



HAL
open science

**Contribution à l'étude de la distribution des états
électroniques de NiO dans l'état fondamental :
utilisation de l'approximation LSDA+U**

Mohamed Kamal

► **To cite this version:**

Mohamed Kamal. Contribution à l'étude de la distribution des états électroniques de NiO dans l'état fondamental : utilisation de l'approximation LSDA+U. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1995. Français. NNT : 1995METZ004S . tel-01776871

HAL Id: tel-01776871

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776871>

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

S/M 3 95/4

THESE

présentée
à l'Université de Metz
pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de METZ
en PHYSIQUE
(Physique du solide)

par

Mohamed Kamal

Contribution à l'étude de la distribution des états
électroniques de NiO dans l'état fondamental
Utilisation de l'approximation LSDA+U

soutenue le 07 avril 1995 devant la commission d'examen :

- J.L. BRETONNET Professeur à l'Université de Metz
- J. HUGEL Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse)
- G. KRILL Professeur à l'Université de Paris Sud
- C. LECOMTE Professeur à l'Université de Nancy I
- J. C. PARLEBAS Directeur de recherche CNRS (Rapporteur)
IPCMS - Strasbourg
- P. PEGHEUR Professeur à l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en
Mines - Nancy (Rapporteur)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420549 4

MU

nb 81679 .

*A la mémoire de ma grand-mère
M^{me} Zerhouni Chmicha.*

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19950075
Cote	SM3 95/4
Loc	Magasin

REMERCIEMENTS

Ce mémoire de thèse est pour moi l'occasion de remercier les personnes qui m'ont fait confiance et qui m'ont soutenu moralement et financièrement tout au long de ma vie.

Je dédie ce travail à ma mère pour tous ses encouragements et surtout pour tous les sacrifices innombrables qu'elle a fait pour que je puisse arriver à ce stade.

Je tiens à remercier ici :

ma grand-mère pour tout son amour et sa générosité; que Dieu lui accorde paix et clémence,

mon grand-père pour tout ce qu'il m'a donné et appris, pour son amour de la culture et de la science et pour les discussions constructives que nous avons pu avoir,

ma femme Zina qui a supporté avec patience les périodes difficiles, ma famille et mes amis que je ne peux citer ici individuellement, et tous ceux qui me sont chers.

Le travail rapporté dans ce mémoire de thèse a été réalisé sous la direction du Professeur J. Hugel. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour son aide précieuse, pour m'avoir fait bénéficier de sa compétence scientifique et pour la bienveillance avec laquelle il m'a conseillé et guidé au cours de ce travail.

Je suis reconnaissant au Professeur G. Krill de m'avoir fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et d'avoir présidé le jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur J. C. Parlebas, directeur de recherche à l'IPCMS à Strasbourg, qui nous a toujours accueilli chaleureusement à l'IPCMS pour sa sympathie et pour avoir accepté la tâche de rapporteur.

Le professeur P. Pecheur m'a fait l'honneur de juger ce travail et a accepté la tâche de rapporteur, qu'il en soit ici remercié.

Mes remerciements vont également au Professeur J. L. Bretonnet qui a accepté d'examiner ce travail.

J'exprime ma gratitude à F. Dujardin, maître de conférence à l'Université de Metz, pour sa gentillesse et pour sa constante disponibilité lorsque je l'ai sollicité pour résoudre les problèmes informatique.

Enfin je tiens à remercier mes collègues du Laboratoire : E. Assaid, M. Azaitouni, Y. Debza, A. El Hassani, D. Fristot, S. Legoff, J. C. Marini et M. Soltani pour leur amitié, leur aide et la bonne entente au Laboratoire.

Le directeur de thèse et moi-même sommes particulièrement reconnaissants au Professeur C. Lecomte, directeur du CNI/MAT (Calcul Numérique Intensif en Sciences des Matériaux), pour nous avoir accueilli dans le groupe d'utilisateurs du CNI/MAT et pour nous avoir accordé le temps de calcul nécessaire à la réalisation de ce travail. Les moyens informatiques mis à notre disposition ont permis de réaliser les exploitations numériques avec un gain de temps conséquent qui a réduit la durée de la thèse.

Nous avons apprécié la disponibilité et la compétence des membres de l'équipe informatique scientifique lorsque nous avons eu besoin de leur assistance. Nous adressons à tous les membres de l'équipe nos sincères remerciements.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : METHODE L.C.O.A AUTOCOHERENTE	
I.1 RAPPELS	7
<i>I.1.1 Approximations fondamentales : Born - Oppenheimer et Hartree - Fock</i> ...	7
<i>I.1.2 Approximation de la fonctionnelle de la densité locale LDA</i>	9
I.2 METHODES DES FONCTIONS LOCALISEES AUTOCOHERENTES	
<i>A SPIN POLARISE</i>	12
<i>I.2.1 Hamiltonien local</i>	12
<i>I.2.2 Potentiel d'échange et de corrélation</i>	14
<i>I.2.3 Solution autocohérente de l'Hamiltonien local</i>	16
I.3 METHODE C.L.O.A A FONCTIONS LOCALISEES	17
<i>I.3.1 Equation séculaire de la méthode C.L.O.A</i>	17
<i>I.3.2 Expression du potentiel cristallin</i>	18
<i>a. Potentiel de l'Hamiltonien local</i>	18
<i>b. Définition du potentiel cristallin</i>	19
<i>I.3.3 Expression générale des éléments de matrice H_{nm} et H_{nm}</i>	20
<i>a. Expression de H_{nm}</i>	20
<i>1. Energie de niveau E_m</i>	21
<i>2. Integrales à deux centres de type champ cristallin</i>	23
<i>3. Intégrales à deux centres du type recouvrement</i>	23
<i>b. Expression de H_{nm}</i>	25
I.4 PROCEDURE AUTOCOHERENTE	25
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	28

**CHAPITRE II : APPLICATION A NiO DANS L'ETAT
ANTIFERROMAGNETIQUE**

II.1 STRUCTURE CRISTALLINE DE NiO DANS L'ETAT ANTIFERROMAGNETIQUE	31
II.1.a Cellule élémentaire	31
II.1.b Détermination des sous-réseaux associés à la structure monoclinique	35
II.1.c Réseau réciproque associé à NiO antiferromagnétique et zone de Brillouin	38
II.2 FONCTIONS DE BASE ET FORME DU DETERMINANT SECULAIRE	39
II.2.1 Fonctions de base	39
II.2.2 Forme du déterminant séculaire	43
II.2.3 Fonctions de base symétrisées	43
II.3 EXPRESSION FORMELLE DES ELEMENTS DE MATRICE H ET S	44
II.3.1 Définition du potentiel cristallin	44
II.3.2 Expression des fonctions de base	44
II.3.3 Développement des éléments de matrice	45
II.4 EXPRESSION DES ELEMENTS DE MATRICE DE H ET S EN FONCTION DES INTEGRALES A DEUX CENTRES	50
II.4.1 Eléments de matrice de l'Hamiltonien du cristal	50
II.4.2 Eléments de la matrice de recouvrement	51
II.5 DENSITE ELECTRONIQUE DE NiO	52
II.5.1 Expression de la densité de charge	52
II.5.2 Densité radiale	54
II.5.3 Evaluation de la distorsion entre les densités cristallines et atomiques	56
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57

**CHAPITRE III : CORRECTION DE LA METHODE LSDA DANS LE CAS
DES SYSTEMES DE FORTES CORRELATIONS
COULOMBIENNES**

III.1 CORRECTIONS A L'APPROXIMATION DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE LOCALE	61
III.1.a Approximation généralisée du gradient	62
III.1.b Correction de la self-interaction	63
III.1.c Correction LSDA+U	63
III.2 APPROXIMATION DU CHAMP MOYEN - TERME DE FLUCTUATIONS	65
III.3 INTRODUCTION DE L'INTERACTION COULOMBIENNE U DANS L'APPROXIMATION LSDA	68
III.4 DETERMINATION DES PARAMETRES U ET J	69
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	71

CHAPITRE IV : STRUCTURE DE BANDES ET DENSITES D'ETATS DE NiO

IV.1 CHOIX DES PARAMETRES	75
IV.1.a Choix du rayon de la sphère de potentiel	75
IV.1.b Choix de la valeur du potentiel extérieur	76
IV.1.c Choix du paramètre de Hubbard U et détermination de I	76
IV.2 PRESENTATION DES RESULTATS	77
IV.2.1 Solutions LSDA appliquée à un réseau monoclinique	77
IV.2.2 Correction LSDA+U	81
IV.3 DISCUSSION DES RESULTATS	91
IV.3.1 Caractère ionique de NiO	91
IV.3.2 Rôle de U et de I	93
IV.3.3 Comparaison avec les résultats théoriques	95

<i>IV.3.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux</i>	102
<i>a) Photoémission angulaire</i>	102
<i>b) Photoémission directe</i>	106
<i>c) Absorption optique</i>	110
<i>IV.4 CONCLUSION</i>	114
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	116
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	121
<i>APPENDICE I : POTENTIEL LOCAL D'ECHANGE - CORRELATION</i> <i>DANS LE CAS DU SPIN POLARISE</i>	A1
<i>APPENDICE II : ACTION D'UN CHAMP DES LIGANDS</i> <i>CUBIQUE SUR LES ELECTRONS D</i>	A7
<i>APPENDICE III</i>	A15
<i>APPENDICE IV : EXPRESSION DES ELEMENTS DE MATRICE EN</i> <i>FONCTION DES INTEGRALES A DEUX CENTRES</i>	A21
<i>APPENDICE V</i>	A27

INTRODUCTION

Parmi les monoxydes des métaux de transition, NiO a été le plus intensivement étudié depuis quatre décades. L'enjeu est la compréhension de la structure électronique de ces composés afin d'obtenir une meilleure description de sa nature microscopique. NiO est antiferromagnétique en dessous de sa température de Néel ($T_N=523$ K) et cristallise dans la structure NaCl. La structure électronique de NiO présente trois aspects intéressants :

- l'effet de corrélation entre les électrons d résultant de leur forte interaction coulombienne à cause de leur localisation.
- l'effet de bande dû à la symétrie de translation du cristal.
- l'influence de l'ordre magnétique.

Le développement de la théorie des bandes a été d'une importance primordiale en physique du solide. Cette théorie a su expliquer les propriétés physiques et chimiques d'une large classe de matériaux. Cependant, il a été reconnu très tôt que certains composés comme les oxydes des métaux de transition ne pouvaient pas être décrits par une simple théorie des bandes. La théorie classique prédit que NiO est un métal alors qu'il est un parfait isolant. Pour surmonter cette difficulté Mott¹ suggéra que l'énergie de corrélation entre les électrons d rend impossible la conduction dans les bandes issues de ces électrons. Les effets de ces corrélations ont été introduits explicitement dans le calcul des bandes par une technique proposée par Hubbard². L'auteur précédent montra ensuite³ que la théorie des bandes donne le bon comportement électronique lorsque la largeur W de la bande est très grande devant l'énergie d'interaction de Coulomb U et que le simple modèle de bande est en défaut quand $W \ll U$. Ce résultat est à l'origine de l'appellation "isolant de Mott-Hubbard" ou plus simplement "isolant de Mott" pour les monoxydes des métaux de transition. Anderson⁴ par contre fut le premier à souligner la connection entre les propriétés magnétiques et les isolants de Mott dans son travail sur le superéchange. Son point de vue n'a pas prévalu surtout à cause de l'Hamiltonien dit de Hubbard dans lequel l'état isolant peut être décrit sans se référer au magnétisme.

Sur le plan théorique deux argumentations sont en présence. Mott, Hubbard et Anderson associent l'incapacité des bandes à décrire la nature isolante des composés à une limitation intrinsèque de l'approche monoélectronique. Au contraire, Slater⁵ ne met pas en cause la théorie des bandes dans son essence mais pense que l'ordre magnétique doit être inclus dans les calculs. C'est à lui que revient le mérite d'avoir proposé le calcul de bandes à spin polarisé pour séparer le traitement des spins (\uparrow) et des spins (\downarrow). Cette approche s'est concrétisée par un résultat de principe intéressant car appliqué à NiO elle montre l'existence d'une bande interdite modeste certes, mais qui suffit à expliquer les propriétés électriques du composé. Ce succès partiel a néanmoins été considéré comme une démonstration de la validité de la théorie des bandes.

Sur le plan expérimental les plus grands efforts d'interprétation ont été consacrés aux expériences de photoémission. Parmi ces interprétations le modèle de Fujimori et Minami⁶ a contribué à réviser le concept d'isolant de Mott au profit de celui de transfert de charge. Ce point de vue est actuellement largement accepté sans être totalement unanime. Hüfner et al⁷ en se basant sur l'analyse détaillée de l'ensemble des résultats expérimentaux proposent une organisation des états électroniques en accord avec la conception classique de Mott. Les évidences expérimentales ont toutefois apporté une modification en ce sens que la dernière bande d n'est pas pure mais qu'elle présente un mélange avec les fonctions 2p de l'oxygène.

Le but de notre travail est d'étudier la distribution des énergies électroniques dans l'état fondamental. Nous avons été motivé dans cette entreprise par les récentes mesures de photoémission angulaire de Shen et al⁸ sur NiO. Ces résultats ont mis en évidence la nature duale des courbes de dispersion. Les bandes 2p de l'oxygène sont bien décrites par un calcul de bande alors que les courbes de dispersion attribuées aux électrons d sont pratiquement plates. Par ailleurs les bandes 2p apparaissent en dessous des bandes 3d et fournissent ainsi un argument en faveur de la description en terme d'isolant de Mott. Ces faits ont été peu pris en compte jusqu'à présent.

Pour mener à bien notre travail nous adoptons la démarche de Slater c'est à dire que nous faisons le pari de décrire tous les états électroniques en terme d'états itinérants caractérisés par des fonctions de Bloch. La phase antiferromagnétique est introduite en distinguant les deux directions de spin. La méthode utilisée pour décrire l'état fondamental est la méthode C.L.O.A. dans l'approche de la fonctionnelle de la densité locale de spin (LSDA en abréviation anglo-saxonne). La description des électrons d est assurée par un potentiel agissant spécifiquement sur les orbitales. Ce

potentiel s'exprime en fonction de l'énergie d'interaction électrostatique intra-site U . Ces deux modifications expliquent la terminologie employée dans le titre : approximation LSDA+ U .

L'organisation de notre mémoire se divise en quatre parties.

Le premier chapitre présente le formalisme de notre méthode C.L.O.A. Elle fonctionne en deux étapes. La première consiste à chercher des fonctions localisées de type atomique aptes à décrire la densité de valence. La seconde correspond au calcul effectif de la densité d'états électronique.

Les aspects pratiques permettant de calculer la densité dans l'état fondamental sont développés dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est réservé au traitement spécial des électrons 3d. Nous résumons quelques méthodes qui ont été proposées pour améliorer les résultats d'une approche de bandes classiques. Nous indiquons les fondements de l'approximation LSDA+ U et les raisons pour lesquelles nous l'avons adopté.

Les résultats de notre travail sont exposés dans la quatrième partie. Ils sont comparés aux autres études théoriques faisant appel à la même approximation et ils sont confrontés aux données expérimentales.

Notre exploitation théorique est en accord satisfaisant avec les conclusions de Hübner et al⁷ quant à la nature de la bande interdite et l'organisation des états électroniques.

Une conclusion générale termine notre manuscrit dans laquelle nous faisons le point sur l'aptitude de notre approche à décrire la situation électronique microscopique de NiO.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. (London) A62, 416 (1949).
2. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A276, 238 (1963).
3. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. 281, 401 (1964).
4. P.W. Anderson, Solid State Phys. 14, 99 (1963).
5. J.C. Slater, Phys. Rev. 82, 538 (1951).
6. A. Fujimori and Minami, Phys. Rev. B30, 957 (1984).
7. S. Hufner, P. Steiner, I. Sander, F. Reinert and H. Schmitt, Z. Phys. B86, 207 (1992).
8. Z.X. Shen, R.S. List, D.S. Dessau, B.O. Wells, O. Jepsen, A.J. Arko, R. Barttet, C.K. Shih, F. Paramigiani, J.C. Huang and P.A.P. Lindberg, Phys. Rev. B44, 3604 (1991).

CHAPITRE I
METHODE L.C.O.A AUTOCOHERENTE

I.1 RAPPELS	7
<i>I.1.1 Approximations fondamentales : Born - Oppenheimer et Hartree - Fock</i> . . .	<i>7</i>
<i>I.1.2 Approximation de la fonctionnelle de la densité locale LDA</i>	<i>9</i>
I.2 METHODE DES FONCTIONS LOCALISEES AUTOCOHERENTES	
A SPIN POLARISE	12
<i>I.2.1 Hamiltonien local</i>	<i>12</i>
<i>I.2.2 Potentiel d'échange et de corrélation</i>	<i>14</i>
<i>I.2.3 Solution autocohérente de l'Hamiltonien local</i>	<i>16</i>
I.3 METHODE C.L.O.A A FONCTIONS LOCALISEES	17
<i>I.3.1 Equation séculaire de la méthode C.L.O.A</i>	<i>17</i>
<i>I.3.2 Expression du potentiel cristallin</i>	<i>18</i>
<i>a. Potentiel de l'Hamiltonien local</i>	<i>18</i>
<i>b. Définition du potentiel cristallin</i>	<i>19</i>
<i>I.3.3 Expression générale des éléments de matrice H_{nm} et $H_{\gamma m}$</i>	<i>20</i>
<i>a. Expression de H_{nm}</i>	<i>20</i>
1. <i>Energie de niveau E_m</i>	<i>21</i>
2. <i>Intégrales à deux centres de type champ cristallin</i>	<i>23</i>
3. <i>Intégrales à deux centres du type recouvrement</i>	<i>23</i>
<i>b. Expression de $H_{\gamma m}$</i>	<i>25</i>
I.4 PROCEDURE AUTOCOHERENTE	25
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	28

CHAPITRE 1

METHODE C.L.O.A AUTOCOHERENTE

Ce chapitre présente les différentes étapes théoriques de la procédure autocohérente employée pour déterminer la densité électronique des cristaux dans l'état fondamental.

I.1 RAPPELS

I.1.1 Approximations fondamentales : Born - Oppenheimer et Hartree - Fock

La détermination des énergies des électrons dans un cristal est un problème très compliqué, qui ne peut être mené à bien de manière rigoureuse. Dans ce paragraphe nous rappelons brièvement les différentes approximations permettant d'aboutir à l'équation de Schrödinger d'un électron dans le cristal. Pour un développement plus détaillé nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de Bassani et Pastori-Parravicini¹. Les solides sont constitués d'un nombre très important de noyaux et d'électrons en interaction. Les masses de ces particules étant très différentes, nous pouvons utiliser l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer² à travers laquelle nous supposons que les électrons sont faiblement affectés par le déplacement des noyaux. Ces derniers sont alors supposés fixes en leur position d'équilibre \mathbf{R} .

