrales à deux centres qui interviennent comme des coefficients que l'on met en facteur pour une même dépendance en X,Y,Z.

Les symboles S, V et C dénotent respectivement les intégrales à deux centres de recouvrement, de potentiel et de champ cristallin. Les symboles  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $\delta$  indicent 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.

Les indices 1,2,3,4... spécifient le numéro d'ordre des voisins. A titre d'exemple,  $V(pd\pi)_3$  représente l'intégrale de potentiel à deux centres troisièmes voisins entre une fonction  $p$  et le potentiel sur le premier centre et une fonction  $d$  sur le deuxième centre. La constante  $A$  ( $A'$  et  $A''$ ) est donnée par l'expression (II.6) et provient du potentiel octaédrique.

#### b) Expression des éléments de matrice

Les éléments de matrice de l'Hamiltonien dépendent des constantes du tableau (II.10) et des variables  $X, Y, Z$  définies précédemment.

Pour les fonctions du type  $4s$  et  $4p$  du métal, nous développons les éléments de matrice jusqu'au quatrième voisin du même type. Les éléments de matrice non nuls traduisant les interactions oxygène-oxygène, métal-métal et oxygène-métal sont résumés dans le tableau (II.11).

### 2.5.2 Eléments de la matrice de recouvrement $\underline{S}$

#### a) Définition des constantes

Comme dans le cas de la matrice  $\underline{H}$ , nous regroupons les intégrales à deux centres qui jouent le rôle de coefficients dans les éléments de matrice de recouvrement pour une même dépendance en  $X, Y$  ou  $Z$ . Ces intégrales sont rassemblées dans le tableau (II.12) et la signification des symboles est la même que celle définie pour le tableau (II.10).

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  $X, Y, Z$  que les éléments de la matrice de l'Hamiltonien et, par conséquent, peuvent se déduire des éléments du tableau (II.11) moyennant le remplacement des constantes par celles définies dans le tableau (II.12). Ainsi, pour les éléments non diagonaux, les constantes  $V_i', V_i''$  et  $R_i$  sont-elles à remplacer respectivement par les constantes  $W_i', W_i''$  et  $Q_i$ . Pour les éléments de matrice diagonaux, les constantes correspondant aux symboles du type  $s_i, p_i, A_i', \dots, A_i'', \dots$  de la matrice  $\underline{H}$  sont à remplacer par les constantes symbolisées par  $Ss_i, Sp_i, SA_i', \dots, SA_i'', \dots$

Tableau (II-10) : Constantes des éléments de matrice  
de l'Hamiltonien.

$$\begin{aligned}
 K_{2s} &= 6C(ss\sigma)_1 + 12C(ss\sigma)_2 \\
 K_{2p} &= 2C(pp\sigma)_1 + 4C(pp\pi)_1 + 4C(pp\sigma)_2 + 8C(pp\pi)_2 \\
 s_0 &= E_{2s} + K_{2s} - V_0^0 \langle 2s|2s \rangle \\
 s_1 &= E_{2s} S(ss\sigma)_2 - V_0^0 T(ss\sigma)_2 + V(ss\sigma)_2 \\
 p_0 &= E_{2p} + K_{2p} - V_0^0 \langle 2p|2p \rangle \\
 p_1 &= E_{2p} S(pp\sigma)_2 - V_0^0 T(pp\sigma)_2 + V(pp\sigma)_2 \\
 p_2 &= E_{2p} S(pp\pi)_2 - V_0^0 T(pp\pi)_2 + V(pp\pi)_2 \\
 K_{3D'_{22}} &= C(D'D'\sigma)_1 + \frac{8}{3} C(D'D'\pi)_1 + \frac{7}{3} C(D'D'\delta)_1 \\
 &\quad + \frac{5}{2} C(D'D'\sigma)_2 + \frac{14}{3} C(D'D'\pi)_2 + \frac{29}{6} C(D'D'\delta)_2 \\
 E'_{18} &= E_{3D'} S(D'D'\sigma)_2 - V_0^M T(D'D'\sigma)_2 + V(D'D'\sigma)_2 \\
 E'_{19} &= E_{3D'} S(D'D'\pi)_2 - V_0^M T(D'D'\pi)_2 + V(D'D'\pi)_2 \\
 E'_{20} &= E_{3D'} S(D'D'\delta)_2 - V_0^M T(D'D'\delta)_2 + V(D'D'\delta)_2 \\
 A'_0 &= E_{3D'} - 2A'/63 + K_{3D'_{22}} - V_0^M \langle 3D'|3D' \rangle \\
 A'_1 &= E'_{18} \\
 A'_2 &= E'_{19} \\
 A'_3 &= E'_{20} \\
 K_{3D'_{32}} &= 2C(D'D'\sigma)_1 + \frac{4}{3} C(D'D'\pi)_1 + \frac{8}{3} C(D'D'\delta)_1 \\
 &\quad + 3C(D'D'\sigma)_2 + \frac{16}{3} C(D'D'\pi)_2 + \frac{11}{3} C(D'D'\delta)_2 \\
 B'_0 &= E_{3D'} + 8A'/63 + K_{3D'_{32}} - V_0^M \langle 3D'|3D' \rangle \\
 B'_2 &= E'_{19} \\
 B'_3 &= E'_{20} \\
 K_{3D'_{31}} &= 4C(D'D'\pi)_1 + 2C(D'D'\delta)_1 + 3C(D'D'\sigma)_2 \\
 &\quad + 4C(D'D'\pi)_2 + 5C(D'D'\delta)_2
 \end{aligned}$$

Tableau (II-10) : suite

$$C'_0 = E_{3D'} - 4A'/21 + K_{3D'_{31}} - V_0^M \quad 3D' \quad 3D'$$

$$C'_1 = E'_{18}$$

$$C'_3 = E'_{20}$$

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

$$D'_0 = E_{4S'} + K_{4S'} - V_0^M \quad 4S' \quad 4S'$$

$$D'_1 = E_{4S'} S(S'S'\sigma)_2 - V_0^M T(S'S'\sigma)_2 + V(S'S'\sigma)_2$$

$$D'_3 = E_{4S'} S(S'S'\sigma)_6 - V_0^M T(S'S'\sigma)_6 + V(S'S'\sigma)_6$$

$$D'_4 = E_{4S'} S(S'S'\sigma)_8 - V_0^M T(S'S'\sigma)_8 + V(S'S'\sigma)_8$$

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

$$K_{4P'_2} = 2C(P'P'\sigma)_1 + 4C(P'P'\pi)_1 + 10C(P'P'\sigma)_2 + 2C(P'P'\pi)_2$$

$$P'_{01} = E_{4P'} + K_{4P'_1} - V_0^M \quad 4P' \quad 4P'$$

$$P'_{02} = E_{4P'} + K_{4P'_2} - V_0^M \quad 4P' \quad 4P'$$

$$P'_1 = E_{4P'} S(P'P'\sigma)_2 - V_0^M T(P'P'\sigma)_2 + V(P'P'\sigma)_2$$

$$P'_2 = E_{4P'} S(P'P'\pi)_2 - V_0^M T(P'P'\pi)_2 + V(P'P'\pi)_2$$

$$P'_5 = E_{4P'} S(P'P'\sigma)_6 - V_0^M T(P'P'\sigma)_6 + V(P'P'\sigma)_6$$

$$P'_6 = E_{4P'} S(P'P'\pi)_6 - V_0^M T(P'P'\pi)_6 + V(P'P'\pi)_6$$

$$P'_7 = E_{4P'} S(P'P'\sigma)_8 - V_0^M T(P'P'\sigma)_8 + V(P'P'\sigma)_8$$

$$P'_8 = E_{4P'} S(P'P'\pi)_8 - V_0^M T(P'P'\pi)_8 + V(P'P'\pi)_8$$

$$V_1 = E_{2p} S(sp\sigma)_2 - V_0^0 T(sp\sigma)_2 + V(sp\sigma)_2$$

Tableau (II-10) : suite

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

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

$$V_3' = E_{18}' - E_{20}'$$

$$V_4' = 3E_{18}' - 4E_{19}' + E_{20}'$$

$$V_5' = E_{4S}' S(D'D'\sigma)_2 - V_0^M T(D'S'\sigma)_2 + V(D'S'\sigma)_2$$

$$V_6' = E_{4P}' S(D'P'\sigma)_2 - V_0^M T(D'P'\sigma)_2 + V(D'P'\sigma)_2$$

$$V_7' = E_{4P}' S(D'P'\pi)_2 - V_0^M T(D'P'\pi)_2 + V(D'P'\pi)_2$$

$$V_8' = E_{19}' - E_{20}'$$

$$V_9' = E_{18}' - E_{20}'$$

$$V_{10}' = E_{4P}' S(S'P'\sigma)_2 - V_0^M T(S'P'\sigma)_2 + V(S'P'\sigma)_2$$

$$V_{11}' = E_{4P}' S(S'P'\sigma)_6 - V_0^M T(S'P'\sigma)_6 + V(S'P'\sigma)_6$$

$$V_{12}' = E_{4P}' S(P'P'\sigma)_2 - V_0^M T(P'P'\sigma)_2 + V(P'P'\sigma)_2$$

$$- E_{4P}' S(P'P'\pi)_2 + V_0^M T(P'P'\pi)_2 - V(P'P'\pi)_2$$

$$V_{13}' = E_{4P}' S(P'P'\sigma)_6 - V_0^M T(P'P'\sigma)_6 + V(P'P'\sigma)_6$$

$$- E_{4P}' S(P'P'\pi)_6 + V_0^M T(P'P'\pi)_6 - V(P'P'\pi)_6$$

$$V_{14}' = E_{4P}' S(P'P'\sigma)_8 - V_0^M T(P'P'\sigma)_8 + V(P'P'\sigma)_8$$

$$- E_{4P}' S(P'P'\pi)_8 + V_0^M T(P'P'\pi)_8 - V(P'P'\pi)_8$$

$$E_5' = E_{3D}' S(sD'\sigma)_1 - V_0^M T(sD'\sigma)_1 + V(sD'\sigma)_1$$

$$V_{15}' = E_5'$$

Tableau (II-10) : suite

$$V'_{16} = E'_5$$

$$V'_{17} = E'_5$$

$$V'_{18} = E_{4S}' S(sS'\sigma)_1 - V_0^M T(sS'\sigma)_1 + V(sS'\sigma)_1$$

$$V'_{19} = E_{4S}' S(sS'\sigma)_3 - V_0^M T(sS'\sigma)_3 + V(sS'\sigma)_3$$

$$V'_{20} = E_{4P}' S(sP'\sigma)_1 - V_0^M T(sP'\sigma)_1 + V(sP'\sigma)_1$$

$$V'_{21} = E_{4P}' S(sP'\sigma)_3 - V_0^M T(sP'\sigma)_3 + V(sP'\sigma)_3$$

$$E'_{10} = E_{3D}' S(pD'\sigma)_1 - V_0^M T(pD'\sigma)_1 + V(pD'\sigma)_1$$

$$E'_{11} = E_{3D}' S(pD'\pi)_1 - V_0^M T(pD'\pi)_1 + V(pD'\pi)_1$$

$$V'_{22} = E'_{10}$$

$$V'_{23} = E'_{11}$$

$$V'_{24} = E'_{10}$$

$$V'_{25} = E'_{11}$$

$$V'_{26} = E'_{11}$$

$$V'_{27} = E_{4S}' S(pS'\sigma)_1 - V_0^M T(pS'\sigma)_1 + V(pS'\sigma)_1$$

$$V'_{28} = E_{4S}' S(pS'\sigma)_3 - V_0^M T(pS'\sigma)_3 + V(pS'\sigma)_3$$

$$V'_{29} = E_{4P}' S(pP'\sigma)_1 - V_0^M T(pP'\sigma)_1 + V(pP'\sigma)_1$$

$$V'_{30} = E_{4P}' S(pP'\pi)_1 - V_0^M T(pP'\pi)_1 + V(pP'\pi)_1$$

$$V'_{31} = E_{4P}' S(pP'\sigma)_3 - V_0^M T(pP'\sigma)_3 + V(pP'\sigma)_3$$

$$V'_{32} = E_{4P}' S(pP'\pi)_3 - V_0^M T(pP'\pi)_3 + V(pP'\pi)_3$$

Tableau (II-10) : suite

$$K_{3D_{22}}'' = C(D''D''\sigma)_1 + \frac{8}{3} C(D''D''\pi)_1 + \frac{7}{3} C(D''D''\delta)_1 \\ + \frac{5}{2} C(D''D''\sigma)_2 + \frac{14}{3} C(D''D''\pi)_2 + \frac{29}{6} C(D''D''\delta)_2$$

$$E_{18}'' = E_{3D}'' S(D''D''\sigma)_2 - V_0^M T(D''D''\sigma)_2 + V(D''D''\sigma)_2$$

$$E_{19}'' = E_{3D}'' S(D''D''\pi)_2 - V_0^M T(D''D''\pi)_2 + V(D''D''\pi)_2$$

$$E_{20}'' = E_{3D}'' S(D''D''\delta)_2 - V_0^M T(D''D''\delta)_2 + V(D''D''\delta)_2$$

$$A_0'' = E_{3D}'' - 2A''/63 + K_{3D_{22}}'' - V_0^M 3D'' 3D''$$

$$A_1'' = E_{18}''$$

$$A_2'' = E_{19}''$$

$$A_3'' = E_{20}''$$

$$K_{3D_{32}}'' = 2C(D''D''\sigma)_1 + \frac{4}{3} C(D''D''\pi)_1 + \frac{8}{3} C(D''D''\delta)_1 \\ + 2C(D''D''\sigma)_2 + \frac{16}{3} C(D''D''\pi)_2 + \frac{14}{3} C(D''D''\delta)_2$$

$$B_0'' = E_{3D}'' + 8A''/63 + K_{3D_{32}}'' - V_0^M 3D'' 3D''$$

$$B_2'' = E_{19}''$$

$$B_3'' = E_{20}''$$

$$K_{3D_{31}}'' = 4C(D''D''\pi)_1 + 2C(D''D''\delta)_1 + 3C(D''D''\sigma)_2 \\ + 4C(D''D''\pi)_2 + 5C(D''D''\delta)_2$$

$$C_0'' = E_{3D}'' - 4A''/21 + K_{3D_{31}}'' - V_0^M 3D'' 3D''$$

$$C_1'' = E_{18}''$$

$$C_3'' = E_{20}''$$

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

Tableau (II-10) : suite

$$\begin{aligned}
 D_0'' &= E_{4S}'' + K_{4S}'' - V_0^M \quad 4S'' \quad 4S'' \\
 D_1'' &= E_{4S}'' \quad S(S''S''\sigma)_2 - V_0^M \quad T(S''S''\sigma)_2 + V(S''S''\sigma)_2 \\
 D_3'' &= E_{4S}'' \quad S(S''S''\sigma)_6 - V_0^M \quad T(S''S''\sigma)_6 + V(S''S''\sigma)_6 \\
 D_4'' &= E_{4S}'' \quad S(S''S''\sigma)_8 - V_0^M \quad T(S''S''\sigma)_8 + V(S''S''\sigma)_8 \\
 K_{4P_1}'' &= 2C(P''P''\sigma)_1 + 4C(P''P''\pi)_1 + 4C(P''P''\sigma)_2 + 8C(P''P''\pi)_2 \\
 K_{4P_2}'' &= 2C(P''P''\sigma)_1 + 4C(P''P''\pi)_1 + 10C(P''P''\sigma)_2 + 2C(P''P''\pi)_2 \\
 P_{01}'' &= E_{4P}'' + K_{4P_1}'' - V_0^M \quad 4P'' \quad 4P'' \\
 P_{02}'' &= E_{4P}'' + K_{4P_2}'' - V_0^M \quad 4P'' \quad 4P'' \\
 P_1'' &= E_{4P}'' \quad S(P''P''\sigma)_2 - V_0^M \quad T(P''P''\sigma) + V(P''P''\sigma)_2 \\
 P_2'' &= E_{4P}'' \quad S(P''P''\pi)_2 - V_0^M \quad T(P''P''\pi) + V(P''P''\pi)_2 \\
 P_5'' &= E_{4P}'' \quad S(P''P''\sigma)_6 - V_0^M \quad T(P''P''\sigma)_6 + V(P''P''\sigma)_6 \\
 P_6'' &= E_{4P}'' \quad S(P''P''\pi)_6 - V_0^M \quad T(P''P''\pi)_6 + V(P''P''\pi)_6 \\
 P_7'' &= E_{4P}'' \quad S(P''P''\sigma)_8 - V_0^M \quad T(P''P''\sigma)_8 + V(P''P''\sigma)_8 \\
 P_8'' &= E_{4P}'' \quad S(P''P''\pi)_8 - V_0^M \quad T(P''P''\pi)_8 + V(P''P''\pi)_8 \\
 V_3'' &= E_{18}'' - E_{20}'' \\
 V_4'' &= 3E_{18}'' - 4E_{19}'' + E_{20}'' \\
 V_5'' &= E_{4S}'' \quad S(D''S''\sigma)_2 - V_0^M \quad T(D''S''\sigma)_2 + V(D''S''\sigma)_2 \\
 V_6'' &= E_{4P}'' \quad S(D''P''\sigma)_2 - V_0^M \quad T(D''P''\sigma)_2 + V(D''P''\sigma)_2 \\
 V_7'' &= E_{4P}'' \quad S(D''P''\pi)_2 - V_0^M \quad T(D''P''\pi)_2 + V(D''P''\pi)_2
 \end{aligned}$$

Tableau (II-10) : suite

$$V_8'' = E_{19}'' - E_{20}''$$

$$V_9'' = E_{18}'' - E_{20}''$$

$$V_{10}'' = E_{4P}'' S(S''P''\sigma)_2 - V_0^M T(S''P''\sigma)_2 + V(S''P''\sigma)_2$$

$$V_{11}'' = E_{4P}'' S(S''P''\sigma)_6 - V_0^M T(S''P''\sigma)_6 + V(S''P''\sigma)_6$$

$$V_{12}'' = E_{4P}'' S(P''P''\sigma)_2 - V_0^M T(P''P''\sigma)_2 + V(P''P''\sigma)_2 \\ - E_{4P}'' S(P''P''\sigma)_2 + V_0^M T(P''P''\sigma)_2 - V(P''P''\sigma)_2$$

$$V_{13}'' = E_{4P}'' S(P''P''\sigma)_6 - V_0^M T(P''P''\sigma)_6 + V(P''P''\sigma)_6 \\ - E_{4P}'' S(P''P''\sigma)_6 + V_0^M T(P''P''\sigma)_6 - V(P''P''\sigma)_6$$

$$V_{14}'' = E_{4P}'' S(P''P''\sigma)_8 - V_0^M T(P''P''\sigma)_8 + V(P''P''\sigma)_8 \\ - E_{4P}'' S(P''P''\sigma)_8 + V_0^M T(P''P''\sigma)_8 - V(P''P''\sigma)_8$$

$$E_5'' = E_{3D}'' S(sD''\sigma)_1 - V_0^M T(sD''\sigma)_1 + V(sD''\sigma)_1$$

$$V_{15}'' = E_5''$$

$$V_{16}'' = E_5''$$

$$V_{17}'' = E_5''$$

$$V_{18}'' = E_{4S}'' S(sS''\sigma)_1 - V_0^M T(sS''\sigma)_1 + V(sS''\sigma)_1$$

$$V_{19}'' = E_{4S}'' S(sS''\sigma)_3 - V_0^M T(sS''\sigma)_3 + V(sS''\sigma)_3$$

$$V_{20}'' = E_{4P}'' S(sP''\sigma)_1 - V_0^M T(sP''\sigma)_1 + V(sP''\sigma)_1$$

$$V_{21}'' = E_{4P}'' S(sP''\sigma)_3 - V_0^M T(sP''\sigma)_3 + V(sP''\sigma)_3$$

$$E_{10}'' = E_{3D}'' S(pD''\sigma)_1 - V_0^M T(pD''\sigma)_1 + V(pD''\sigma)_1$$

Tableau (II-10) : suite

$$E''_{11} = E_{3D}'' S(pD''\pi)_1 - V_0^M T(pD''\pi)_1 + V(pD''\pi)_1$$

$$V''_{22} = E''_{10}$$

$$V''_{23} = E''_{11}$$

$$V''_{24} = E''_{10}$$

$$V''_{25} = E''_{11}$$

$$V''_{26} = E''_{11}$$

$$V''_{27} = E_{4S}'' S(pS''\sigma)_1 - V_0^M T(pS''\sigma)_1 + V(pS''\sigma)_1$$

$$V''_{28} = E_{4S}'' S(pS''\sigma)_3 - V_0^M T(pS''\sigma)_3 + V(pS''\sigma)_3$$

$$V''_{29} = E_{4P}'' S(pP''\sigma)_1 - V_0^M T(pP''\sigma)_1 + V(pP''\sigma)_1$$

$$V''_{30} = E_{4P}'' S(pP''\pi)_1 - V_0^M T(pP''\pi)_1 + V(pP''\pi)_1$$

$$V''_{31} = E_{4P}'' S(pP''\sigma)_3 - V_0^M T(pP''\sigma)_3 + V(pP''\sigma)_3$$

$$V''_{32} = E_{4P}'' S(pP''\pi)_3 - V_0^M T(pP''\pi)_3 + V(pP''\pi)_3$$

$$E_{86} = E_{3D}'' S(D'D''\sigma)_2 - V_0^M T(D'D''\sigma)_2 + V(D'D''\sigma)_2$$

$$E_{87} = E_{3D}'' S(D'D''\pi)_2 - V_0^M T(D'D''\pi)_2 + V(D'D''\pi)_2$$

$$E_{88} = E_{3D}'' S(D'D''\delta)_2 - V_0^M T(D'D''\delta)_2 + V(D'D''\delta)_2$$

$$A_1 = E_{86}$$

$$A_2 = E_{87}$$

$$A_3 = E_{88}$$

$$B_1 = E_{86}$$

Tableau (II-10) : suite

$$B_2 = E_{87}$$

$$B_3 = E_{88}$$

$$C_1 = E_{86}$$

$$C_2 = E_{87}$$

$$C_3 = E_{88}$$

$$D_1 = E_{4S}'' S(S'S''\sigma)_2 - V_0^M T(S'S''\sigma)_2 + V(S'S''\sigma)_2$$

$$D_2 = E_{4S}'' S(S'S''\sigma)_4 - V_0^M T(S'S''\sigma)_4 + V(S'S''\sigma)_4$$

$$D_3 = E_{4S}'' S(S'S''\sigma)_6 - V_0^M T(S'S''\sigma)_6 + V(S'S''\sigma)_6$$

$$P_1 = E_{4P}'' S(P'P''\sigma)_2 - V_0^M T(P'P''\sigma)_2 + V(P'P''\sigma)_2$$

$$P_2 = E_{4P}'' S(P'P''\pi)_2 - V_0^M T(P'P''\pi)_2 + V(P'P''\pi)_2$$

$$P_3 = E_{4P}'' S(P'P''\sigma)_4 - V_0^M T(P'P''\sigma)_4 + V(P'P''\sigma)_4$$

$$P_4 = E_{4P}'' S(P'P''\pi)_4 - V_0^M T(P'P''\pi)_4 + V(P'P''\pi)_4$$

$$P_5 = E_{4P}'' S(P'P''\sigma)_6 - V_0^M T(P'P''\sigma)_6 + V(P'P''\sigma)_6$$

$$P_6 = E_{4P}'' S(P'P''\pi)_6 - V_0^M T(P'P''\pi)_6 + V(P'P''\pi)_6$$

$$R_4 = E_{87} - E_{88}$$

$$R_5 = E_{86} - E_{88}$$

$$R_6 = 3E_{86} + 8E_{87} - 11E_{88}$$

$$R_7 = E_{87} - E_{88}$$

$$R_8 = E_{86} - E_{88}$$

Tableau (II-10) : suite

$$R_9 = 3E_{86} + 8E_{87} - 11E_{88}$$

$$R_{10} = 3E_{86} - 8E_{87} + 5E_{88}$$

$$R_{11} = 3E_{86} - 4E_{87} + E_{88}$$

$$R_{12} = 3E_{86} - 8E_{87} + 5E_{88}$$

$$R_{13} = E_{4S}'' (D'S''\sigma)_2 - V_0^M T(D'S''\sigma)_2 + V(D'S''\sigma)_2$$

$$R_{14} = E_{3D}'' S(S'D''\sigma)_2 - V_0^M T(S'D''\sigma)_2 + V(S'D''\sigma)_2$$

$$E_{99} = E_{4P}'' S(D'P''\sigma)_2 - V_0^M T(D'P''\sigma)_2 + V(D'P''\sigma)_2$$

$$E_{100} = E_{4P}'' S(D'P''\pi)_2 - V_0^M T(D'P''\pi)_2 + V(D'P''\pi)_2$$

$$E_{119} = E_{3D}'' S(P'D''\sigma)_2 - V_0^M T(P'D''\sigma)_2 + V(P'D''\sigma)_2$$

$$E_{120} = E_{3D}'' S(P'D''\pi)_2 - V_0^M T(P'D''\pi)_2 + V(P'D''\pi)_2$$

$$R_{15} = \frac{\sqrt{3}}{2} E_{99} + 5E_{100}$$

$$R_{16} = \frac{\sqrt{3}}{2} E_{119} + 5E_{120}$$

$$R_{17} = E_{100}$$

$$R_{18} = E_{99} + \frac{2}{\sqrt{3}} E_{100}$$

$$R_{19} = E_{120}$$

$$R_{20} = E_{119} + \frac{2}{\sqrt{3}} E_{120}$$

$$R_{21} = E_{99} - \frac{2}{\sqrt{3}} E_{100}$$

$$R_{22} = E_{119} - \frac{2}{\sqrt{3}} E_{120}$$

$$R_{23} = 6E_{86} - 5E_{87} - E_{88}$$

Tableau (II-10) : suite

$$R_{24} = 3E_{86} - 2E_{87} - E_{88}$$

$$R_{25} = 3E_{86} - 2E_{87} - E_{88}$$

$$E_{26} = 3E_{86} + 8E_{87} - 11E_{88}$$

$$R_{27} = 3E_{86} + 8E_{87} - 11E_{88}$$

$$R_{28} = E_{3D}'' S(S'D''\sigma)_2 - V_0^M T(S'D''\sigma)_2 + V(S'D''\sigma)_2$$

$$R_{29} = E_{119} - \frac{2}{\sqrt{3}} E_{120}$$

$$R_{30} = E_{120}$$

$$R_{31} = E_{119} + \frac{2}{\sqrt{3}} E_{120}$$

$$R_{32} = 3E_{86} - 2E_{87} - E_{88}$$

$$R_{34} = 3E_{86} - 2E_{87} - E_{88}$$

$$R_{36} = 3E_{86} + 2E_{87} - 5E_{88}$$

$$R_{37} = 3E_{86} - 16E_{87} + 13E_{88}$$

$$R_{38} = 3E_{86} + 2E_{87} - 5E_{88}$$

$$R_{39} = 3E_{86} - 16E_{87} + 13E_{88}$$

$$R_{40} = \sqrt{2} E_{99} + \frac{2}{\sqrt{6}} E_{100}$$

$$R_{41} = \frac{\sqrt{2}}{4} E_{99} + \frac{5}{\sqrt{6}} E_{100}$$

$$R_{42} = \sqrt{2} E_{119} + \frac{2}{\sqrt{6}} E_{120}$$

$$R_{43} = \frac{\sqrt{2}}{4} E_{119} + \frac{5}{\sqrt{6}} E_{120}$$

$$R_{44} = 2E_{99} - \frac{1}{\sqrt{3}} E_{100}$$

Tableau (II-10) : suite

$$R_{45} = 2E_{119} - \frac{1}{\sqrt{3}} E_{120}$$

$$R_{46} = 3E_{86} - 8E_{87} + 5E_{88}$$

$$R_{47} = 3E_{86} - 8E_{87} + 5E_{88}$$

$$R_{48} = E_{3D}'' S(S'D''\sigma)_2 - V_0^M T(S'D''\sigma)_2 + V(S'D''\sigma)_2$$

$$R_{49} = \frac{\sqrt{2}}{3} E_{99} - 2E_{100}$$

$$R_{50} = \frac{\sqrt{3}}{2} E_{119} - 2E_{120}$$

$$R_{51} = E_{99} - \frac{4}{\sqrt{3}} E_{100}$$

$$R_{52} = E_{119} - \frac{4}{\sqrt{3}} E_{120}$$

$$R_{53} = E_{119} + \frac{2}{\sqrt{3}} E_{120}$$

$$R_{54} = \frac{1}{2} E_{99} + \frac{2}{\sqrt{3}} E_{100}$$

$$R_{55} = \frac{1}{2} E_{99} - \frac{7}{\sqrt{3}} E_{100}$$

$$R_{56} = \frac{1}{2} E_{119} + \frac{2}{\sqrt{3}} E_{120}$$

$$R_{57} = \frac{1}{2} E_{119} - \frac{7}{\sqrt{3}} E_{120}$$

$$R_{58} = \frac{\sqrt{3}}{2} E_{99} + 5E_{100}$$

$$R_{59} = \frac{\sqrt{3}}{2} E_{119} + 5E_{120}$$

$$R_{60} = E_{4P}'' S(S'P''\sigma)_2 - V_0^M T(S'P''\sigma)_2 + V(S'P''\sigma)_2$$

$$R_{61} = E_{4P}'' S(S'P''\sigma)_4 - V_0^M T(S'P''\sigma)_4 + V(S'P''\sigma)_4$$

$$R_{62} = E_{4P}'' S(S'P''\sigma)_6 - V_0^M T(S'P''\sigma)_6 + V(S'P''\sigma)_6$$

$$R_{63} = E_{4S}'' S(P'S''\sigma)_2 - V_0^M T(P'S''\sigma)_2 + V(P'S''\sigma)_2$$

Tableau (II-10) : suite

$$\begin{aligned}
 R_{64} &= E_{4S}'' S(P'S''\sigma)_4 - V_0^M T(P'S''\sigma)_4 + V(P'S''\sigma)_4 \\
 R_{65} &= E_{4S}'' S(P'S''\sigma)_6 - V_0^M T(P'S''\sigma)_6 + V(P'S''\sigma)_6 \\
 R_{66} &= P_1 - P_2 \\
 R_{67} &= P_3 - P_4 \\
 R_{68} &= P_5 - P_6 \\
 R_{69} &= (E_{3D}'' - 2A''/63) S(sD''\sigma)_1 - V_0^M T(sD''\sigma)_1 + V(sD''\sigma)_1 \\
 R_{70} &= E_{3D}' S(D's\sigma)_1 - V_0^M T(D's\sigma)_1 + V(D's\sigma)_1 \\
 R_{71} &= (E_{3D}'' + 8A''/63) S(sD''\sigma)_1 - V_0^M T(sD''\sigma)_1 + V(sD''\sigma)_1 \\
 R_{72} &= E_{4S}'' S(sS''\sigma)_1 - V_0^M T(sS''\sigma)_1 + V(sS''\sigma)_1 \\
 R_{73} &= E_{4S}'' S(sS''\sigma)_3 - V_0^M T(sS''\sigma)_3 + V(sS''\sigma)_3 \\
 R_{74} &= E_{4S}' S(S's\sigma)_1 - V_0^M T(S's\sigma)_1 + V(S's\sigma)_1 \\
 R_{75} &= E_{4S}' S(S's\sigma)_3 - V_0^M T(S's\sigma)_3 + V(S's\sigma)_3 \\
 R_{76} &= E_{4P}''(sP''\sigma)_1 - V_0^M(sP''\sigma)_1 + V(sP''\sigma)_1 \\
 R_{77} &= E_{4P}''(sP''\sigma)_3 - V_0^M(sP''\sigma)_3 + V(sP''\sigma)_3 \\
 R_{78} &= E_{4P}'(P's\sigma)_1 - V_0^M(P's\sigma)_1 + V(P's\sigma)_1 \\
 R_{79} &= E_{4P}'(P's\sigma)_3 - V_0^M(P's\sigma)_3 + V(P's\sigma)_3 \\
 R_{80} &= (E_{3D}'' - 2A''/63) S(pD''\sigma)_1 - V_0^M T(pD''\sigma)_1 + V(pD''\sigma)_1 \\
 R_{81} &= (E_{3D}'' - 2A''/63) S(pD''\pi)_1 - V_0^M T(pD''\pi)_1 + V(pD''\pi)_1 \\
 R_{82} &= E_{3D}' S(D'p\sigma)_1 - V_0^M T(D'p\sigma)_1 + V(D'p\sigma)_1
 \end{aligned}$$

Tableau (II-10) : suite

$$\begin{aligned}
 R_{83} &= E_{3D}' S(D' p\pi)_1 - V_0^M T(D' p\pi)_1 + V(D' p\pi)_1 \\
 R_{84} &= (E_{3D}'' + 8A''/63) S(pD''\sigma)_1 - V_0^M T(pD''\sigma)_1 + V(pD''\sigma)_1 \\
 R_{85} &= (E_{3D}'' + 8A''/63) S(pD''\pi)_1 - V_0^M T(pD''\pi)_1 + V(pD''\pi)_1 \\
 R_{86} &= (E_{3D}'' - 4A''/21) S(pD''\pi)_1 - V_0^M T(pD''\pi)_1 + V(pD''\pi)_1 \\
 R_{87} &= E_{4S}'' S(pS''\sigma)_1 - V_0^M T(pS''\sigma)_1 + V(pS''\sigma)_1 \\
 R_{88} &= E_{4S}'' S(pS''\sigma)_3 - V_0^M T(pS''\sigma)_3 + V(pS''\sigma)_3 \\
 R_{89} &= E_{4S}' S(S' p\sigma)_1 - V_0^M T(S' p\sigma)_1 + V(S' p\sigma)_1 \\
 R_{90} &= E_{4S}' S(S' p\sigma)_3 - V_0^M T(S' p\sigma)_3 + V(S' p\sigma)_3 \\
 R_{91} &= E_{4P}'' S(pP''\sigma)_1 - V_0^M T(pP''\sigma)_1 + V(pP''\sigma)_1 \\
 R_{92} &= E_{4P}'' S(pP''\pi)_1 - V_0^M T(pP''\pi)_1 + V(pP''\pi)_1 \\
 R_{93} &= E_{4P}'' S(pP''\sigma)_3 - V_0^M T(pP''\sigma)_3 + V(pP''\sigma)_3 \\
 R_{94} &= E_{4P}'' S(pP''\pi)_3 - V_0^M T(pP''\pi)_3 + V(pP''\pi)_3 \\
 R_{95} &= E_{4P}' S(P' p\sigma)_1 - V_0^M T(P' p\sigma)_1 + V(P' p\sigma)_1 \\
 R_{96} &= E_{4P}' S(P' p\pi)_1 - V_0^M T(P' p\pi)_1 + V(P' p\pi)_1 \\
 R_{97} &= E_{4P}' S(P' p\sigma)_3 - V_0^M T(P' p\sigma)_3 + V(P' p\sigma)_3 \\
 R_{98} &= E_{4P}' S(P' p\pi)_3 - V_0^M T(P' p\pi)_3 + V(P' p\pi)_3
 \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : Eléments de matrice pour la méthode CLOA  
 dans le cas de la structure rhomboédrique  
 (symétrie  $D_{3d}^5$ )  
 HR et HI (parties réelle et imaginaire de  
 l'Hamiltonien H) sont données séparément.

1) Partie réelle HR

Interaction oxygène O' - oxygène O'

$$HR_{1,1} = s_0 + 2s_1 (2 \cos 3X \cos Y + \cos 2Y)$$

$$HR_{2,2} = p_0 + (3p_1 + p_2) \cos 3X \cos Y + 2p_2 \cos 2Y$$

$$HR_{3,3} = p_0 + (p_1 + 3p_2) \cos 3X \cos Y + 2p_1 \cos 2Y$$

$$HR_{4,4} = p_0 + 4p_2 \cos 3X \cos Y + 2p_2 \cos 2Y$$

$$HR_{2,3} = -\sqrt{3} V_2 \sin 3X \sin Y$$

Interaction métal M' - métal M'

$$HR_{5,5} = A'_0 + \left(\frac{9}{4}A'_1 + A'_2 + \frac{3}{4}A'_3\right) \cos 3X \cos Y + 2A'_2 \cos 2Y$$

$$HR_{6,6} = B'_0 + (B'_2 + 3B'_3) \cos 3X \cos Y + 2B'_2 \cos 2Y$$

$$HR_{7,7} = B'_0 + (3B'_2 + B'_3) \cos 3X \cos Y + 2B'_3 \cos 2Y$$

$$HR_{8,8} = C'_0 + \frac{1}{2}(C'_1 + 3C'_3)(2 \cos 3X \cos Y + \cos 2Y)$$

$$HR_{9,9} = A'_0 + \left(\frac{3}{4}A'_1 + 3A'_2 + \frac{1}{4}A'_3\right) \cos 3X \cos Y + \left(\frac{3}{2}A'_1 + \frac{1}{2}A'_3\right) \cos 2Y$$

$$HR_{10,10} = D'_0 + 2D'_1(2 \cos 3X \cos Y + \cos 2Y) + 2D'_3(2 \cos(X-4Z) \cos Y$$

$$+ 2 \cos 3X \cos 3Y + \cos(2X+4Z) + \cos 6X)$$

$$+ 2D'_4(2 \cos(2X+4Z) \cos 2Y + \cos(4X-4Z) + \cos 4Y$$

$$+ 2 \cos 6X \cos 2Y)$$

$$HR_{11,11} = P'_{01} + (3P'_1 + P'_2) \cos 3X \cos Y + 2P'_2 \cos 2Y$$

$$+ \frac{1}{9}(P'_5 + 35P'_6) \cos(X-4Z) \cos Y + (P'_5 + 3P'_6) \cos 3X \cos 3Y$$

$$+ \frac{2}{9}(P'_5 + 8P'_6) \cos(2X+4Z) + 2P'_5 \cos 6X + 2P'_8 \cos 4Y$$

$$+ \frac{2}{3}(P'_7 + 2P'_8) \cos(4X-4Z) + \frac{1}{3}(P'_7 + 11P'_8) \cos(2X+4Z) \cos 2Y$$

$$+ (3P'_7 + P'_8) \cos 6X \cos 2Y$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned} HR_{12,12} = & P'_{01} + (P'_1 + 3P'_2) \cos 3X \cos Y + 2P'_1 \cos 2Y \\ & + \frac{1}{3}(P'_5 + 11P'_6) \cos(X-4Z) \cos Y + (3P'_5 + P'_6) \cos 3X \cos 3Y \\ & + 2P'_6(\cos(2X+4Z) + \cos 6X) + 2P'_7 \cos 4Y + 2P'_8 \cos(4X-4Z) \\ & + (P'_7 + 3P'_8)(\cos(2X+4Z) \cos 2Y + \cos 6X \cos 2Y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} HR_{13,13} = & P'_{02} + 2P'_2(2 \cos 3X \cos Y + \cos 2Y) + \frac{2}{9}(8P'_5 + P'_6)(2 \cos(X \\ & -4Z) \cos Y + \cos(2X+4Z)) + 2P'_6(2 \cos 3X \cos 3Y + \cos 6X) \\ & + \frac{2}{3}(2P'_7 + P'_8)(\cos(4X-4Z) + 2 \cos(2X+4Z) \cos 2Y) \\ & + 2P'_8(\cos 4Y + 2 \cos 6X \cos 2Y) \end{aligned}$$

$$HR_{5,6} = -10 \sqrt{2} A' / 63$$

$$HR_{5,8} = \frac{3}{2} V'_3 \sin 3X \sin Y$$

$$HR_{5,9} = -\frac{\sqrt{3}}{4} V'_4 \sin 3X \sin Y$$

$$HR_{5,10} = -3V'_5 \sin 3X \sin Y$$

$$HR_{6,7} = -\sqrt{3} V'_8 \sin 3X \sin Y$$

$$HR_{7,9} = -HR_{5,6}$$

$$HR_{8,9} = \frac{\sqrt{3}}{2} V'_9(\cos 2Y - \cos 3X \cos Y)$$

$$HR_{8,10} = -V'_5(2 \cos 3X \cos Y + \cos Y)$$

$$HR_{9,10} = -\sqrt{3} V'_8(\cos 2Y - \cos 3X \cos Y)$$

$$\begin{aligned} HR_{11,12} = & -\sqrt{3} V'_{12} \sin 3X \sin Y - \frac{\sqrt{3}}{9} V'_{13}(\sin(X-4Z) \sin Y \\ & + 9 \sin 3X \sin 3Y) - \frac{1}{\sqrt{3}} V'_{14}(\sin(2X+4Z) \sin 2Y \\ & + 3 \sin 6X \sin 2Y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} HR_{11,13} = & -4\frac{\sqrt{2}}{9} V'_{13}(\cos(X-4Z) \cos Y - \cos(2X+4Z)) \\ & + \frac{\sqrt{8}}{3} V'_{14}(\cos(2X+4Z) \cos 2Y - \cos(4X-4Z)) \end{aligned}$$

$$HR_{12,13} = 4\frac{\sqrt{6}}{9} V'_{13} \sin(X-4Z) \sin Y - \frac{4}{\sqrt{6}} V'_{14} \sin(2X+4Z) \sin 2Y$$

Interaction oxygène O' - métal M'

$$HR_{1,5} = -V'_{15} \sin(X+2Z) \sin Y$$

$$HR_{1,6} = V_2 V'_{16} \sin(X+2Z) \sin Y$$

$$HR_{1,7} = \frac{2}{V_6} V'_{16} (\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y)$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned}
 HR_{1,9} &= \frac{1}{\sqrt{3}} V'_{15} (\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 HR_{1,10} &= V'_{18} (\cos(2X-2Z) + 2 \cos(X+2Z) \cos Y) + V'_{19} (2 \cos(2X \\
 &\quad -2Z) \cos 2Y + \cos(4X+2Z) + \cos 6Z) \\
 HR_{1,11} &= \frac{2}{\sqrt{6}} V'_{20} (\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{3} V'_2 (\cos(2X-2Z) \cos 2Y - \cos(4X+2Z)) \\
 HR_{1,12} &= \sqrt{2} V'_{20} \sin(X+2Z) \sin Y - \frac{4}{\sqrt{6}} V'_{21} \sin(2X-2Z) \sin 2Y \\
 HR_{1,13} &= \frac{1}{\sqrt{3}} V'_{20} (\cos(2X-2Z) + 2 \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 &\quad + \frac{1}{3} V'_{21} (2 \cos(2X-2Z) \cos 2Y + \cos(4X+2Z) - 3 \cos 6Z) \\
 HR_{2,5} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (V'_{22} + \frac{4}{\sqrt{3}} V'_{23}) \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{2,6} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (V'_{24} - \frac{2}{\sqrt{3}} V'_{25}) \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{2,7} &= \frac{1}{3} (V'_{24} + \frac{4}{\sqrt{3}} V'_{25}) \cos(X+2Z) \cos Y + \frac{2}{3} (V'_{24} \\
 &\quad - \frac{\sqrt{3}}{6} V'_{25}) \cos(2X-2Z) \\
 HR_{2,8} &= -\frac{\sqrt{2}}{3} V'_{26} (\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 HR_{2,9} &= \frac{\sqrt{2}}{6} (V'_{22} - \frac{8}{\sqrt{3}} V'_{23}) \cos(X+2Z) \cos Y \\
 &\quad + \frac{\sqrt{2}}{3} (V'_{22} + \frac{1}{\sqrt{3}} V'_{23}) \cos(2X-2Z) \\
 HR_{2,10} &= -\frac{2}{\sqrt{6}} V'_{27} (\cos(X+2Z) \cos Y - \cos(2X-2Z)) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{3} V'_{28} (\cos(2X-2Z) \cos 2Y - \cos(4X+2Z)) \\
 HR_{2,11} &= \frac{1}{3} (V'_{29} + 5V'_{30}) \cos(X+2Z) \cos Y + \frac{1}{3} (2V'_{29} + V'_{30}) \cos(2X-2Z) \\
 &\quad + \frac{1}{9} (8V'_{31} + V'_{32}) \cos(4X+2Z) + \frac{4}{9} (V'_{31} + \frac{7}{2} V'_{32}) \cos(2X \\
 &\quad -2Z) \cos 2Y + V'_{32} \cos 6Z \\
 HR_{2,12} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (V'_{21} - V'_{30}) \sin(X+2Z) \sin Y - \frac{4}{3\sqrt{3}} (V'_{31} - V'_{32}) \sin(2X \\
 &\quad -2Z) \sin 2Y
 \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned}
 HR_{2,13} &= -\frac{\sqrt{2}}{3}(V'_{29}-V'_{30})(\cos(X+2Z) \cos Y - \cos(2X-2Z)) \\
 &\quad - \frac{4}{9\sqrt{2}}(V'_{31}-V'_{32})(\cos(4X+2Z) - \cos(2X-2Z) \cos 2Y) \\
 HR_{3,5} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} V'_{22} \cos(X+2Z) \cos Y + \frac{2}{\sqrt{6}} V'_{23} \cos(2X-2Z) \\
 HR_{3,6} &= V'_{24} \cos(X+2Z) \cos Y + \frac{1}{\sqrt{3}} V'_{25} \cos(2X-2Z) \\
 HR_{3,7} &= HR_{2,6} \\
 HR_{3,8} &= -\frac{2}{\sqrt{6}} V'_{26} \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{3,9} &= -HR_{2,5} \\
 HR_{3,10} &= \sqrt{2} V'_{27} \sin(X+2Z) \sin Y - \frac{4}{\sqrt{6}} V'_{28} \sin(2X-2Z) \sin 2Y \\
 HR_{3,11} &= HR_{2,12} \\
 HR_{3,12} &= V'_{30} \cos(2X-2Z) + V'_{32}(\cos(4X+2Z) + \cos 6Z) + (V'_{29} \\
 &\quad + V'_{30}) \cos(X+2Z) \cos Y + \frac{2}{3}(2V'_{31}+V'_{32}) \cos(2X-2Z) \cos 2Y \\
 HR_{3,13} &= \frac{2}{\sqrt{3}}(V'_{29}-V'_{30}) \sin(X+2Z) \sin Y - \frac{4}{3\sqrt{6}}(V'_{31}-V'_{32}) \sin(2X \\
 &\quad - 2Z) \sin Y \\
 HR_{4,5} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}(V'_{22}-\frac{2}{\sqrt{3}} V'_{23}) \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{4,6} &= \frac{2}{\sqrt{6}}(V'_{24}+\frac{1}{\sqrt{3}} V'_{25}) \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{4,7} &= \frac{2}{3\sqrt{2}}(V'_{24}+\frac{1}{\sqrt{3}} V'_{25})(\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 HR_{4,8} &= \frac{2}{3} V'_{26}(2 \cos(X+2Z) \cos Y + \cos(2X-2Z)) \\
 HR_{4,9} &= \frac{1}{3}(V'_{22}-\frac{2}{\sqrt{3}} V'_{23})(\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 HR_{4,10} &= \frac{1}{\sqrt{3}} V'_{27}(2 \cos(X+2Z) \cos Y + \cos(2X-2Z)) \\
 &\quad + \frac{1}{3} V'_{28}(2 \cos(2X-2Z) \cos 2Y + \cos(4X+2Z) - 3 \cos 6Z) \\
 HR_{4,11} &= HR_{2,13} \\
 HR_{4,12} &= HR_{3,13}
 \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned} HR_{4,13} &= \frac{1}{3}(V'_{29} + 2V'_{30})(2 \cos(X+2Z) \cos Y + \cos(2X-2Z)) \\ &+ \frac{1}{9}(V'_{31} + 8V'_{32})(2 \cos(2X-2Z) \cos 2Y + \cos(4X+2Z)) \\ &+ V'_{31} \cos 6Z \end{aligned}$$