L'Hamiltonien électronique se définit alors de la manière suivante :

$$H_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,l} \frac{e^2 Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} \quad (\text{I.1.a})$$

ou

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{I.1.b})$$

Dans cet Hamiltonien les coordonnées des noyaux interviennent comme des paramètres.

Pour chaque configuration nucléaire \mathbf{R} , on considère le problème aux valeurs propres électroniques suivant :

$$(T_e + V_{ee} + V_{eN}) \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.2})$$

n indique les nombres quantiques pour les coordonnées électroniques \mathbf{r} .

L'équation (I.2) représente un problème à N corps impossible à résoudre avec les connaissances mathématiques actuelles. Pour simplifier le problème nous utilisons l'approximation de Hartree-Fock qui consiste à approcher la fonction d'onde du système par un déterminant de fonctions monoélectroniques. Les propriétés mathématiques du déterminant assurent la condition d'antisymétrie pour la fonction d'onde d'un ensemble d'électrons ainsi que le requiert le principe d'exclusion de Pauli. La meilleure fonction qui puisse être construite est celle qui minimise la valeur moyenne de l'énergie. Dans ces conditions, le principe variationnel montre que les meilleures fonctions monoélectroniques $\psi_n(\mathbf{r})$ satisfont les équations de Hartree-Fock, à savoir :

$$H_{\text{HF}} \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (\text{I.3.a})$$

$$H_{\text{HF}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_1 \frac{e^2 Z_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} + V_{\text{coul}} + V_{\text{ech}} \quad (\text{I.3.b})$$

$$V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = e^2 \sum_j \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_1)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d^3\mathbf{r}_1 \quad (\text{I.3.c})$$

$$V_{\text{ech}} \psi_n(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_j \psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d^3\mathbf{r}_1 \quad (\text{I.3.d})$$

Le potentiel de Coulomb représente le potentiel électrostatique d'un électron dans le champ des autres électrons. C'est un potentiel local représenté par un opérateur produit.

Le terme d'échange réduit l'interaction électrostatique et tient compte du fait que deux électrons ayant le même spin ne peuvent se rapprocher indéfiniment.

Les contributions à l'Hamiltonien des termes coulombiens et d'échange se compensent pour $n=j$, et traduisent le fait qu'un électron n'agit pas sur lui-même. Le potentiel d'échange est un potentiel non local parce qu'il représente un opérateur intégration.

En effet (I.3.d) peut s'écrire :

$$V_{\text{ech}} \psi_n(\mathbf{r}) = \int A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}_1) d^3r_1 \quad (\text{I.4.a})$$

$$\text{avec } A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) = -e^2 \sum_j \frac{\psi_j(\mathbf{r}) \psi_j^+(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \quad (\text{I.4.b})$$

L'opérateur de l'Hamiltonien de Hartree-Fock est un opérateur à un électron qui dépend de ses propres fonctions et où l'intégration des équations (I.3) comporte aussi les variables de spin. Pour un système de N électrons il faut résoudre un système de 2N équations intégral-différentielles monoélectroniques. Les solutions de ces équations doivent être trouvées par une méthode autocohérente. On calcule le potentiel de Coulomb et d'échange avec un ensemble de fonctions de départ, vraisemblables mais arbitraires. Lorsque ces deux quantités sont calculées, les équations de Hartree-Fock forment un système d'équations linéaires que l'on résout. Le potentiel de Coulomb et d'échange est alors recalculé avec les nouvelles fonctions, et le processus est répété jusqu'à ce que les itérations successives convergent vers une limite que l'on s'est fixée. Il est nécessaire d'utiliser une méthode autocohérente parce que dans chacune des équations de Hartree-Fock, le potentiel et les fonctions d'onde sont interdépendants. L'intérêt du processus autocohérent réside dans le fait qu'à l'autocohérence, les potentiels de Coulomb et d'échange, servant à calculer les fonctions monoélectroniques ψ_i , sont identiques à ces mêmes potentiels recalculés à partir des fonctions ψ_i précédentes. On obtient de cette façon des solutions cohérentes entre le potentiel et la densité électronique.

I.1.2 Approximation de la fonctionnelle de la densité locale L.D.A

Le formalisme de la méthode variationnelle de Hartree-Fock néglige les corrélations de trajectoire des électrons de spin opposé. Selon cette méthode, deux électrons de spins antiparallèles peuvent être au même endroit de l'espace. Dans ce sens, les paires d'électrons de même spin et les paires d'électrons de spins antiparallèles sont traitées de manière très dissymétrique. L'approximation de la fonctionnelle de la densité locale est une méthode variationnelle dont l'avantage est de traiter les effets d'échange et de corrélation sur un pied d'égalité, contrairement à la procédure de Hartree-Fock.

Ses précurseurs furent Hohenberg³, Kohn et Sham⁴ qui démontrèrent que l'énergie d'un gaz non homogène d'électrons interagissants dans un potentiel statique $v(\mathbf{r})$ s'écrit sous la forme :

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho] \quad (\text{I.5})$$

$\rho(\mathbf{r})$ étant la densité électronique et $G[\rho]$ une fonctionnelle universelle de la densité. Cette énergie est minimale pour la densité exacte du système, elle correspond alors à l'énergie fondamentale.

La fonctionnelle $G[\rho]$ peut se décomposer en deux termes :

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.6})$$

où $T[\rho]$ représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons non interagissants de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Elle ne correspond pas à l'énergie cinétique réelle du système considéré.

Le terme $E_{xc}[\rho]$ représente l'énergie d'échange-corrélation du système d'électrons interagissants de densité $\rho(\mathbf{r})$. Il contient en outre ce qui est négligé dans $T[\rho]$ et dans le terme classique de l'énergie de Coulomb.

La valeur exacte de cette fonctionnelle est très difficile à déterminer. De ce fait, il est d'usage de faire appel à des approximations. Dans le cas d'un système où la densité varie lentement, le terme d'échange-corrélation se développe sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} + \int |\nabla \rho|^2 \epsilon_{xc}^{(2)}(\rho) d\mathbf{r} + \dots \quad (\text{I.7})$$

L'approximation de la fonctionnelle de la densité locale consiste à supposer que l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} est une fonctionnelle locale de la densité $\rho(\mathbf{r})$, c'est à dire, qu'elle ne dépend que de la densité au point \mathbf{r} . Ceci revient à négliger les termes en $\nabla \rho(\mathbf{r})$ et les termes d'ordre supérieur dans le développement de E_{xc} par rapport à $\rho(\mathbf{r})$. Cette énergie se met alors sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho \epsilon_{xc}(\rho) dr \quad (I.8)$$

La quantité ϵ_{xc} est défini comme étant l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un système d'électrons de densité uniforme $\rho(\mathbf{r})$.

Le potentiel d'échange-corrélation s'en déduit aisément :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (I.9)$$

Le potentiel total $V(\mathbf{r})$ auquel est soumis un électron dans le cristal est alors la somme d'un potentiel $V_{ions}(\mathbf{r})$ créé par les ions du cristal et d'un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$ qui se décompose en un terme coulombien et d'un terme d'échange-corrélation V_{xc} .

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (I.10)$$

On ramène de cette façon la description d'un système d'électrons en interaction au problème d'un système d'électrons non interagissant. Chaque particule est soumise à un potentiel effectif et admet une équation similaire à la formulation conventionnelle de Hartree-Fock.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (I.11)$$

La densité totale du système d'électrons est définie à partir des fonctions individuelles $\psi_i(\mathbf{r})$ par la relation :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (I.12)$$

La résolution autocohérente des équations (I.9), (I.10), (I.11) et (I.12) permet de trouver l'énergie totale et la densité de l'état fondamental. Les équations à une particule de Hartree-Fock et de Kohn-Sham n'ont pas la même signification physique, en particulier le théorème de Koopman n'est plus valable dans l'approche de

Kohn-Sham. De même les énergies propres ϵ_i issues du potentiel autocohérent de l'équation (I.11) ne peuvent pas être considérés comme des énergies à une particule.

I.2 METHODE DES FONCTIONS LOCALISEES AUTO-COHERENTES A SPIN POLARISE

Nous nous intéressons à la densité électronique des semi-conducteurs ayant des états d et plus particulièrement aux monoxydes des métaux de transition. Pour trouver cette densité il faut résoudre l'équation de Kohn-Sham (I.11) du cristal pour laquelle les fonctions monoélectroniques $\psi_i(\mathbf{r})$ sont des combinaisons linéaires de fonctions de Bloch. Nous procédons en deux étapes. La première consiste à rechercher les fonctions localisées de type atomique aptes à décrire la densité de valence. La deuxième correspond au calcul effectif de la densité d'états électroniques et sera présentée au paragraphe I.3.

Les fonctions localisées sont obtenues par la résolution autocohérente d'une équation de Kohn-Sham 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 méthode⁶ 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.

I.2.1 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 ioniques, on considère des cellules élémentaires centrées sur chaque noyau. Nous supposons 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 :

$$\phi^l(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l) \quad (\text{I.13})$$

$$V^l(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l) \quad (\text{I.14})$$

L'équation de Kohn-Sham pour les fonctions localisées d'un site l , portant un noyau de charge eZ^l , s'écrit :

$$H^{\alpha(l)}(\mathbf{r}) \phi^{\alpha(l)}(\mathbf{r}) = E_n^{\alpha(l)} \phi^{\alpha(l)}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.15})$$

L'Hamiltonien local est défini par :

$$H^{\alpha(l)}(\mathbf{r}) = \frac{p^2}{2m} - \frac{Z^l e^2}{r} + V_{\text{coul}}^l(\mathbf{r}) + V_{\text{intercell}}^l(\mathbf{r}) + V_{\text{ech-corr}}^{\alpha(l)}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.16})$$

à l'intérieur de la cellule

$$H^{\alpha(l)}(\mathbf{r}) = \frac{p^2}{2m} + V_0 \quad (\text{I.17})$$

à l'extérieur de la cellule

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

Le potentiel de Coulomb dans (I.16) est exprimé à partir de la densité électronique en moyenne sphérique de façon habituelle par :

$$V_{\text{coul}}^l(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{r} \int_0^r \rho_{\text{tot}}^l(r') dr' + e^2 \int_r^\infty \rho_{\text{tot}}^l(r') \frac{1}{r'} dr' \quad (\text{I.18})$$

V_{coul}^l s'exprime identiquement pour les électrons de spin \uparrow et les électrons de spin \downarrow puisqu'il ne dépend que de la densité électronique totale :

$$\rho_{\text{tot}}^l(\mathbf{r}) = \rho_{\text{tot}}^{\uparrow(l)}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{tot}}^{\downarrow(l)}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.19})$$

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

$$V_{\text{intercell}}^l(\mathbf{r}) = \sum_{l' \neq l} \frac{e^2 q_{l'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l'}|} \quad (\text{I.20})$$

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, et en contributions qui se développent en harmoniques sphériques respectant la symétrie du cristal.

Comme pour le potentiel de Coulomb (I.18), $V_{\text{intercell}}^1$ ne dépend pas de la direction du spin et admet la même expression pour les électrons spin \uparrow et les électrons spin \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 de la cellule ne permet pas de les obtenir. Cette procédure trouve sa justification dans le fait qu'on est libre de choisir la base pour décrire la fonction du cristal.

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 opposés ne ressentent pas le même potentiel.

I.2.2 Potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel adopté par beaucoup d'auteurs^{7,8} effectuant un calcul de bandes spin polarisé est celui suggéré par von Barth et Hedin⁹. C'est un potentiel qui pour une direction de spin donnée, 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 $V_{\text{ech-corr}}^{\downarrow}$.

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ech-corr}}^{\uparrow}(t) = & - e^2 \left\{ \frac{(1+t)^{\frac{1}{3}}}{\pi\alpha_0 r_s} + \frac{1}{2} c_p \ln \left(1 + \frac{r_p}{r_s} \right) \right\} \\
 & - 2,5649 e^2 \left[(1+t)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \left\{ c_f F \left(\frac{r_f}{r_s} \right) - c_p F \left(\frac{r_p}{r_s} \right) \right\} \quad (I.21)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ech-corr}}^{\downarrow}(t) = & - e^2 \left\{ \frac{(1-t)^{\frac{1}{3}}}{\pi\alpha_0 r_s} + \frac{1}{2} c_p \ln \left(1 + \frac{r_p}{r_s} \right) \right\} \\
 & - 2,5649 e^2 \left[(1-t)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \left\{ c_f F \left(\frac{r_f}{r_s} \right) - c_p F \left(\frac{r_p}{r_s} \right) \right\} \quad (I.22)
 \end{aligned}$$

$$t = \frac{\rho_{\text{tot}}^{\uparrow(l)} - \rho_{\text{tot}}^{\downarrow(l)}}{\rho_{\text{tot}}^{\uparrow(l)}} \quad (\text{I.23})$$

où $\rho_{\text{tot}}^{\uparrow(l)}$ et $\rho_{\text{tot}}^{\downarrow(l)}$ représentent les composantes spins parallèles et spins antiparallèles de la densité électronique totale. La fonction F et les paramètres α_0 et r_s ont les définitions suivantes :

$$F(u) = (1 + u^3) \ln \left(1 + \frac{1}{u} \right) + \frac{u}{2} - u^2 - \frac{1}{3} \quad (\text{I.24})$$

$$\alpha_0 = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.25})$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi a_0^3 \rho_{\text{tot}}^{\uparrow(l)}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.26})$$

a_0 étant 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 al⁸ qui ont obtenu de bons résultats dans le calcul des propriétés électroniques de certains semi-conducteurs.

$$\begin{aligned} c_p &= 0,045 \\ c_f &= \frac{1}{2} c_p \\ r_p &= 21 \\ r_f &= 2^{\frac{4}{3}} r_p \end{aligned} \quad (\text{I.27})$$

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

$$\rho_{\text{tot}}^{\alpha(l)}(r) = \sum_n |P_n^{\alpha(l)}(r)|^2 + \sum_{n,l'} |P_n^{\alpha(l')}(r)|^2 \quad (\text{I.28})$$

soit :

$$\rho_{\text{tot}}^{\alpha(l)}(\mathbf{r}) = \rho^{\alpha(l)}(\mathbf{r}) + \sum_{l' \neq l} \rho^{\alpha(l')}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.29})$$

$P_n^{\alpha(l)}(\mathbf{r})$ 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 l'équation (I.28), 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 types (I.16), couplées par l'intermédiaire du potentiel d'échange-corrélation.

$$H^{\uparrow(l)}(\mathbf{r}) \phi^{\uparrow(l)}(\mathbf{r}) = E_n^{\uparrow(l)}(\mathbf{r}) \phi^{\uparrow(l)}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.30.a})$$

$$H^{\downarrow(l)}(\mathbf{r}) \phi^{\downarrow(l)}(\mathbf{r}) = E_n^{\downarrow(l)}(\mathbf{r}) \phi^{\downarrow(l)}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.30.b})$$

I.2.3 Solution autocohérente de l'Hamiltonien local

Les fonctions d'onde localisées sont obtenues en résolvant numériquement le système d'équations de Kohn-Sham (I.30) par une procédure autocohérente. On utilise pour cela le programme de Herman-Skillman¹⁰ modifié de façon à tenir compte du spin polarisé et à introduire d'une part, les contributions des potentiels dues aux densités électroniques des autres cellules élémentaires, selon les expressions (I.18), (I.21), (I.22), (I.28) et (I.29), et d'autre part, le potentiel extérieur V_0^l . Lorsqu'on considère des semi-conducteurs ayant plusieurs atomes par cellule unité, nous avons à considérer un système d'équations de Schrödinger couplées pour 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^l 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.

I.3 METHODE C.L.O.A A FONCTIONS LOCALISEES

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.

I.3.1 Equation séculaire de la méthode C.L.O.A

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.

$$\Phi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_l} \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_l) \quad (\text{I.31})$$

N représente le nombre de cellules unités du cristal.

$\psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_l)$ est une orbitale atomique localisée de spin donné centrée sur un site μ dans la cellule l .

\mathbf{d}_μ est une translation non primitive.

L'indice m désigne simultanément la nature de l'ion et le type de la fonction d'onde.

La fonction d'onde monoélectronique cristalline est exprimée sous forme de combinaison linéaire des fonctions de Bloch.

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_m a_m(\mathbf{k}) \Phi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.32})$$

L'Hamiltonien monoélectronique décrivant un électron dans le cristal est de la forme :

$$H(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{crist}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.33})$$

$$H(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.34})$$

En effectuant le produit à gauche par $\langle \Phi_n |$ on obtient :

$$\sum_m a_m(\mathbf{k}) [\langle \Phi_n | H | \Phi_m \rangle - E(\mathbf{k}) \langle \Phi_n | \Phi_m \rangle] = 0 \quad (\text{I.35})$$

Et donc

$$|\langle \Phi_n | H | \Phi_m \rangle - E(\mathbf{k}) \langle \Phi_n | \Phi_m \rangle| = 0 \quad (\text{I.36})$$

Avec n et $m = 1, 2, \dots, M$: indices des fonctions localisées

On pose : $H_{nm} = \langle \Phi_n | H | \Phi_m \rangle$ et $S_{nm} = \langle \Phi_n | \Phi_m \rangle$

On a alors :

$$|H_{nm} - E(\mathbf{k}) S_{nm}| = 0 \quad (\text{I.37})$$

La détermination des $a_m(\mathbf{k})$ conduit à la meilleure solution possible compte tenu des fonctions de base choisies

1.3.2. 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.

a. Potentiel de l'Hamiltonien local.

Le potentiel $V^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu)$, où \mathbf{d}_μ désigne un atome ou un ion dans la cellule unité, se déduit de la relation de définition (I.16) de l'Hamiltonien local. V_{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.20),

$$V_{\text{intercell}}^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu) = V_{\text{MAD}}^l + V_{\text{sym-crist}}^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu) \quad (\text{I.38})$$

V_{MAD}^l est le potentiel de Madelung et représente le terme d'ordre zéro du développement de la relation (I.20). Il est constant et déplace globalement le potentiel d'un site.

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 :

$$\begin{aligned} V^1(r - d_\mu) &= -\frac{Ze^2}{r} + V_{\text{coul}}^1(r - d_\mu) + V_{\text{éch-corr}}^1(r - d_\mu) + V_{\text{MAD}}^1 \quad r < r_1 \\ &+ V_0^1 \quad r > r_1 + V_{\text{sym-crist}}^1(r - d_\mu) \\ &= V^1(r - d_\mu) + V_{\text{sym-crist}}^1(r - d_\mu) \end{aligned} \quad (\text{I.39})$$

La partie du potentiel à symétrie sphérique a pour expression :

$$V^1(r - d_\mu) = V_{r < r_1}^1 + V_0^1 \quad r > r_1 \quad (\text{I.40})$$

Le potentiel à l'intérieur de la sphère de rayon r_1 est donné par :

$$V_{r < r_1}^1 = -\frac{Ze^2}{r} + V_{\text{coul}}^1(r - d_\mu) + V_{\text{éch-corr}}^1(r - d_\mu) + V_{\text{MAD}}^1 \quad r < r_1 \quad (\text{I.41})$$

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

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

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 :

$$V_{\text{crist}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{d}_\mu} \sum_{\mathbf{R}_1} V^\mu(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_1) \quad (\text{I.42})$$

La partie sphérique de V_{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 :

$$V_{\text{crist}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{d}_\mu} \sum_{\mathbf{R}_1} V^\mu(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_1) + \sum_{\mathbf{d}_\mu} \sum_{\mathbf{R}_\mu} V_{\text{sym-crist}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_\mu) \quad (\text{I.43})$$

La sommation sur μ s'effectue sur les ions ou atomes qui appartiennent en propre à la cellule unité.