Interaction oxygène O'' - oxygène O''

$$HR_{14,14} = HR_{1,1}$$

$$HR_{15,15} = HR_{2,2}$$

$$HR_{16,16} = HR_{3,3}$$

$$HR_{17,17} = HR_{4,4}$$

$$HR_{15,16} = HR_{2,3}$$

Interaction métal M'' - métal M''

$$HR_{18,18} = A''_0 + \left(\frac{9}{4}A''_1 + A''_2 + \frac{3}{4}A''_3\right) \cos 3X \cos Y + 2A''_2 \cos 2Y$$

$$HR_{19,19} = B''_0 + (3B''_2 + B''_3) \cos 3X \cos Y + 2B''_2 \cos 2Y$$

$$HR_{20,20} = B''_0 + (B''_2 + 3B''_3) \cos 3X \cos Y + 2B''_3 \cos 2Y$$

$$HR_{21,21} = C''_0 + \frac{1}{2}(C''_1 + 3C''_3)(2 \cos 3X \cos Y + \cos 2Y)$$

$$HR_{22,22} = A''_0 + \left(\frac{3}{4}A''_1 + 3A''_2 + \frac{1}{4}A''_3\right) \cos 3X \cos Y + \frac{1}{2}(3A''_1 + A''_3) \cos 2Y$$

$$\begin{aligned} HR_{23,23} &= D''_0 + 2D''_1(2 \cos 3X \cos Y + \cos 2Y) \\ &+ 2D''_3(2 \cos(X-4Z) \cos Y + 2 \cos 3X \cos 3Y \\ &+ \cos(2X+4Z) + \cos 6X) + 2D''_4(2 \cos(2X+4Z) \cos 2Y \\ &+ \cos(4X-4Z) + \cos 4Y + 2 \cos 6X \cos 2Y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} HR_{24,24} &= P''_{01} + (3P''_1 + P''_2) \cos 3X \cos Y + 2P''_2 \cos 2Y \\ &+ \frac{1}{9}(P''_5 + 35P''_6) \cos(X-4Z) \cos Y + (P''_5 + 3P''_6) \cos 3X \cos 3Y \\ &+ \frac{2}{9}(P''_5 + 8P''_6) \cos(2X+4Z) + 2P''_5 \cos 6X \\ &+ (3P''_7 + P''_8) \cos 6X \cos 2Y + 2P''_8 \cos 4Y + \frac{2}{3}(P''_7 \\ &+ 2P''_8) \cos(4X-4Z) + \frac{1}{3}(P''_7 + 11P''_8) \cos(2X+4Z) \cos 2Y \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned} HR_{25,25} = & P_{01}'' + (P_1'' + 3P_2'') \cos 3X \cos Y + 2P_1'' \cos 2Y \\ & + \frac{1}{3}(P_5'' + 11P_6'') \cos(X-4Z) \cos Y + (3P_5'' \\ & + P_6'') \cos 3X \cos 3Y + 2P_6''(\cos(2X+4Z) + \cos 6X) \\ & + 2P_7'' \cos 4Y + 2P_8'' \cos(4X-4Z) + (P_7'' + 3P_8'')(\cos(2X \\ & + 4Z) \cos 2Y + \cos 6X \cos 2Y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} HR_{26,26} = & P_{02}'' + 2P_2''(2 \cos 3X \cos Y + \cos 2Y) + \frac{2}{9}(8P_5'' \\ & + P_6'')(2 \cos(X-4Z) \cos Y + \cos(2X+4Z)) \\ & + 2P_6''(2 \cos 3X \cos 3Y + \cos 6X) + \frac{2}{3}(2P_7'' + P_8'')(\cos(4X-4Z) \\ & + 2 \cos(2X+4Z) \cos 2Y) + 2P_8''(\cos 4Y + 2 \cos 6X \cos 2Y) \end{aligned}$$

$$HR_{18,19} = -10 \sqrt{2} A''/63$$

$$HR_{18,21} = \frac{3}{2} V_3'' \sin 3X \sin Y$$

$$HR_{18,22} = -\frac{\sqrt{3}}{4} V_4'' \sin 3X \sin Y$$

$$HR_{18,23} = -3V_5'' \sin 3X \sin Y$$

$$HR_{19,20} = -\sqrt{3} V_8'' \sin 3X \sin Y$$

$$HR_{20,22} = -HR_{18,19}$$

$$HR_{21,22} = \frac{\sqrt{3}}{2} V_9''(\cos 2Y - \cos 3X \cos Y)$$

$$HR_{21,23} = -V_5''(2 \cos 3X \cos Y + \cos 2Y)$$

$$HR_{22,23} = -\sqrt{3} V_5''(\cos 2Y - \cos 3X \cos Y)$$

$$\begin{aligned} HR_{24,25} = & -\sqrt{3} V_{12}'' \sin 3X \sin Y - \frac{\sqrt{3}}{9} V_{13}''(\sin(X-4Z) \sin Y \\ & + 9 \sin 3X \sin 3Y) - \frac{1}{\sqrt{3}} V_{14}''(\sin(2X+4Z) \sin 2Y \\ & + 3 \sin 6X \sin 2Y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} HR_{24,26} = & -\frac{4\sqrt{2}}{9} V_{13}''(\cos(X-4Z) \cos Y - \cos(2X+4Z)) \\ & + \frac{\sqrt{8}}{3} V_{14}''(\cos(2X+4Z) \cos 2Y - \cos(4X-4Z)) \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$HR_{25,26} = \frac{4\sqrt{6}}{9} V''_{13} \sin(X-4Z) \sin Y - \frac{4}{\sqrt{6}} V''_{14} \sin(2X+4Z) \sin 2Y$$

Interaction oxygène O'' - métal M''

$$HR_{14,18} = -V''_{15} \sin(X-4Z) \sin Y$$

$$HR_{14,19} = \sqrt{2} V''_{16} \sin(X-4Z) \sin Y$$

$$HR_{14,20} = \frac{2}{\sqrt{6}} V''_{16} (\cos(2X+4Z) - \cos(X-4Z) \cos Y)$$

$$HR_{14,22} = \frac{1}{\sqrt{3}} V''_{15} (\cos(2X+4Z) - \cos(X-4Z) \cos Y)$$

$$HR_{14,23} = V''_{18} (\cos(2X+4Z) + 2 \cos(X-4Z) \cos Y) \\ + V''_{19} (1 + 2 \cos(2X+4Z) \cos 2Y + \cos(4X-4Z))$$

$$HR_{14,24} = \frac{2}{\sqrt{6}} V''_{20} (\cos(2X+4Z) - \cos(X-4Z) \cos Y) \\ + \frac{\sqrt{8}}{3} V''_{21} (\cos(2X+4Z) \cos 2Y - \cos(4X-4Z))$$

$$HR_{14,25} = \sqrt{2} V''_{20} \sin(X-4Z) \sin Y - \frac{4}{\sqrt{6}} V''_{21} \sin(2X+4Z) \sin 2Y$$

$$HR_{14,26} = \frac{1}{\sqrt{3}} V''_{20} (\cos(2X+4Z) + 2 \cos(X-4Z) \cos Y) \\ + \frac{1}{3} V''_{21} (2 \cos(2X+4Z) \cos 2Y + \cos(4X-4Z) - 3)$$

$$HR_{15,18} = \frac{1}{\sqrt{6}} (V''_{22} + \frac{4}{\sqrt{3}} V''_{23}) \sin(X-4Z) \sin Y$$

$$HR_{15,19} = -\frac{1}{\sqrt{3}} (V''_{24} - \frac{2}{\sqrt{3}} V''_{25}) \sin(X-4Z) \sin Y$$

$$HR_{15,20} = \frac{1}{3} (V''_{24} + \frac{4}{\sqrt{3}} V''_{25}) \cos(X-4Z) \cos Y + \frac{2}{3} (V''_{24} \\ - \frac{\sqrt{3}}{6} V''_{25}) \cos(2X+4Z)$$

$$HR_{15,21} = -\frac{\sqrt{2}}{3} V''_{26} (\cos(2X+4Z) - \cos(X-4Z) \cos Y)$$

$$HR_{15,22} = \frac{\sqrt{2}}{6} (V''_{22} - \frac{8}{\sqrt{3}} V''_{23}) \cos(X-4Z) \cos Y \\ + \frac{\sqrt{2}}{3} (V''_{22} + \frac{1}{\sqrt{3}} V''_{23}) \cos(2X+4Z)$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned} \text{HR}_{15,23} &= -\frac{2}{\sqrt{6}} V_{27}'' (\cos(X-4Z) \cos Y - \cos(2X+4Z)) \\ &+ \frac{\sqrt{8}}{3} V_{28}'' (\cos(2X+4Z) \cos 2Y - \cos(4X-4Z)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}_{15,24} &= \frac{1}{3} (V_{29}'' + 5 V_{30}'') \cos(X-4Z) \cos Y + \frac{1}{3} (2 V_{29}'' \\ &+ V_{30}'') \cos(2X+4Z) + \frac{1}{9} (8 V_{31}'' + V_{32}'') \cos(4X-4Z) \\ &+ \frac{4}{9} (V_{31}'' + \frac{7}{2} V_{32}'') \cos(2X+4Z) \cos 2Y + V_{32}'' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}_{15,25} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (V_{29}'' - V_{30}'') \sin(X-4Z) \sin Y - \frac{4}{3\sqrt{3}} (V_{31}'' \\ &- V_{32}'') \sin(2X+4Z) \sin 2Y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}_{15,26} &= -\frac{\sqrt{2}}{3} (V_{29}'' - V_{30}'') (\cos(X-4Z) \cos Y - \cos(2X+4Z)) \\ &- \frac{4}{9\sqrt{2}} (V_{31}'' - V_{32}'') (\cos(4X-4Z) - \cos(2X+4Z) \cos 2Y) \end{aligned}$$

$$\text{HR}_{16,18} = -\frac{1}{\sqrt{2}} V_{22}'' \cos(X-4Z) \cos Y + \frac{2}{\sqrt{6}} V_{23}'' \cos(2X+4Z)$$

$$\text{HR}_{16,19} = V_{24}'' \cos(X-4Z) \cos Y + \frac{1}{\sqrt{3}} V_{25}'' \cos(2X+4Z)$$

$$\text{HR}_{16,20} = \text{HR}_{15,19}$$

$$\text{HR}_{16,21} = -\frac{2}{\sqrt{6}} V_{26}'' \sin(X-4Z) \sin Y$$

$$\text{HR}_{16,22} = -\text{HR}_{15,18}$$

$$\text{HR}_{16,23} = \sqrt{2} V_{27}'' \sin(X-4Z) \sin Y - \frac{4}{\sqrt{6}} V_{28}'' \sin(2X+4Z) \sin 2Y$$

$$\text{HR}_{16,24} = \text{HR}_{15,25}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}_{16,25} &= V_{30}'' \cos(2X+4Z) + V_{32}'' (\cos(4X-4Z) + 1) \\ &+ (V_{29}'' + V_{30}'') \cos(X-4Z) \cos Y + \frac{2}{3} (2 V_{31}'' + V_{32}'') \cos(2X \\ &+ 4Z) \cos 2Y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}_{16,26} &= \frac{\sqrt{2}}{3} (V_{29}'' - V_{30}'') \sin(X-4Z) \sin Y - \frac{4}{3\sqrt{6}} (V_{31}'' - V_{32}'') \sin(2X \\ &+ 4Z) \sin 2Y \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$HR_{17,18} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(V_{22}'' - \frac{2}{\sqrt{3}} V_{23}'') \sin(X-4Z) \sin Y$$

$$HR_{17,19} = \frac{2}{\sqrt{6}}(V_{24}'' + \frac{1}{\sqrt{3}} V_{25}'') \sin(X-4Z) \sin Y$$

$$HR_{17,20} = \frac{2}{3\sqrt{2}}(V_{24}'' + \frac{1}{\sqrt{3}} V_{25}'')(\cos(2X+4Z) - \cos(X-4Z) \cos Y)$$

$$HR_{17,21} = \frac{2}{3} V_{26}''(2 \cos(X-4Z) \cos Y + \cos(2X+4Z))$$

$$HR_{17,22} = \frac{1}{3}(V_{22}'' - \frac{2}{\sqrt{3}} V_{23}'')(\cos(2X+4Z) - \cos(X-4Z) \cos Y)$$

$$HR_{17,23} = \frac{1}{\sqrt{3}} V_{27}''(2 \cos(X-4Z) \cos Y + \cos(2X+4Z))$$

$$+ \frac{1}{3} V_{28}''(2 \cos(2X+4Z) \cos 2Y + \cos(4X-4Z) - 3)$$

$$HR_{17,24} = HR_{15,26}$$

$$HR_{17,25} = HR_{16,26}$$

$$HR_{17,26} = \frac{1}{3}(V_{29}'' + 2 V_{30}'')(2 \cos(X-4Z) \cos Y + \cos(2X+4Z))$$

$$+ \frac{1}{9}(V_{31}'' + 8 V_{32}'')(2 \cos(2X+4Z) \cos 2Y + \cos(4X-4Z)) + V_{31}''$$

Interaction oxygène 0' - oxygène 0''

$$HR_{1,14} = 2s_1(\cos(2X-2Z) + 2 \cos(X+2Z) \cos Y) \cos 6Z$$

$$HR_{1,15} = \frac{2}{\sqrt{3}} V_1(\sin(2X-2Z) + \sin(X+2Z) \cos Y) \sin 6Z$$

$$HR_{1,16} = 2V_1 \cos(X+2Z) \sin Y \sin 6Z$$

$$HR_{1,17} = -\frac{\sqrt{8}}{3} V_1(\sin(2X-2Z) - 2 \sin(X+2Z) \cos Y) \sin 6Z$$

$$HR_{2,15} = \frac{2}{3}(p_1 + 2p_2) \cos(2X-2Z) \cos 6Z + \frac{1}{3}(p_1 + 11p_2) \cos(X + 2Z) \cos Y \cos 6Z$$

$$HR_{2,16} = -\frac{1}{\sqrt{3}} V_2 \sin(X+2Z) \sin Y \cos 6Z$$

Tableau (II-11) : suite

$$HR_{2,17} = -\frac{\sqrt{8}}{3} V_2 (\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \cos 6Z$$

$$HR_{3,16} = 2p_2 \cos(2X-2Z) \cos 6Z + (p_1+3p_2) \cos(X+2Z) \cos Y \cos 6Z$$

$$HR_{3,17} = -\frac{4}{\sqrt{6}} V_2 \sin(X+2Z) \sin Y \cos 6Z$$

$$HR_{4,17} = \frac{2}{3}(2p_1+p_2)(\cos(2X-2Z) + 2 \cos(X+2Z) \cos Y) \cos 6Z$$

$$HR_{2,14} = -HR_{1,15}$$

$$HR_{3,14} = -HR_{1,16}$$

$$HR_{4,14} = -HR_{1,17}$$

$$HR_{3,15} = HR_{2,16}$$

$$HR_{4,15} = HR_{2,17}$$

$$HR_{4,16} = HR_{3,17}$$

Interaction métal M' - métal M''

$$HR_{5,18} = \frac{2}{3}(A_2+2A_3) \cos(2X-2Z) + \frac{1}{4}(A_1+4A_2+11A_3) \cos(X+2Z) \cos Y$$

$$HR_{5,19} = -\frac{\sqrt{8}}{3} R_4 \cos(2X-2Z) + \frac{1}{\sqrt{2}} R_5 \cos(X+2Z) \cos Y$$

$$HR_{5,20} = -\frac{\sqrt{6}}{18} R_6 \sin(X+2Z) \sin Y$$

$$HR_{5,21} = -\frac{1}{6} R_{10} \sin(X+2Z) \sin Y$$

$$HR_{5,22} = \frac{\sqrt{3}}{36} R_{11} \sin(X+2Z) \sin Y$$

$$HR_{5,23} = -R_{13} \sin(X+2Z) \sin Y$$

$$HR_{6,18} = -\frac{\sqrt{8}}{3} R_7 \cos(2X-2Z) + \frac{1}{\sqrt{2}} R_8 \cos(X+2Z) \cos Y$$

$$HR_{6,19} = \frac{2}{3}(2B_2+B_3) \cos(2X-2Z) + (2B_1+B_2+B_3) \cos(X+2Z) \cos Y$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned}
 HR_{6,20} &= -\frac{1}{3\sqrt{3}} R_{23} \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{6,21} &= -\frac{\sqrt{2}}{3} R_{24} \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{6,22} &= \frac{1}{3\sqrt{6}} R_{26} \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{6,23} &= -\sqrt{8} R_{13} \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{7,8} &= -\frac{\sqrt{6}}{18} R_9 \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{7,19} &= HR_{6,20} \\
 HR_{7,20} &= \frac{2}{9}(6B_1+B_2+2B_3) \cos(2X-2Z) + \frac{1}{9}(6B_1+19B_2 \\
 &\quad + 11B_3) \cos(X+2Z) \cos Y \\
 HR_{7,21} &= \frac{2}{3\sqrt{6}} R_{32} (\cos(X+2Z) \cos Y - \cos(2X-2Z)) \\
 HR_{7,22} &= -\frac{1}{9\sqrt{2}} (2R_{36} \cos(2X-2Z) + R_{37} \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 HR_{7,23} &= \frac{4}{\sqrt{6}} R_{13} (\cos(X+2Z) \cos Y - \cos(2X-2Z)) \\
 HR_{8,18} &= -\frac{1}{\sqrt{6}} R_{12} \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{8,19} &= -\frac{\sqrt{2}}{3} R_{25} \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{8,20} &= \frac{2}{3\sqrt{6}} R_{34} (\cos(X+2Z) \cos Y - \cos(2X-2Z)) \\
 HR_{8,21} &= \frac{1}{6}(3C_1+8C_2+C_3) (2 \cos(X+2Z) \cos Y + \cos(2X-2Z)) \\
 HR_{8,22} &= \frac{\sqrt{3}}{18} R_{46} (\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 HR_{8,23} &= R_{13} (2 \cos(X+2Z) \cos Y + \cos(2X-2Z)) \\
 HR_{9,18} &= HR_{5,22} \\
 HR_{9,19} &= \frac{1}{3\sqrt{6}} R_{27} \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{9,20} &= -\frac{1}{9\sqrt{2}} (2R_{38} \cos(2X-2Z) + R_{39} \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 HR_{9,21} &= \frac{\sqrt{3}}{18} R_{47} (\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y)
 \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned}
 HR_{9,22} &= \frac{1}{18}(3A_1+8A_2+25A_3) \cos(2X-2Z) + \frac{1}{36}(3A_1 \\
 &\quad + 44A_2+97A_3) \cos(X+2Z) \cos Y \\
 HR_{9,23} &= \frac{1}{\sqrt{3}} R_{13}(\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 HR_{10,18} &= -R_{14} \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{10,19} &= -\sqrt{8} R_{28} \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{10,20} &= \frac{4}{\sqrt{6}} R_{28}(\cos(X+2Z) \cos Y - \cos(2X-2Z)) \\
 HR_{10,21} &= R_{48}(2 \cos(X+2Z) \cos Y + \cos(2X-2Z)) \\
 HR_{10,22} &= \frac{1}{\sqrt{3}} R_{14}(\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 HR_{10,23} &= 2D_1(\cos(2X-2Z) + 2 \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 &\quad + 2D_2(\cos(4X+2Z) + 2 \cos(2X-2Z) \cos 2Y) \\
 &\quad + 2D_3(\cos(X+2Z) \cos 3Y + \cos(5X-2Z) \cos Y) \\
 &\quad + \cos(4X+2Z) \cos 2Y) \\
 HR_{11,24} &= \frac{2}{3}(P_1+2P_2) \cos(2X-2Z) + \frac{1}{3}(P_1+11P_2) \cos(X \\
 &\quad + 2Z) \cos Y + \frac{2}{3}(2P_3+P_4) \cos(4X+2Z) \\
 &\quad + \frac{2}{3}(P_3+5P_4) \cos(2X-2Z) \cos 2Y + \frac{1}{9}(P_5 \\
 &\quad + 35P_6) \cos(X+2Z) \cos 3Y + \frac{4}{9}(4P_5+5P_6) \cos(4X \\
 &\quad + 2Z) \cos 2Y + \frac{1}{9}(25P_5+11P_6) \cos(5X-2Z) \cos Y \\
 HR_{11,25} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} R_{66} \sin(X+2Z) \sin Y - \frac{2}{\sqrt{3}} R_{67} \sin(2X \\
 &\quad - 2Z) \sin 2Y - \frac{\sqrt{3}}{9} R_{68}(3 \sin(X+2Z) \sin 3Y \\
 &\quad + 5 \sin(5X-2Z) \sin Y + 8 \sin(4X+2Z) \sin 2Y) \\
 HR_{11,26} &= \frac{\sqrt{8}}{3} R_{66}(\cos(X-2Z) \cos Y - \cos(2X-2Z)) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{3} R_{67}(\cos(4X+2Z) - \cos(2X-2Z) \cos 2Y) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{9}(\cos(X+2Z) \cos 3Y - 5 \cos(5X-2Z) \cos Y) \\
 &\quad + 4 \cos(4X+2Z) \cos 2Y)
 \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$HR_{12,24} = HR_{11,25}$$

$$\begin{aligned} HR_{12,25} = & (P_1+3P_2) \cos(X+2Z) \cos Y + 2P_2 \cos(2X-2Z) \\ & + 2(P_3+P_4) \cos(2X-2Z) \cos 2Y + 2P_4 \cos(4X+2Z) \\ & + (3P_5+P_6) \cos(X+2Z) \cos 3Y + \frac{1}{3}(P_5+11P_6) \cos(5X \\ & - 2Z) \cos Y + \frac{4}{3}(P_5+2P_6) \cos(4X+2Z) \cos Y + \frac{4}{3}(P_5 \\ & + 2P_6) \cos(4X+2Z) \cos 2Y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} HR_{12,26} = & -\frac{4}{\sqrt{6}} R_{66} \sin(X+2Z) \sin Y + \frac{4}{\sqrt{6}} R_{67} \sin(2X-2Z) \sin 2Y \\ & - \frac{2\sqrt{6}}{9} R_{68} (3 \sin(X+2Z) \sin 3Y - \sin(5X-2Z) \sin Y \\ & + 2 \sin(4X+2Z) \sin 2Y) \end{aligned}$$

$$HR_{13,24} = HR_{11,26}$$

$$HR_{13,25} = HR_{12,26}$$

$$\begin{aligned} HR_{13,26} = & \frac{2}{3}(2P_1+P_2)(\cos(2X-2Z) + 2 \cos(X+2Z) \cos Y) \\ & + \frac{2}{3}(P_3+2P_4)(\cos(4X+2Z) + 2 \cos(2X-2Z) \cos 2Y) \\ & + \frac{4}{9}(2P_5+7P_6)(\cos(X+2Z) \cos 3Y + \cos(5X-2Z) \cos Y \\ & + \cos(4X+2Z) \cos 2Y) \end{aligned}$$

Interaction oxygène O' - métal M''

$$HR_{1,18} = -R_{69} \sin(X-4Z) \sin Y$$

$$HR_{1,19} = \sqrt{2} R_{71} \sin(X-4Z) \sin Y$$

$$HR_{1,20} = \frac{2}{\sqrt{6}} R_{71} (\cos(2X+4Z) - \cos(X-4Z) \cos Y)$$

$$HR_{1,22} = \frac{1}{\sqrt{3}} R_{69} (\cos(2X+4Z) - \cos(X-4Z) \cos Y)$$

$$\begin{aligned} HR_{1,23} = & R_{72} (\cos(2X+4Z) + 2 \cos(X-4Z) \cos Y) \\ & + R_{73} (2 \cos(2X+4Z) \cos 2Y + \cos(4X-4Z) + 1) \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned}
 HR_{1,24} &= -\frac{2}{\sqrt{6}} R_{76} (\cos(2X+4Z) - \cos(X-4Z) \cos Y) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{3} R_{77} (\cos(4X-4Z) - \cos(2X+4Z) \cos 2Y) \\
 HR_{1,25} &= -\sqrt{2} R_{76} \sin(X-4Z) \sin Y + \frac{4}{\sqrt{6}} R_{77} \sin(2X \\
 &\quad + 4Z) \sin 2Y \\
 HR_{1,26} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} R_{76} (\cos(2X+4Z) + 2 \cos(X-4Z) \cos Y) \\
 &\quad - \frac{1}{3} R_{77} (2 \cos(2X+4Z) \cos 2Y + \cos(4X-4Z) - 3) \\
 HR_{2,18} &= -\frac{1}{\sqrt{6}} (R_{80} + \frac{4}{\sqrt{3}} R_{81}) \sin(X-4Z) \sin Y \\
 HR_{2,19} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (R_{84} - \frac{2}{\sqrt{3}} R_{85}) \sin(X-4Z) \sin Y \\
 HR_{2,20} &= -\frac{1}{3} (R_{84} + \frac{4}{\sqrt{3}} R_{85}) \cos(X-4Z) \cos Y - \frac{2}{3} (R_{84} \\
 &\quad - \frac{1}{2\sqrt{3}} R_{85}) \cos(2X+4Z) \\
 HR_{2,21} &= \frac{\sqrt{2}}{3} R_{86} (\cos(2X+4Z) - \cos(X-4Z) \cos Y) \\
 HR_{2,22} &= -\frac{\sqrt{2}}{6} (R_{80} - \frac{8}{\sqrt{3}} R_{81}) \cos(X-4Z) \cos Y - \frac{\sqrt{2}}{3} (R_{80} \\
 &\quad + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{81}) \cos(2X+4Z) \\
 HR_{2,23} &= -\frac{2}{\sqrt{6}} R_{87} (\cos(2X+4Z) - \cos(X-4Z) \cos Y) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{3} R_{88} (\cos(4X-4Z) - \cos(2X+4Z) \cos 2Y) \\
 HR_{2,24} &= \frac{1}{3} (R_{91} + 5R_{92}) \cos(X-4Z) \cos Y + \frac{1}{3} (2R_{91} \\
 &\quad + R_{92}) \cos(2X+4Z) + \frac{1}{9} (8R_{93} + R_{94}) \cos(4X-4Z) \\
 &\quad + \frac{2}{9} (2R_{93} + 7R_{94}) \cos(2X+4Z) \cos 2Y + R_{94} \\
 HR_{2,25} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (R_{91} - R_{92}) \sin(X-4Z) \sin Y - \frac{4}{3\sqrt{3}} (R_{93} \\
 &\quad - R_{94}) \sin(2X+4Z) \sin 2Y
 \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned} \text{HR}_{2,26} &= -\frac{\sqrt{2}}{3}(R_{91}-R_{92})(\cos(X-4Z) \cos Y - \cos(2X+4Z)) \\ &\quad - \frac{\sqrt{8}}{9}(R_{93}-R_{94})(\cos(4X-4Z) - \cos(2X+4Z) \cos 2Y) \end{aligned}$$

$$\text{HR}_{3,18} = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{80} \cos(X-4Z) \cos Y - \frac{2}{\sqrt{6}} R_{81} \cos(2X+4Z)$$

$$\text{HR}_{3,19} = -R_{84} \cos(X-4Z) \cos Y - \frac{1}{\sqrt{3}} R_{85} \cos(2X+4Z)$$

$$\text{HR}_{3,20} = \text{HR}_{2,19}$$

$$\text{HR}_{3,21} = \frac{2}{\sqrt{6}} R_{86} \sin(X-4Z) \sin Y$$

$$\text{HR}_{3,22} = -\text{HR}_{2,18}$$

$$\text{HR}_{3,23} = -\sqrt{2} R_{87} \sin(X-4Z) \sin Y + \frac{\sqrt{8}}{3} R_{88} \sin(2X+4Z) \sin 2Y$$

$$\text{HR}_{3,24} = \text{HR}_{2,25}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}_{3,25} &= (R_{91}+R_{92}) \cos(X-4Z) \cos Y + R_{92} \cos(2X+4Z) \\ &\quad + \frac{2}{3}(2R_{93}+R_{94}) \cos(2X+4Z) \cos 2Y + R_{94} (\cos(4X \\ &\quad - 4Z) + 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}_{3,26} &= \frac{2}{\sqrt{6}}(R_{91}-R_{92}) \sin(X-4Z) \sin Y - \frac{4}{3\sqrt{6}}(R_{93} \\ &\quad - R_{94}) \sin(2X+4Z) \sin 2Y \end{aligned}$$

$$\text{HR}_{4,18} = \frac{1}{\sqrt{3}}(R_{80} - \frac{2}{\sqrt{3}} R_{81}) \sin(X-4Z) \sin Y$$

$$\text{HR}_{4,19} = -\frac{2}{\sqrt{6}}(R_{84} + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{85}) \sin(X-4Z) \sin Y$$

$$\text{HR}_{4,20} = \frac{\sqrt{2}}{3}(R_{84} + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{85})(\cos(X-4Z) \cos Y - \cos(2X+4Z))$$

$$\text{HR}_{4,21} = -\frac{2}{3} R_{86} (2 \cos(X-4Z) \cos Y + \cos(2X+4Z))$$

$$\text{HR}_{4,22} = \frac{1}{3}(R_{80} - \frac{2}{\sqrt{3}} R_{81})(\cos(X-4Z) \cos Y - \cos(2X+4Z))$$

$$\begin{aligned} \text{HR}_{4,23} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} R_{87} (2 \cos(X-4Z) \cos Y + \cos(2X+4Z)) \\ &\quad - \frac{1}{3} R_{88} (2 \cos(2X+4Z) \cos 2Y + \cos(4X-4Z) - 3) \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$HR_{4,24} = HR_{2,26}$$

$$HR_{4,25} = HR_{3,26}$$

$$HR_{4,26} = \frac{1}{3}(R_{91}+2R_{92})(2 \cos(X-4Z) \cos Y + \cos(2X+4Z)) \\ + \frac{1}{9}(R_{93}+8R_{94})(2 \cos(2X+4Z) \cos 2Y + \cos(4X \\ - 4Z)) + R_{93}$$

Interaction métal M' - oxygène O''

$$HR_{5,14} = -R_{70} \sin(X+2Z) \sin Y$$

$$HR_{6,14} = \sqrt{2} R_{70} \sin(X+2Z) \sin Y$$

$$HR_{7,14} = \frac{2}{\sqrt{6}} R_{70}(\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y)$$

$$HR_{9,14} = \frac{1}{\sqrt{3}} R_{70}(\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y)$$

$$HR_{10,14} = R_{74}(\cos(2X-2Z) + 2 \cos(X+2Z) \cos Y) \\ + R_{75}(2 \cos(2X-2Z) \cos 2Y + \cos(4X+2Z) + \cos 6Z)$$

$$HR_{11,14} = \frac{2}{\sqrt{6}} R_{78}(\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \\ + \frac{\sqrt{8}}{3} R_{79}(\cos(2X-2Z) \cos 2Y - \cos(4X+2Z))$$

$$HR_{12,14} = \sqrt{2} R_{78} \sin(X+2Z) \sin Y - \frac{4}{\sqrt{6}} R_{79} \sin(2X-2Z) \sin 2Y$$

$$HR_{13,14} = \frac{1}{\sqrt{3}} R_{78}(\cos(2X-2Z) + 2 \cos(X+2Z) \cos Y) \\ + \frac{1}{3} R_{79}(2 \cos(2X-2Z) \cos 2Y + \cos(4X+2Z) - 3 \cos 6Z)$$

$$HR_{5,15} = \frac{1}{\sqrt{6}}(R_{82} + \frac{4}{\sqrt{3}} R_{83}) \sin(X+2Z) \sin Y$$

$$HR_{6,15} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(R_{82} - \frac{2}{\sqrt{3}} R_{83}) \sin(X+2Z) \sin Y$$

$$HR_{7,15} = \frac{1}{3}(R_{82} + \frac{4}{\sqrt{3}} R_{83}) \cos(X+2Z) \cos Y + \frac{2}{3}(R_{82} \\ - \frac{1}{2\sqrt{3}} R_{83}) \cos(2X-2Z)$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned}
 HR_{8,15} &= -\frac{\sqrt{2}}{3} R_{83} (\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 HR_{9,15} &= \frac{\sqrt{2}}{6} (R_{82} - \frac{8}{\sqrt{3}} R_{83}) \cos(X+2Z) \cos Y \\
 &\quad + \frac{\sqrt{2}}{3} (R_{82} + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{83}) \cos(2X-2Z) \\
 HR_{10,15} &= \frac{2}{\sqrt{6}} R_{89} (\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{3} R_{90} (\cos(2X-2Z) \cos 2Y - \cos(4X+2Z)) \\
 HR_{11,15} &= \frac{1}{3} (R_{95} + 5R_{96}) \cos(X+2Z) \cos Y + \frac{1}{3} (2R_{95} \\
 &\quad + R_{96}) \cos(2X-2Z) + \frac{1}{9} (8R_{97} + R_{98}) \cos(4X \\
 &\quad + 2Z) + \frac{2}{9} (2R_{97} + 7R_{98}) \cos(2X-2Z) \cos 2Y + R_{98} \cos 6Z \\
 HR_{12,15} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (R_{95} - R_{96}) \sin(X+2Z) \sin Y - \frac{4}{3\sqrt{3}} (R_{97} \\
 &\quad - R_{98}) \sin(2X-2Z) \sin 2Y \\
 HR_{13,15} &= -\frac{\sqrt{2}}{3} (R_{95} - R_{96}) (\cos(X+2Z) \cos Y - \cos(2X-2Z)) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{9} (R_{97} - R_{98}) (\cos(2X-2Z) \cos 2Y - \cos(4X+2Z)) \\
 HR_{5,16} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} R_{82} \cos(X+2Z) \cos Y + \frac{2}{\sqrt{6}} R_{83} \cos(2X-2Z) \\
 HR_{6,16} &= R_{82} \cos(X+2Z) \cos Y + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{83} \cos(2X-2Z) \\
 HR_{7,16} &= HR_{6,15} \\
 HR_{8,16} &= -\frac{2}{\sqrt{6}} R_{83} \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{9,16} &= -HR_{5,15} \\
 HR_{10,16} &= \sqrt{2} R_{89} \sin(X+2Z) \sin Y - \frac{8}{\sqrt{3}} R_{90} \sin(2X-2Z) \sin 2Y \\
 HR_{11,16} &= HR_{12,15} \\
 HR_{12,16} &= R_{96} \cos(2X-2Z) + (R_{95} + R_{96}) \cos(X+2Z) \cos Y \\
 &\quad + \frac{2}{3} (2R_{97} + R_{98}) \cos(2X-2Z) \cos 2Y + R_{98} (\cos(4X \\
 &\quad + 2Z) + \cos 6Z)
 \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned}
 HR_{13,16} &= \frac{2}{\sqrt{6}}(R_{95}-R_{96}) \sin(X+2Z) \sin Y - \frac{4}{3\sqrt{6}}(R_{97} \\
 &\quad - R_{98}) \sin(2X-2Z) \sin 2Y \\
 HR_{5,17} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}(R_{82}-\frac{2}{\sqrt{3}} R_{83}) \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{6,17} &= \frac{2}{\sqrt{6}}(R_{82}+\frac{1}{\sqrt{3}} R_{83}) \sin(X+2Z) \sin Y \\
 HR_{7,17} &= -\frac{\sqrt{2}}{3}(R_{82}+\frac{1}{\sqrt{3}} R_{83})(\cos(X+2Z) \cos Y - \cos(2X-2Z)) \\
 HR_{8,17} &= \frac{2}{3} R_{83}(2 \cos(X+2Z) \cos Y + \cos(2X-2Z)) \\
 HR_{9,17} &= -\frac{1}{3}(R_{82}-\frac{2}{\sqrt{3}} R_{83})(\cos(X+2Z) \cos Y - \cos(2X-2Z)) \\
 HR_{10,17} &= \frac{1}{\sqrt{3}} R_{89}(2 \cos(X+2Z) \cos Y + \cos(2X-2Z)) \\
 &\quad + \frac{1}{3} R_{90}(2 \cos(2X-2Z) \cos 2Y + \cos(4X+2Z) - 3 \cos 6Z) \\
 HR_{11,17} &= HR_{13,15} \\
 HR_{12,17} &= HR_{13,16} \\
 HR_{13,17} &= \frac{1}{3}(R_{95}+2R_{96})(2 \cos(X+2Z) \cos Y + \cos(2X-2Z)) \\
 &\quad + \frac{1}{9}(R_{97}+8R_{98})(2 \cos(2X-2Z) \cos 2Y + \cos(4X+2Z)) \\
 &\quad + R_{97} \cos 6Z
 \end{aligned}$$

2) Partie imaginaire HI

Interaction oxygène O' - oxygène O'

$$\begin{aligned}
 HI_{1,2} &= 2\sqrt{3} V_1 \sin 3X \cos Y \\
 HI_{1,3} &= 2V_1(\cos 3X \sin Y + \sin 2Y)
 \end{aligned}$$

Interaction métal M' - métal M'

$$HI_{5,11} = (\frac{3\sqrt{3}}{2} V'_6 - V'_7) \cos 3X \sin Y + 2V'_7 \sin 2Y$$

Tableau (II-11) : suite

$$HI_{5,12} = \frac{3}{2}(V'_6 + \frac{2}{\sqrt{3}} V'_7) \sin 3X \cos Y$$

$$HI_{6,13} = 2V'_7(\cos 3X \sin Y + \sin 2Y)$$

$$HI_{7,13} = 2\sqrt{3} V'_7 \sin 3X \cos Y$$

$$HI_{8,11} = -\sqrt{3} V'_6 \sin 3X \cos Y$$

$$HI_{8,12} = -V'_6(\cos 3X \sin Y + \sin 2Y)$$

$$HI_{9,11} = HI_{5,12}$$

$$HI_{9,12} = \frac{\sqrt{3}}{2}(V'_6 - 2\sqrt{3} V'_7) \cos 3X \sin Y - \sqrt{3} V'_6 \sin 2Y$$

$$HI_{10,11} = 2\sqrt{3} V'_{10} \sin 3X \cos Y + \frac{2}{3} V'_{11}(\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z) + 3 \sin 3X \cos 3Y + 3 \sin 6X)$$

$$HI_{10,12} = 2V'_{10}(\cos 3X \sin Y + \sin 2Y) + \frac{2}{\sqrt{3}} V'_{11}(\cos(X-4Z) \sin Y + 3 \cos 3X \sin 3Y)$$

$$HI_{10,13} = \frac{4\sqrt{2}}{3} V'_{11}(\sin(2X+4Z) - 2 \sin(X-4Z) \cos Y)$$

Interaction oxygène O' - métal M'

$$HI_{1,5} = -V'_{15} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{1,6} = \sqrt{2} V'_{16} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{1,7} = \frac{2}{\sqrt{6}} V'_{16}(\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{1,9} = \frac{1}{\sqrt{3}} V'_{15}(\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{1,10} = -V'_{18}(2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z)) + V'_{19}(2 \sin(2X-2Z) \cos 2Y - \sin(4X+2Z) - \sin 6Z)$$

$$HI_{1,11} = \frac{2}{\sqrt{6}} V'_{20}(\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$+ \frac{\sqrt{8}}{3} V'_{21}(\sin(4X+2Z) + \sin(2X-2Z) \cos 2Y)$$

$$HI_{1,12} = \sqrt{2} V'_{20} \cos(X+2Z) \sin Y + \frac{4}{\sqrt{6}} V'_{21} \cos(2X-2Z) \sin 2Y$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned} \text{HI}_{1,13} &= \frac{1}{\sqrt{3}} V'_{20} (\sin(2X-2Z) - 2 \sin(X+2Z) \cos Y) \\ &+ \frac{1}{3} V'_{21} (2 \sin(2X-2Z) \cos 2Y - \sin(4X+2Z) + 3 \sin 6Z) \end{aligned}$$

$$\text{HI}_{2,5} = \frac{1}{\sqrt{6}} (V'_{22} + \frac{4}{\sqrt{3}} V'_{23}) \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$\text{HI}_{2,6} = -\frac{1}{\sqrt{3}} (V'_{24} - \frac{2}{\sqrt{3}} V'_{25}) \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$\begin{aligned} \text{HI}_{2,7} &= -\frac{1}{3} (V'_{24} + \frac{4}{\sqrt{3}} V'_{25}) \sin(X+2Z) \cos Y + \frac{2}{3} (V'_{24} \\ &- \frac{1}{2\sqrt{3}} V'_{25}) \sin(2X-2Z) \end{aligned}$$

$$\text{HI}_{2,8} = -\frac{\sqrt{2}}{3} V'_{26} (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$\begin{aligned} \text{HI}_{2,9} &= -\frac{\sqrt{2}}{6} (V'_{22} - \frac{8}{\sqrt{3}} V'_{23}) \sin(X+2Z) \cos Y + \frac{\sqrt{2}}{3} (V'_{22} \\ &+ \frac{1}{\sqrt{3}} V'_{23}) \sin(2X-2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}_{2,10} &= \frac{2}{\sqrt{6}} V'_{27} (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z)) \\ &+ \frac{\sqrt{8}}{3} V'_{28} (\sin(2X-2Z) \cos 2Y + \sin(4X+2Z)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}_{2,11} &= -\frac{1}{3} (V'_{29} + 5V'_{30}) \sin(X+2Z) \cos Y + \frac{1}{3} (2V'_{29} \\ &+ V'_{30}) \sin(2X-2Z) - \frac{1}{9} (8V'_{31} + V'_{32}) \sin(4X+2Z) \\ &+ \frac{4}{9} (V'_{31} + \frac{7}{2} V'_{32}) \sin(2X-2Z) \cos 2Y - V'_{32} \sin 6Z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}_{2,12} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (V'_{29} - V'_{30}) \cos(X+2Z) \sin Y + \frac{4}{3\sqrt{3}} (V'_{31} \\ &- V'_{32}) \cos(2X-2Z) \sin 2Y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}_{2,13} &= \frac{\sqrt{2}}{3} (V'_{29} - V'_{30}) (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z)) \\ &+ \frac{4}{9\sqrt{2}} (V'_{31} - V'_{32}) (\sin(4X+2Z) + \sin(2X-2Z) \cos 2Y) \end{aligned}$$

$$\text{HI}_{3,5} = \frac{1}{\sqrt{2}} V'_{22} \sin(X+2Z) \cos Y + \frac{2}{\sqrt{6}} V'_{23} \sin(2X-2Z)$$

$$\text{HI}_{3,6} = -V'_{24} \sin(X+2Z) \cos Y + \frac{1}{\sqrt{3}} V'_{25} \sin(2X-2Z)$$

Tableau (II-11) : suite

$$HI_{3,7} = HI_{2,6}$$

$$HI_{3,8} = -\frac{2}{\sqrt{6}} V'_{26} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{3,9} = -HI_{2,5}$$

$$HI_{3,10} = \sqrt{2} V'_{27} \cos(X+2Z) \sin Y + \frac{4}{\sqrt{6}} V'_{28} \cos(2X-2Z) \sin 2Y$$

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

$$HI_{3,12} = V'_{30} \sin(2X-2Z) - (V'_{29} + V'_{30}) \sin(X+2Z) \cos Y \\ - V'_{32} (\sin(4X+2Z) + \sin 6Z) + \frac{2}{3} (2V'_{31} \\ + V'_{32}) \sin(2X-2Z) \cos 2Y$$

$$HI_{3,13} = \frac{2}{\sqrt{6}} (V'_{29} - V'_{30}) \cos(X+2Z) \sin Y + \frac{4}{3\sqrt{6}} (V'_{31} - V'_{32}) \cos(2X \\ - 2Z) \sin 2Y$$

$$HI_{4,5} = -\frac{1}{\sqrt{3}} (V'_{22} - \frac{2}{\sqrt{3}} V'_{23}) \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{4,6} = \frac{2}{\sqrt{6}} (V'_{24} + \frac{1}{\sqrt{3}} V'_{25}) \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{4,7} = \frac{\sqrt{2}}{3} (V'_{24} + \frac{1}{\sqrt{3}} V'_{25}) (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{4,8} = -\frac{2}{3} V'_{26} (2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{4,9} = \frac{1}{3} (V'_{22} - \frac{2}{\sqrt{3}} V'_{23}) (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{4,10} = -\frac{1}{\sqrt{3}} V'_{27} (2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z)) \\ + \frac{1}{3} V'_{28} (2 \sin(2X-2Z) \cos 2Y - \sin(4X+2Z) + 3 \sin 6Z)$$

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

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

$$HI_{4,13} = -\frac{1}{3} (V'_{29} + 2V'_{30}) (2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z)) \\ + \frac{1}{9} (V'_{31} + 8V'_{32}) (2 \sin(2X-2Z) \cos 2Y - \sin(4X \\ + 2Z) - V'_{31} \sin 6Z)$$

Tableau (II-11) : suite

Interaction oxygène O'' - oxygène O''

$$HI_{14,15} = HI_{1,2}$$

$$HI_{14,16} = HI_{1,3}$$

Interaction métal M'' - métal M''

$$HI_{18,24} = \left(\frac{3\sqrt{3}}{2} V_6'' - V_7''\right) \cos 3X \sin Y + 2V_7'' \sin 2Y$$

$$HI_{18,25} = \frac{3}{2} \left(V_6'' + \frac{2}{\sqrt{3}} V_7''\right) \sin 3X \cos Y$$

$$HI_{19,26} = 2V_7'' (\cos 3X \sin Y + \sin 2Y)$$

$$HI_{20,26} = 2\sqrt{3} V_7'' \sin 3X \cos Y$$

$$HI_{21,24} = -\sqrt{3} V_6'' \sin 3X \cos Y$$

$$HI_{21,25} = -V_6'' (\cos 3X \sin Y + \sin 2Y)$$

$$HI_{22,24} = HI_{18,25}$$

$$HI_{22,25} = \frac{\sqrt{3}}{2} (V_6'' - 2\sqrt{3} V_7'') \cos 3X \sin Y - \sqrt{3} V_6'' \sin 2Y$$

$$HI_{23,24} = 2\sqrt{3} V_{10}'' \sin 3X \cos Y + \frac{2}{3} V_{11}'' (\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z) + 3 \sin 3X \cos 3Y + 3 \sin 6X)$$

$$HI_{23,25} = 2V_{10}'' (\cos 3X \sin Y + \sin 2Y) + \frac{2}{\sqrt{3}} V_{11}'' (\cos(X-4Z) \sin Y + 3 \cos 3X \sin 3Y)$$

$$HI_{23,26} = \frac{4}{3} \sqrt{2} V_{11}'' (\sin(2X+4Z) - 2 \sin(X-4Z) \cos Y)$$

Interaction oxygène O'' - métal M''

$$HI_{14,18} = -V_{15}'' \cos(X-4Z) \sin Y$$

$$HI_{14,19} = \sqrt{2} V_{16}'' \cos(X-4Z) \sin Y$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned}
 HI_{14,20} &= \frac{2}{\sqrt{6}} V''_{16} (\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z)) \\
 HI_{14,22} &= \frac{1}{\sqrt{3}} V''_{15} (\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z)) \\
 HI_{14,23} &= -V''_{18} (2 \sin(X-4Z) \cos Y - \sin(2X+4Z)) \\
 &\quad + V''_{19} (2 \sin(2X+4Z) \cos 2Y - \sin(4X-4Z)) \\
 HI_{14,24} &= \frac{2}{\sqrt{6}} V''_{20} (\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z)) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{3} V''_{21} (\sin(4X-4Z) + \sin(2X+4Z) \cos 2Y) \\
 HI_{14,25} &= \sqrt{2} V''_{20} \cos(X-4Z) \sin Y + \frac{4}{\sqrt{6}} V''_{21} \cos(2X+4Z) \sin 2Y \\
 HI_{14,26} &= \frac{1}{\sqrt{3}} V''_{20} (\sin(2X+4Z) - 2 \sin(X-4Z) \cos Y) \\
 &\quad + \frac{1}{3} V''_{21} (2 \sin(2X+4Z) \cos 2Y - \sin(4X-4Z)) \\
 HI_{15,18} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (V''_{22} + \frac{4}{\sqrt{3}} V''_{23}) \cos(X-4Z) \sin Y \\
 HI_{15,19} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (V''_{24} - \frac{2}{\sqrt{3}} V''_{25}) \cos(X-4Z) \sin Y \\
 HI_{15,20} &= -\frac{1}{3} (V''_{24} + \frac{4}{\sqrt{3}} V''_{25}) \sin(X-4Z) \cos Y \\
 &\quad + \frac{2}{3} (V''_{24} - \frac{1}{2\sqrt{3}} V''_{25}) \sin(2X+4Z) \\
 HI_{15,21} &= -\frac{\sqrt{2}}{3} V''_{26} (\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z)) \\
 HI_{15,22} &= -\frac{\sqrt{2}}{6} (V''_{22} - \frac{8}{\sqrt{3}} V''_{23}) \sin(X-4Z) \cos Y \\
 &\quad + \frac{\sqrt{2}}{3} (V''_{22} + \frac{1}{\sqrt{3}} V''_{23}) \sin(2X+4Z) \\
 HI_{15,23} &= \frac{2}{\sqrt{6}} V''_{27} (\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z)) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{3} V''_{28} (\sin(2X+4Z) \cos 2Y + \sin(4X-4Z)) \\
 HI_{15,24} &= -\frac{1}{3} (V''_{29} + 5V''_{30}) \sin(X-4Z) \cos Y + \frac{1}{3} (2V''_{29} \\
 &\quad + V''_{30}) \sin(2X+4Z) - \frac{1}{9} (8V''_{31} + V''_{32}) \sin(4X \\
 &\quad - 4Z) + \frac{4}{9} (V''_{31} + \frac{7}{2} V''_{32}) \sin(2X+4Z) \cos 2Y
 \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned}
 HI_{15,25} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}(V''_{29}-V''_{30}) \cos(X-4Z) \sin Y \\
 &\quad + \frac{4}{3\sqrt{3}}(V''_{31}-V''_{32}) \cos(2X+4Z) \sin 2Y \\
 HI_{15,26} &= \frac{\sqrt{2}}{3}(V''_{29}-V''_{30})(\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z)) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{9}(V''_{31}-V''_{32})(\sin(4X-4Z) + \sin(2X+4Z) \cos 2Y) \\
 HI_{16,18} &= \frac{1}{\sqrt{2}}V''_{22} \sin(X-4Z) \cos Y + \frac{2}{\sqrt{6}}V''_{23} \sin(2X+4Z) \\
 HI_{16,19} &= -V''_{24} \sin(X-4Z) \cos Y + \frac{1}{\sqrt{3}}V''_{25} \sin(2X+4Z) \\
 HI_{16,20} &= HI_{15,19} \\
 HI_{16,21} &= -\frac{2}{\sqrt{6}}V''_{26} \cos(X-4Z) \sin Y \\
 HI_{16,22} &= -HI_{15,18} \\
 HI_{16,23} &= \sqrt{2}V''_{27} \cos(X-4Z) \sin Y + \frac{4}{\sqrt{6}}V''_{28} \cos(2X+4Z) \sin 2Y \\
 HI_{16,24} &= HI_{15,25} \\
 HI_{16,25} &= V''_{30} \sin(2X+4Z) - (V''_{29}+V''_{30}) \sin(X-4Z) \cos Y \\
 &\quad - V''_{32} \sin(4X-4Z) + \frac{2}{3}(2V''_{31}+V''_{32}) \sin(2X+4Z) \cos 2Y \\
 HI_{16,26} &= \frac{2}{\sqrt{6}}(V''_{29}-V''_{30}) \cos(X-4Z) \sin Y + \frac{4}{3\sqrt{6}}(V''_{31} \\
 &\quad - V''_{32}) \cos(2X+4Z) \sin 2Y \\
 HI_{17,18} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}(V''_{22} - \frac{2}{\sqrt{3}}V''_{23}) \cos(X-4Z) \sin Y \\
 HI_{17,19} &= \frac{2}{\sqrt{6}}(V''_{24} + \frac{1}{\sqrt{3}}V''_{25}) \cos(X-4Z) \sin Y \\
 HI_{17,20} &= \frac{\sqrt{2}}{3}(V''_{24} + \frac{1}{\sqrt{3}}V''_{25})(\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z)) \\
 HI_{17,21} &= -\frac{2}{3}V''_{26}(2 \sin(X-4Z) \cos Y - \sin(2X+4Z)) \\
 HI_{17,22} &= \frac{1}{3}(V''_{22} - \frac{2}{\sqrt{3}}V''_{23})(\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z)) \\
 HI_{17,23} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}V''_{27}(2 \sin(X-4Z) \cos Y - \sin(2X+4Z)) \\
 &\quad + \frac{1}{3}V''_{28}(2 \sin(2X+4Z) \cos 2Y - \sin(4X-4Z))
 \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$HI_{17,24} = HI_{15,26}$$

$$HI_{17,25} = HI_{16,26}$$

$$HI_{17,26} = -\frac{1}{3}(V_{29}''+2V_{30}'')(2 \sin(X-4Z) \cos Y - \sin(2X+4Z)) \\ + \frac{1}{9}(V_{31}''+8V_{32}'')(2 \sin(2X+4Z) \cos 2Y - \sin(4X-4Z))$$