1.3.3. Expression générale des éléments de matrice H_{mm} et H_{nm}

Nous n'allons pas reprendre ici le développement détaillé des éléments de matrice puisqu'il a déjà été effectué par plusieurs auteurs¹¹. Nous nous limiterons à donner l'expression finale et la signification des différents termes.

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

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

$$H_{mm} = \frac{1}{N} \sum_{\nu\nu'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\nu'}} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_{\nu'}) | H | e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_\nu) \rangle \quad (\text{I.44})$$

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

La sommation sur ν et ν' s'étendant sur tout le cristal, nous pouvons nous réduire à un seul indice et simplifier par $\frac{1}{N}$.

$$H_{mm} = \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu) | H | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_\nu) \rangle \quad (\text{I.45})$$

Pour développer cette expression, nous introduisons le potentiel extérieur dans l'Hamiltonien 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 .

La partie du potentiel qui dépend de la symétrie du réseau est traitée en perturbation .

$$\begin{aligned}
 H_{mm} = \sum_{\nu} e^{ikR_{\nu}} \langle \psi_m (r - d_{\mu}) | -\nabla^2 + \sum_{\mu} \sum_{\nu'} V^{\mu} (r - d_{\mu} - R_{\nu'})_{r < r_{\mu}} \\
 + V_0_{r > r_{\mu}} - V_0_{r > r_{\mu}} | \psi_m (r - d_{\mu} - R_{\nu}) \rangle
 \end{aligned}
 \tag{I.46}$$

En négligeant les intégrales à trois centres :

$$\begin{aligned}
 H_{mm} = E_m + C_m - V_0^{\mu} \langle \psi_m (r - d_{\mu}) | \psi_m (r - d_{\mu}) \rangle_{r > r_{\mu}} \\
 + E_m \sum_{\nu} e^{ikR_{\nu}} \langle \psi_m (r - d_{\mu}) | \psi_m (r - d_{\mu} - R_{\nu}) \rangle \\
 - V_0^{\mu} \sum_{\nu} e^{ikR_{\nu}} \langle \psi_m (r - d_{\mu}) | \psi_m (r - d_{\mu} - R_{\nu}) \rangle_{r > r_{\mu}} \\
 + \sum_{\nu} e^{ikR_{\nu}} [\langle \psi_m (r - d_{\mu}) | V^{\mu} (r - d_{\mu}) | \psi_m (r - d_{\mu} - R_{\nu}) \rangle]_{r < r_{\mu}}
 \end{aligned}
 \tag{I.47}$$

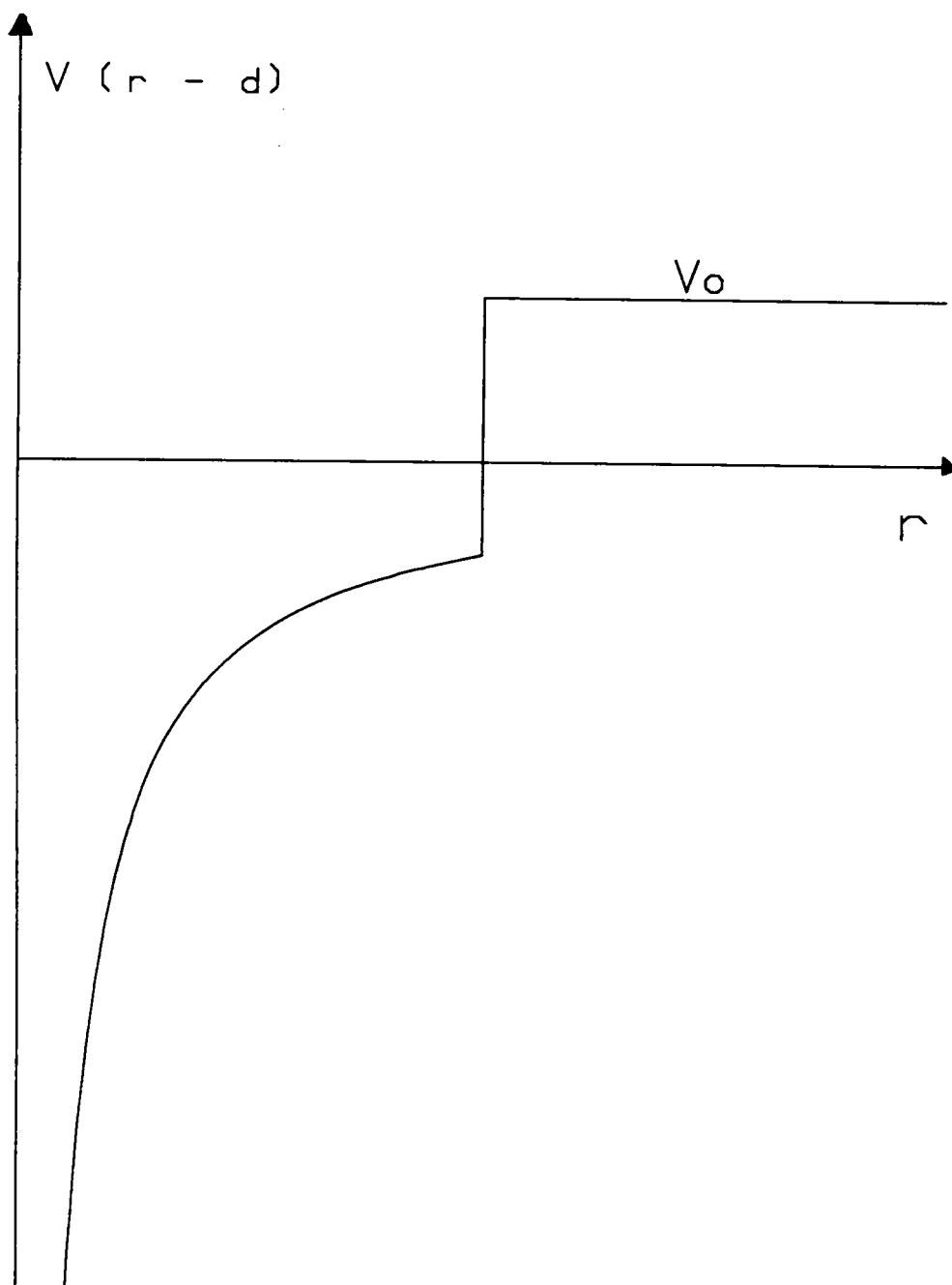
L'interprétation physique des différents termes est :

1. Energie de niveau E_m .

Le terme E_m est l'énergie associée à la fonction localisée $|\psi_m\rangle$, obtenue par la résolution de l'Hamiltonien local correspondant à l'équation :

$$E_m = \langle \psi_m (r - d_{\mu}) | -\nabla^2 + V^{\mu} (r - d_{\mu})_{r < r_{\mu}} + V_0^{\mu}_{r < r_{\mu}} | \psi_m (r - d_{\mu}) \rangle
 \tag{I.48}$$

Figure I.1 : Représentation schématique du potentiel à symétrie sphérique $V^l(r - d_\mu)$ sur un site.



2. Intégrales à deux centres de type champ cristallin

Le terme C_m s'écrit sous la forme :

$$C_m = \sum_{\mu} \sum_{\nu_1 \neq 0} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | V^{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu_1})_{r < r_{\mu}} | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) \rangle \quad (\text{I.49})$$

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 adapté qui tient 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.2) 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.

3. Intégrales à deux centres du type recouvrement :

Les intégrales à deux centres du type :

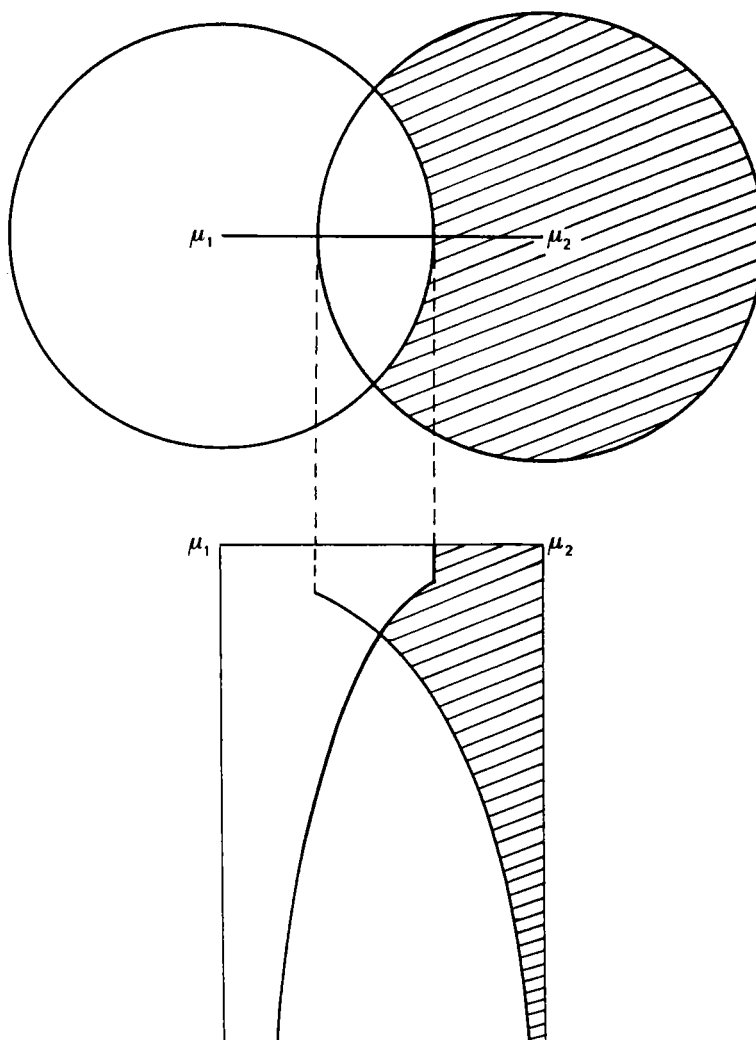
$$\langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | V^{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle = \int_{\text{sphère } r < r_{\mu}} d^3r \psi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) V^{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \quad (\text{I.50})$$

sont appelées intégrales de potentiel ou d'interaction.

4. Terme qui compense les niveaux E_m .

Pour pouvoir utiliser les fonctions propres et les énergies propres de l'Hamiltonien local, nous avons introduit le potentiel V_0 dans l'expression (I.48). Les troisième et cinquième termes de l'expression (I.47) compensent les termes où figure l'énergie E_m .

Figure I.2 : Volume d'intégration et valeur du potentiel en hachuré pour l'évaluation des intégrales à deux centres premiers voisins du type champ cristallin.



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

Comme dans 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 :

$$\begin{aligned}
 H_{nm} = E_m \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle \\
 - V_0^{\mu} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{r > r_{\mu}} \quad (I.51) \\
 + \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | V^{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{r < r_{\mu}}
 \end{aligned}$$

I.4. PROCEDURE AUTOCOHERENTE

Un calcul de densité ne peut être complet s'il n'est pas autocohérent. Ceci trouve sa justification dans le fait qu'avant la convergence les fonctions d'onde, les énergies et les densités cristallines au début d'un cycle de calcul diffèrent de celles de la fin du même cycle. La résolution de l'équation de Kohn-Sham pour l'Hamiltonien local suivie de celle de l'équation séculaire représente le premier cycle de la procédure autocohérente. Pour les cycles de calculs ultérieurs on emploie la densité du cristal définie à partir des fonctions propres trouvées au cycle précédent.

$$\begin{aligned}
 \rho_{\text{crist}}(\mathbf{r}) &= e \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda}^{\text{Z.B occup}} |\Psi_{\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 \\
 &= \sum_{\lambda}^{\text{occup}} \rho_{\lambda}(\mathbf{r}) \quad (I.52)
 \end{aligned}$$

avec
$$\Psi_{\lambda}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \sum_i^M a_i^{\lambda}(\mathbf{k}) \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

M représente la dimension de la base choisie.

La sommation dans (I.52) s'effectue sur toutes les bandes occupées et sur toute la zone de Brillouin. On sépare la densité du cristal en une somme de densités attachées à chaque site du réseau et on se sert de l'équation de Poisson pour calculer le potentiel cristallin à l'intérieur de chaque cellule élémentaire. Ensuite la résolution de l'Hamiltonien local avec le nouveau potentiel ainsi que la résolution de l'équation séculaire avec les nouvelles fonctions localisées achèvent le cycle. A chaque cycle on calcule par conséquent le potentiel du cristal à partir des fonctions propres cristallines obtenues dans l'itération précédente. On détermine les fonctions localisées servant de base au développement des fonctions de Bloch et on résout l'équation séculaire. L'autocohérence est réalisée lorsque pour deux cycles consécutifs le potentiel du cristal, sa fonction et son énergie propres sont obtenus avec une précision que l'on s'est fixée au départ. La procédure diffère de la procédure autocohérente habituelle où l'on garde une base fixe et l'on ajuste les coefficients du développement de la fonction d'onde à chaque cycle, alors que dans notre procédure on ajuste à chaque cycle la base ainsi que les coefficients du développement.

Afin de déterminer les densités associées à chaque site, on considère l'expression :

$$\rho_{\lambda,ij}(\mathbf{r}) = \rho_{\lambda,ji}^+(\mathbf{r})$$

$$\text{avec : } \rho_{\lambda,ij}(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{k}}^{\text{Z.B}} a_i^{\lambda+}(\mathbf{k}) a_j^{\lambda}(\mathbf{k}) \Phi_i^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.53})$$

Celle-ci permet de déterminer la densité de charge $\rho_i(\mathbf{r})$ associée à chaque fonction de Bloch $\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \text{Re} \left\{ \sum_j \sum_{\lambda}^{\text{occup}} \rho_{\lambda,ij}(\mathbf{r}) \right\} \quad (\text{I.54})$$

La densité de charge associée à chaque site α est la somme de toutes les contributions des orbitales occupées centrées sur le site considéré.

$$\rho_{\text{crist}}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.55})$$

Finalement la densité du cristal peut se mettre sous la forme d'une superposition des densités $\rho_{\text{crist}}^{\alpha}(\mathbf{r})$ attachées à chaque site α .

$$\rho_{\text{crist}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \rho_{\text{crist}}^{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.56})$$

La population associée à chaque orbitale i est définie par l'expression :

$$P_i = \int \rho_i(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (\text{I.57})$$

Cette dernière quantité peut être utilisée comme test de convergence. En effet on peut arrêter les itérations lorsque la valeur de P_i reste constante à 0.005 e près.

Une autre quantité importante, l'ionicité, est obtenue par la relation :

$$Q = Z - \sum_i P_i$$

Z étant le numéro atomique du site considéré.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. F. Bassani and G. Pastori-Parravicini
Electronic states and optical transitions in solids
(Pergamon, NY, 1975)
2. M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann.Phys. 84,457 (1927)
3. P. Hohenberg and W. Kohn
Phys. Rev. 136, B864 (1964)
4. W. Kohn and L. J. Sham
Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
5. F. Bloch , Z. Physik 52 , 555 (1928)
6. J. Hugel , C. Carabatos , F. Bassani and F. Casula
Phys. Rev. B24, 5949 (1981)
7. R. Podloucky, R. Zeller and P. H. Dederichs
Phys. Rev. B22, 5777 (1980)
8. V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams
Calculated electronic properties of metals
(Pergamon, NY, 1978)
9. U. von. Barth and L. Hedin
J. Phys. C5, 1629 (1972)
10. F. Herman and S. Skillman
Atomic structures calculations
(Prentice hall, Englewood cliffs, New-Jersey 1963)
11. J. Hugel , thèse d'état , université de Metz (1982)

CHAPITRE II
APPLICATION A NiO DANS L'ETAT
ANTIFERROMAGNETIQUE

II.1 STRUCTURE CRISTALLINE DE NiO DANS L'ETAT	
ANTIFERROMAGNETIQUE	31
II.1.a Cellule élémentaire	31
II.1.b Détermination des sous-réseaux associés à la structure monoclinique	35
II.1.c Réseau réciproque associé à NiO antiferromagnétique et zone de Brillouin	38
II.2 FONCTIONS DE BASE ET FORME DU DETERMINANT SECLAIRE	41
II.2.1 Fonctions de base	39
II.2.2 Forme du déterminant séculaire	43
II.2.3 Fonctions de base symétrisées	43
II.3 EXPRESSION FORMELLE DES ELEMENTS DE MATRICE H ET S	44
II.3.1 Définition du potentiel cristallin	44
II.3.2 Expression des fonctions de base	44
II.3.3 Développement des éléments de matrice	45
II.4 EXPRESSION DES ELEMENTS DE MATRICE DE H ET S	
EN FONCTION DES INTEGRALES A DEUX CENTRES	50
II.4.1 Éléments de matrice de l'Hamiltonien du cristal	50
II.4.2 Éléments de la matrice de recouvrement	51
II.5 DENSITE ELECTRONIQUE DE NiO	52
II.5.1 Expression de la densité de charge	52
II.5.2 Densité radiale	54
II.5.3 Evaluation de la distorsion entre les densités cristallines et atomiques	56
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57

CHAPITRE 2

APPLICATION A NiO DANS L'ETAT ANTIFERROMAGNETIQUE

Ce chapitre est consacré aux aspects pratiques qui permettent le calcul effectif de la densité électronique de NiO. Il débute par l'analyse de la symétrie cristalline de NiO dans la phase antiferromagnétique. La seconde partie indique les fonctions utilisées ainsi que la forme du déterminant séculaire. La troisième partie donne le principe du développement des éléments de matrice. La dernière partie développe le formalisme de la densité radiale attachée à chaque site du cristal.

II.1 STRUCTURE CRISTALLINE DE NiO DANS L'ETAT ANTIFERROMAGNETIQUE

II.1.a Cellule élémentaire

Au dessus de la température de Néel, les oxydes des métaux de transition MnO, FeO, CoO et NiO sont paramagnétiques et cristallisent dans la structure chlorure de sodium, Figure (II.1). Le réseau est cubique à faces centrées et ses noeuds représentent l'abstraction du motif constitué d'un atome de métal et d'un atome d'oxygène. Les moments étant totalement désorientés dans la phase paramagnétique, ils ne sont pas considérés lorsqu'on recherche la symétrie du cristal.