Interaction oxygène 0' - oxygène 0''

$$HI_{1,14} = -2s_1(\cos(2X-2Z) + 2 \cos(X+2Z) \cos Y) \sin 6Z$$

$$HI_{1,15} = \frac{2}{\sqrt{3}} V_1(\sin(2X-2Z) + \sin(X+2Z) \cos Y) \cos 6Z$$

$$HI_{1,16} = 2V_1 \cos(X+2Z) \sin Y \cos 6Z$$

$$HI_{1,17} = \frac{4}{\sqrt{6}} V_1(2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z)) \cos 6Z$$

$$HI_{2,15} = -\frac{2}{3}(p_1+2p_2) \cos(2X-2Z) \sin 6Z - \frac{1}{3}(p_1+11p_2) \cos(X \\ + 2Z) \cos Y \sin 6Z$$

$$HI_{2,16} = \frac{1}{\sqrt{3}} V_2 \sin(X+2Z) \sin Y \sin 6Z$$

$$HI_{2,17} = \frac{\sqrt{8}}{3} V_2(\cos(2X-2Z) - \cos(X+2Z) \cos Y) \sin 6Z$$

$$HI_{3,16} = - (p_1+3p_2) \cos(X+2Z) \cos Y \sin 6Z - 2p_2 \cos(2X \\ - 2Z) \sin 6Z$$

$$HI_{3,17} = \frac{4}{\sqrt{6}} V_2 \sin(X+2Z) \sin Y \sin 6Z$$

$$HI_{4,17} = -\frac{2}{3}(2p_1+p_2)(2 \cos(X+2Z) \cos Y + \cos(2X-2Z)) \sin 6Z$$

$$HI_{2,14} = -HI_{1,15}$$

$$HI_{3,14} = -HI_{1,16}$$

$$HI_{4,14} = -HI_{1,17}$$

$$HI_{3,15} = HI_{2,16}$$

$$HI_{4,15} = HI_{2,17}$$

Tableau (II-11) : suite

$$HI_{4,16} = HI_{3,17}$$

Interaction métal M' - métal M''

$$HI_{5,24} = \frac{1}{3} R_{15} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{5,25} = \frac{2}{\sqrt{3}} R_{17} \sin(2X-2Z) + \frac{1}{2} R_{18} \sin(X+2Z) \cos Y$$

$$HI_{5,26} = \frac{2}{\sqrt{6}} R_{21} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{6,24} = HI_{5,26}$$

$$HI_{6,25} = -\frac{4}{\sqrt{6}} R_{17} \sin(2X-2Z) + \sqrt{2} R_{18} \sin(X+2Z) \cos Y$$

$$HI_{6,26} = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_{21} + \frac{\sqrt{3}}{2} R_{17}) \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{7,24} = -\frac{2}{3} R_{40} \sin(2X-2Z) + \frac{4}{3} R_{41} \sin(X+2Z) \cos Y$$

$$HI_{7,25} = HI_{5,26}$$

$$HI_{7,26} = \frac{2}{3} R_{44} (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{8,24} = \frac{2}{3} R_{49} (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{8,25} = R_{51} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{8,26} = \frac{2}{\sqrt{6}} R_{18} (2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{9,24} = \frac{2}{3} R_{54} \sin(2X-2Z) - \frac{1}{3} R_{55} \sin(X+2Z) \cos Y$$

$$HI_{9,25} = -\frac{1}{3} R_{58} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{9,26} = -\frac{\sqrt{2}}{3} R_{21} (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{10,24} = \frac{2}{\sqrt{3}} R_{60} (\sin(2X-2Z) + \sin(X+2Z) \cos Y)$$

$$+ \frac{4}{\sqrt{6}} R_{61} (\sin(4X+2Z) + \sin(2X-2Z) \cos 2Y)$$

$$+ \frac{2}{3} R_{62} (\sin(X+2Z) \cos 3Y + 5 \sin(5X-2Z) \cos Y)$$

$$+ 4 \sin(4X+2Z) \cos 2Y$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned} \text{HI}_{10,25} &= 2R_{60} \cos(X+2Z) \sin Y + \sqrt{8} R_{61} \cos(2X \\ &\quad - 2Z) \sin 2Y + \frac{2}{\sqrt{3}} R_{62} (3 \cos(X+2Z) \sin 3Y \\ &\quad + \cos(5X-2Z) \sin Y + 2 \cos(4X+2Z) \sin 2Y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}_{10,26} &= \frac{4}{\sqrt{6}} R_{60} (2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z)) \\ &\quad + \frac{2}{\sqrt{3}} R_{61} (\sin(4X+2Z) - 2 \sin(2X-2Z) \cos 2Y) \\ &\quad + \frac{4\sqrt{2}}{3} R_{62} (\sin(X+2Z) \cos 3Y - \sin(5X-2Z) \cos Y \\ &\quad + \sin(4X+2Z) \cos 2Y) \end{aligned}$$

$$\text{HI}_{11,18} = \frac{1}{3} R_{16} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$\text{HI}_{11,19} = \frac{2}{\sqrt{6}} R_{29} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$\text{HI}_{11,20} = -\frac{2}{3} R_{42} \sin(2X-2Z) + \frac{4}{3} R_{43} \sin(X+2Z) \cos Y$$

$$\text{HI}_{11,21} = \frac{2}{3} R_{50} (\sin(2X-2Z) + \sin(X+2Z) \cos Y)$$

$$\text{HI}_{11,22} = \frac{2}{3} R_{56} \sin(2X-2Z) - \frac{1}{3} R_{57} \sin(X+2Z) \cos Y$$

$$\begin{aligned} \text{HI}_{11,23} &= \frac{2}{\sqrt{3}} R_{63} (\sin(2X-2Z) + \sin(X+2Z) \cos Y) \\ &\quad + \frac{4}{\sqrt{6}} R_{64} (\sin(4X+2Z) + \sin(2X-2Z) \cos 2Y) \\ &\quad + \frac{2}{3} R_{65} (\sin(X+2Z) \cos 3Y + 5 \sin(5X-2Z) \cos Y \\ &\quad + 4 \sin(4X+2Z) \cos 2Y) \end{aligned}$$

$$\text{HI}_{12,18} = \frac{2}{\sqrt{3}} R_{19} \sin(2X-2Z) + \frac{1}{2} R_{20} \sin(X+2Z) \cos Y$$

$$\text{HI}_{12,19} = -\frac{4}{\sqrt{6}} R_{30} \sin(2X-2Z) + \sqrt{2} R_{31} \sin(X+2Z) \cos Y$$

$$\text{HI}_{12,20} = \text{HI}_{11,19}$$

$$\text{HI}_{12,21} = R_{52} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$\text{HI}_{12,22} = -\frac{1}{3} R_{59} \cos(X+2Z) \sin Y$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned} HI_{12,23} &= 2 R_{63} \cos(X+2Z) \sin Y + \sqrt{8} R_{64} \cos(2X \\ &\quad - 2Z) \sin 2Y + \frac{2}{\sqrt{3}} R_{65} (3 \cos(X+2Z) \sin 3Y \\ &\quad + \cos(5X-2Z) \sin Y + 2 \cos(4X+2Z) \sin 2Y) \end{aligned}$$

$$HI_{13,18} = \frac{2}{\sqrt{6}} R_{22} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{13,19} = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_{29} + \frac{\sqrt{3}}{2} R_{30}) \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{13,20} = \frac{2}{3} R_{45} (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{13,21} = \frac{2}{\sqrt{6}} R_{53} (2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{13,22} = -\frac{\sqrt{2}}{3} R_{22} (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$\begin{aligned} HI_{13,23} &= \frac{4}{\sqrt{6}} R_{63} (2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z)) \\ &\quad + \frac{2}{\sqrt{3}} R_{64} (\sin(4X+2Z) - 2 \sin(2X-2Z) \cos 2Y) \\ &\quad + \frac{4\sqrt{2}}{3} R_{65} (\sin(X+2Z) \cos 3Y - \sin(5X-2Z) \cos Y \\ &\quad + \sin(4X+2Z) \cos 2Y) \end{aligned}$$

Interaction oxygène O' - métal M''

$$HI_{1,18} = R_{69} \cos(X-4Z) \sin Y$$

$$HI_{1,19} = -\sqrt{2} R_{71} \cos(X-4Z) \sin Y$$

$$HI_{1,20} = -\frac{2}{\sqrt{6}} R_{71} (\sin(2X+4Z) + \sin(X-4Z) \cos Y)$$

$$HI_{1,22} = -\frac{1}{\sqrt{3}} R_{69} (\sin(2X+4Z) + \sin(X-4Z) \cos Y)$$

$$\begin{aligned} HI_{1,23} &= R_{72} (2 \sin(X-4Z) \cos Y - \sin(2X+4Z)) \\ &\quad - R_{73} (2 \sin(2X+4Z) \cos 2Y - \sin(4X-4Z)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} HI_{1,24} &= \frac{2}{\sqrt{6}} R_{76} (\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z)) \\ &\quad + \frac{\sqrt{8}}{3} R_{77} (\sin(4X-4Z) + \sin(2X+4Z) \cos 2Y) \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned}
 HI_{1,25} &= \sqrt{2} R_{76} \cos(X-4Z) \sin Y + \frac{4}{\sqrt{6}} R_{77} \cos(2X \\
 &\quad + 4Z) \sin 2Y \\
 HI_{1,26} &= \frac{1}{\sqrt{3}} R_{76} (\sin(2X+4Z) - 2 \sin(X-4Z) \cos Y) \\
 &\quad - \frac{1}{3} R_{77} (\sin(4X-4Z) - 2 \sin(2X+4Z) \cos 2Y) \\
 HI_{2,18} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (R_{80} + \frac{4}{\sqrt{3}} R_{81}) \cos(X-4Z) \sin Y \\
 HI_{2,19} &= - \frac{1}{\sqrt{3}} (R_{84} - \frac{2}{\sqrt{3}} R_{85}) \cos(X-4Z) \sin Y \\
 HI_{2,20} &= - \frac{1}{3} (R_{84} + \frac{4}{\sqrt{3}} R_{85}) \sin(X-4Z) \cos Y + \frac{2}{3} (R_{84} \\
 &\quad - \frac{1}{2\sqrt{3}} R_{85}) \sin(2X+4Z) \\
 HI_{2,21} &= - \frac{\sqrt{2}}{3} R_{86} (\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z)) \\
 HI_{2,22} &= - \frac{\sqrt{2}}{6} (R_{80} - \frac{8}{\sqrt{3}} R_{81}) \sin(X-4Z) \cos Y \\
 &\quad + \frac{\sqrt{2}}{3} (R_{80} + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{81}) \sin(2X+4Z) \\
 HI_{2,23} &= \frac{2}{\sqrt{6}} R_{87} (\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z)) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{3} R_{88} (\sin(4X-4Z) + \sin(2X+4Z) \cos 2Y) \\
 HI_{2,24} &= \frac{1}{3} (R_{91} + 5 R_{92}) \sin(X-4Z) \cos Y - \frac{1}{3} (2 R_{91} \\
 &\quad + R_{92}) \sin(2X+4Z) + \frac{1}{9} (8 R_{93} + R_{94}) \sin(4X \\
 &\quad - 4Z) - \frac{2}{9} (2 R_{93} + 7 R_{94}) \sin(2X+4Z) \cos 2Y \\
 HI_{2,25} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (R_{91} - R_{92}) \cos(X-4Z) \sin Y - \frac{4}{3\sqrt{3}} (R_{93} \\
 &\quad - R_{94}) \cos(2X+4Z) \sin 2Y \\
 HI_{2,26} &= - \frac{\sqrt{2}}{3} (R_{91} - R_{92}) (\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z)) \\
 &\quad - \frac{\sqrt{8}}{9} (R_{93} - R_{94}) (\sin(4X-4Z) + \sin(2X+4Z) \cos 2Y) \\
 HI_{3,18} &= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{80} \sin(X-4Z) \cos Y + \frac{2}{\sqrt{6}} R_{81} \sin(2X+4Z)
 \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$HI_{3,19} = -R_{84} \sin(X-4Z) \cos Y + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{85} \sin(2X+4Z)$$

$$HI_{3,20} = HI_{2,19}$$

$$HI_{3,21} = -\frac{2}{\sqrt{6}} R_{86} \cos(X-4Z) \sin Y$$

$$HI_{3,22} = -HI_{2,18}$$

$$HI_{3,23} = \sqrt{2} R_{87} \cos(X-4Z) \sin Y + \frac{4}{\sqrt{6}} R_{88} \cos(2X + 4Z) \sin 2Y$$

$$HI_{3,24} = HI_{2,25}$$

$$HI_{3,25} = (R_{91}+R_{92}) \sin(X-4Z) \cos Y - R_{92} \sin(2X+4Z) - \frac{2}{3}(2 R_{93}+R_{94}) \sin(2X+4Z) \cos 2Y + R_{94} \sin(4X-4Z)$$

$$HI_{3,26} = -\frac{2}{\sqrt{6}}(R_{91}-R_{92}) \cos(X-4Z) \sin Y - \frac{4}{3\sqrt{6}}(R_{93} - R_{94}) \cos(2X+4Z) \sin 2Y$$

$$HI_{4,18} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(R_{80} - \frac{2}{\sqrt{3}} R_{81}) \cos(X-4Z) \sin Y$$

$$HI_{4,19} = \frac{2}{\sqrt{6}}(R_{84} + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{85}) \cos(X-4Z) \sin Y$$

$$HI_{4,20} = \frac{\sqrt{2}}{3}(R_{84} + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{85})(\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z))$$

$$HI_{4,21} = -\frac{2}{3} R_{86}(2 \sin(X-4Z) \cos Y - \sin(2X+4Z))$$

$$HI_{4,22} = \frac{1}{3}(R_{80} - \frac{2}{\sqrt{3}} R_{81})(\sin(X-4Z) \cos Y + \sin(2X+4Z))$$

$$HI_{4,23} = -\frac{1}{\sqrt{3}} R_{87}(2 \sin(X-4Z) \cos Y - \sin(2X+4Z)) + \frac{1}{3} R_{88}(2 \sin(2X+4Z) \cos 2Y - \sin(4X-4Z))$$

$$HI_{4,24} = HI_{2,26}$$

$$HI_{4,25} = HI_{3,26}$$

$$HI_{4,26} = \frac{1}{3}(R_{91}+2 R_{92})(2 \sin(X-4Z) \cos Y - \sin(2X+4Z)) - \frac{1}{9}(R_{93}+8 R_{94})(2 \sin(2X+4Z) \cos 2Y - \sin(4X-4Z))$$



Tableau (II-11) : suite

$$HI_{5,14} = - R_{70} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{6,14} = \sqrt{2} R_{70} \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{7,14} = \frac{2}{\sqrt{6}} R_{70} (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{9,14} = \frac{1}{\sqrt{3}} R_{70} (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{10,14} = -R_{74} (2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z)) \\ + R_{75} (2 \sin(2X-2Z) \cos 2Y - \sin(4X+2Z)) \\ - \sin 6Z)$$

$$HI_{11,14} = \frac{2}{\sqrt{6}} R_{78} (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z)) \\ + \frac{\sqrt{8}}{3} R_{79} (\sin(2X-2Z) \cos 2Y + \sin(4X+2Z))$$

$$HI_{12,14} = \sqrt{2} R_{78} \cos(X+2Z) \sin Y + \frac{4}{\sqrt{6}} R_{79} \cos(2X \\ - 2Z) \sin 2Y$$

$$HI_{13,14} = - \frac{1}{\sqrt{3}} R_{78} (2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z)) \\ + \frac{1}{3} R_{79} (2 \sin(2X-2Z) \cos 2Y - \sin(4X+2Z)) \\ + 3 \sin 6Z)$$

$$HI_{5,15} = \frac{1}{\sqrt{6}} (R_{82} + \frac{4}{\sqrt{3}} R_{83}) \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{6,15} = - \frac{1}{\sqrt{3}} (R_{82} - \frac{2}{\sqrt{3}} R_{83}) \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{7,15} = - \frac{1}{3} (R_{82} + \frac{4}{\sqrt{3}} R_{83}) \sin(X+2Z) \cos Y + \frac{2}{3} (R_{82} \\ - \frac{1}{2\sqrt{3}} R_{83}) \sin(2X-2Z)$$

$$HI_{8,15} = - \frac{\sqrt{2}}{3} R_{83} (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{9,15} = - \frac{\sqrt{2}}{6} (R_{82} - \frac{8}{\sqrt{3}} R_{83}) \sin(X+2Z) \cos Y \\ + \frac{\sqrt{2}}{3} (R_{82} + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{83}) \sin(2X-2Z)$$

Tableau (II-11) : suite

$$\begin{aligned}
 HI_{10,15} &= \frac{2}{\sqrt{6}} R_{89} (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z)) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{3} R_{90} (\sin(2X-2Z) \cos 2Y + \sin(4X+2Z)) \\
 HI_{11,15} &= -\frac{1}{3} (R_{95} + 5 R_{96}) \sin(X+2Z) \cos Y \\
 &\quad + \frac{1}{3} (2 R_{95} + R_{96}) \sin(2X-2Z) - \frac{1}{9} (8 R_{97} \\
 &\quad + R_{98}) \sin(4X+2Z) + \frac{2}{9} (2 R_{97} + 7 R_{98}) \sin(2X \\
 &\quad - 2Z) \cos 2Y - R_{98} \sin 6Z \\
 HI_{12,15} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (R_{95} - R_{96}) \cos(X+2Z) \sin Y + \frac{4}{3\sqrt{3}} (R_{97} \\
 &\quad - R_{98}) \cos(2X-2Z) \sin 2Y \\
 HI_{13,15} &= \frac{\sqrt{2}}{3} (R_{95} - R_{96}) (\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z)) \\
 &\quad + \frac{\sqrt{8}}{9} (R_{97} - R_{98}) (\sin(2X-2Z) \cos Y + \sin(4X+2Z)) \\
 HI_{5,16} &= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{82} \sin(X+2Z) \cos Y + \frac{2}{\sqrt{6}} R_{83} \sin(2X-2Z) \\
 HI_{6,16} &= -R_{82} \sin(X+2Z) \cos Y + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{83} \sin(2X-2Z) \\
 HI_{7,16} &= HI_{6,15} \\
 HI_{8,16} &= -\frac{2}{\sqrt{6}} R_{83} \cos(X+2Z) \sin Y \\
 HI_{9,16} &= -HI_{5,15} \\
 HI_{10,16} &= \sqrt{2} R_{89} \cos(X+2Z) \sin Y + \frac{\sqrt{8}}{3} R_{90} \cos(2X \\
 &\quad - 2Z) \sin 2Y \\
 HI_{11,16} &= HI_{12,15} \\
 HI_{12,16} &= -(R_{95} + R_{96}) \sin(X+2Z) \cos Y + R_{96} \sin(2X-2Z) \\
 &\quad + \frac{2}{3} (2 R_{97} + R_{98}) \sin(2X-2Z) \cos 2Y - R_{98} (\sin(4X \\
 &\quad + 2Z) + \sin 6Z) \\
 HI_{13,16} &= \frac{2}{\sqrt{6}} (R_{95} - R_{96}) \cos(X+2Z) \sin Y + \frac{4}{3\sqrt{6}} (R_{97} \\
 &\quad - R_{98}) \sin(2X-2Z) \cos 2Y
 \end{aligned}$$

Tableau (II-11) : suite

$$HI_{5,17} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(R_{82} - \frac{2}{\sqrt{3}} R_{83}) \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{6,17} = \frac{2}{\sqrt{6}}(R_{82} + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{83}) \cos(X+2Z) \sin Y$$

$$HI_{7,17} = \frac{\sqrt{2}}{3}(R_{82} + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{83})(\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{8,17} = -\frac{2}{3} R_{83}(2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{9,17} = \frac{1}{3}(R_{82} - \frac{2}{\sqrt{3}} R_{83})(\sin(X+2Z) \cos Y + \sin(2X-2Z))$$

$$HI_{10,17} = -\frac{1}{\sqrt{3}} R_{89}(2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z)) \\ + \frac{1}{3} R_{90}(2 \sin(2X-2Z) \cos 2Y - \sin(4X+2Z) + 3 \sin 6Z)$$

$$HI_{11,17} = HI_{13,15}$$

$$HI_{12,17} = HI_{13,16}$$

$$HI_{13,17} = -\frac{1}{3}(R_{95} + 2 R_{96})(2 \sin(X+2Z) \cos Y - \sin(2X-2Z)) \\ + \frac{1}{9}(R_{97} + 8 R_{98})(2 \sin(2X-2Z) \cos 2Y - \sin(4X+2Z)) \\ - R_{97} \sin 6Z$$

Tableau (II-12) : Constantes des éléments de la matrice de recouvrement.

Nous n'allons pas énumérer toutes les constantes puisque celles-ci peuvent se déduire du tableau (II-10) comme nous l'avons fait remarquer précédemment. Aussi, nous limiterons-nous à donner quelques exemples illustratifs. Nous rappelons que, dans ces constantes, seules les intégrales du type recouvrement interviennent.

$$Ss_0 = 1$$

$$Ss_1 = S(ss\sigma)_2$$

$$Sp_0 = 1$$

$$Sp_2 = S(pp\pi)_2$$

$$SA'_0 = 1$$

$$SA'_1 = SE'_{18} = S(D'D'\sigma)_2$$

$$SV_2 = S(pp\sigma)_2 - S(pp\pi)_2$$

$$W'_3 = S(D'D'\sigma)_2 - S(D'D'\pi)_2$$

$$W'_4 = 3S(D'D'\sigma)_2 - 4S(D'D'\pi)_2 + S(D'D'\pi)_2$$

$$W'_7 = S(D'P'\pi)_2$$

$$W'_{11} = S(S'P'\sigma)_6$$

$$W'_{14} = S(P'P'\sigma)_8 - S(P'P'\pi)_8$$

$$W'_{15} = S(sD'\sigma)_1$$

$$W'_{19} = S(ss'\sigma)_3$$

$$W'_{28} = S(pS'\pi)_3$$

$$SD_2 = S(S'S''\sigma)_4$$

$$Q_{16} = \frac{\sqrt{3}}{2} S(P'D''\sigma)_2 + 5S(P'D''\pi)_2$$

Tableau (II-12) : suite

$$Q_{23} = 6S(D'D''\sigma)_2 - 5S(D'D''\pi)_2 - S(D'D''\pi)_2$$

$$Q_{73} = S(sS''\sigma)_3$$

$$Q_{74} = S(S's\sigma)_1$$

$$Q_{81} = S(pD''\pi)_1$$

## CHAPITRE III

### Introduction

#### 3.1 Rappels des travaux antérieurs

#### 3.2 Choix et valeurs des paramètres

a) choix du rayon pour la sphère de potentiel

b) choix de la valeur du potentiel extérieur

#### 3.3 Résultats : structures de bandes spin polarisé de MnO et NiO

##### 3.3.1 Dégénérescence de la structure de bandes

##### 3.3.2 Structures de bandes et densités d'états

#### 3.4 Origine du gap dans la bande d

### Conclusion

## CHAPITRE III

### STRUCTURE DE BANDES SPIN POLARISE

#### Introduction

Après les travaux de Mattheiss (2), de nombreux auteurs -Brandow (6),(7)- ont mis en doute l'aptitude d'un calcul de bandes classique (KKR, OPW, APW, CLOA ...) à expliquer les propriétés électriques des oxydes des métaux de transition. En revanche, les calculs de bandes spin polarisé effectués par Wilson (3), Andersen (4) et Terakura et al. (5) appliqués à ces mêmes composés ont prouvé le mérite d'une telle approche puisqu'ils ont trouvé une bande interdite dans la bande d. Nous reprenons présentement un calcul similaire, d'une part, pour apprécier la capacité de la méthode des fonctions localisées et d'autre part, pour préciser l'origine de l'apparition de la bande interdite. La méthode CLOA convient particulièrement à cette préoccupation parce qu'elle permet d'identifier les intégrales à deux centres qui sont responsables de l'apparition du gap.

#### 3.1 Rappel des travaux antérieurs

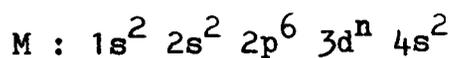
Wilson (3) a été le premier, en 1972, à décrire le comportement isolant de MnO et semi-conducteur de NiO, dans leur état antiferromagnétique par la méthode des ondes planes augmentées (APW). L'explication avancée par l'auteur dans le cas de MnO qui a cinq électrons d est que la séparation  $\Delta_{ech}$  due à l'échange intra-atomique doit être largement supérieure à la séparation due au champ cristallin. Pour NiO possédant

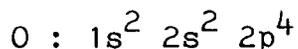
huit électrons d, le facteur dominant n'est pas l'échange intra-atomique, mais la séparation  $\Delta_{\text{cris}}$  des niveaux 3d en deux sous-niveaux :  $e_g$  et  $t_{2g}$ . Pour avoir un gap dans NiO, il faut que  $\Delta_{\text{cris}}$  soit suffisamment large et qu'en même temps les sous-bandes  $e_g$  et  $t_{2g}$  doivent être suffisamment étroites.