En dessous de la température de Néel, ces oxydes passent dans un état antiferromagnétique caractérisé par un ordre magnétique où les moments magnétiques des ions métalliques d'un même plan (111) sont parallèles entre eux tandis que ceux du plan (111) suivant sont antiparallèles aux premiers. La disposition des moments magnétiques est indiquée sur la figure (II.2).

Le passage à l'état antiferromagnétique s'accompagne d'une légère distorsion rhomboédrique que l'on néglige puisqu'elle n'influe pratiquement pas la densité électronique. Tant que l'on se tient à la nature chimique des atomes, le cristal conserve la structure NaCl et le réseau est toujours cubique à faces centrées. Dans ces conditions nous ne sommes pas en mesure de distinguer la phase paramagnétique de la

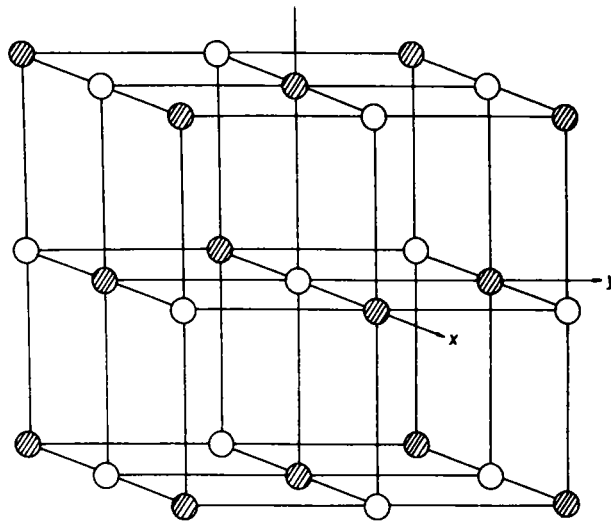


Figure II.1 : Structure C.F.C des oxydes des métaux de transition dans la phase paramagnétique.

phase antiferromagnétique. Pour caractériser cette dernière nous devons considérer l'existence des moments magnétiques. Leur présence produit deux effets au niveau cristallographique. Nous observons d'une part un doublement de la maille élémentaire car le motif passe à quatre atomes: un atome de métal $M(\uparrow)$, un atome de métal $M(\downarrow)$ et deux atomes d'oxygène, et d'autre part nous assistons à un changement de type de réseau et de groupe d'espace. Si l'on convient d'assimiler les deux atomes métalliques portant des moments magnétiques de sens opposé à deux atomes de nature chimique différente nous obtiendrons un réseau rhomboédrique. La structure issue de cette hypothèse est de symétrie D_{3d}^5 , figure (II.3). Cette approche a été largement utilisée par tous les auteurs dont le but était de décrire la phase antiferromagnétique de NiO dans le cadre d'un calcul à spin polarisé.

Expérimentalement il a été montré¹ que l'alignement des moments dans les plans (111) est parallèle et antiparallèle à la direction $[11\bar{2}]$. Cette donnée peut être prise en compte au niveau des groupes de symétrie du cristal. Parmi les éléments de symétrie de la structure cubique à faces centrées initiale nous ne retenons que les opérations de symétrie qui conservent la direction du moment magnétique. Cette contrainte additionnelle abaisse la symétrie et conduit à un réseau monoclinique à bases centrées qui admet pour groupe ponctuel holoèdre le groupe C_{2h} . Deux possibilités existent pour déterminer le groupe d'espace de NiO selon que l'on considère explicitement ou non la présence du moment. Si l'on suppose à nouveau que les atomes de moment (\uparrow) et ceux de moment (\downarrow) peuvent être considérés comme des atomes de nature chimique différente, les transformations de symétrie ne doivent agir que sur les positions des atomes et le groupe d'espace est le groupe C_{2h}^3 .

Si l'on distingue les atomes de métal par la direction de leur moment il convient d'utiliser les groupes colorés qui ont été créés pour discriminer des atomes de même nature chimique présentant une propriété supplémentaire. La propriété qui nous occupe étant le moment magnétique, il s'agit des groupes magnétiques. Le groupe approprié pour NiO est le groupe $C_c \frac{2}{c}$ répertorié comme un groupe d'espace blanc et noir de type IV par Subnikov². Ce groupe magnétique est constitué de toutes les opérations du groupes d'espace C_{2h}^6 avec en plus un nombre égal d'opérations dites colorées. Ces dernières sont des opérations du groupe C_{2h}^6 multipliées par l'opération de renversement de spin et multipliées par une translation non primitive τ . Cette translation connecte deux atomes de moments de direction opposée dans un environnement chimique identique. Dans ces groupes magnétiques un moment spontané développé sur un sous-réseau sera nécessairement annulé par un moment

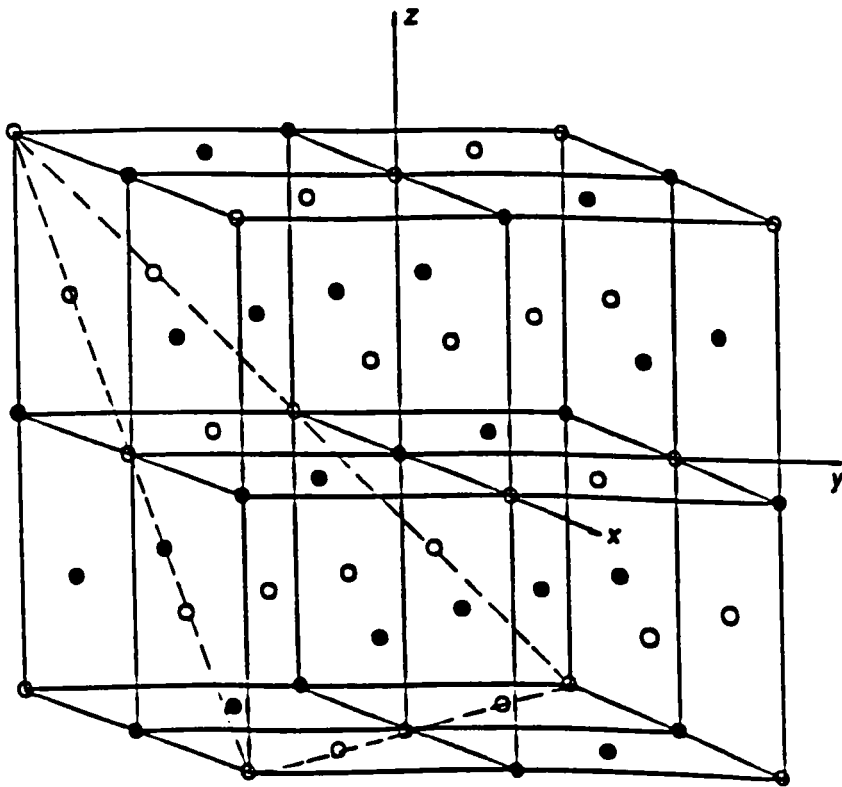


Figure II.2 : Disposition des moments magnétiques des ions Ni²⁺ pour $T < T_N$.
Les ions O²⁻ n'ont pas été représentés.

- o : Ni²⁺ de moment (↑) dans la direction $[1\bar{1}2]$
- o : Ni²⁺ de moment (↓) dans la direction $[11\bar{2}]$

opposé et égal qui apparaît à cause de la translation sur l'autre sous-réseau. Les groupes d'espaces de type IV décrivent des cristaux antiferromagnétiques.

L'Hamiltonien que nous utilisons ne traite pas l'interaction entre les spins. Il en résulte que les opérations qui laissent l'Hamiltonien invariant sont de simples transformations géométriques. Dans cette situation nous n'avons pas besoin de recourir au groupe magnétique pour traiter l'orientation du moment. Cette description sera assurée par le groupe d'espace C_{2h}^3 dont les éléments de symétrie et la table de caractère sont illustrés dans l'appendice III.

II.1.b Détermination des sous-réseaux associés à la structure monoclinique

La dispersion des bandes d'énergie d'un cristal s'exprime en fonction du vecteur d'onde k et de la disposition de ses éléments chimiques. L'ensemble des bandes formant la "structure de bandes" est déterminé par le nombre et la nature des constituants du motif. Ainsi des cristaux ayant des motifs distincts posséderont un même ensemble de vecteurs d'onde permis dès lors qu'ils appartiennent au même type de réseau de Bravais. Par contre ces mêmes cristaux présenteront individuellement leur propre organisation de bandes dont la dépendance en k est modulée par les changements des facteurs de phase entre des atomes. Les déphasages sont parfaitement déterminés par les translations entre les sous-réseaux sur lesquels se répartissent les constituants du cristal. Lorsqu'il apparaît un seul représentant d'une même espèce chimique l'identification du sous-réseau est trivial. Au contraire si le motif contient plusieurs représentants d'une même espèce chimique l'assignation des sous-réseaux se fait à l'aide des opérations de symétrie. Un sous-réseau sera attribué à tout groupe d'atomes ou ions identiques qui restent globalement invariant sous l'action des transformations du groupe d'espace. On peut rencontrer autant de sous-réseaux que d'atomes identiques constituant le motif si les atomes conservent leur position homologue ou simplement un seul sous-réseau si les atomes identiques échangent leur position. Dans le cas de NiO le groupe d'espace C_{2h}^3 est un groupe symorphique dont les éléments sont des opérations d'orientations pures. Le groupe spatial C_{2h}^3 appartient à la classe de symétrie monoclinique.

Le motif de NiO est constitué d'un atome de métal $M(\uparrow)$, un atome de métal $M(\downarrow)$ et de deux atomes d'oxygène. Ces constituants se répartissent en trois sous-réseaux : un sous-réseau respectivement pour le métal $M(\uparrow)$ et le métal $M(\downarrow)$ et un sous-réseau pour l'ensemble des deux oxygènes. Le motif du dernier sous-réseau

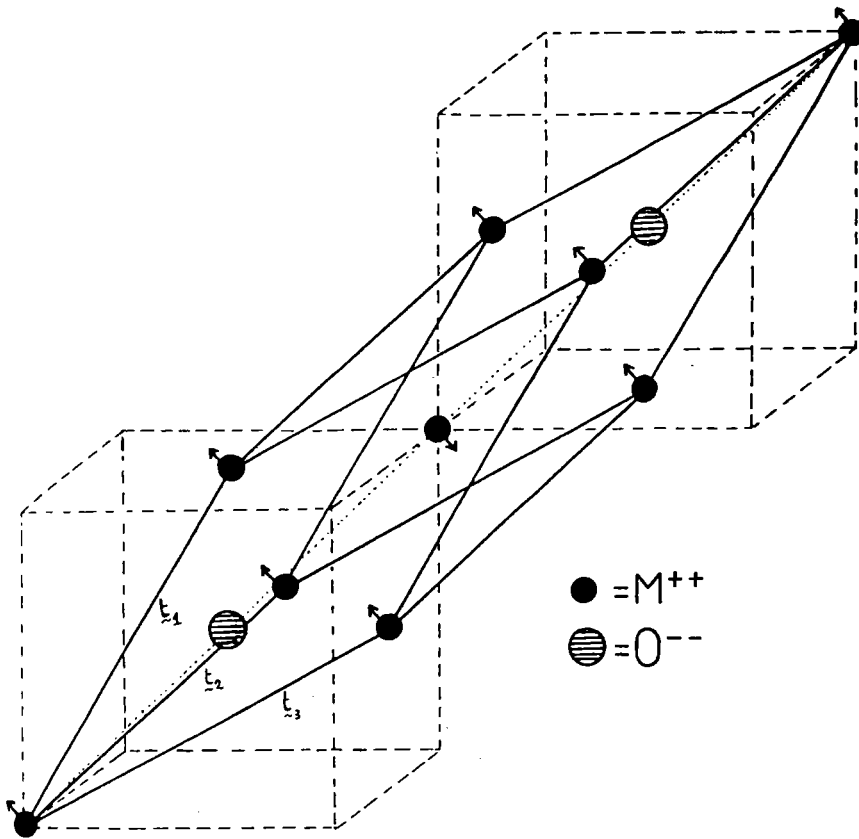


Figure II.3 : Cellule élémentaire rhomboédrique associée à NiO dans sa phase antiferromagnétique.

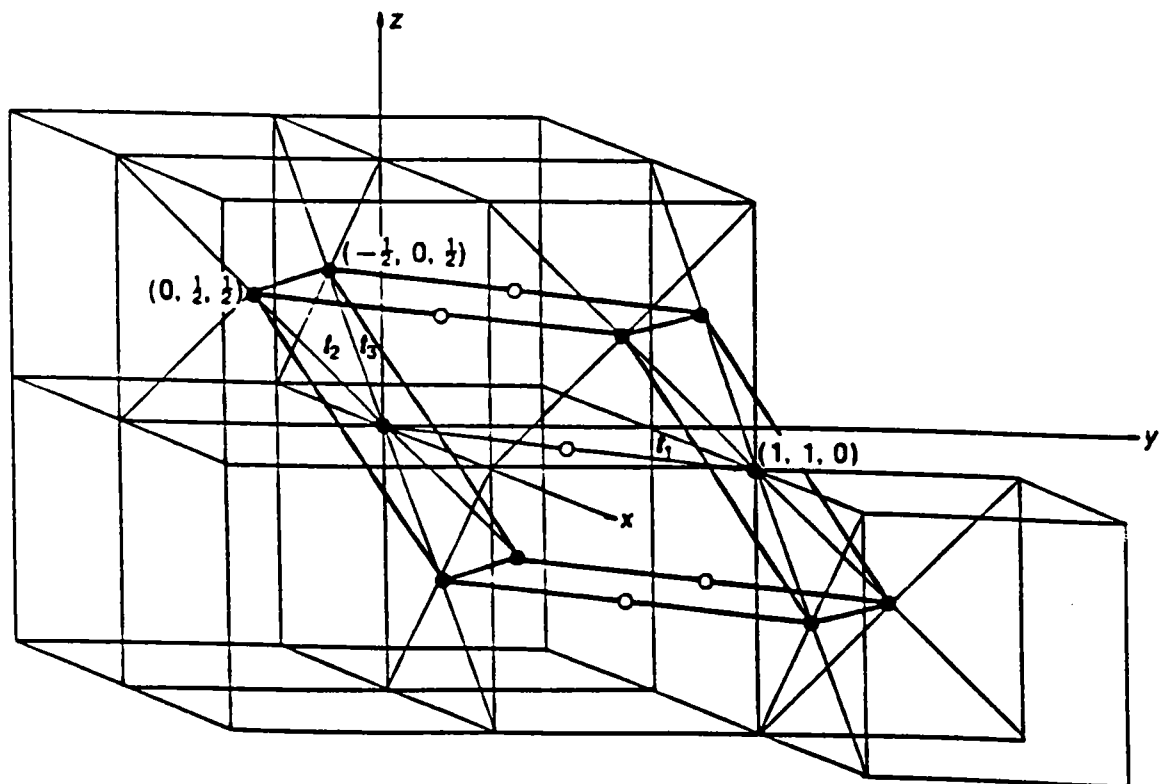


Figure II.4 : Cellule élémentaire monoclinique associée à NiO dans sa phase antiferromagnétique. Maille extraite du réseau C.F.C.

o : Ni⁺⁺ de moment (↑) dans la direction $[11\bar{2}]$

o : Ni⁺⁺ de moment (↓) dans la direction $[11\bar{2}]$

se compose donc de deux atomes d'oxygène dont le centre de gravité a été pris pour noeud. La connaissance des sous-réseaux est nécessaire car ils permettent d'obtenir les déphasages entre les constituants du cristal de façon compatible avec sa symétrie. Les vecteurs translations primitives t_1 , t_2 et t_3 du réseau monoclinique engendrent une maille double de celle du réseau C.F.C. non magnétique. Ils sont définis par rapport au système cubique par les relations :

$$\begin{aligned}t_1 &= a (i + j) \\t_2 &= \frac{a}{2} (- j + k) \\t_3 &= \frac{a}{2} (- i + k)\end{aligned}\tag{II.1}$$

a est le paramètre de la maille C.F.C. i , j et k sont les vecteurs de base du système cubique.

II.1.c Réseau réciproque associé à NiO antiferromagnétique et zone de Brillouin

Le réseau réciproque associé au réseau direct, de vecteurs translations primitives t_1 , t_2 et t_3 , est un réseau ayant pour vecteurs de base :

$$\begin{aligned}T_1 &= 2\pi \frac{t_2 \wedge t_3}{t_1 \cdot (t_2 \wedge t_3)} \\T_2 &= 2\pi \frac{t_3 \wedge t_1}{t_2 \cdot (t_3 \wedge t_1)} \\T_3 &= 2\pi \frac{t_1 \wedge t_2}{t_3 \cdot (t_1 \wedge t_2)}\end{aligned}\tag{II.2}$$

Exprimés dans le système d'axes cubiques, ils se mettent sous la forme :

$$\begin{aligned}T_1 &= \frac{\pi}{a} (i + j + k) \\T_2 &= \frac{2\pi}{a} (i - j + k)\end{aligned}$$

$$\mathbf{T}_3 = \frac{2\pi}{a} (-i + j + k) \quad (\text{II.3})$$

La zone de Brillouin correspondant au réseau monoclinique associé à NiO dans sa phase antiferromagnétique est représentée par la figure (II.5) avec les points et lignes de symétrie. Le domaine irréductible est représenté en trait pointillé, il correspond au quart du volume total de la zone. Nous rappelons dans un but de comparaison la zone de Brillouin du réseau rhomboédrique avec ses points et directions de symétrie sur la figure (II.6). Le domaine irréductible est égal au douzième du volume de la zone de Brillouin.

II.2 FONCTIONS DE BASE ET FORME DU DETERMINANT SECLAIRE

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. (α) désigne indifféremment le spin (\uparrow) ou le spin (\downarrow).

II.2.1 Fonctions de base

Dans l'état antiferromagnétique où la cellule élémentaire de NiO contient quatre ions O' , O'' , M' et M'' , nous avons à considérer les fonctions localisées à spin polarisé pour chacun d'entre eux. 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 $i+26$. 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 spécifique à chaque direction de spin.