Une autre contribution importante a été apportée en 1979 par Andersen et al. (4). Ces auteurs ont pu reproduire le paramètre d'équilibre du réseau -observé expérimentalement- par un calcul de bandes basé sur l'approximation des sphères atomiques (ASA). Leurs résultats sont en bon accord avec l'expérience et le saut brusque du paramètre du réseau à MnO est attribué à des effets magnétiques. Plus récemment (1984), Terakura et al. (5) ont retrouvé les résultats de Wilson, en utilisant la méthode des ondes sphériques augmentées (ASW). Ces derniers auteurs ont surtout mis l'accent sur l'influence de l'ordre magnétique sur la structure de bandes. Ils ont conclu en particulier que l'état antiferromagnétique correspondant à l'alignement -observé expérimentalement- des moments magnétiques suivant la direction  $\langle 111 \rangle$  est déterminant pour avoir des comportements isolant pour MnO et semi-conducteur pour NiO.

### 3.2 Choix et valeurs des paramètres

Le choix des paramètres, à savoir le rayon de la sphère du potentiel et la valeur du potentiel extérieur, est conditionné principalement par les données expérimentales du composé étudié. Dans le cas des oxydes des métaux de transition (MO), leur nature ionique est à considérer en premier lieu. Les configurations des atomes de métal et de l'oxygène sont :





$n = 8$  pour le Nickel et  $n = 5$  pour le Manganèse.

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

a) choix du rayon pour la sphère de potentiel

Pour rendre possible l'existence de l'ion  $O^{--}$  à l'intérieur du cristal alors qu'il n'existe pas à l'état libre, et puisque les fonctions  $2p$  de l'oxygène sont plus étendues que les fonctions  $3d$  du nickel, nous prenons le rayon de la sphère de potentiel de l'oxygène supérieur au rayon de la sphère du métal. Le rayon de la sphère oxygène est pris égal à la moitié de la distance entre seconds voisins pour ne pas compliquer le recouvrement des sphères. Le rayon de la sphère de potentiel du métal s'en déduit immédiatement en imposant que la somme des volumes des sphères de potentiel égale le volume de la cellule chimique unité. La constante du réseau C.F.C. a pour valeur  $a_{NiO} = 7,927$  u.a. pour NiO et  $a_{MnO} = 8,381$  u.a. pour MnO.

b) choix de la valeur du potentiel extérieur

Pour obtenir les fonctions de base nécessaires à la description des bandes de conduction issues des fonctions  $4s$  et  $4p$ , il faut choisir  $V_O^M$  de façon à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger pour ces fonctions. La constante  $V_O^0$

doit alors être ajustée moyennant un calcul de bandes préliminaire de manière à obtenir une structure de bandes compatible avec les résultats expérimentaux. Quand ces paramètres varient, le comportement général suivant est observé (4) : à rayon fixé, lorsque la valeur de la constante de potentiel augmente, les niveaux d'énergie supérieurs s'écartent les uns des autres et les orbitales sont plus confinées spatialement. Pour une constante de potentiel fixée, lorsque le rayon augmente, les niveaux d'énergie supérieurs se rapprochent les uns des autres et les orbitales s'étendent davantage dans l'espace. Les valeurs retenues pour les rayons et les constantes de potentiel sont (en unités atomiques) :

$$\begin{array}{l} \text{pour MnO} \\ R_o = 2,96, \quad V_o^O = 0,20 \\ R_{Mn} = 2,92, \quad V_o^{Mn} = 1,20 \\ \\ \text{et pour NiO} \\ R_o = 2,80, \quad V_o^O = 0,13 \\ R_{Ni} = 2,65, \quad V_o^{Ni} = 1,20 \end{array}$$

### 3.3 Résultats : structures de bandes spin polarisé de MnO et NiO

#### 3.3.1 Dégénérescence de la structure de bandes

L'ion métal de moment moins (noté  $\beta$ ) situé sur le centre de la cellule unité rhomboédrique est pris pour origine tandis que sur un sommet du rhomboèdre est localisé un ion de moment plus (noté  $\alpha$ ). Ce choix arbitraire de l'origine n'est pas sans importance en ce sens qu'il identifie le label des états électroniques. Les fonctions de base considérées sont les orbitales  $2s(\alpha, \beta)$  et  $2p(\alpha, \beta)$  pour l'ion oxygène, et les orbitales

$3d(\alpha, \beta)$  pour les ions métal.

La dépendance en spin du potentiel d'échange conduit à des orbitales à spin majoritaire plus basse en énergie que celles à spin minoritaire. Par ailleurs, les fonctions  $\alpha$  (spin majoritaire) et  $\beta$  (spin minoritaire) de l'ion métal  $\alpha$  étant respectivement identiques aux fonctions  $\beta$  (spin majoritaire) et  $\alpha$  (spin minoritaire) de l'ion métal  $\beta$ , les bandes d'énergie spin polarisé  $\alpha$  ou  $\beta$  sont les mêmes. On obtient, par conséquent, une structure de bandes deux fois dégénérée. Mais, que l'on considère alors la polarisation  $\alpha$  ou  $\beta$ , les bandes majoritaires sont toujours en dessous des bandes minoritaires.

### 3.3.2 Structures de bandes et densités d'états

Les structures de bandes de MnO et de NiO ainsi que leur densité d'états correspondante sont représentées respectivement sur les figures (III.1) et (III.2). Pour MnO, nous observons un gap de  $\sim 2,2$  eV entre la bande d majoritaire et la bande d minoritaire. De plus, chaque bande d se sépare en deux sous-bandes où la bande majoritaire présente un gap de  $\sim 0,7$  eV, tandis que la bande minoritaire ouvre un gap de  $\sim 0,4$  eV seulement. Néanmoins, l'échange intra-atomique qui est responsable du gap entre la bande remplie majoritaire d et la bande d vide minoritaire, suffit pour expliquer la nature isolante de MnO. Dans le cas de NiO, les bandes d majoritaire et minoritaire se recouvrent à cause de la faiblesse de l'échange intra-atomique. En outre, la bande 2p de l'oxygène se mélange avec le bas de la bande d majoritaire de sorte que la séparation entre les deux sous-bandes majoritaires disparaît. Cependant, le gap persiste entre les deux sous-bandes d minoritaires ( $\sim 0,4$  eV) et se révèle d'une importance essentielle pour expliquer le comportement semi-conducteur de NiO.

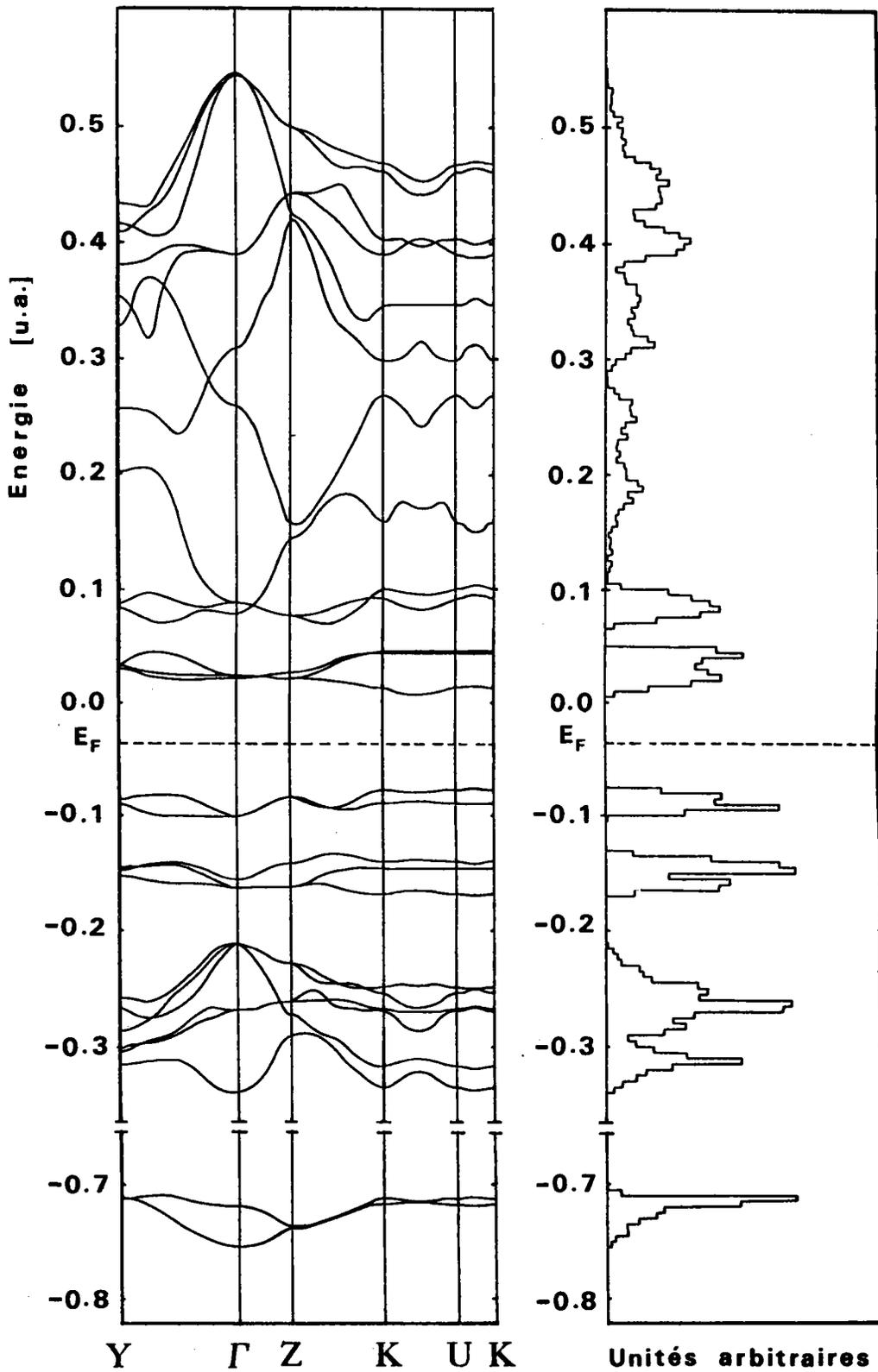


Fig.(III.1) : Structure de bandes spin polarisé de MnO suivant les principales directions de symétrie et densité d'états associée. Le niveau de Fermi est indiqué en trait tiré.

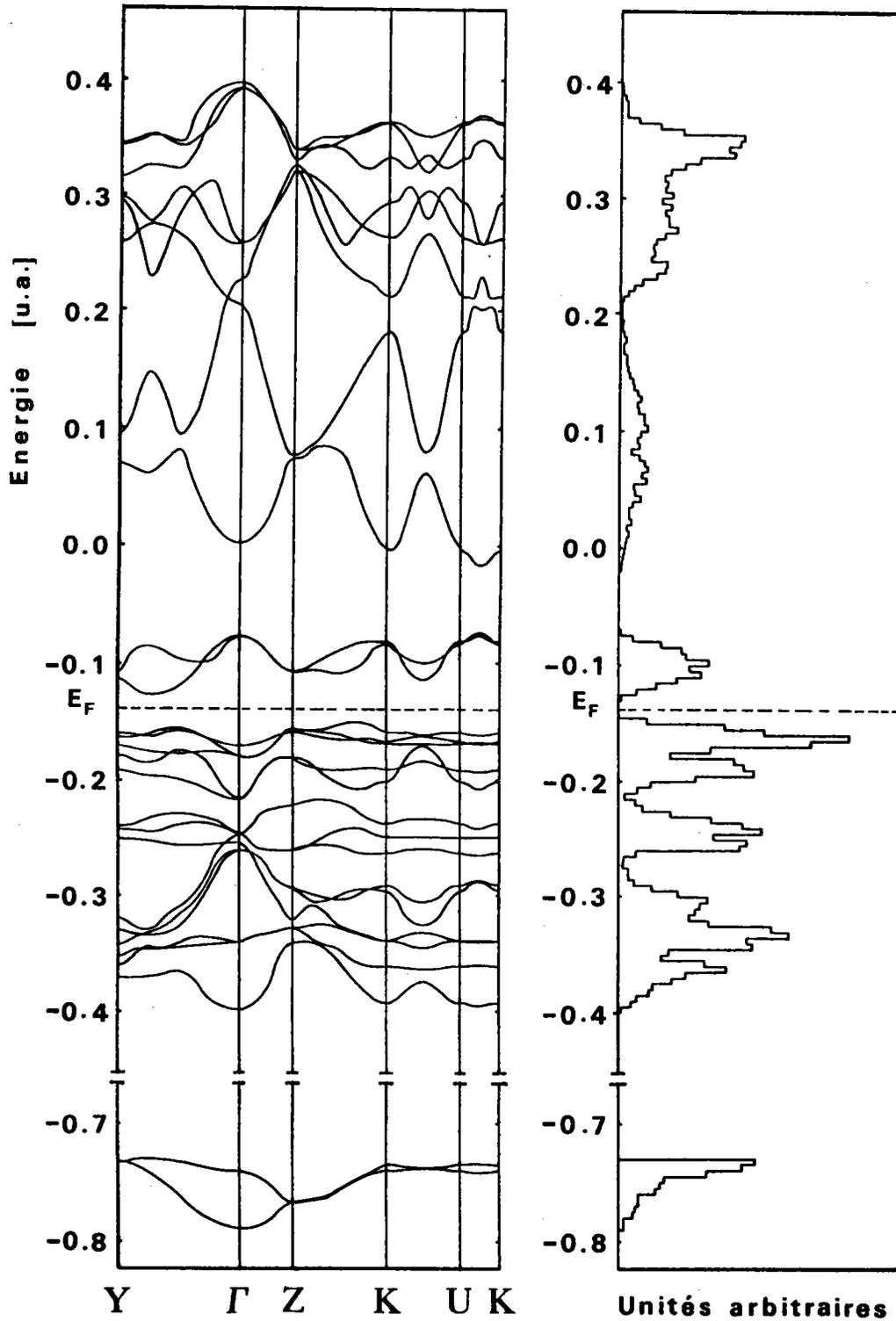


Fig.(III.2) : Structure de bandes spin polarisé de NiO suivant les principales directions de symétrie et densité d'états associée. Le niveau de Fermi est indiqué en trait tiré.

Hormis la présence du gap dans les bandes d, la largeur globale des bandes est comparable à celle de Terakura et al.(5). Toutefois, une différence se manifeste dans la densité d'états où nos résultats montrent une plus grande séparation en énergie entre les pics de densité d. Par contre, nous sommes en accord avec les résultats de Wilson en ce qui concerne l'existence d'un gap dans les bandes d que l'auteur attribue au champ cristallin.

La différence essentielle avec le résultat du calcul sans polarisation de spin effectué antérieurement par Hugel (15) est que la bande d spin polarisé est plus large. Ceci résulte de la séparation de ces bandes en bandes spin  $\uparrow$  et spin  $\downarrow$  dues à la polarisation de spin.

### 3.4 Origine du gap dans la bande d

Nous allons montrer maintenant qu'à l'opposé de la structure C.F.C., la structure rhomboédrique produit un gap dans les bandes  $3d$  dont l'origine est attribuée à la covalence entre les fonctions  $2p$  de l'oxygène et  $3d$  du métal. Dans la structure C.F.C., cette même covalence joue un rôle néfaste puisque Mattheiss (2) a établi que la séparation entre les centres de gravité des sous-bandes  $t_{2g}$  et  $e_g$ , définie comme étant l'effet du champ cristallin, augmentait en même temps que leur largeur, empêchant ainsi la formation d'une bande interdite. Dans notre première étude (15) sur ces composés nous avons trouvé que la séparation due au champ cristallin se composait d'un terme ionique et d'un terme covalent trois fois supérieur, montrant ainsi l'importance du recouvrement entre les fonctions  $p$  et  $d$ . Présentement, en utilisant les mêmes valeurs pour les intégrales à deux centres entre les fonctions  $p$  et  $d$ , ces niveaux  $3d$

du groupe  $D_{3d}^5$  ne se séparent plus en  $\Gamma_{25}'$  (trois fois dégénéré) et  $\Gamma_{12}$  (deux fois dégénéré) au centre de zone, mais en trois niveaux  $\Gamma_5$  (deux fois dégénéré),  $\Gamma_1$  (non dégénéré) et  $\Gamma_5$  (deux fois dégénéré).

La différence notable que nous enseigne la théorie des groupes est que les fonctions de base des représentations irréductibles

$\Gamma_1$  et  $\Gamma_5$  ne sont plus des fonctions d pures comme pour  $\Gamma_{25}'$  et  $\Gamma_{12}$  mais des combinaisons linéaires des orbitales 2p et 3d (\*). A titre d'exemple, la représentation supérieure  $\Gamma_5$  admet environ 20 % de p. Cette hybridation déplace les énergies telle que la séparation des niveaux supérieurs  $\Gamma_1 - \Gamma_5$  atteint (cas de NiO)  $\sim 2,5$  eV, alors qu'elle était limitée à  $\sim 0,5$  eV pour  $\Gamma_{12} - \Gamma_{25}'$ . L'obtention de la bande interdite est alors assurée par des bandes d'énergie moins dispersives que dans la structure NaCl. Cela tient au fait que parmi les interactions métal - métal, exprimées dans le système d'axes rhomboédriques, les éléments de matrice des fonctions  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  ne font pas intervenir les intégrales à deux centres du type  $\sigma$ .

Par ailleurs, nous avons vérifié que lorsque les intégrales à deux centres entre p et d étaient prises égales à zéro, le gap disparaît dans la bande d. De plus, lorsqu'on fait varier ces mêmes intégrales entre 50 et 100 % de leur valeur, le gap est conservé. Cela indique que son existence n'est pas fortuite et que ce sont essentiellement les interactions p - d qui y contribuent.

---

(\*) Le comportement différent montre que la dénomination  $t_{2g}$  et  $e_g$  pour les sous-bandes d dans la symétrie  $D_{3d}^5$  est abusive, mais néanmoins conservée dans la littérature pour des raisons de commodité.

Finalement, nous avons simulé l'absence de la polarisation du spin en égalisant les énergies des orbitales majoritaires et minoritaires, ainsi que les intégrales à deux centres. Pour NiO, le profil de la structure de bandes reste le même excepté une réduction de la bande interdite à  $\sim 0,2$  eV. Par contre, pour MnO l'organisation de la structure de bandes est complètement changée parce que les bandes d majoritaires et minoritaires s'imbriquent comme dans le cas de NiO. Toutefois, on constate qu'un petit gap ( $\sim 0,1$  eV) est maintenu dans la bande d minoritaire. Ce test numérique montre que l'échange n'est ni la cause première de l'apparition de la bande interdite dans NiO, à l'opposé de MnO, ni responsable de la formation des sous-bandes 3d.

## Conclusion

Le mélange et l'interaction entre les orbitales 2p et 3d sont d'une importance primordiale tant dans la phase antiferromagnétique que paramagnétique. Ces termes conduisent à un résultat satisfaisant uniquement lorsque l'on tient compte de l'ordre magnétique. Le gap dans la bande 3d résulte ainsi de la structure magnétique parce que d'une part, elle favorise l'hybridation p-d et d'autre part, produit des bandes moins dispersives. En particulier, le mélange p-d augmente la séparation des niveaux d'énergie appartenant à chaque sous-bande d pour tous les points de la zone de Brillouin, y compris le point  $\Gamma$ . Par contre, la théorie classique du champ de ligand, appelée aussi théorie du champ cristallin, n'est pas capable d'expliquer l'apparition du gap. En effet, la séparation des niveaux atomiques d due à l'environnement des atomes d'oxygène est trop faible pour maintenir un gap à travers toute la zone de Brillouin. En accord avec l'analyse de Mattheiss (2), le présent travail permet de conclure que la symétrie  $D_{3d}^5$  est responsable de la formation de la sous-bande 3d interdite.

Les oxydes FeO et CoO présenteront des structures de bandes similaires. Lorsqu'on se déplace de MnO à NiO dans la série des métaux de transition, le gap entre les bandes d majoritaires et les bandes d minoritaires va diminuer en raison de l'échange intra-atomique. Ceci conduit, dans le cas de FeO et CoO à un niveau de Fermi situé dans la bande minoritaire  $t_{2g}$  et alors les propriétés électriques ne peuvent pas être expliquées. Puisque pour MnO et NiO le calcul spin polarisé a notablement amélioré la structure de bandes par rapport au cas non magnétique, on pense que lorsque

l'on prend davantage en compte les données expérimentales, des progrès complémentaires sont réalisables. FeO et CoO présentant un moment magnétique orbital important, on doit introduire le couplage spin-orbite et travailler avec les groupes spatiaux doubles. Ce traitement est envisagé pour une étude future.

## CONCLUSION GENERALE

La bande interdite entre les bandes d majoritaire et minoritaire pour MnO et celle présente dans la bande d minoritaire pour NiO permettent d'expliquer du point de vue général de la théorie des bandes, les propriétés isolantes (MnO) et semi-conductrices (NiO) de ces oxydes. La raison étant qu'une bande complètement remplie ou complètement vide ne peut pas conduire le courant électrique.

En ce qui concerne les propriétés optiques, les mesures expérimentales les plus discutées sont les résultats des spectres d'absorption de NiO (24). Le fort bord d'absorption autour de 4 eV a été attribué dans un premier temps à des transitions des états 3d vers la bande 4s (25). Bien que ce type de transition ne soit pas permis à cause des règles de sélection dipolaire cette interprétation a été largement acceptée. Elle était fondée sur le fait que l'estimation de l'énergie de Coulomb  $U$  dépassait 5 eV et éliminait la possibilité des transitions du type transfert de charge p vers d (25),(26). Pourtant, à la même époque, l'analyse des calculs des niveaux d'énergie (3),(27) et des expériences de photoémission (28) a permis de conclure à l'existence de transition  $p \rightarrow d$ . Par la suite, cette conclusion a été renforcée par des mesures de Raman résonnant (29) qui indiquèrent que le bord d'absorption est dû à des niveaux 2p de l'oxygène vers les états 3d vides juste au-dessus du niveau de Fermi. Cette interprétation a été retrouvée d'une manière indépendante par un calcul de bandes sur NiO (Hugel and Carabatos 1983) (30)

appliqué à la structure NaCl. L'inconvénient est que la structure de bandes ainsi obtenue ne possède pas de bande 3d interdite comme dans le travail présent. On a ainsi ignoré les transitions d - d d'une part, en vertu des règles de sélection qui les interdisent et d'autre part, parce qu'on aurait obtenu une fonction diélectrique caractéristique d'un métal puisque le niveau de Fermi se trouve dans la bande en question.

Par la suite, de nouvelles études spectroscopiques de photoémission directe et indirecte dans le domaine U.V. (Hufner et al. 1984) (31) et des R.X. (Sawatzky et Allen 1984) (32) ont dégagé de solides raisons (Hufner 1985) (33) pour attribuer le gap dans NiO à un processus de transfert de charge de p vers d. Cette évolution a été facilitée par le fait que de récentes évaluations pour l'énergie de corrélation de Coulomb ont conduit à des valeurs beaucoup plus faibles : 1 à 2 eV pour Terakura et al. (1984) (34), 2,7 eV pour Mc Kay and Heinrich (1984) (35), 5,8 eV pour Brandow (1987) (6) et 7 à 9 eV pour Sawatzky et Allen (1984) (32) et Fujimori et Minami (1984) (36). Toutefois, cette assignation ne peut pas être considérée actuellement comme définitive car on ne peut pas exclure d'emblée les transitions d - d impliquant deux atomes de Ni (Merlin 1985) (37), (Brandow 1987) (6). L'argument est que la différence en énergie des pics de photoémission directe et indirecte correspond à celle de la structure multiplet prévue par la théorie du champ cristallin (Tanabe et Sugano 1970). La structure de bandes actuelle se différenciant de l'ancienne par l'existence d'une bande interdite devrait permettre de clarifier davantage la nature du bord d'absorption. Bien que les transitions dipolaires aient lieu uniquement entre les orbitales de symétrie

différente (p et d, par exemple) la forte hybridation peut autoriser des transitions entre les sous-bandes d. Ce qui reste inchangé par contre, c'est l'interprétation des structures dont l'origine a été attribuée à des transitions entre les bandes 2s et 2p de l'oxygène et les bandes 4s et 4p du métal. En effet, la comparaison entre les densités d'états de la structure NaCl et magnétique montre que les énergies séparant les maxima de densité sont du même ordre de grandeur. La structure de bandes à spin polarisé rend compte aussi de l'indétectabilité de la photoconductivité au voisinage du bord d'absorption. Si l'absorption est due à des transitions vers les états d vides, les trous 2p donnant naissance au courant vont être comblés par des transitions du type Auger provenant des états d occupés. Si l'absorption est due à des transitions issues des états d d'une sous-bande remplie, les états d laissés vides jouent le rôle d'états pièges qui annihilent la conduction.

Dans n'importe quel cas, les porteurs de charge sont dans des états d pour lesquels la conduction est faible en raison de la forte **masse** effective associée aux bandes d.

Abstraction faite du calcul des propriétés optiques, notre étude ne sera complète que lorsque nous aurons réalisé un calcul de bandes autocohérent. Ce calcul trouve sa justification dans le fait qu'il permet la détermination de l'écart à l'ionnicité parfaite de  $\pm 2e^-$  supposée lors de l'obtention des fonctions localisées et de la valeur du moment magnétique. Ces travaux seront entrepris prochainement.

APPENDICE I

POTENTIEL LOCAL D'ECHANGE-CORRELATION

DANS LE CAS DU SPIN POLARISE

Après avoir résumé les théories généralisées de Hohenberg et Kohn (39), et de Kohn et Sham (40), nous indiquons comment est obtenue la forme analytique du potentiel d'échange et de corrélation en suivant l'article de von Barth et Hedin (12).