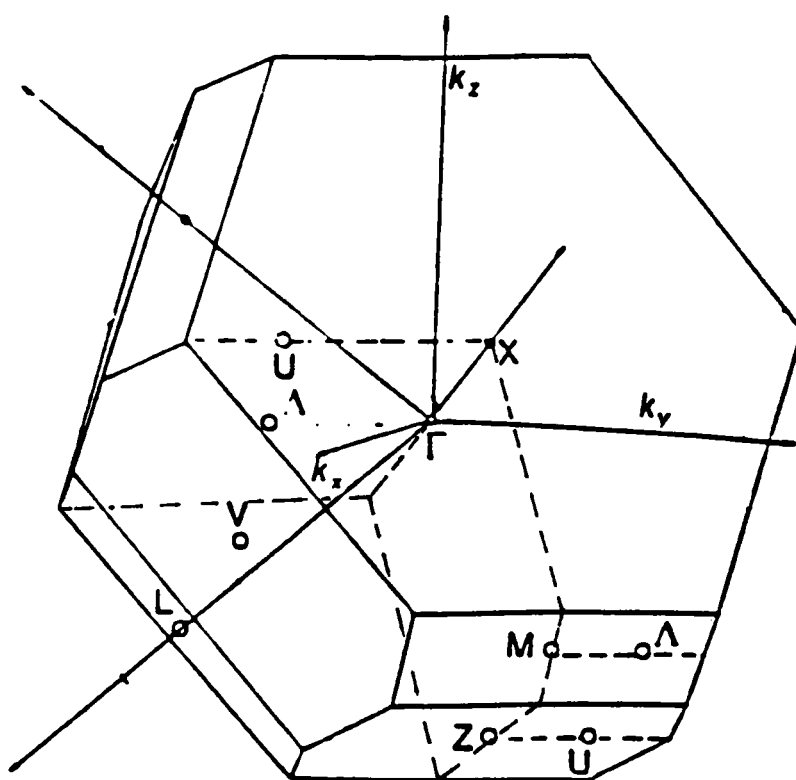


Figure II.5 : Première zone de Brillouin associée au réseau monoclinique.
La zone irréductible est représentée en pointillé.

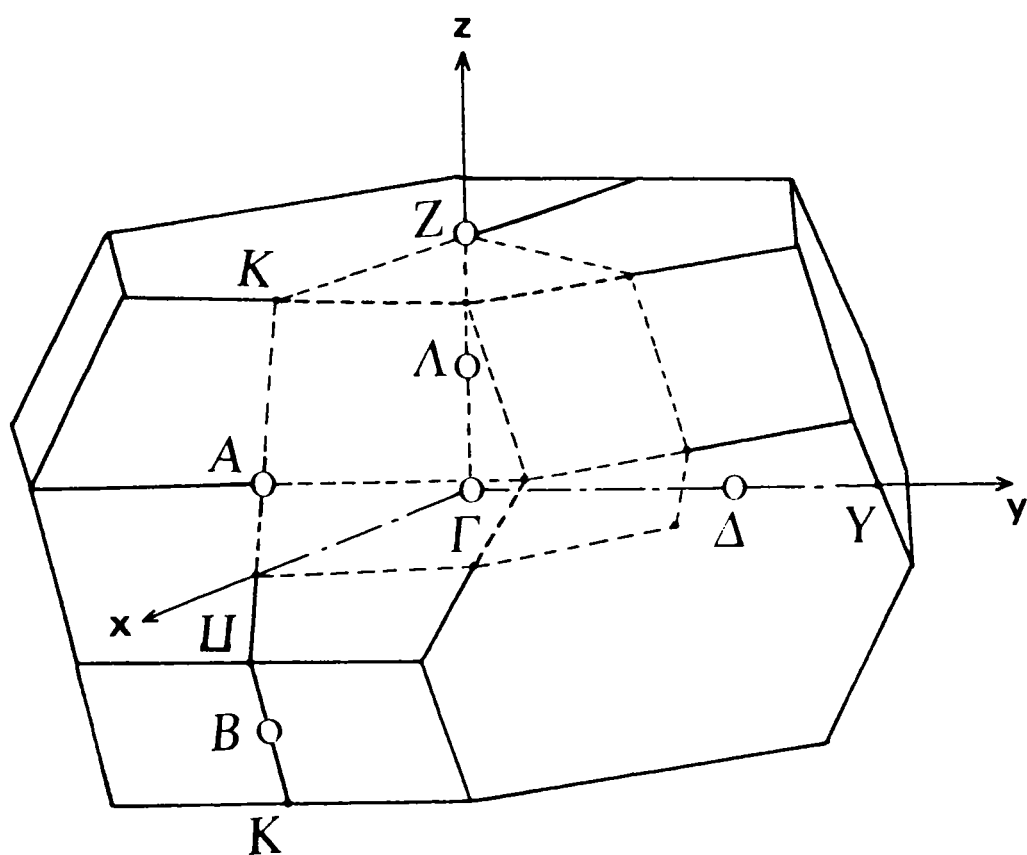


Figure II.6 : Première zone de Brillouin associée au réseau rhomboédrique
La zone irréductible est représentée en pointillé.

Tableau II.1 : Fonctions de base (\uparrow) avec leur numérotation.

Nature de l'ion	Type de l'orbitale localisée	Numéro de la fonction
Oxygène O'	$2s'$ (\uparrow)	1
	$2p'_x$ (\uparrow)	2
	$2p'_y$ (\uparrow)	3
	$2p'_z$ (\uparrow)	4
Métal M'	$3d'_{xy}$ (\uparrow)	5
	$3d'_{yz}$ (\uparrow)	6
	$3d'_{zx}$ (\uparrow)	7
	$3d'_{3z^2 - r^2}$ (\uparrow)	8
	$3d'_{x^2 - y^2}$ (\uparrow)	9
	$4S'$ (\uparrow)	10
	$4P'_x$ (\uparrow)	11
Oxygène O''	$4P'_y$ (\uparrow)	12
	$4P'_z$ (\uparrow)	13
	$2s''$ (\uparrow)	14
	$2p''_x$ (\uparrow)	15
Métal M''	$2p''_y$ (\uparrow)	16
	$2p''_z$ (\uparrow)	17
	$3d''_{xy}$ (\uparrow)	18
	$3d''_{yz}$ (\uparrow)	19
	$3d''_{zx}$ (\uparrow)	20
	$3d''_{3z^2 - r^2}$ (\uparrow)	21
	$3d''_{x^2 - y^2}$ (\uparrow)	22
	$4S''$ (\uparrow)	23
	$4P''_x$ (\uparrow)	24
	$4P''_y$ (\uparrow)	25
	$4P''_z$ (\uparrow)	26

II.2.2 Forme du déterminant séculaire

Les fonctions monoélectroniques sont développées sur une base de cinquante deux fonctions de Bloch. Ce qui conduit à un déterminant initial de dimension (52X52). En absence d'interaction entre les spins ce déterminant se réduit à deux blocs (26X26), l'un décrivant les interactions entre les spins (\uparrow), l'autre celles entre les spins (\downarrow). Les deux blocs sont rigoureusement identiques et donnent naissance à une structure de bandes deux fois dégénérée. En effet chaque atome possède simultanément des fonctions associées aux spins (\uparrow) et (\downarrow). Dans le cas du métal, nous avons les configurations suivantes pour les électrons 3d :

$$5 e^- (\uparrow) \quad 3 e^- (\downarrow) \text{ pour } M(\uparrow)$$

et $3 e^- (\uparrow) \quad 5 e^- (\downarrow) \text{ pour } M(\downarrow)$

Le passage d'un métal de moment (\uparrow) à celui de moment (\downarrow) consiste simplement à échanger globalement toutes les directions de spins des électrons 3d. Le potentiel d'échange-corrélation décrivant les spins majoritaires et celui décrivant les spins minoritaires est le même pour les deux métaux. C'est l'identité du potentiel d'échange-corrélation entre deux systèmes de spins majoritaires mais de sens opposé qui est à l'origine de la double dégénérescence des bandes.

Désormais nous raisonnerons par rapport au premier bloc (26X26) et nous omettrons le symbole (\uparrow) désignant le spin des fonctions.

II.2.3 Fonctions de base symétrisées

Pour trouver les fonctions symétrisées du groupe C^3_{2h} , nous utiliserons les tables donnant les caractères des représentations irréductibles³ et nous emploierons la technique des opérateurs de projections⁴. Il est à noter ici qu'en raison de la présence de plusieurs atomes par maille élémentaires, le choix de l'origine conditionne les étiquettes des représentations⁵. Les tables de caractères des représentations irréductibles, l'action des opérations de symétrie de C^3_{2h} sur les fonctions de base pour l'ion $M(\uparrow)$ et pour l'ion O' et les fonctions symétrisées aux différents points de symétrie de la zone de Brillouin sont données dans l'appendice III.

II.3 EXPRESSION FORMELLE DES ELEMENTS DE MATRICE H ET S

Au chapitre I nous avons donné l'expression des éléments de matrice de la méthode C.L.O.A dans un cas tout à fait général. Dans ce paragraphe, nous allons préciser les types de développement utilisés en pratique pour calculer les éléments de matrice.

II.3.1 Définition du potentiel cristallin

Conformément à la relation (I.43), nous écrivons le potentiel du cristal sous la forme :

$$V_{\text{crist}}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu'_1} V^{M'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu'_1})_{r < r_{M'}} + \sum_{\nu''_1} V^{M''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2 - \mathbf{R}_{\nu''_1})_{r < r_{M''}} \quad (\text{II.4})$$

$$+ \sum_{\nu'_2} V^{O'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu'_2})_{r < r_{O'}} + \sum_{\nu''_2} V^{O''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5 - \mathbf{R}_{\nu''_2})_{r < r_{O''}} +$$

$$\sum_1 [V_{\text{oct}}^{M'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + V_{\text{oct}}^{M''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2 - \mathbf{R}_1) + V_{\text{oct}}^{O'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_1) + V_{\text{oct}}^{O''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5 - \mathbf{R}_1)]_{r < \frac{a'}{2}}$$

V_{oct} étant le potentiel octaédrique correspondant à $V_{\text{sym-crist}}$ de la relation (I.43). a' désigne la distance entre deux ions premiers voisins, il est relié au paramètre a du réseau C.F.C par la relation : $a = 2 a'$. V_{oct} s'exprime en fonction des harmoniques sphériques compatibles avec la symétrie du réseau.

$$V_{\text{oct}}(\mathbf{r}) = \frac{7}{2} \frac{Ze^2}{a'^5} r^4 \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad (\text{II.5})$$

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

II.3.2 Expression des fonctions de base

En prenant l'origine du système de référence sur le métal M' , les fonctions de Bloch correspondant aux ions M' , M'' , O' et O'' s'écrivent dans la méthode C.L.O.A sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 | \Phi_m^{M'} (k, r) \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} e^{i k \cdot R_{\nu}} | \psi_m(r - R_{\nu}) \rangle \\
 | \Phi_m^{M''} (k, r) \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} e^{i k \cdot (R_{\nu} + d_2)} | \psi_m(r - d_2 - R_{\nu}) \rangle \\
 | \Phi_m^{O'} (k, r) \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} e^{i k \cdot (R_{\nu} + d_3)} | \psi_m(r - d_4 - R_{\nu}) \rangle \\
 | \Phi_m^{M'} (k, r) \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} e^{i k \cdot (R_{\nu} + d_3)} | \psi_m(r - d_5 - R_{\nu}) \rangle
 \end{aligned} \tag{II.6}$$

Le terme de déphasage dans les fonctions de Bloch est exprimé en fonction de l'appartenance des atomes aux différents sous-réseaux. Pour les métaux, on fait coïncider les noeuds des deux sous-réseaux respectivement avec les noyaux des atomes. Pour le troisième sous-réseau constitué d'un motif à deux oxygènes le noeud a été pris au centre de gravité des deux noyaux. Les trois sous-réseaux sont donc identifiés par :

$d_1 = a'(0, 0, 0)$ pour le sous-réseau M'

$d_2 = a'(1, 1, 0)$ pour le sous-réseau M''

$d_3 = \frac{a'}{2} (1, 1, 2)$ pour le sous-réseau du motif oxygène

Avec $d_4 = a'(0, 0, 1)$, $d_5 = a'(1, 1, 1)$, $a' = \frac{a}{2}$ et a : le paramètre du réseau C.F.C

II.4.3 Développement des éléments de la matrice H

a) Développement d'un élément de matrice diagonal : $\langle \Phi_m^{M'} | H | \Phi_m^{M'} \rangle$

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_m^{M'} | H | \Phi_m^{M'} \rangle &= E_m^{M'} + C_m^{M'} - V_0^{M'} \langle \psi_m(r) | \psi_m(r) \rangle_r >_{r'_{M'}} \\
 &+ E_m^{M'} \sum_{\nu \neq 0} e^{i k \cdot R_{\nu}} \langle \psi_m(r) | \psi_m(r - R_{\nu}) \rangle \\
 &- V_0^{M'} \sum_{\nu \neq 0} e^{i k \cdot R_{\nu}} \langle \psi_m(r) | \psi_m(r - R_{\nu}) \rangle_r >_{r_{M'}} \\
 &+ \sum_{\nu \neq 0} e^{i k \cdot R_{\nu}} \langle \psi_m(r) | V^{M'}(r) | \psi_m(r - R_{\nu}) \rangle_r <_{r_{M'}}
 \end{aligned} \tag{II.8.a}$$

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

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_m^{M'} | H | \Phi_n^{M'} \rangle &= E_n^{M'} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle \\
 &\quad - V_0^{M'} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{\mathbf{r} > \mathbf{r}_{M'}} \quad (\text{II.8.b}) \\
 &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}) | V^{M'}(\mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{\mathbf{r} < \mathbf{r}_{M'}}
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_m^{M''} | H | \Phi_m^{M''} \rangle &= E_m^{M''} + C_m^{M''} - V_0^{M''} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2) | \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2) \rangle_{\mathbf{r} > \mathbf{r}_{M''}} \\
 &\quad + E_m^{M''} \sum_{\nu \neq 0} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2) | \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle \\
 &\quad - V_0^{M''} \sum_{\nu \neq 0} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2) | \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{\mathbf{r} > \mathbf{r}_{M''}} \quad (\text{II.8.c}) \\
 &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2) | V^{M''}(\mathbf{r}) | \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{\mathbf{r} < \mathbf{r}_{M''}}
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_m^{M''} | H | \Phi_n^{M''} \rangle &= E_n^{M''} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2) | \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle \\
 &\quad - V_0^{M''} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2) | \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{\mathbf{r} > \mathbf{r}_{M''}} \quad (\text{II.8.d}) \\
 &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2) | V^{M''}(\mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{d}_2-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{\mathbf{r} < \mathbf{r}_{M''}}
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{M'} | H | \Phi_n^{M''} \rangle &= E_n^{M''} \sum_{\nu} e^{-i \mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{d}_2)} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \rangle \\ &\quad - V_0^{M''} \sum_{\nu} e^{-i \mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{d}_2)} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \rangle_{\mathbf{r} > \mathbf{r}_{M''}} \quad (\text{II.8.e}) \\ &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{-i \mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{d}_2)} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) | V^{M'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \rangle_{\mathbf{r} < \mathbf{r}_{M'}} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{O'} | H | \Phi_n^{M'} \rangle &= E_n^{M'} \sum_{\nu} e^{-i \mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \mathbf{d}_3)} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r}) \rangle \\ &\quad - V_0^{M'} \sum_{\nu} e^{-i \mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \mathbf{d}_3)} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r} > \mathbf{r}_{M'}} \quad (\text{II.8.f}) \\ &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{-i \mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \mathbf{d}_3)} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu}) | V^{O'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r} < \mathbf{r}_{O'}} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{O''} | H | \Phi_n^{M''} \rangle &= E_n^{M''} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \mathbf{d}_2 - \mathbf{d}_3)} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5 - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \rangle \\ &\quad - V_0^{M''} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \mathbf{d}_2 - \mathbf{d}_3)} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5 - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \rangle_{\mathbf{r} > \mathbf{r}_{M''}} \quad (\text{II.8.g}) \\ &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{i \mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \mathbf{d}_2 - \mathbf{d}_3)} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5 - \mathbf{R}_{\nu}) | V^{O''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5 - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \rangle_{\mathbf{r} < \mathbf{r}_{O''}} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n^{M'} | H | \Phi_m^{O''} \rangle &= E_n^{M'} \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \mathbf{d}_3)} \langle \psi_n(\mathbf{r}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5 - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle \\ &\quad - V_0^{M'} \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \mathbf{d}_3)} \langle \psi_n(\mathbf{r}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5 - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{\mathbf{r} > \mathbf{r}_{M'}} \quad (\text{II.8.h}) \\ &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \mathbf{d}_3)} \langle \psi_n(\mathbf{r}) | V^{O''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5 - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5 - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{\mathbf{r} < \mathbf{r}_{O''}} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{O'} | H | \Phi_n^{M''} \rangle &= E_n^{M''} \sum_{\nu} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{d}_2 + \mathbf{d}_3)} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \rangle \\ &\quad - V_0^{M''} \sum_{\nu} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{d}_2 + \mathbf{d}_3)} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \rangle_{\mathbf{r} > \mathbf{r}_{M''}} \quad (\text{II.8.i}) \\ &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{d}_2 + \mathbf{d}_3)} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu}) | V^{O'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \rangle_{\mathbf{r} < \mathbf{r}_{O'}} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{O'} | H | \Phi_m^{O'} \rangle &= E_m^{O'} + C_m^{O'} - V_0^{O'} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) \rangle_{\mathbf{r} > \mathbf{r}'_{O'}} \\ &\quad + E_m^{O'} \sum_{\nu \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle \\ &\quad - V_0^{O'} \sum_{\nu \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{\mathbf{r} > \mathbf{r}_{O'}} \quad (\text{II.8.k}) \\ &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) | V^{O'}(\mathbf{r}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{\mathbf{r} < \mathbf{r}_{O'}} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_m^{O'} | H | \Phi_m^{O'} \rangle &= E_n^{O'} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_4) | \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{d}_4-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle \\
 &\quad - V_0^{O'} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_4) | \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{d}_4-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{r > r_{O'}} \quad (\text{II.8.l}) \\
 &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_4) | V^{O'}(r) | \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{d}_4-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{r < r_{O'}}
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_m^{O''} | H | \Phi_m^{O''} \rangle &= E_m^{O''} + C_m^{O''} - V_0^{O''} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5) | \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5) \rangle_{r > r_{O''}} \\
 &\quad + E_m^{O''} \sum_{\nu \neq 0} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5) | \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle \\
 &\quad - V_0^{O''} \sum_{\nu \neq 0} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5) | \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{r > r_{O''}} \quad (\text{II.8.m}) \\
 &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5) | V^{O''}(r) | \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{r < r_{O''}}
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_m^{O''} | H | \Phi_n^{O''} \rangle &= E_n^{O''} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5) | \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle \\
 &\quad - V_0^{O''} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5) | \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{r > r_{O''}} \quad (\text{II.8.n}) \\
 &\quad + \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5) | V^{O''}(r) | \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5-\mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{r < r_{O''}}
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{O'} | H | \Phi_n^{M''} \rangle &= E_n^{O''} \sum_{\nu} e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_4-\mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5) \rangle \\ &\quad - V_0^{O''} \sum_{\nu} e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_4-\mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5) \rangle_{r > r_{O''}} \quad (\text{II.8.0}) \\ &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r}-\mathbf{d}_4-\mathbf{R}_{\nu}) | V^{O'}(\mathbf{r}-\mathbf{d}_4-\mathbf{R}_{\nu}) | \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{d}_5) \rangle_{r < r_{O'}} \end{aligned}$$

Un exemple de développement d'un élément de matrice est illustré dans l'appendice IV.

II.4 EXPRESSION DES ELEMENTS DE MATRICE DE H et S EN FONCTION DES INTEGRALES A DEUX CENTRES

Les intégrales à deux centres qui apparaissent dans les développements (II.8), peuvent s'exprimer en un nombre plus petit d'intégrales indépendantes, en suivant la technique introduite par Slater et Koster³. Cette réduction du nombre d'intégrales permet de gagner du temps de calcul.

Dans le cas des fonctions atomiques localisées, où le recouvrement entre les fonctions décroît rapidement avec la distance, on peut limiter les sommations, dans les développements (II.8), à un nombre restreint de voisins. Les intégrales de recouvrement à un centre sont, soit nulles, soit égales à un, en raison des propriétés d'orthogonalité des orbitales atomiques.

II.4.1 Éléments de matrice de l'Hamiltonien du cristal

Pour évaluer les exponentielles dans les expressions (II.8), nous introduisons les variables X, Y, Z définies de la manière suivante : $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{2}{a} (X, Y, Z)$

$$\text{Soit : } X = \frac{a}{2} k_x, \quad Y = \frac{a}{2} k_y \quad \text{et} \quad Z = \frac{a}{2} k_z$$

a étant le paramètre du réseau C.F.C.

a) Constantes des éléments de H

Afin de simplifier l'écriture des éléments de matrice qui décrivent les interactions entre les atomes, nous regroupons dans le tableau (II.2) toutes les combinaisons des intégrales à deux centres. Ces combinaisons 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 σ , π et δ distinguent 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. Ce sont des intégrales particulières 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.

b) Expression des éléments de matrice de l'Hamiltonien

Les éléments de matrice de l'Hamiltonien dépendent des constantes du tableau (II.2) et des variables X, Y, Z définies dans la partie II.4.1. Pour les fonctions de type 4S et 4P du métal, nous développons les éléments de matrice jusqu'aux quatrièmes voisins du même type. Tous les éléments de matrice non nuls traduisant les interactions oxygène-oxygène, métal-métal et oxygène-métal sont résumés dans le tableau(II.3).

II.4.2 Eléments de la matrice de recouvrement

a) Définition des constantes

Comme dans le cas de la matrice H, nous regroupons les combinaisons des 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 combinaisons sont rassemblées dans le tableau (II.4) et la signification des symboles est la même que celle définie pour le tableau (II.2). Seules interviennent les intégrales à deux centres de type "recouvrement".

b) Expression des éléments de la matrice de recouvrement

Chaque élément de matrice de recouvrement caractérisé par son numéro de ligne et de colonne à la même dépendance que l'élément de matrice de l'Hamiltonien de même ligne et colonne. Tous les éléments de la matrice S peuvent se déduire des éléments du tableau (II.3) moyennant le remplacement des constantes par celles définies dans le tableau (II.4). Ainsi, pour les éléments non diagonaux, les constantes V'_i , V''_i et R_i sont à remplacer respectivement par les constantes W'_i , W''_i et Q_i . Pour les éléments de matrice diagonaux, les constantes correspondant aux symboles de types s_i , p_i , A'_i , ..., A''_i , ... de la matrice H, sont à remplacer par les constantes symbolisées par Ss_i , Sp_i , SA'_i , ..., SA''_i , ...

Les tableaux (II.2), (II.3) et (II.4) sont regroupés en appendice V.

II.5 DENSITE ELECTRONIQUE DE NiO

Dans ce paragraphe nous développons les expressions des densités électroniques autour de chaque site du cristal. La connaissance de ces densités est nécessaire pour mener un calcul autocohérent.

II.5.1 Expression de la densité de charge

La densité de charge associée à la bande λ est définie par :

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{k}} \Psi_\lambda^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (II.9)$$

$\psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ étant la fonction cristalline monoélectronique correspondant à la valeur $E_\lambda(\mathbf{k})$ de la bande λ . Elle s'écrit sous la forme :

$$\Psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{26} C_i^\lambda(\mathbf{k}) \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (II.10)$$

Nous rappelons que les fonctions de base $\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ satisfont les conditions de limites de Bloch.

$$\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\nu} \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{d} - \mathbf{R}_\nu)$$

La densité associée à la bande λ devient :

$$\rho_{\lambda}(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i,j} C_i^{\lambda+}(\mathbf{k}) C_j^{\lambda}(\mathbf{k}) \Phi_i^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.11})$$

L'expression précédente est séparée en une somme de quatre contributions $\rho_{\lambda}^{M'}$, $\rho_{\lambda}^{M''}$, $\rho_{\lambda}^{O'}$ et $\rho_{\lambda}^{O''}$, associées respectivement aux sites métal M(\uparrow), métal M(\downarrow), oxygène O' et oxygène O''.

$$\rho_{\lambda}(\mathbf{r}) = \rho_{\lambda}^{M'}(\mathbf{r}) + \rho_{\lambda}^{M''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) + \rho_{\lambda}^{O'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) + \rho_{\lambda}^{O''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5) \quad (\text{II.12})$$

avec :

$$\rho_{\lambda}^{M'}(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{i=1,26 \\ j=5,13}} C_i^{\lambda+}(\mathbf{k}) C_j^{\lambda}(\mathbf{k}) \Phi_i^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.13})$$

$$\rho_{\lambda}^{M''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) = e \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{i=1,26 \\ j=18,26}} C_i^{\lambda+}(\mathbf{k}) C_j^{\lambda}(\mathbf{k}) \Phi_i^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.14})$$

$$\rho_{\lambda}^{O'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) = e \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{i=1,26 \\ j=1,4}} C_i^{\lambda+}(\mathbf{k}) C_j^{\lambda}(\mathbf{k}) \Phi_i^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.15})$$

$$\rho_{\lambda}^{O''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5) = e \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\substack{i=1,26 \\ j=14,17}} C_i^{\lambda+}(\mathbf{k}) C_j^{\lambda}(\mathbf{k}) \Phi_i^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.16})$$

La densité centrée sur chaque site du cristal est obtenue en sommant sur toutes les bandes occupées.

$$\rho^{M'}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} \rho_{\lambda}^{M'}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.17})$$

$$\rho^{M''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) = \sum_{\lambda} \rho_{\lambda}^{M''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \quad (\text{II.18})$$

$$\rho^{O'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) = \sum_{\lambda} \rho_{\lambda}^{O'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) \quad (\text{II.19})$$

$$\rho^{O''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5) = \sum_{\lambda} \rho_{\lambda}^{O''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5) \quad (\text{II.20})$$

La densité ρ_{crist} en un point \mathbf{r} de la cellule du cristal est composée des densités centrées sur les quatre sites M' , M'' , O' et O''

$$\rho_{\text{crist}}(\mathbf{r}) = \rho^{M'}(\mathbf{r}) + \rho^{M''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) + \rho^{O'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4) + \rho^{O''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5) \quad (\text{II.21})$$

II.5.2 Densité radiale

Dans cette partie la densité de charge est réécrite de manière à l'exprimer sous une forme matricielle.

Formellement la densité de charge s'écrit sous la forme condensée :

$$\rho_{\text{crist}}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} \rho_{\lambda}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.22})$$

En introduisant $\rho_{\lambda}(\mathbf{r})$ donnée par (II.11), on obtient :

$$\rho_{\text{crist}}(\mathbf{r}) = e \sum_{\lambda} \sum_{m,n} \sum_{\mathbf{k}} C_m^{\lambda+}(\mathbf{k}) C_n^{\lambda}(\mathbf{k}) \Phi_m^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.23})$$

Les éléments de matrice sont définis par :

$$\rho_{m,n}(\mathbf{r}) = e \sum_{\lambda} \sum_{\mathbf{k}} C_m^{\lambda+}(\mathbf{k}) C_n^{\lambda}(\mathbf{k}) \Phi_m^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.24})$$

Et la densité s'exprime alors par :

$$\rho_{\text{crist}}(\mathbf{r}) = \sum_{m,n} \rho_{m,n}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.25})$$

Pour obtenir une densité radiale on intègre tous les éléments de matrice suivant $d\Omega_{\theta,\phi}$.

$$\rho_{m,n}(\mathbf{r}) = \int_{\Omega_{\theta,\phi}} \rho_{m,n}(\mathbf{r}) d\Omega_{\theta,\phi} \quad (\text{II.26})$$

En notation plus détaillée :

$$\rho_{m,n}(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{k}} \left[\sum_{\lambda}^{\text{occ}} C_m^{\lambda+}(\mathbf{k}) C_n^{\lambda}(\mathbf{k}) \right] \left[\int_{\Omega_{\theta,\phi}} \Phi_m^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\Omega_{\theta,\phi} \right] \quad (\text{II.27})$$

$$\text{En posant : } C_{m,n}(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda}^{\text{occ}} C_m^{\lambda+}(\mathbf{k}) C_n^{\lambda}(\mathbf{k}) \quad (\text{II.28})$$

$\rho_{m,n}(\mathbf{r})$ se mettra alors sous la forme :

$$\begin{aligned} \rho_{m,n}(\mathbf{r}) &= e \sum_{\mathbf{k}} C_{m,n}(\mathbf{k}) \int_{\Omega_{\theta,\phi}} \Phi_m^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\Omega_{\theta,\phi} \\ &= e \int_{\text{ZB}} d^3\mathbf{k} N(\mathbf{k}) C_{m,n}(\mathbf{k}) \int_{\Omega_{\theta,\phi}} \Phi_m^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\Omega_{\theta,\phi} \end{aligned} \quad (\text{II.29})$$

$N(\mathbf{k}) = \frac{v}{8\pi^3}$ est la densité d'états dans l'espace réciproque. $v = \frac{a^3}{2}$ est le volume de la cellule élémentaire dans notre cas.

L'expression finale d'un élément de matrice décrivant la densité radiale est la suivante:

$$\rho_{m,n}(\mathbf{r}) = e \frac{a^3}{16} \int_{\text{ZB}} d^3\mathbf{k} C_{m,n}(\mathbf{k}) \int_{\Omega_{\theta,\phi}} \Phi_m^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\Omega_{\theta,\phi} \quad (\text{II.30})$$

La connaissance des éléments $\rho_{m,n}(\mathbf{r})$ sert à définir la population attachée à une fonction de base Φ_m par la relation :

$$P_m = \int \rho_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.31})$$

$$\text{où } \rho_m(\mathbf{r}) = \text{Re} \left\{ \sum_n \rho_{m,n}(\mathbf{r}) \right\} \quad (\text{II.32})$$

II.5.3 Evaluation de la distorsion entre les densités cristallines et atomiques

La densité radiale centrée sur chaque site α est la somme des $\rho_m(\mathbf{r})$ appartenant au site considéré.

$$\rho_{\text{crist}}^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_m \rho_m(\mathbf{r}) \quad (\text{II.33})$$

On peut évaluer l'importance de la distorsion entre les densités cristallines et atomiques sur chaque site α par la quantité $\Delta\rho^2^\alpha$ qui représente l'intégration sur tout l'espace du carré de la différence ($\rho_{\text{crist}}^\alpha - \rho_{\text{atom}}^\alpha$). Pour un site α l'expression est :

$$\Delta\rho^2^\alpha = \int (\rho_{\text{crist}}^\alpha(\mathbf{r}) - \rho_{\text{atom}}^\alpha(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r} \quad (\text{II.34})$$

$$\text{avec } \rho_{\text{atom}}^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_m^{\text{occup}} P_m \psi_m^+(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) \quad (\text{II.35})$$

$\rho_{\text{atom}}^\alpha(\mathbf{r})$ désigne la densité atomique localisée en α et s'exprime en fonction des orbitales atomiques $\psi_m(\mathbf{r})$ du site considéré.

La simple différence $\Delta\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \rho_{\text{crist}}^\alpha(\mathbf{r}) - \rho_{\text{atom}}^\alpha(\mathbf{r})$ indique dans quel sens s'effectue la distorsion. Les deux quantités ne peuvent pas coïncider puisqu'elles sont exprimées sur deux bases distinctes. Les fonctions de base de $\rho_{\text{crist}}^\alpha(\mathbf{r})$ s'étendent sur tout le cristal alors que $\rho_{\text{atom}}^\alpha(\mathbf{r})$ est calculée avec des fonctions localisées. De part leur définition respective $\rho_{\text{crist}}^\alpha(\mathbf{r})$ et $\rho_{\text{atom}}^\alpha(\mathbf{r})$ vérifient la relation :

$$\int \Delta\rho^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{II.36})$$

Les grandeurs $\Delta\rho^2$ et $\Delta\rho(\mathbf{r})$ ne peuvent pas être utilisées comme critère de convergence car leur valeur varie avec la hauteur du potentiel extérieur V_0^α et avec la symétrie cristalline. Par contre le nombre d'occupation se stabilise dans chaque cas. $\Delta\rho^2$ et $\Delta\rho(\mathbf{r})$ fournissent simplement un renseignement supplémentaire sur l'écart entre deux densités pour un potentiel extérieur fixé et une même structure cristalline.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. T. Yamada , S. Saito and Y. Shimomura
J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) , 672-680
2. A.P. Cracknell and S.J. Joshua
Proc. Camb. Phil. Soc. (1969) , 66 , 493
3. O.V. Kovalev
Irreducible representations of space groups
4. J.F. Cornwell
Group theory and electronic energy bands in solids
Selected Topics in Solid State Physics, (North-Holland, 1969), Vol 10
5. J.F. Cornwell
Phys. Stat. Sol. (b) 43 , 763 (1971)
6. J.C. Slater and G.F. Koster
Phys. Rev. 94 , 1498 (1954)

CHAPITRE III

CORRECTION DE LA METHODE LSDA DANS LE CAS DES SYSTEMES DE FORTES CORRELATIONS COULOMBIENNES

III.1 CORRECTIONS A L'APPROXIMATION DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE LOCALE	61
III.1.a Approximation généralisée du gradient	62
III.1.b Correction de la self-interaction	63
III.1.c Correction LSDA+U	63
III.2 APPROXIMATION DU CHAMP MOYEN - TERME DE FLUCTUATIONS	65
III.3 INTRODUCTION DE L'INTERACTION COULOMBIENNE U DANS L'APPROXIMATION LSDA	68
III.4 DETERMINATION DES PARAMETRES U ET J	69
III.5 DEFINITION DU MOMENT MAGNETIQUE	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	72

CHAPITRE 3

CORRECTION DE LA METHODE LSDA DANS LE CAS DES SYSTEMES DE FORTES CORRELATIONS COULOMBIENNES

Nous traitons les électrons d en prenant en considération les fluctuations d'occupation dont l'effet apparaît dans les bandes partiellement occupées. Pour NiO ces bandes sont issues des électrons $3d$ localisés. La localisation conduit selon le modèle de Hubbard à se restreindre aux interactions intra-site qui sont les plus importantes.

III.1 CORRECTIONS A L'APPROXIMATION DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE LOCALE

La méthode de la fonctionnelle de la densité locale a été reconnue pour son aptitude théorique à décrire les propriétés fondamentales des molécules et des solides. Cette méthode est valable en principe pour des densités lentement variables. Son mérite tient essentiellement au fait qu'elle traite de manière égale l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation, ce qui n'est pas réalisé dans le modèle de Hartree-Fock. Malgré les progrès incontestables observés dans l'évaluation des grandeurs physiques de l'état fondamental, l'énergie de cohésion de la plupart des solides et l'énergie de liaison des molécules sont souvent sur-estimées, alors que leur distance à l'équilibre est sous-estimée¹.

Pour les oxydes des métaux de transition dans la phase antiferromagnétique le calcul conduit à un comportement métallique dans le cas de FeO et CoO ² alors qu'ils sont isolants. Par contre pour NiO ^{2,3} on obtient une bande interdite étroite, suffisante pour expliquer les propriétés électriques, mais loin de la valeur expérimentale située entre 3.8 eV ⁴ et 4.3 eV ⁵. Comme l'approximation LSDA a été fondée sur le modèle d'un gaz d'électrons homogène, il semble logique d'imputer le désaccord relevé pour ce type de matériaux à la présence d'électrons fortement localisés. Cette forte localisation donne lieu à une densité qui n'est plus lentement variable. L'énergie de corrélation calculée par la LSDA est alors sous-évaluée et ne corrige pas assez le terme de répulsion coulombienne. Ce défaut apparaît essentiellement pour des systèmes

constitués d'électrons d ou f . Pour réduire le désaccord survenant lors de l'application pratique de la théorie de Kohn-Sham, de nombreuses améliorations ont été proposées. Elles tentent de corriger l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale. Nous allons indiquer trois possibilités différentes.

a. Approximation généralisée du gradient

Cette tentative est d'ordre général, elle consiste à introduire une densité non uniforme, qui se traduit par une modification du potentiel d'échange-corrélation. Diverses formes de potentiel d'échange ou de corrélation ont été proposées^{1,6,7,8}. Elles sont toutes basées sur l'utilisation du développement en gradient avec pour objectif l'amélioration des résultats obtenus à partir du modèle du gaz homogène, et sont répertoriées sous le terme d'approximation généralisée du gradient (GGA en abréviation anglo-saxonne). Dans cette approximation l'énergie d'échange-corrélation s'écrit formellement par la relation :

$$E_{xc}^{GGA} [n\uparrow, n\downarrow] = \int dr F(n\uparrow, n\downarrow, \nabla n\uparrow, \nabla n\downarrow) \quad (\text{III.1})$$

Cette fonctionnelle qui n'est plus locale a permis d'améliorer les résultats de la LSDA lors de son application à des atomes⁹, à des molécules¹⁰, et à des solides¹¹. On obtient de meilleures énergies de cohésion et distances à l'équilibre pour des solides et des molécules contenant des atomes qui apparaissent avant les éléments 3d du tableau périodique. Par contre pour des composés contenant des éléments plus lourds la GGA fournit des valeurs trop larges¹². Récemment Dufek et al.¹³ ont montré que pour FeO et CoO, la GGA améliore la séparation des bandes de manière à être sur le point d'ouvrir une bande interdite et que pour NiO la valeur du gap passe de 0.4 eV à 1.2 eV. Dans le cas des monoxides de transition, l'approximation généralisée du gradient ne permet pas d'atteindre la valeur expérimentale de la bande interdite mais affecte les bandes d'énergie et le moment magnétique en augmentant leur valeur. Les précédents auteurs ont montré en outre que pour CoO le gradient angulaire augmente l'asphéricité du potentiel d'échange-corrélation par particule et contribue à stabiliser l'état magnétique. Cette asphéricité se répercute sur la densité électronique en détruisant la symétrie d'ordre quatre. Ce résultat théorique n'est pas confirmé actuellement par l'expérience¹⁴.

b. Correction de la self-interaction

L'approximation LSDA dans laquelle le potentiel d'échange-corrélation non local a été remplacé pour des raisons pratiques par un potentiel local ne compense pas exactement les contributions des potentiels de Coulomb et d'échange-corrélation d'une particule avec elle-même. L'effet du potentiel local contribue à introduire un terme excédentaire positif¹⁵ que la correction appelée Correction de self-interaction (SIC en abréviation anglo-saxonne) doit retrancher. Pour des bandes non occupées qui ne contribuent pas à la densité de charge, la SIC est inopérante. De manière générale la SIC abaisse globalement les bandes occupées et maintient les bandes de conduction, ce qui entraîne l'élargissement de la bande interdite.