Nos grandeurs sont exprimées dans le système d'unités atomiques.

1. Généralisation des théories de Hohenberg et Kohn, et de Kohn et Sham

Hohenberg et Kohn (39), et Kohn et Sham (40) ont développé un formalisme de la densité locale pour un état fondamental non dégénéré d'un milieu homogène indépendant du spin. Ce formalisme est basé sur deux théorèmes fondamentaux :

- 1) la fonction d'onde de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité de charge,
- 2) il existe une fonctionnelle de l'état fondamental qui est stationnaire par rapport aux variations de la densité de charge.

Ces résultats peuvent être étendus à un cas tenant compte du spin, lorsqu'on sépare la densité  $\rho^\uparrow(\underline{r})$  des électrons de spins parallèles de la densité des électrons de spins antiparallèles  $\rho^\downarrow(\underline{r})$ .

$$\text{La densité totale est } \rho(\underline{r}) = \rho^\uparrow(\underline{r}) + \rho^\downarrow(\underline{r}) \quad (\text{A.1.1})$$

La conservation du nombre d'électrons pour un spin donné se traduit par :

$$\int \rho^\alpha(\underline{r}) d^3r = N(\alpha) \quad (\text{A.1.2})$$

où  $\alpha$  désigne indifféremment le spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ .

Le nombre total d'électrons satisfait la relation  $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ . Dans la limite d'une variation faible de la densité  $\rho(\underline{r})$ , et en tenant compte de la relation (A.1.1), Kohn et Sham (40) expriment le potentiel d'échange et de corrélation comme suit :

$$V_{\text{ech-corr}}^\alpha(\underline{r}) = \frac{\partial}{\partial \rho^\alpha} (\rho^\uparrow(\underline{r}) + \rho^\downarrow(\underline{r})) \epsilon_{\text{ech-corr}}(\rho^\uparrow(\underline{r}), \rho^\downarrow(\underline{r})) \quad (\text{A.1.3})$$

où  $\epsilon_{\text{ech-corr}}$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule.

## 2. Evaluation de l'énergie d'échange-corrélation $\epsilon_{\text{ech-corr}}$

von Barth et Hedin (12) se sont appliqués à calculer numériquement le potentiel d'échange-corrélation défini par la relation (A.1.3). La procédure n'est pas simple et nous nous bornerons uniquement à en donner les résultats, les détails pouvant être trouvés dans l'article cité précédemment. Nous mentionnons simplement que von Barth et Hedin utilisent une approximation qui consiste à séparer la contribution des spins parallèles de celle des spins antiparallèles, et que par ailleurs ils séparent  $\epsilon_{\text{ech-corr}}$  en deux termes

$$\epsilon_{\text{ech-corr}} = \epsilon_{\text{ech}} + \epsilon_{\text{corr}} \quad (\text{A.1.4})$$

Le terme  $\epsilon_{\text{ech}}$  est le terme ordinaire de Hartree-Fock-Slater, à savoir :

$$\epsilon_{\text{ech}} = -3 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{\rho} (\rho^\uparrow)^{4/3} + \rho^\downarrow)^{4/3} \quad (\text{A.1.5})$$

tandis que  $\epsilon_{\text{corr}}$  est la contribution due aux corrélations. Cette énergie de corrélation a été calculée numériquement pour différentes valeurs de  $x$  et  $r_s$  où  $x$  représente la fraction des électrons spin  $\uparrow$

( $x = \frac{\rho^\uparrow}{\rho}$ ) et  $r_s$  est tel que

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 a_0^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{A.1.6})$$

$a_0$  étant le rayon de la première orbite de Bohr.

### 3. Paramétrisation de $\epsilon_{\text{ech-corr}}$

Pour rendre les valeurs de l'énergie d'échange-corrélation  $\epsilon_{\text{ech-corr}}$  (et par suite le potentiel d'échange-corrélation  $V_{\text{ech-corr}}$ ) faciles à utiliser dans un calcul de bandes, von Barth et Hedin ont mis leurs résultats sous forme paramétrisée.

Les conventions utilisées sont les suivantes : l'indice P dénote l'état paramagnétique ( $x = \frac{1}{2}$ ) et F l'état ferromagnétique ( $x = 0$ ).

$\mu_{\text{ech}}$  et  $\mu_{\text{corr}}$  sont les contributions au potentiel chimique des énergies d'échange et de corrélation.

$\mu_{\text{ech}}$  et  $\mu_{\text{corr}}$  sont donnés par (Hedin et Lundqvist (41))

$$\mu_{\text{ech}} = \epsilon_{\text{ech}} - \frac{\partial \epsilon_{\text{ech}}}{\partial r_s} \quad \mu_{\text{corr}} = \epsilon_{\text{corr}} - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \epsilon_{\text{corr}}}{\partial r_s} \quad (\text{A.1.7})$$

On obtient, d'après les équations (A.1.5) et (A.1.7) :

$$\mu_{\text{ech}}^P = \gamma (\epsilon_{\text{ech}}^F - \epsilon_{\text{ech}}^P) \quad (\text{A.1.8})$$

où  $\gamma = \frac{4}{3} a(1-a)^{-1}$  et  $a = 2^{-1/3}$

L'énergie d'échange (A.1.5) peut s'écrire :

$$\epsilon_{\text{ech}} = \epsilon_{\text{ech}}^P + \gamma^{-1} \mu_{\text{ech}}^P f(x) \quad (\text{A.1.9})$$

où  $f(x)$  a la définition suivante :

$$f(x) = (1-a)^{-1} (x^{4/3} + (1-x)^{4/3} - a) \quad (\text{A.1.10})$$

Les résultats pour l'énergie de corrélation peuvent être

représentés par une expression similaire :

$$\epsilon_{\text{corr}} = \epsilon_{\text{corr}}^{\text{P}} + \gamma^{-1} \nu_{\text{corr}} f(x) \quad (\text{A.1.11})$$

$$\text{avec } \nu_{\text{corr}} = \gamma (\epsilon_{\text{corr}}^{\text{F}} - \epsilon_{\text{corr}}^{\text{P}}) \quad (\text{A.1.12})$$

La dépendance en  $r_s$  de  $\epsilon_{\text{ech}}^{\text{P}}$  et  $\mu_{\text{ech}}^{\text{P}}$  est donnée, selon les équations (A.1.5) et (A.1.7), par :

$$\epsilon_{\text{ech}}^{\text{P}}(r_s) = -\frac{\epsilon_{\text{ech}}^{\text{O}}}{r_s} \quad \mu_{\text{ech}}^{\text{P}}(r_s) = \frac{4}{3} \epsilon_{\text{ech}}^{\text{P}}(r_s) \quad (\text{A.1.13})$$

$$\text{où } \epsilon_{\text{ech}}^{\text{O}} = \frac{3}{2\pi\alpha_0} ; \alpha_0 = \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3}$$

La dépendance en  $r_s$  des quantités  $\epsilon_{\text{corr}}^{\text{P}}$  et  $\epsilon_{\text{corr}}^{\text{F}}$  peut être représentée, avec une précision de 1%, par les mêmes expressions analytiques que celles utilisées par Hedin et Lundqvist (42).

$$\epsilon_{\text{corr}}^{\text{P}} = -c_P F\left(\frac{r_s}{r_P}\right) \quad \epsilon_{\text{corr}}^{\text{F}} = -c_F F\left(\frac{r_s}{r_F}\right) \quad (\text{A.1.14})$$

où  $F(u) = (1+u^3) \ln(1+\frac{1}{u}) + \frac{u}{2} - u^2 - \frac{1}{3}$ , et  $c_P$ ,  $c_F$ ,  $r_P$  et  $r_F$  sont des paramètres qui obéissent aux relations  $c_F = \frac{1}{2} c_P$  et  $r_F = 2^{4/3} r_P$

On remarque que, d'après les équations (A.1.7) et (A.1.14)

$$\begin{aligned} \mu_{\text{corr}}^{\text{P}}(r_s) &= -c_P \ln\left(1+\frac{r_P}{r_s}\right) \\ \mu_{\text{corr}}^{\text{F}}(r_s) &= -c_F \ln\left(1+\frac{r_F}{r_s}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.1.15})$$

#### 4. Paramétrisation de $V_{\text{ech-corr}}$

A partir de l'équation (A.1.3), on peut écrire :

$$V_{\text{ech-corr}}^{\uparrow} = \epsilon_{\text{ech-corr}}(\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}) + \rho \frac{\partial \epsilon_{\text{ech-corr}}}{\partial \rho} \quad (\text{A.1.16})$$

Après quelques calculs utilisant les équations précédentes, on arrive à :

$$V_{\text{ech-corr}}^{\uparrow} = (\mu_{\text{ech}}^{\text{P}} + v_{\text{corr}}) (2x)^{1/3} + \mu_{\text{corr}}^{\text{P}} - v_{\text{corr}} + \tau_{\text{corr}} f(x) \quad (\text{A.1.17})$$

$$\text{où } \tau_{\text{corr}} = \mu_{\text{corr}}^{\text{F}} - \mu_{\text{corr}}^{\text{P}} - \frac{4}{3}(\epsilon_{\text{corr}}^{\text{F}} - \epsilon_{\text{corr}}^{\text{P}}) \quad (\text{A.1.18})$$

Pour  $V_{\text{ech-corr}}^{\downarrow}$ , il suffit de remplacer  $\uparrow$  par  $\downarrow$  et  $x$  par  $1-x$  dans l'équation (A.1.17).

On peut remarquer que lorsqu'on néglige les quantités  $v_{\text{corr}}$ ,  $\mu_{\text{corr}}^{\text{P}}$  et  $\tau_{\text{corr}}$ ,  $V_{\text{ech-corr}}$  se réduit à la modification de Kohn-Sham (40) du potentiel de Slater (43)  $V_{\text{K-S}} = \mu_{\text{ech}}^{\text{P}} (2x)^{1/3} = \frac{2}{3} V_{\text{S}}$ .

### 5. Autre forme paramétrisée de $V_{\text{ech-corr}}$

La forme paramétrisée de  $V_{\text{ech-corr}}$  introduite au paragraphe 1 du chapitre I, correspond à l'expression donnée par Podlouky et al. (10), qui s'écrit en fonction de  $a$  et  $r_{\text{S}}$  :

$$V_{\text{ech-corr}}^{\uparrow} = -\frac{1}{\pi \alpha_0 r_{\text{S}}} (2x)^{1/3} + \frac{2}{3} \frac{a}{1-a} (c_{\text{F}} F\left(\frac{r_{\text{F}}}{r_{\text{S}}}\right) - c_{\text{P}} F\left(\frac{r_{\text{F}}}{r_{\text{S}}}\right)) (1-(2x)^{1/3}) \quad (\text{A.1.19})$$

Dans (A.1.19), on a négligé le terme  $\tau_{\text{corr}} f(x)$  présent dans l'expression (A.1.17). L'expression de Podlouky et al. (10) a été préférée parce qu'elle est d'un maniement plus aisé.

APPENDICE II

Le groupe spatial de symétrie  $D_{3d}^5$  est symmorphique ; ses opérations sont le produit direct du groupe ponctuel  $D_{3d}$  par le groupe des translations. La table A.2.1 donne les opérations du groupe  $D_{3d}$ , avec leur matrice de transformation d'un vecteur. Dans la table A.2.2, nous regroupons les tables des caractères qui ont servi au calcul des fonctions symétrisées.

Table A.2.1 : Opérations du groupe  $D_{3d}$ , avec leur matrice de transformation d'un vecteur  $\underline{r} = (x,y,z) : \underline{X}\underline{r}=\underline{r}'$

| Opération | Matrice de Transformation  | Opération | Matrice de Transformation   |
|-----------|--|-----------|---|
| $X_0$     | $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  | $X_3$     | $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$  |
| $X_{+1}$  | $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$  | $X_{-2}$  | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  |
| $X_{+2}$  | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $X_{-1}$  | $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$   |
| $Y_0$     | $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$   | $Y_3$     | $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$   |
| $Y_{+1}$  | $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$  | $Y_{-2}$  | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  |
| $Y_{+2}$  | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$   | $Y_{-1}$  | $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ |

Tableau(III.3) : table des caractères aux points  $\Gamma$ :  $(0,0,0)$  et  $Z : \frac{\pi\sqrt{3}}{a} (0,0,\frac{1}{2})$

|                        | $X_0$ | $X_{+2}$      | $X_{-2}$      | $Y_0$ | $Y_2$         | $Y_{-2}$      | $X_3$ | $X_{-1}$      | $X_{+1}$      | $Y_3$ | $Y_{-1}$      | $Y_{+1}$     |
|------------------------|-------|---------------|---------------|-------|---------------|---------------|-------|---------------|---------------|-------|---------------|--------------|
| $Z_1, \Gamma_1$        | 1     | 1             | 1             | 1     | 1             | 1             | 1     | 1             | 1             | 1     | 1             | 1            |
| $Z_2, \Gamma_2$        | 1     | 1             | 1             | -1    | -1            | -1            | 1     | 1             | 1             | -1    | -1            | -1           |
| $Z_3, \Gamma_3$        | 1     | 1             | 1             | 1     | 1             | 1             | -1    | -1            | -1            | -1    | -1            | -1           |
| $Z_4, \Gamma_4$        | 1     | 1             | 1             | -1    | -1            | -1            | -1    | -1            | -1            | 1     | 1             | 1            |
| $(Z_5, \Gamma_5)_{11}$ | 1     | -1/2          | -1/2          | 1     | -1/2          | -1/2          | 1     | -1/2          | -1/2          | 1     | -1/2          | -1/2         |
| $(Z_5, \Gamma_5)_{21}$ | 0     | $\sqrt{3}/2$  | $-\sqrt{3}/2$ | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$  | 0     | $\sqrt{3}/2$  | $-\sqrt{3}/2$ | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$ |
| $(Z_5, \Gamma_5)_{12}$ | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$  | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$  | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$  | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$ |
| $(Z_5, \Gamma_5)_{22}$ | 1     | -1/2          | -1/2          | -1    | 1/2           | 1/2           | 1     | -1/2          | -1/2          | -1    | 1/2           | 1/2          |
| $(Z_5, \Gamma_5)$      | 2     | -1            | -1            | 0     | 0             | 0             | 2     | -1            | -1            | 0     | 0             | 0            |
| $(Z_6, \Gamma_6)_{11}$ | 1     | -1/2          | -1/2          | 1     | -1/2          | -1/2          | -1    | 1/2           | 1/2           | -1    | 1/2           | 1/2          |
| $(Z_6, \Gamma_6)_{21}$ | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$  | 0     | $\sqrt{3}/2$  | $-\sqrt{3}/2$ | 0     | $\sqrt{3}/2$  | $-\sqrt{3}/2$ | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$ |
| $(Z_6, \Gamma_6)_{12}$ | 0     | $\sqrt{3}/2$  | $-\sqrt{3}/2$ | 0     | $\sqrt{3}/2$  | $-\sqrt{3}/2$ | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$  | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$ |
| $(Z_6, \Gamma_6)_{22}$ | 1     | -1/2          | -1/2          | -1    | 1/2           | 1/2           | -1    | 1/2           | 1/2           | 1     | -1/2          | -1/2         |
| $(Z_6, \Gamma_6)$      | 2     | -1            | -1            | 0     | 0             | 0             | -2    | 1             | 1             | 0     | 0             | 0            |

Tableau(III.4) : Table des caractères suivant la direction  $\Gamma Z \equiv \Lambda : \frac{\pi\sqrt{3}}{a}(0,0,p)$ ,  $0 \leq p \leq \frac{1}{2}$

|                    | $X_0$ | $X_{+2}$      | $X_{-2}$      | $Y_0$ | $Y_{+2}$      | $Y_{-2}$     |
|--------------------|-------|---------------|---------------|-------|---------------|--------------|
| $\Lambda_1$        | 1     | 1             | 1             | 1     | 1             | 1            |
| $\Lambda_2$        | 1     | 1             | 1             | -1    | -1            | -1           |
| $(\Lambda_3)_{11}$ | 1     | -1/2          | -1/2          | 1     | -1/2          | -1/2         |
| $(\Lambda_3)_{21}$ | 0     | $\sqrt{3}/2$  | $-\sqrt{3}/2$ | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$ |
| $(\Lambda_3)_{12}$ | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$  | 0     | $-\sqrt{3}/2$ | $\sqrt{3}/2$ |
| $(\Lambda_3)_{22}$ | 1     | -1/2          | -1/2          | -1    | 1/2           | 1/2          |
| $(\Lambda_3)$      | 2     | -1            | -1            | 0     | 0             | 0            |

Tableau(III.5) : Table des caractères suivant la direction  $\Gamma Y \equiv \Delta : \frac{4\pi\sqrt{2}}{a}(0,p,0)$

|            | $X_0$ | $Y_3$ |
|------------|-------|-------|
| $\Delta_1$ | 1     | 1     |
| $\Delta_2$ | 1     | -1    |

Tableau(III.6) : Table des caractères suivant une direction du plan xz

|      | $X_0$ | $Y_0$ |
|------|-------|-------|
| Even | 1     | 1     |
| Odd  | 1     | -1    |

Tableau(III.7) : Table des caractères aux points A :  $\frac{2\pi\sqrt{6}}{3a}(1,0,\frac{\sqrt{2}}{8})$   
 et B :  $\frac{2\pi\sqrt{6}}{3a}(1,0,-\frac{\sqrt{2}}{16})$

|            | $X_0$ | $Y_0$ | $X_3$ | $Y_3$ |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| $A_1, B_1$ | 1     | 1     | 1     | 1     |
| $A_2, B_2$ | 1     | -1    | 1     | -1    |
| $A_3, B_3$ | 1     | -1    | -1    | 1     |
| $A_4, B_4$ | 1     | 1     | -1    | -1    |

### APPENDICE III

#### EFFET D'UN CHAMP DE LIGANDS OCTAEDRIQUE

#### SUR LES ELECTRONS d

Nous calculons, dans cet appendice, la séparation des niveaux d due au champ octaédrique dans la symétrie  $D_{3d}^5$ .

##### a) Concept de champ cristallin ou champ de ligands

La théorie du champ de ligands a été originellement développée par Bethe (44) en 1929, sous le nom de "théorie du champ cristallin". Bethe étudia, pour un réseau NaCl, l'influence exercée sur la distribution électronique d'un ion par les ions qui l'entourent. L'origine de la dénomination "champ cristallin" vient du fait que les premières études ont été réalisées sur un potentiel développé autour d'un ion qui faisait partie d'un réseau et qu'un réseau est associé à un cristal. Cependant, les résultats de Bethe peuvent s'appliquer à la chimie dans le cas des édifices polyatomiques formés d'un atome métallique central autour duquel sont coordonnés des atomes ou des molécules appelés coordinants ou ligands. La dénomination "théorie du champ de ligands" a été employée pour couvrir tous les aspects de l'influence subie par un ion de la part de ces proches voisins. La théorie du champ cristallin apparaît alors comme un cas particulier du champ de ligands.

##### b) Expression du potentiel d'un champ octaédrique (22)

Les ions sont 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.

Nous nous intéressons à un électron d'un ion central entouré par six charges ponctuelles  $-Ze$ , disposées sur un octaèdre régulier comme l'indiquent les figures 1 et 2.

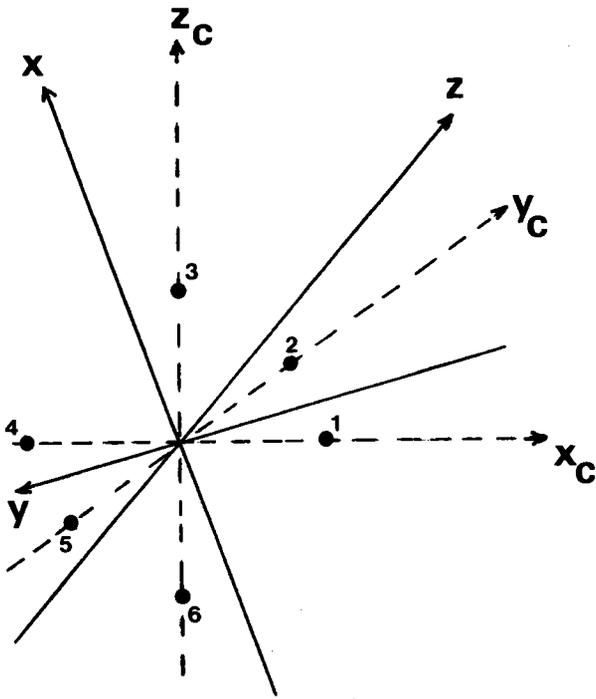


Fig. 1 : Arrangement octaédrique des charges ponctuelles.  $(xyz)$  et  $(x_c y_c z_c)$  sont les systèmes d'axes définis au chapitre II.

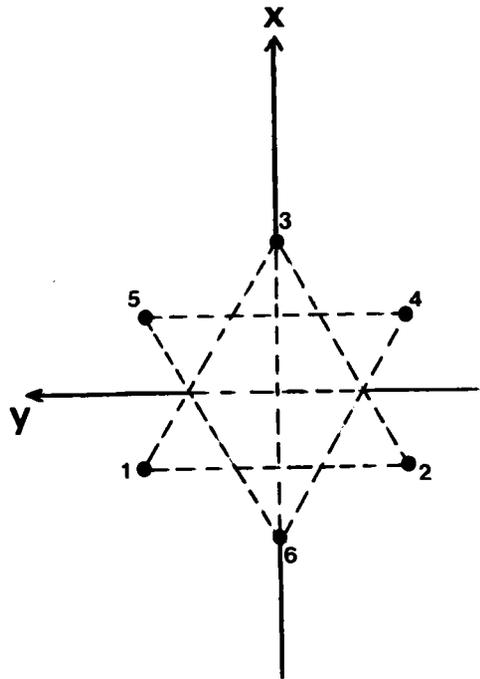


Fig. 2 : Projection sur un plan perpendiculaire à l'axe z.

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  $a$ . Le potentiel de Coulomb subi par l'électron dans le champ des six charges est :

$$V_{\text{coul}}(\underline{r}) = \sum_{i=1}^6 \frac{Ze^2}{|\underline{r}_i - \underline{r}|} \quad (1)$$

où  $\underline{r}$  est la coordonnée de l'électron et  $\underline{R}_i$  le vecteur-position de la charge ponctuelle  $i$ .

Pour rendre  $V_{\text{coul}}$  facile à traiter, il est utile de le développer en fonction de polynômes de Legendre :

$$V_{\text{coul}}(\underline{r}) = Ze^2 \sum_{i=1}^6 \sum_{l=0}^{\infty} (r_i^l / r^{l+1}) P_l(\cos \omega_i) \quad (2)$$

où  $r_i$  est la plus petite valeur de  $a'$  et  $r_i$  est la plus grande valeur de  $a'$  et de  $r$ ;  $\omega_i$  est l'angle entre  $\underline{R}_i$  et  $\underline{r}$ . Lorsque  $a'$  est beaucoup plus grand que le rayon de l'ion central, on peut avec une bonne approximation remplacer  $r_i$  par  $a'$  et  $r_i$  par  $r$ , et on obtient :

$$V_{\text{coul}}(\underline{r}) = Ze^2 \sum_{i=1}^6 \sum_{l=0}^{\infty} a^{-1} (r/a')^l P_l(\cos \omega_i) \quad (3)$$

Par ailleurs, le théorème d'addition des harmoniques sphériques montre que :

$$P_l(\cos \omega_i) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta, \varphi) Y_l^{*m}(\theta_i, \varphi_i) \quad (4)$$

où les  $Y_l^m$  sont les harmoniques sphériques.  $(r, \theta, \varphi)$  et  $(a, \theta_i, \varphi_i)$  sont les coordonnées polaires de  $\underline{r}$  et  $\underline{R}_i$ , respectivement.

Ici,  $Y_l^{*m}(\theta_i, \varphi_i)$  représente le complexe conjugué de  $Y_l^m(\theta_i, \varphi_i)$  et est égal à  $(-1)^m Y_l^{-m}(\theta_i, \varphi_i)$ . A partir des relations (5) et (4),  $V_{\text{coul}}$  peut s'exprimer comme suit :

$$V_{\text{coul}}(\underline{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l q_l^m C_l^m(\theta, \varphi) \quad (5)$$

$$\text{avec } q_l^m = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2} \frac{Ze^2}{a^{l+1}} \sum_{i=1}^6 Y_l^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (6)$$

$$\text{et } C_l^m = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (7)$$

Les valeurs des angles  $\theta_i$  et  $\varphi_i$  étant (voir figures 1 et 2) :

$$\theta_1 = \frac{2\pi}{3} ; \cos \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\theta_2 = -\frac{2\pi}{3} ; \cos \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\theta_3 = 0 ; \cos \varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\theta_4 = -\frac{\pi}{3} ; \cos \varphi_4 = -\frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\theta_5 = \frac{\pi}{3} ; \cos \varphi_5 = -\frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\theta_6 = \pi ; \cos \varphi_6 = -\frac{1}{\sqrt{3}}$$

Nous obtenons pour les coefficients  $q_1^m$  :

$$q_1^0 = \left(\frac{2}{2l+1}\right)^{1/2} \frac{Ze^2}{a^{l+1}} 3 \left[ F_1^0\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) + F_1^0\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \right] \quad (8.a)$$

$$q_1^m = \left(\frac{2}{2l+1}\right)^{1/2} \frac{Ze^2}{a^{l+1}} \left\{ F_1^m\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \left[ 1 + e^{im\frac{2\pi}{3}} + e^{-im\frac{2\pi}{3}} + \right. \right. \\ \left. \left. + F_1^m\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right) - 1 + e^{-im\frac{\pi}{3}} + e^{im\frac{\pi}{3}} \right] \right\} \quad (8.b)$$

où  $F_1^m(\cos\theta)$  est définie par :

$$Y_1^m(\theta, \varphi) = (2\pi)^{-1/2} F_1^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (9.a)$$

$$\text{et } F_1^m(\cos\theta) = (-1)^m \left[ \frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{1/2} P_1^m(\cos\theta) \quad (9.b)$$

$$F_1^{-m}(\cos\theta) = (-1)^m F_1^m(\cos\theta), \quad m \geq 0 \quad (9.c)$$

En tenant compte des formes explicites des fonctions  $F_1^m(\cos\theta)$  dans les relations (8), le potentiel de Coulomb prend la forme :

$$V_{\text{coul}}(\vec{r}) = \frac{6Ze^2}{a^2} - \frac{7\sqrt{\pi}}{2} \frac{Ze^2}{a^5} \langle r^4 \rangle \left\{ Y_4^0 + \sqrt{\frac{10}{7}} (Y_4^3 + Y_4^{-3}) \right\} \text{ pour } l \leq 4. \quad (10)$$

Les termes en  $l > 5$  sont négligeables, ainsi que l'influence de l'environnement au-delà des premiers voisins. Le premier terme de la relation 10 représente l'énergie potentielle d'un électron de l'ion central et élève tous les niveaux d'énergie de la même quantité  $6 \frac{Ze^2}{a}$ . Le deuxième terme dépend de l'arrangement géométrique des charges ponctuelles par l'intermédiaire des angles. Ce deuxième terme, appelé champ octaédrique, est responsable de la levée de dégénérescence des niveaux d.

$$V_{\text{oct}} = -\sqrt{\pi} A_4 \left\{ Y_4^0 + \sqrt{\frac{10}{7}} (Y_4^3 + Y_4^{-3}) \right\} \text{ avec } A_4 = \frac{7}{2} \frac{Ze^2}{a^5} r^4 \quad (11)$$

c) Eléments de matrice des fonctions d dans le champ octaédrique

Les fonctions d réelles s'expriment par des combinaisons linéaires de fonctions d de la forme :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (12)$$

Les cinq fonctions d ont la même partie radiale  $R_{nl}(r)$ , mais 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

| Numéro de la fonction | Fonction d réelle | Partie angulaire                        |
|-----------------------|-------------------|---|
| 1                     | $d_{xy}$          | $\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^{-2}-Y_2^{+2})$ |
| 2                     | $d_{yz}$          | $\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^1+Y_2^{-1})$    |
| 3                     | $d_{zx}$          | $\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^{-1}-Y_2^1)$    |
| 4                     | $d_{x^2-y^2}$     | $\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2+Y_2^{-2})$    |
| 5                     | $d_{3z^2-r^2}$    | $Y_2^0$                                 |

Un élément de matrice de  $V_{oct}$  entre deux états d s'écrit :

$$\langle \psi_{n2m'} | V_{oct} | \psi_{n2m''} \rangle = A_1 \sqrt{\pi} \left[ \int d\varphi d\theta \sin\theta \left( Y_2^{*m'} Y_4^0 Y_2^{m''} + \sqrt{\frac{10}{7}} (Y_2^{m'} Y_4^3 Y_2^{m''} + Y_2^{m'} Y_4^{-3} Y_2^{m''}) \right) \right] \quad (13)$$

Nous avons des intégrales à trois harmoniques sphériques, notées :

$$\langle Y_1^{m'} | Y_1^m | Y_1^{m''} \rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta Y_1^{m'} Y_1^m Y_1^{m''} \quad (14)$$

qui sont différentes pour  $m = m' - m''$  seulement.

En conséquence, les intégrales qui impliquent  $Y_4^0$  sont nulles à moins que  $0 = m' - m''$ , les intégrales qui impliquent  $Y_4^3$  sont nulles à moins que  $3 = m' - m''$ , les intégrales qui impliquent  $Y_4^{-3}$  sont nulles à moins que  $-3 = m' - m''$ . Les harmoniques sphériques nécessaires au calcul sont données explicitement dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2 : Forme explicite des harmoniques sphériques

|            |  |
|------------|--|
| $Y_2^0$    | $(5/16) (3 \cos^2\theta - 1)$                      |
| $Y_2^{+1}$ | $-(15/8) \sin\theta \cos\theta e^{+i\varphi}$      |
| $Y_2^{+2}$ | $(15/32) \sin^2\theta e^{+i2\varphi}$              |
| $Y_4^0$    | $(9/256) (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$    |
| $Y_4^{+3}$ | $-(105/64) \cos\theta \sin^3\theta e^{+i3\varphi}$ |

Les éléments de matrice non nuls sont :

$$\langle d_{xy} | V_{\text{oct}} | d_{xy} \rangle = -\frac{2A}{63}$$

$$\langle d_{xy} | V_{\text{oct}} | d_{yz} \rangle = -\frac{20A}{63} \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\langle d_{yz} | V_{\text{oct}} | d_{yz} \rangle = \frac{8A}{63}$$

$$\langle d_{zx} | V_{\text{oct}} | d_{zx} \rangle = \frac{8A}{63}$$

$$\langle d_{zx} | V_{\text{oct}} | d_{x^2-y^2} \rangle = \frac{20A}{63} \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\langle d_{x^2-y^2} | V_{\text{oct}} | d_{x^2-y^2} \rangle = -\frac{2A}{63}$$

$$\langle d_{3z^2-r^2} | V_{\text{oct}} | d_{3z^2-r^2} \rangle = -\frac{4A}{21} \quad \text{avec } A = \langle A_1 \rangle = \frac{7}{2} \frac{Ze^2}{a^{15}} \langle r^4 \rangle$$

d) Traitement par la théorie des perturbations du potentiel  $V_{\text{oct}}$

Les cinq fonctions d initiales satisfont l'équation de Schrödinger :

$$H_0 | \psi_i \rangle = E_0 | \psi_i \rangle \quad (15)$$

où  $i$  varie de 1 à 5 et désigne les fonctions  $d$  du tableau 1.  $E_0$  est l'énergie cinq fois dégénérée de l'hamiltonien  $H_0$  non perturbé. Pour un électron subissant un champ octaédrique, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$(H_0 + V_{\text{oct}}) |\psi_j\rangle = E_j' |\psi_j\rangle \quad (16)$$

L'Hamiltonien  $H = H_0 + V_{\text{oct}}$ , faiblement perturbé par rapport à  $H_0$ , admet de nouvelles fonctions propres  $|\psi_j'\rangle$  associées aux valeurs propres  $E_j'$ . La méthode des perturbations consiste à chercher une solution  $|\psi_j'\rangle$  sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions initiales  $|\psi_i\rangle$ ;  $|\psi_j'\rangle = \sum_{i=1}^5 c_{ij} |\psi_i\rangle$  et pour lesquelles on impose la condition de normalisation  $\langle \psi_j | \psi_j \rangle = 1$ . En multipliant l'équation (16), à gauche successivement par tous les  $\langle \psi_i |$  on aboutit au déterminant séculaire suivant :

$$\begin{vmatrix} E_0 - \frac{2A}{63} - E & E - \frac{20A}{63\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ E - \frac{20A}{63\sqrt{2}} & E_0 - \frac{8A}{63} - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_0 - \frac{8A}{63} - E & E - \frac{20A}{63\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & E - \frac{20A}{63\sqrt{2}} & E_0 - \frac{2A}{63} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_0 - \frac{4A}{21} - E \end{vmatrix} = 0$$

Le déterminant admet les solutions suivantes :

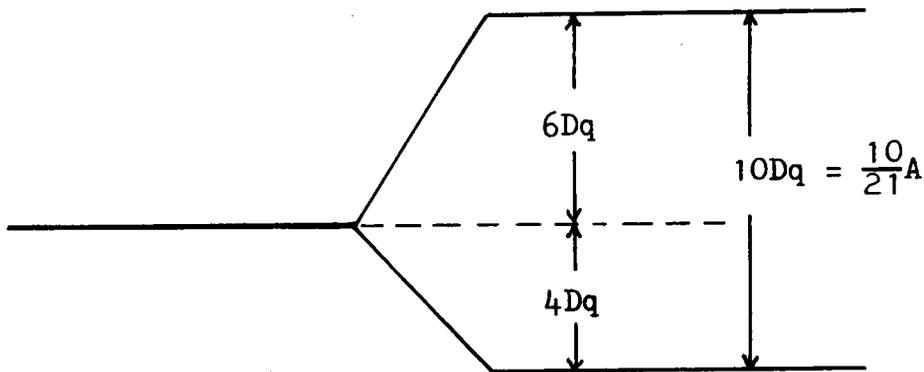
$$E = E_0 + \frac{6}{21} A, \text{ deux fois dégénérée}$$

$$\text{et } E = E_0 - \frac{4}{21} A, \text{ trois fois dégénérée}$$

Le champ octaédrique a donc pour effet de séparer le niveau cinq fois dégénéré des fonctions  $d$  en un niveau deux fois

dégénéré associé aux fonctions  $\frac{1}{\sqrt{3}}(d_{xy} - \sqrt{2} d_{yz})$  et  $\frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2} d_{zx} + d_{x^2-y^2})$  et un niveau trois fois dégénéré associé aux fonctions  $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xy} + d_{yz})$ ,  $\frac{1}{\sqrt{3}}(-d_{zx} + \sqrt{2} d_{x^2-y^2})$  et  $d_{3z^2-r^2}$

Cette séparation est identique à celle calculée dans un système d'axes cubiques  $x_c y_c z_c$  (22). Dans la littérature, ces niveaux sont souvent désignés par  $e_g$  et  $t_{2g}$  et leur séparation  $E_{e_g} - E_{t_{2g}}$  par  $10 Dq$  avec  $D = 35 \frac{Ze^2}{4a^5}$  et  $q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle$ .



APPENDICE IV

EXPRESSION DES ELEMENTS DE MATRICE EN FONCTION DES INTEGRALES  
A DEUX CENTRES

Dans cet appendice, nous montrons par un exemple comment obtenir les éléments de matrice en fonction d'un nombre restreint d'intégrales à deux centres. Nous avons pris une fonction  $d$  de symétrie  $x^2-y^2$  de façon à montrer l'influence du potentiel à symétrie octaédrique. Nous effectuons ce calcul conformément au développement (II.9a).

a) Influence du potentiel à symétrie octaédrique

Le potentiel à symétrie octaédrique traité en perturbation lève la dégénérescence des niveaux  $d$  comme le montre l'appendice III.

Pour une fonction de symétrie  $x^2-y^2$  le résultat est :

$$E_{x^2-y^2}^{M'} + \langle \Phi_{x^2-y^2}^{M'}(\underline{r}-2\underline{d}) | V_{\text{oct}}^{M'}(\underline{r})_{r < \frac{a'}{2}} | \Phi_{x^2-y^2}^{M'}(\underline{r}-2\underline{d}) \rangle = - \frac{2}{63} A' \quad (\text{A.4.1})$$

avec  $A' = \frac{7}{2} \frac{Z e^2}{a'^5} \langle r^4 \rangle \quad (\text{A.4.2})$

b) Evaluation de la quantité  $C_{x^2-y^2}^{M'}$

Limitée aux premiers et aux deuxièmes voisins, cette quantité s'écrit :

$$\begin{aligned}
 C_{x^2-y^2, x^2-y^2}^{M'} &= \sum_{\substack{\nu_2 \\ \text{1ers voisins}}} \langle \Phi_{x^2-y^2, x^2-y^2}(\underline{r}-2\underline{d}) \mid V^{0'}(r+d-R\nu_2) \\
 &+ V^{0''}(r-d-R\nu_2) \mid \Phi_{x^2-y^2, x^2-y^2}(\underline{r}-2\underline{d}) \rangle \\
 &+ \sum_{\substack{\nu_1 \neq 0 \\ \text{2èmes voisins}}} \langle \Phi_{x^2-y^2, x^2-y^2}(\underline{r}-2\underline{d}) \mid V^{M'}(r-2d-R\nu_1) \\
 &+ V^{M''}(r-R\nu_1) \mid \Phi_{x^2-y^2, x^2-y^2}(\underline{r}-2\underline{d}) \rangle \quad (\text{A.4.3})
 \end{aligned}$$

Pour réduire le nombre d'intégrales à deux centres, on utilise la relation  $E_{x^2-y^2, x^2-y^2}^{M'}$  de Slater-Koster (23) qui devient pour un site donné :

$$\begin{aligned}
 E_{x^2-y^2, x^2-y^2}^{M'} &= \langle \Phi_{x^2-y^2, x^2-y^2}(\underline{r}-2\underline{d}) \mid V^{0'}(r+d-R\nu)_{r < r_0'} \mid \\
 &\mid \Phi_{x^2-y^2, x^2-y^2}(\underline{r}-2\underline{d}) \rangle \\
 &= \frac{3}{4}(1^2-m^2) C(dd\sigma) + [1^2+m^2-(1^2-m^2)^2] C(dd\pi) \\
 &+ [n^2+\frac{1}{4}(1^2-m^2)^2] C(dd\delta) \quad (\text{A.4.4})
 \end{aligned}$$

Les différents symboles figurant dans (A.4.4) ont la même définition que celle donnée au chapitre II.

Pour les premiers voisins, les différents termes de la somme sont groupés dans le tableau (A.4.1).

Tableau (A.4.1) : Exemple d'application de la procédure de Slater-Koster (23)

| 1 <sup>ers</sup> voisins<br>+ $\underline{d}$ + $\underline{R}_p$        | cosinus directeurs<br>l m n  | $E^{M'}$<br>$x^2-y^2, x^2-y^2$  |
|--|--|---|
| $\frac{1}{\sqrt{6}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \quad -\frac{1}{\sqrt{3}}$  | $\frac{1}{\sqrt{6}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \quad -\frac{1}{\sqrt{3}}$  | $\frac{1}{12} C(dd\sigma)_1 + \frac{5}{9} C(dd\pi)_1 + \frac{13}{36} C(dd\delta)_1$ |
| $-\frac{1}{\sqrt{6}} \quad -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{3}}$ | $-\frac{1}{\sqrt{6}} \quad -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{3}}$ | $\frac{1}{12} C(dd\sigma)_1 + \frac{5}{9} C(dd\pi)_1 + \frac{13}{36} C(dd\delta)_1$ |
| $\frac{1}{\sqrt{6}} \quad -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad -\frac{1}{\sqrt{3}}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} \quad -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad -\frac{1}{\sqrt{3}}$ | $\frac{1}{12} C(dd\sigma)_1 + \frac{5}{9} C(dd\pi)_1 + \frac{13}{36} C(dd\delta)_1$ |
| $-\frac{1}{\sqrt{6}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{3}}$  | $-\frac{1}{\sqrt{6}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{3}}$  | $\frac{1}{12} C(dd\sigma)_1 + \frac{5}{9} C(dd\pi)_1 + \frac{13}{36} C(dd\delta)_1$ |
| $\frac{2}{\sqrt{6}} \quad 0 \quad \frac{1}{\sqrt{3}}$                    | $\frac{1}{\sqrt{6}} \quad 0 \quad \frac{1}{\sqrt{3}}$                    | $\frac{1}{3} C(dd\sigma)_1 + \frac{2}{9} C(dd\pi)_1 + \frac{4}{9} C(dd\delta)_1$    |
| $-\frac{2}{\sqrt{6}} \quad 0 \quad -\frac{1}{\sqrt{3}}$                  | $-\frac{1}{\sqrt{6}} \quad 0 \quad -\frac{1}{\sqrt{3}}$                  | $\frac{1}{3} C(dd\sigma)_1 + \frac{2}{9} C(dd\pi)_1 + \frac{4}{9} C(dd\delta)_1$    |

L'indice 1 spécifie les premiers voisins.

En opérant de la même façon pour les deuxièmes voisins,

$C_{x^2-y^2}^{M'}$  se réduit finalement à :

$$C_{x^2-y^2}^{M'} = C(dd\sigma)_1 + \frac{8}{3} C(dd\pi)_1 + \frac{7}{3} C(dd\delta)_1 + \frac{5}{2} C(d'd'\sigma)_2 + \frac{14}{3} C(d'd'\pi)_2 + \frac{29}{6} C(d'd'\delta)_2$$

c) Evaluation des sommations

On se sert comme précédemment de la relation (A.4.4), mais les différents termes de la somme sont à multiplier par le facteur  $e^{ik(2\tilde{d}+R\nu)}$ . Dans ces conditions, nous obtenons en fonction des variables X,Y,Z déjà définies au chapitre II, paragraphe 2.5 :

$$e^{ik(2\tilde{d}+R\nu)} \langle \varphi_{x^2-y^2}(\tilde{r}-2\tilde{d}) \mid \varphi_{x^2-y^2}(\tilde{r}-2\tilde{d}-R\nu) \rangle = \frac{1}{2} \left[ 3 S(d'd'\sigma)_2 + S(d'd'\delta)_2 \right] \cos 2Y + \frac{1}{4} \left[ 3 S(d'd'\sigma)_2 + 12 S(d'd'\pi)_2 + S(d'd'\delta)_2 \right] \cos 3X \cos Y$$

$$e^{ik(2\tilde{d}+R\nu)} \langle \varphi_{x^2-y^2}(\tilde{r}-2\tilde{d}) \mid v^{M'}(\tilde{r}-2\tilde{d}) \mid \varphi_{x^2-y^2}(\tilde{r}-2\tilde{d}-R\nu) \rangle_{r < r_M'} = \frac{1}{2} \left[ 3V(d'd'\sigma)_2 + V(d'd'\delta)_2 \right] \cos 2Y + \frac{1}{4} \left[ 3V(d'd'\sigma)_2 + 12V(d'd'\pi)_2 + V(d'd'\delta)_2 \right] \cos 3X \cos Y$$

$$e^{ik(2\tilde{d}+R\nu)} \langle \varphi_{x^2-y^2}(\tilde{r}-2\tilde{d}) \mid \varphi_{x^2-y^2}(\tilde{r}-2\tilde{d}-R\nu) \rangle_{r > r_M} = \frac{1}{2} \left[ 3T(d'd'\sigma)_2 + T(d'd'\delta)_2 \right] \cos 2Y + \frac{1}{4} \left[ 3T(d'd'\sigma)_2 + 12T(d'd'\pi)_2 + T(d'd'\delta)_2 \right] \cos 3X \cos Y$$

Les symboles S,T et V ont la même définition que celle donnée au chapitre II.

d) Expression de l'élément de matrice  $\langle \Phi_{x^2-y^2}^{M'} \mid H \mid \Phi_{x^2-y^2}^{M'} \rangle$

$$\Phi_{x^2-y^2}^{M'} \quad \text{H} \quad \Phi_{x^2-y^2}^{M'} = A'_0 + \frac{1}{4}(3A'_1 + 12A'_2 + A'_3) \cos 3X \cos Y \\ + \frac{1}{2}(3A'_1 + A'_3) \cos 2Y$$

avec  $A'_0 = E_{3D'} - \frac{2A'}{63} + K_{3D'_{22}} - V^M_{0 \quad 3D'} \quad 3D'$

$$K_{3D'_{22}} = C(dd\sigma)_1 + \frac{8}{3} C(dd\pi)_1 + \frac{3}{4} C(dd\delta)_1 + \frac{5}{2} C(d'd'\sigma)_2 \\ + \frac{14}{3} C(d'd'\pi)_2 + \frac{29}{6} C(d'd'\delta)$$

$$A'_1 = E_{3D'} S(d'd'\sigma) - V^M_{0 \quad T} T(d'd'\sigma) + V(d'd'\sigma)$$

$$A'_2 = E_{3D'} S(d'd'\pi) - V^M_{0 \quad T} T(d'd'\pi) + V(d'd'\pi)$$

$$A'_3 = E_{3D'} S(d'd'\delta) - V^M_{0 \quad T} T(d'd'\delta) + V(d'd'\delta)$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. (London) A 62, 416 (1949)
- (2) L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B 5, 290 (1972)  
Ibid B 5, 306 (1972)
- (3) T.M. Wilson, Int. J. Quantum Chem. Symp. 3,757 (1970)
- (4) O.K. Andersen, H.L. Skiver, H. Nohl and B. Johansson,  
Pure Appl. Chem. 52,93 (1979)
- (5) K. Terakura, T. Oguchi, A.R. Williams and J. Kübler,  
Phys. Rev. B 30, 4734 (1984)
- (6) B.H. Brandow, The proceedings of the NATO Advanced Workshop  
"Narrow Band Phenomena", Staverden Natherlands (1987)
- (7) F. Bloch, Z. Physik 52,555 (1928)
- (8) J. Hugel, C. Carabatos, F. Bassani and F. Casula,  
Phys. Rev. B 24, 5949 (1981)
- (9) J.C. Slater, Phys. Rev. 81,385 (1951a)
- (10) R. Podloucky, R. Zeller and P.H. Dederichs, Phys. Rev. B 22,  
5777 (1980)
- (11) V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams, Calculated  
Electronic Properties of Metals (Pergamon, New-York, 1978)
- (12) U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972)
- (13) F. Herman and S. Skillman, Atomic Structure Calculations  
(Prentice Hall, Englewood Cliffs, New-Jersey 1963)
- (14) J.C. Slater, Quantum theory of Molecules and Solids,  
Vol. 1, Mc Graw-Hill Book Compagny, New-York, 1963
- (15) J. Hugel, Thèse d'état, Université de Metz (1982)
- (16) T. Nagamiya, K. Yosida and R. Kubo, Advances in Physics,  
4, 1-112 (1955)

- (17) D. Adler, Solid State Physics, (Eds. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich, Academic Press, New-York, 1968)
- (18) J.C. Slater, Symmetry and Energy Bands in Crystals, Quantum Theory of Molecules and Solids (Mc Graw-Hill Book Co., Inc., New-York, 1965), Vol. 2, Appendice 3
- (19) G.F. Koster, Spaces groups and their representations, Solid. Stat. Phys., 5 : 173 (1957)
- (20) C.J. Bradley, A.P. Cracknell : The mathematical theory of symmetry in solids, Clarendon Press, OXFORD (1972)
- (21) J.F. Cornwell phys. stat. sol. (b) 43,763 (1971)
- (22) C.J. Ballhausen, "Introduction to Ligand field theory" Mc Graw-Hill, New-York, (1962)
- (23) J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954)
- (24) R. Newman and R.M. Chrenko, Phys. Rev. 114, 1507 (1959) ;  
R.J. Powell and W.E. Spicer, Phys. Rev. B 2 2182 (1970) ;  
G.W. Pratt and R. Coelho, Phys. Rev. 116, 281 (1959) ;  
D.R. Huffman, R.L. Wild and M. Shinmei, J. Chem. Phys. 50,  
4092 (1969)
- (25) D. Adler and J. Feinleib, Phys. Rev. B 2, 3112 (1970)  
J.B. Goodenough Progress in Solid State Chemistry, vol. 5  
(New-York : Pergamon 1971)  
L. Messick, W.C. Walter and R. Glosser, Surf. Sci. 37,267 (1973)
- (26) B.H. Brandow, Advances in Physics 26,651 (1977)
- (27) K.H. Johnson, R.P. Messmer and JWD Connolly, Solid State Commun. 12,316 (1973)  
R.P. Messmer, C.W. Tucker and K.H. Johnson, Surf. Sci. 42,341 (1974)
- (28) K.S. Kim J. Electron. Spectrosc. 3,217 (1974)

- (29) R. Merlin, T.P. Martin, A. Polian, M. Cardona, B. Adlauer and D. Tannhauser, *J. Magn. Magn. Mater.* 9, 83 (1978)
- (30) J. Hugel and C. Carabatos, *J. Phys. C.* 16,6723 (1983)
- (31) S. Hufner, J. Usterwalder, T. Riesterer and F. Hulliger, *Solid State Commun* 52,793 (1984)
- (32) G.A. Sawatzky and J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* 53,2339 (1984)
- (33) S. Hufner, *Z. Phys. B* 61,135 (1985)
- (34) K. Terakura, A.R. Williams, T. Oguchi and J. Kübler *Phys. Rev. Letters* 52,1830 (1984)
- (35) J.M. Mc Kay and V.E. Heinrich, *Phys. Rev. Lett.* 53,2343 (1984)
- (36) A. Fujimori and F. Minami, *Phys. Rev. B* 30, 957(1984)
- (37) R. Merlin, *Phys. Rev. Lett.* 54,2727 (1985)
- (38) S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Academic, New-York, 1970)
- (39) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 B 864-71 (1964)
- (40) W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 A 1133-8 (1965)
- (41) L. Hedin and S. Lundqvist, *Solid. State Physics, Vol. 23-181* (New-York : Academic Press) (1969)
- (42) L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys. C. : Solid St. Phys.* 4 2064-83 (1971)
- (43) J.C. Slater, *Phys. Rev.* 165.658-69 (1968a)  
J.C. Slater, *J. Appl. Phys.* 39 761-7 (1968b)
- (44) H. Bethe, *Ann. Physik*, 3,133 (1929)