Un autre aspect de la correction de la self-interaction est qu'elle dépend de l'extension spatiale des orbitales considérées. Ainsi dans le cas de NiO, où les orbitales 3d du métal sont localisées et où les orbitales 2p de l'oxygène occupent tout l'espace disponible, on observe un renversement de la position des bandes d'énergie lorsqu'on introduit la SIC. L'organisation finale des bandes de valence fait apparaître les bandes 2p de l'oxygène au dessus des bandes 3d du nickel^{16,17}, ce qui confère à la bande interdite un caractère (p → d) puisque les premières bandes inoccupées sont encore des 3d. Cette situation correspond à un isolant de type transfert de charge par opposition au type Mott-Hubbard où la bande interdite est de caractère (d → d).

Les résultats des calculs autocohérents^{16,17} et ab-initio effectués sur les oxydes des métaux de transition avec la correction SIC montrent un élargissement des bandes interdites et une augmentation du moment magnétique. La bande interdite de NiO est de 2.54 eV. Cependant la même méthode appliquée à FeO et CoO ne reproduit pas la tendance de la série⁴. Expérimentalement les bandes interdites de FeO et CoO sont plus petites que celle de NiO alors que le calcul théorique conduit à l'inverse. Ces résultats sont caractéristiques de la correction de la self-interaction.

c. Correction "LSDA+U"

Dans ce paragraphe nous présentons une correction qui doit pallier les inconvénients résultant de l'emploi d'une densité locale à symétrie sphérique. Cette correction prend en compte les fluctuations du nombre d'occupation à savoir l'écart entre le nombre d'occupation réel et le nombre d'occupation moyen des orbitales. Cet écart devient important dans le cas des atomes présentant une couche incomplète, alors

alors qu'ils est pratiquement inexistant dans le cas des atomes à couches saturées. Dans la méthode de la fonctionnelle de la densité locale comme dans la méthode de Hartree-Fock ces fluctuations sont habituellement négligées bien qu'elles soient latentes dans ces méthodes dès lors que l'on considère une densité à moyenne sphérique. Une densité rendue radiale, par une procédure de moyenne, utile pour résoudre aisément l'équation de Poisson, revient à occuper de manière égale toutes les orbitales y compris celles qui sont initialement inoccupées. Or l'effet du champ cristallin fournit des valeurs différentes pour l'occupation des orbitales du cristal, information qui est perdue au début de l'itération suivante à cause du potentiel à symétrie sphérique.

Afin de dépasser cette difficulté rencontrée à chaque cycle de la procédure autocohérente il convient d'employer un potentiel qui restaure le bon nombre d'occupation. Un tel potentiel dépendant de l'orbitale considérée a été proposé par Anisimov et al.¹⁸ dans le cadre d'une fonctionnelle de la densité locale indépendante de la direction du spin (LDA en abréviation anglo-saxonne). La méthode est connue sous le terme "LSDA+U" lorsque l'on tient compte de la densité associée à chaque direction de spin. Le potentiel correctif dépend de deux paramètres : l'interaction de Coulomb U et l'intégrale d'échange J. L'expression générale du potentiel s'écrit :

$$V_{m\sigma} = V_{LSDA} + U \sum_{m'} (n_{m'-\sigma} - n_0) + U \sum_{m' \neq m} (n_{m'\sigma} - n_0) - J \sum_{m' \neq m} (n_{m'\sigma} - n_0^\sigma) \quad (III.2)$$

Ce potentiel a été utilisé par cette première équipe¹⁸ pour calculer de façon autocohérente la densité d'états et l'énergie U de NiO dans la phase antiferromagnétique par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées dans l'approximation de la sphère atomique (LMTO-ASA). Les valeurs convergées sont 8 eV pour U, 0.95 eV pour J et 4 eV pour la bande interdite, ce qui correspond au résultat expérimental. Comme pour la SIC, la bande 3d occupée se situe en dessous de la bande 2p de l'oxygène et présente une forte hybridation. La première bande inoccupée est une bande d. Cette organisation des bandes caractérise un isolant magnétique à grand gap de type transfert de charge.

Plus récemment une seconde équipe¹⁹ a entrepris un calcul sur les oxydes des métaux de transition. Ce calcul se distingue du précédent par la prise en compte d'une densité à spin polarisé et par l'utilisation d'une méthode variationnelle discrète appliquée sur un amas. Ces auteurs trouvent un gap de 3.7 eV pour NiO avec une valeur de $U = 6.1$ eV empruntée à la littérature²⁰. Le schéma de bande est similaire au premier avec une bande de valence supérieure de caractère 2p à 84 % et une première bande de conduction de type 3d conférant à NiO le caractère transfert de charge.

Parmi les trois corrections présentées, la SIC et la GGA ne conduisent pas en l'état actuel à la bonne valeur de la bande interdite. La méthode LSDA+U permet plus de souplesse car nous pouvons considérer U comme un paramètre ajustable. Nous avons opté pour cette dernière solution pour deux raisons essentielles. Premièrement les fonctions localisées, calculées à partir d'une densité à moyenne sphérique, ont été obtenues avec un nombre d'occupation par orbitale inexact. On se trouve dans une situation similaire à celle rencontrée par Anisimov et al.¹⁸ et il est normal dans ce cas d'appliquer la même démarche pour améliorer les résultats. Deuxièmement la correction est facile à mettre en oeuvre dans notre formalisme. Elle apparaît sous la forme d'un terme supplémentaire dans les éléments de matrice de l'Hamiltonien.

III.2 APPROXIMATION DU CHAMP MOYEN - TERME DE FLUCTUATIONS

Considérons un système de N électrons, interagissant entre eux, se trouvant dans un champ externe. L'Hamiltonien du système s'exprime par:

$$H = H_0 + H_1 \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Où : } H_0 = \sum_{i=1}^N h_i \quad (\text{III.4})$$

$$h_i = -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_{\text{ext}}(r) \quad \text{Hamiltonien à un électron} \quad (\text{III.5})$$

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{interaction de Coulomb} \quad (\text{III.6})$$

Ce dernier terme est un Hamiltonien à deux électrons. En deuxième quantification et en nous limitant aux termes à deux centres, il s'écrit :

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N U_{\alpha\beta} n_{\alpha} n_{\beta} \quad (\text{III.7})$$

α et β désignent respectivement les états ($il\sigma$) et ($jl'\sigma'$).

i, j désignent les orbitales. l et l' les sites. et σ, σ' les spins.

n_{α} désigne l'opérateur nombre de particules dans l'état α .

L'approximation de champ moyen, permet de passer d'un Hamiltonien à deux électrons à un Hamiltonien à un électron. Pour cela on introduit $\langle n_{\alpha} \rangle$, la moyenne du nombre d'électrons dans l'état α , dans le produit $n_{\alpha} n_{\beta}$ suivant la relation :

$$n_{\alpha} n_{\beta} = \langle n_{\alpha} \rangle n_{\beta} + n_{\alpha} \langle n_{\beta} \rangle - \langle n_{\alpha} \rangle \langle n_{\beta} \rangle + (n_{\alpha} - \langle n_{\alpha} \rangle) (n_{\beta} - \langle n_{\beta} \rangle) \quad (\text{III.8})$$

L'Hamiltonien H_1 se décompose alors en trois contributions :

- terme à un électron
$$\sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} n_{\alpha} \langle n_{\beta} \rangle \quad (\text{III.9})$$

- terme qui corrige le double comptage
$$- \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} U_{\alpha\beta} \langle n_{\alpha} \rangle \langle n_{\beta} \rangle \quad (\text{III.10})$$

- terme de fluctuations
$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} (n_{\alpha} - \langle n_{\alpha} \rangle) (n_{\beta} - \langle n_{\beta} \rangle) \quad (\text{III.11})$$

C'est ce dernier terme qui est précisément négligé dans l'approximation du champ moyen. Il sera utilisé par Anisimov et al¹⁸ pour introduire l'interaction Coulombienne U dans la LSDA. Pour des bandes pleines cette contribution est nulle du fait que $n_{\alpha} = \langle n_{\alpha} \rangle$. Par contre pour des bandes partiellement occupées cette contribution est effective, particulièrement dans le cas d'atomes possédant des couches incomplètes.

En tenant compte de l'approximation de Hubbard qui consiste à retenir seulement les interactions intra-atomiques, le terme de fluctuations se réduit à :

$$\frac{1}{2} \sum_l \sum'_{ij\sigma\sigma'} U_{ij\sigma\sigma'} (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle) (n_{j\sigma'} - \langle n_{j\sigma'} \rangle) \quad (\text{III.12})$$

Où maintenant i et j sont obligatoirement des orbitales d'un même site l .

Le développement du terme de fluctuations donne lieu à des termes d'interactions de Coulomb U_{ij} et des termes d'échanges J_{ij} qui sont définis par les intégrales suivantes :

$$U_{ij} = \langle ij | \frac{1}{r} | ij \rangle \quad \text{et} \quad J_{ij} = \langle ij | \frac{1}{r} | ji \rangle$$

Le terme d'échange ne se manifeste que si les deux électrons ont le même spin. Le

symbole \sum' signifie que nous ne comptons pas le cas où deux électrons sont dans le

même état. Cela se traduit par les conditions suivantes : lorsque $\sigma' = \sigma$ alors $j \neq i$ et lorsque $\sigma' = -\sigma$ alors j peut être égal à i .

Finalement, le terme de fluctuations associé à un site s'exprime de manière générale par la relation :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} U_{ij\sigma} (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle) (n_{j-\sigma} - \langle n_{j-\sigma} \rangle) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i, j \neq i, \sigma} U_{ij\sigma} (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle) (n_{j\sigma} - \langle n_{j\sigma} \rangle) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i, j \neq i, \sigma} J_{ij\sigma} (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle) (n_{j\sigma} - \langle n_{j\sigma} \rangle) \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

III.3 INTRODUCTION DE L'INTERACTION COULOMBIENNE U DANS L'APPROXIMATION LSDA

L'emploi d'une densité locale à symétrie sphérique facilite le calcul de bandes. En effet l'équation de Poisson, qui initialement dépend des trois coordonnées de l'espace x , y et z , devient une simple équation à une seule dimension dépendant du module r du vecteur position. En ce faisant nous perdons l'information sur l'occupation réelle des orbitales. Les orbitales d'une même couche atomique ont alors la même occupation; il s'agit d'une moyenne d'occupation $\langle n_{m\sigma} \rangle$, m et σ sont les paramètres décrivant respectivement l'orbitale et la direction du spin.

Pour remédier à cela, Anisimov et al.¹⁸, en s'inspirant du modèle du champ moyen, proposent d'ajouter à la LSDA une simple correction à l'écart entre le nombre d'occupation $n_{m\sigma}$ de l'orbitale $d_{m\sigma}$ et sa valeur moyenne. Pour simplifier le problème, on admet que les paramètres U et J sont indépendants de la nature de l'orbitale 3d.

L'énergie totale du système se mettra alors sous la forme :

$$\begin{aligned}
 E = E_{\text{LSDA}} &+ \frac{1}{2} U \sum_{m, m', \sigma} (n_{m\sigma} - n_0)(n_{m'-\sigma} - n_0) \\
 &+ \frac{1}{2} U \sum_{m, m' \neq m, \sigma} (n_{m\sigma} - n_0)(n_{m'\sigma} - n_0) \\
 &- \frac{1}{2} J \sum_{m, m' \neq m, \sigma} (n_{m\sigma} - n_0^\sigma)(n_{m'\sigma} - n_0^\sigma)
 \end{aligned} \tag{III.14}$$

Le potentiel devient alors dépendant de l'orbitale et du spin. Il s'obtient facilement en dérivant l'énergie totale par rapport au nombre d'occupation $n_{m\sigma}$:

$$\begin{aligned}
 V_{m\sigma} &= \frac{\delta E}{\delta n_{m\sigma}} \\
 &= V_{\text{LSDA}} + U \sum_{m'} (n_{m'-\sigma} - n_0) + U \sum_{m' \neq m} (n_{m'\sigma} - n_0) \\
 &- J \sum_{m' \neq m} (n_{m'\sigma} - n_0^\sigma)
 \end{aligned} \tag{III.15}$$

La valeur moyenne du nombre d'occupation des orbitales $3d\sigma$ utilisée pour le calcul du potentiel direct moyen est donnée par la relation suivante :

$$\langle n_{3d} \rangle = \frac{1}{10} \sum_{3d=1}^5 \sum_{\sigma} n_{3d\sigma} = n_0 \quad (\text{III.16})$$

La valeur moyenne du nombre d'occupation des orbitales $3d\sigma$ utilisée pour le calcul du potentiel d'échange moyen est donnée par la relation suivante :

$$\langle n_{3d\sigma} \rangle = \frac{1}{5} \sum_{3d=1}^5 n_{3d\sigma} = n_0^{\sigma} \quad (\text{III.17})$$

III.4 DETERMINATION DES PARAMETRES U ET J

Le paramètre U a été introduit par Hubbard pour traduire l'énergie d'interaction entre deux électrons du même site. Ce paramètre est très difficile à déterminer en raison de l'existence des effets d'écran et de corrélation. Traditionnellement il a été déduit de l'expérience.

La signification de U a été discutée par Herring²¹ dans le cas d'un système à n électrons $3d$. Dans ce cadre il interpréta U comme l'énergie qu'il faut dépenser pour transférer un électron d d'un atome métallique à un autre, les deux atomes ayant initialement le même nombre d'électrons. La traduction quantitative est la suivante :

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$$

E représente les énergies fondamentales associées aux trois configurations électroniques d^{n+1} , d^n et d^{n-1} .

Pour évaluer U il faut effectuer trois calculs indépendants de l'énergie fondamentale pour chacune des configurations.

Slater²² proposa une méthode permettant de calculer U à partir des énergies individuelles ϵ des états de bande. Il montra que la différence entre deux énergies fondamentales pouvait s'exprimer par la différence des valeurs propres des équations monoélectroniques à condition de prendre une configuration intermédiaire dite de transition. La configuration de transition comporte des occupations demi-entières

puisqu'elle est intermédiaire entre la configuration initiale et finale. D'après la règle de Slater, U s'exprime de façon équivalente par l'expression ¹⁸ :

$$\epsilon_{3d\uparrow} \left(n_{3d\uparrow} = \frac{n_0}{2} + \frac{1}{2} ; n_{3d\downarrow} = \frac{n_0}{2} \right) - \epsilon_{3d\downarrow} \left(n_{3d\uparrow} = \frac{n_0}{2} + \frac{1}{2} ; n_{3d\downarrow} = \frac{n_0}{2} - 1 \right) \quad (\text{III.18})$$

n_0 est le nombre total d'électrons 3d.

$\epsilon_{3d\uparrow}$ est la valeur propre de l'état $3d\uparrow$ d'un atome dans la configuration indiquée.

Le premier terme de la relation III.18 est la différence $E(d^{n+1}) - E(d^n)$.

U a été calculé de cette manière par Anisimov et al¹⁸ qui trouvent 8 eV pour NiO.

Ayant défini le paramètre de Hubbard U , il nous reste à définir une autre grandeur, le paramètre d'échange J . Plusieurs méthodes sont utilisées pour calculer ce terme. Nous prenons généralement pour J , dans le cas des électrons 3d, la valeur suivante:

$$J = \frac{\epsilon_{3d\downarrow} - \epsilon_{3d\uparrow}}{m} \quad (\text{III.19})$$

où $\epsilon_{3d\uparrow}$ est l'énergie propre de l'état $3d\uparrow$, $\epsilon_{3d\downarrow}$ est l'énergie propre de l'état $3d\downarrow$ et m le moment magnétique de l'atome.

Dans l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale, la grandeur J défini par la relation (III.19), tient compte de l'échange et de la corrélation. J a donc la même définition que le paramètre de Stoner I qui est responsable de l'écart énergétique entre les orbitales de spins opposés. Dorénavant, le terme J sera remplacé par le terme I .

III.5 DEFINITION DU MOMENT MAGNETIQUE

Le moment magnétique est représenté par le moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires.

$$\mu = \sum_m (n_{m\sigma} - n_{m-\sigma}) \quad (\text{III.20})$$

La contribution du moment orbital n'est pas prise en compte. D'une part la présence du champ cubique sature totalement le moment orbital des états e_g et il n'y a pas d'interaction spin-orbite pour ces états²³. D'autre part pour les états t_{2g} où le moment orbital n'est que partiellement saturé on peut négliger l'interaction spin-orbite devant l'interaction du champ cubique. La différence entre les grandeurs justifie cette approximation puisque la paramètre de couplage spin-orbite est évalué à 0.07 eV pour le nickel²⁴ alors que l'intensité du champ cubique est de l'ordre de 1 eV.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*46, 6671 (1992).
2. K. Terakula, T. Oguchi, A.R. Williams, and J. Kübler, *Phys. Rev. B*30, 4734 (1984).
3. M. Belkhir and J.Hugel, *Solid State Commun.* 70, 471 (1989).
4. R.J. Powell and W.E. Spicer, *phys. Rev. B*2, 2185 (1970).
H. Hüfner, J. Osterwalder, T. Riesterer, and F. Hullinger, *Solid State Commun.* 52, 793 (1984).
5. H.K. Bowen, D. Adler, and B.H. Auken, *J. Solid State Chem.* 12, 355 (1973).
6. D.C. Langreth and M.J. Mehl, *Phys. Rev. B*28, 1809 (1983).
7. J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*33, 8800 (1986)
8. A.D. Becke, *Phys. Rev. A*38, 3098 (1988).
9. J.B. Lagowski and S.H. Vosko, *J. Phys.* B21, 203 (1988).
F.W. Kutzler and G.S. Painter, *Phys. Rev. B*43, 6865 (1991).
10. F.W. Kutzler and G.S. Painter, *Phys. Rev. B*37, 2850 (1988).
E. Clementi and S.J. Chakravorty, *J. Chem. Phys.* 93, 2591 (1990).
P. Mlynarski and D.R. Salahub, *Phys. Rev. B*43, 1399 (1991).
L. Fan and T. Ziegler, *J. Chem.Phys.* 94, 6057 (1991).
G. Ortiz and P. Ballone, *phys. Rev. B*43, 6376 (1991).
K. Kobayashi, N. Kurita, H. Kumahora, and K. Tago, *Phys. Rev. A*43, 5810 (1991).

11. P. Bagno, O. Jepson, and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 40, 1997 (1989).
X.J. Kong, C.T. Chan, K.M. Ho, and Y.Y. Ye, *Phys. Rev. B* 42, 9357 (1990).
R. Orlando, R. Dovesi, C. Roetti, and V.R. Saunders,
J. Phys. Condens. Matter 2, 7769 (1990).
D.J. Singh, W.E. Pickett, and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 11628 (1991).
D.J. Singh and W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* 44, 7715 (1991).
12. A. Garcia, C. Elsässer, J. Zhu, S.G. Louie, and M.L. Cohen,
Phys. Rev. B 46, 9829 (1992).
D.J. Singh and J. Askenazi, *Phys. Rev. B* 46, 11570 (1992).
13. P. Dufek, P. Blaha, V. Sliwko, and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 49, 10170 (1994).
14. Vidal Communication privée.
15. R.S. Gadre, L.J. Bartolotti, and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* 72, 1034 (1980)
J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
16. A. Svane and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1148 (1990)
17. Z. Szotek, W.M. Temmerman, and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 47, 4029 (1993).
18. V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44, 943 (1991).
19. P. Wei and Z.Q. Qi, *Phys. Rev. B* 49, 10864 (1994).
20. J. Zaanen and G.A. Sawatzky, *J. Solid State Chem.* 88, 8 (1990).
21. C. Herring, in *Magnetism*, edited by G.T. Rado and H. Suhl
(Academic, NY, 1966), Vol. IV.
22. J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*
(McGraw-Hill, NY, 1974).
23. S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of transition-metal ions
in crystals* (Academic, NY, 1970).
24. G.H.O. Daalderop, P.J. Kelly, and M.F.H. Schuurmans, *Phys. Rev. B* 41,
11919 (1990).

CHAPITRE IV

STRUCTURE DE BANDES ET DENSITE D'ETATS DE NiO

IV.1 CHOIX DES PARAMETRES	75
<i>IV.1.a Choix du rayon de la sphère de potentiel</i>	75
<i>IV.1.b Choix de la valeur du potentiel extérieur</i>	76
<i>IV.1.c Choix du paramètre de Hubbard U et détermination de I</i>	76
IV.2 PRESENTATION DES RESULTATS	77
<i>IV.2.1 Solutions LSDA appliquée à un réseau monoclinique</i>	77
<i>IV.2.2 Correction LSDA+U</i>	81
IV.3 DISCUSSION DES RESULTATS	91
<i>IV.3.1 Caractère ionique de NiO</i>	91
<i>IV.3.2 Rôle de U et de I</i>	93
<i>IV.3.3 Comparaison avec les résultats théoriques</i>	95
<i>IV.3.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux</i>	102
<i>a) Photoémission angulaire</i>	102
<i>b) Photoémission directe</i>	106
<i>c) Absorption optique</i>	110
IV.4 CONCLUSION	114
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	116

CHAPITRE 4

STRUCTURE DE BANDES ET DENSITE D'ETATS DE NiO

Nous présentons les résultats de nos différentes exploitations numériques sur NiO dans la phase antiferromagnétique. Ces résultats dépendent de certains paramètres dont le choix est précisé en début de chapitre. Enfin nous confrontons nos travaux aux autres travaux théoriques récents et aux spectres expérimentaux.

IV.1 CHOIX DES PARAMETRES

De manière générale les paramètres utilisés dans la procédure autocohérente sont déterminés de façon à trouver des grandeurs physiques en accord avec les résultats expérimentaux. Il s'agit principalement de la largeur de la bande interdite, du moment magnétique et de l'ionicité. Deux paramètres présents dans chaque calcul de structure de bandes interviennent dans la définition du potentiel local. Ce sont respectivement la valeur du rayon de la sphère de potentiel et la valeur du potentiel constant en dehors de la sphère précédente. Un dernier paramètre est l'énergie d'interaction de Coulomb, U , dans le modèle de Hubbard. Il est utilisé pour améliorer l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale.

a) Choix du rayon de la sphère de potentiel

Il est bien établi que l'oxyde de nickel est un composé à caractère ionique prédominant^{1,2} ce qui conduit à accepter l'existence de l'ion O^{2-} dans le cristal. La création de cet ion se fait en reportant sur l'oxygène les deux électrons 4s de l'atome de nickel. Comme l'ion O^{2-} n'existe pas à l'état libre on peut prévoir que les fonctions 2p de l'ion sont faiblement liées et qu'elles se répandent dans tout l'espace disponible. Les fonctions 3d du nickel sont par contre très localisées. Nous traduirons cette

différence d'occupation de l'espace en prenant le rayon de la sphère de potentiel de l'oxygène le plus grand possible. Ce rayon est pris égal à la moitié de la distance entre seconds voisins. Un rayon plus grand complique fortement le traitement formel et numérique du recouvrement des sphères de potentiel. Le rayon de la sphère de potentiel du nickel s'en déduit immédiatement en imposant que la somme des volumes des sphères de potentiel est égale au volume de la cellule élémentaire du cristal. La constante du réseau C.F.C a pour valeur $a_{\text{NiO}} = 7.927$ u.a. Ainsi les valeurs retenues pour les rayons des sphères de potentiels sont : $R_{\text{O}} = 2.80$ u.a. et $R_{\text{Ni}} = 2.65$ u.a.

b) Choix de la valeur du potentiel extérieur

Notre objectif est de traiter simultanément les bandes de valence et de conduction dans le cadre de la méthode CLOA. Afin de pouvoir prendre en compte les fonctions 4s et 4p du nickel nous avons imposé la valeur de V_0^{Ni} de manière à obtenir une solution pour ces orbitales lors de la résolution de l'équation de Schrödinger locale. La valeur V_0^{Ox} est fixée en retour pour positionner les bandes 2p de l'oxygène par rapport à celles du métal. Le critère auquel on se réfère est l'obtention d'une organisation des bandes compatible avec la nature ionique du composé.

Les valeurs satisfaisantes sont : $V_0^{\text{Ni}} = 1.2$ u.a. et $V_0^{\text{Ox}} = 0.13$ u.a.

c) Choix du paramètre de Hubbard U et détermination de I

La valeur du paramètre de Hubbard U est ajustée de manière à reproduire la bande interdite expérimentale. Ce paramètre apparaît dans l'expression du potentiel $V_{m\sigma}$ (III.15) et agit exclusivement sur les électrons 3d. En pratique la correction au potentiel V^{LSDA} est considérée comme une perturbation au premier ordre dont l'action modifie les énergies des orbitales atomiques mais conserve les fonctions radiales de ces mêmes orbitales. La correction est effectuée sur les éléments de matrice de l'Hamiltonien construit sur les orbitales 3d. Elle se manifeste par l'addition d'un terme qui déplace les énergies individuelles 3d. Les valeurs acceptables pour U sont discutées au paragraphe IV.3 b. Le paramètre de Stoner I est déterminé de façon autocohérente par la relation (III.19).

IV.2 PRESENTATION DES RESULTATS

Au chapitre II, nous avons montré que notre déterminant séculaire est composé de deux blocs 26×26 diagonaux identiques. Le premier bloc est relatif aux fonctions spin (\uparrow) et le second aux fonctions spin (\downarrow). Nous obtenons, par conséquent, une structure de bandes deux fois dégénérée où une même valeur correspond aux états de spin (\uparrow) et de spin (\downarrow). Le premier bloc est développé sur les fonctions (\uparrow) qui sont majoritaires dans le cas du métal $M(\uparrow)$ et minoritaires dans le cas du métal $M(\downarrow)$. Le deuxième bloc est développé de manière similaire en intervertissant le sens des spins. Pour chaque atome métallique les orbitales à spin majoritaire ont des énergies plus basses que les orbitales à spin minoritaire. C'est une conséquence de la dépendance en spin du potentiel d'échange. En définitive, quelle que soit les polarisations des spins, les bandes majoritaires sont toujours en dessous des bandes minoritaires.

IV.2.1 Solutions LSDA appliquée à un réseau monoclinique

Cette première étude consiste à modifier l'ionicté de l'oxygène pour déterminer celle qui donne le meilleur résultat. L'oxygène sous forme d'ion O^{2-} n'existe pas à l'état libre alors que les expériences optiques^{1,2} interprétées dans le cadre du champ de ligand suggèrent sa présence dans les cristaux des oxydes de métaux de transition. Rappelons qu'en prenant simplement en compte la nature chimique des constituants ces oxydes cristallisent dans la structure NaCl qui représente un bon exemple de structure ionique. Si l'ion oxygène O^{2-} existe effectivement dans le cristal c'est qu'il est stabilisé par l'environnement cristallin dont la manifestation essentielle est un potentiel de Madelung attractif sur le site oxygène. Dans notre formalisme nous avons la possibilité d'agir sur les fonctions des constituants en faisant varier le potentiel extérieur V_0 . Ce potentiel permet de localiser plus ou moins les fonctions de type atomique sur chaque site du cristal. De manière générale, lorsqu'on augmente cette barrière de potentiel V_0 , les fonctions décroissent plus rapidement tout en conservant l'emplacement de leurs noeuds. Ces fonctions serviront de base au développement des fonctions de Bloch et auront une répercussion sur la densité d'états du cristal.

Nous avons pris deux valeurs, 0.5 et 0.13 u.a., pour V_0 de l'oxygène. Elles conduisent à des résultats nettement différents que nous avons résumés dans les deux premières colonnes des tableaux IV.1 et IV.2. Nous observons que pour les fonctions

Tableau IV.1 : Moment magnétique, ionicité et bande interdite pour différentes solutions LSDA avec ou sans correction U

Paramètres U et I en e.V.	U = 0 et I = 0	U = 0 et I = 0	U = 5.4 et I = 1.12
Potentiel exterieur V_0^{ox} en u.a.	0.5	0.13	0.13
Moment magnétique en μ_B	1.37	1.61	1.91
Ionicité en électron	1.25	1.73	1.87
Bande interdite en e.V.	0.41	0.41	4.08
$\Delta\rho_2$ Nickel en $\frac{e^2}{m}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
$\Delta\rho_2$ Oxygène en $\frac{e^2}{m}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$

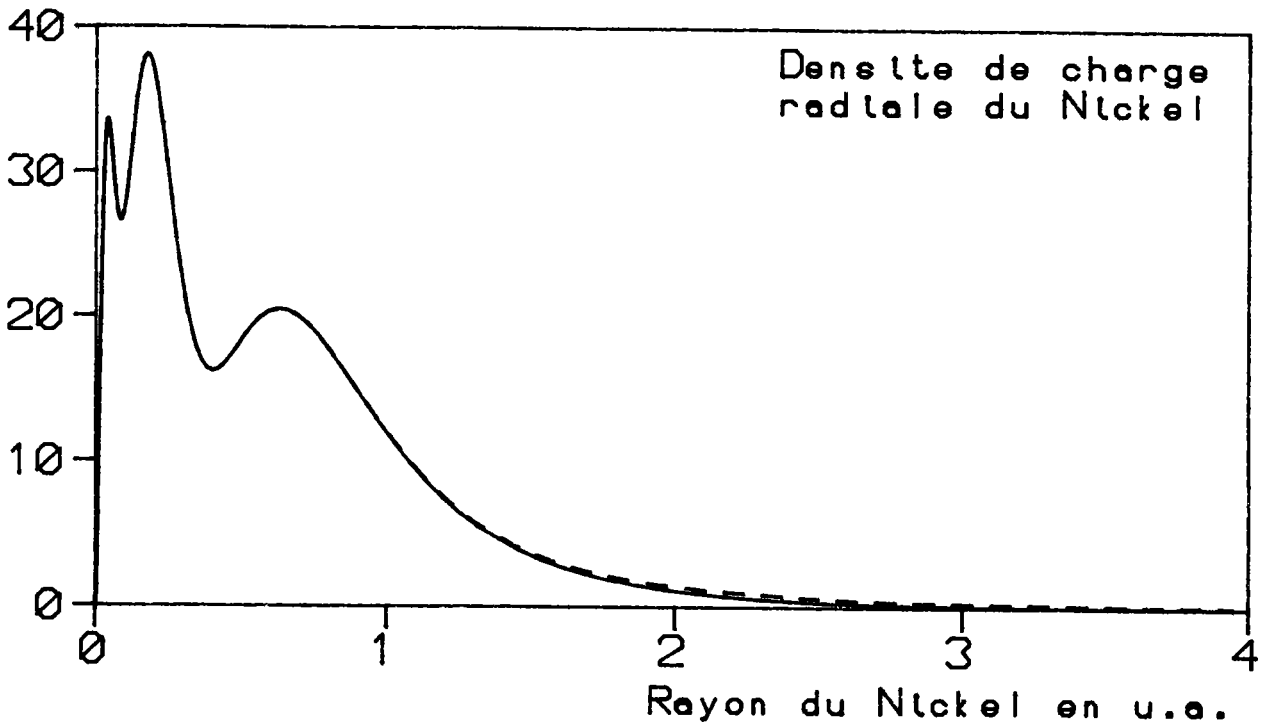
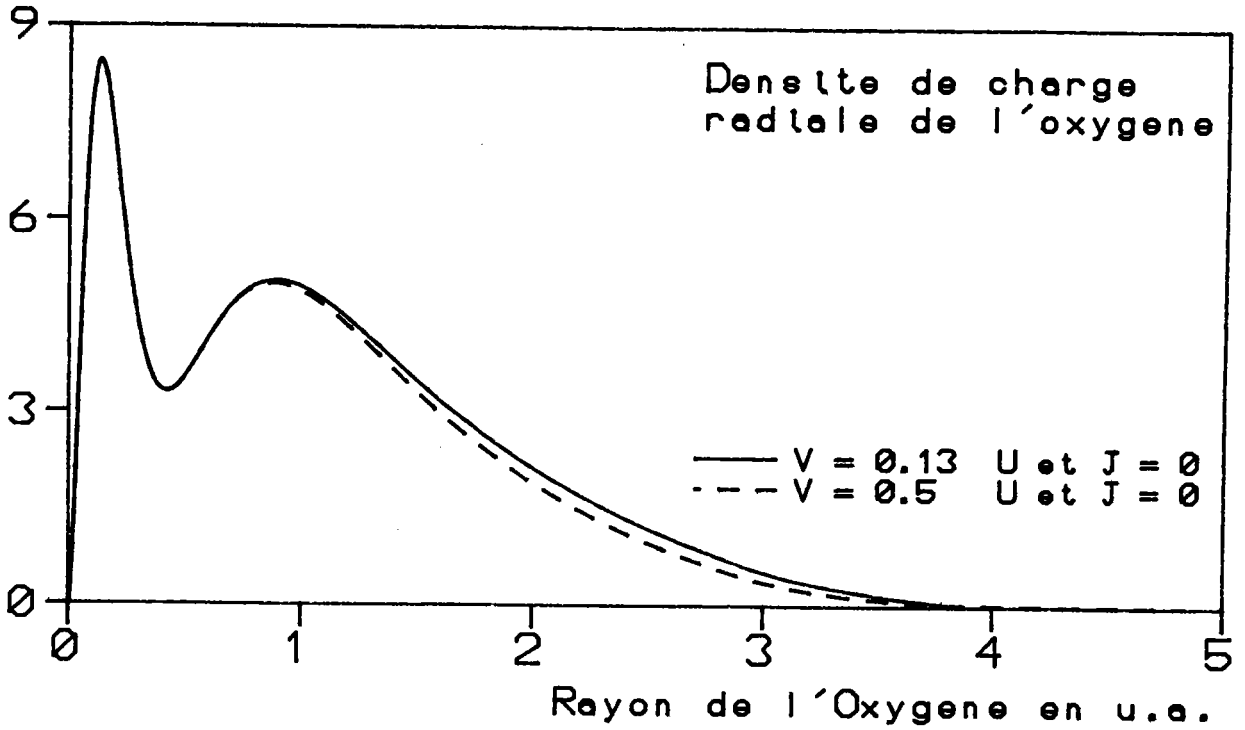
La comparaison entre les valeurs de $\Delta\rho_2$ du nickel et de l'oxygène montre que la distorsion entre les densités cristallines et atomiques est moins importante pour le nickel que pour l'oxygène.

les plus localisées, obtenues pour $V_0=0.5$ u.a., l'ionicité de l'oxygène est de 1.25 alors que pour les fonctions plus étendues, obtenues pour $V_0=0.13$ u.a., l'ionicité est de 1.73.

Le comportement des fonctions d'onde de l'oxygène se répercute directement sur la valeur du moment magnétique porté par les ions métalliques. Expérimentalement les valeurs mesurées du moment se situent entre 1.6 et 1.9 μ_B ³⁻⁵. La comparaison des moments magnétiques montre que la valeur la plus proche de l'expérience correspond à l'ionicité la plus élevée. Il en résulte que l'ionicité de l'oxygène est voisine de deux, en accord avec l'interprétation des spectres optiques cités précédemment. Le comportement des fonctions d'onde est illustré par la figure IV.1 où nous représentons les densités radiales du cristal attachées respectivement au site oxygène et au site métal. On constate aisément que lorsqu'on réduit l'extension spatiale de l'oxygène ($V_0^{ox}=0.5$ u.a.) on observe corrélativement une augmentation de l'étalement des fonctions 3d du métal. L'inverse est vrai pour $V_0^{ox} = 0.13$ u.a.. La variation en répartition spatiale est plus importante pour l'oxygène que pour le métal. On retrouve le comportement bien connu de l'ion O^{2-} qui consiste à occuper tout le volume laissé disponible. Les fonctions 2p de l'ion O^{2-} s'évalent beaucoup plus loin que celles de l'atome correspondant, et ne peuvent être obtenues que par l'intervention d'un potentiel stabilisateur. Nous avons montré dans cette partie l'aptitude de notre méthode à faire varier l'ionicité des constituants grâce au potentiel extérieur V_0 . Présentement notre critère de choix de la meilleure base se fait par comparaison avec l'expérience. Une manière ab initio est de discriminer la meilleure solution par rapport à l'énergie totale minimale de la cellule.

La comparaison des colonnes un et deux du tableau IV.2 et l'observation des figures IV.2 et IV.3 amènent à constater que pour l'ionicité de 1.25 électrons les bandes 2p de l'oxygène sont plus étendues que pour l'ionicité 1.73. Pourtant le premier réflexe est de conclure qu'un étalement plus important des fonctions conduit à un élargissement des bandes, ce qui n'est pas confirmé. En fait on a négligé un second facteur dans notre raisonnement qui est l'hybridation entre les bandes 2p de l'oxygène avec les bandes 3d du métal. Le problème est de répartir quatorze électrons pour des énergies comprises entre -0.335 u.a. et -0.025 u.a. dont les états associés sont principalement de symétrie 2p et 3d. Pour $V_0^{ox}=0.5$ u.a. on dispose de 5.25 électrons 2p et 8.75 électrons 3d alors que pour $V_0^{ox}=0.13$ u.a. la nouvelle répartition est de 5.73 électrons 2p (tableau IV.3) et 8.27 électrons 3d (tableau IV.4). Comme les bandes 3d occupées ne peuvent contenir que huit électrons au maximum, il faut transférer dans

Figure IV.1 : Densités de charge radiales de l'oxygène et du nickel



le cas de l'ionicté la plus basse 0.75 électrons dans les bandes 2p. Dans ces conditions la bande 2p présente un mélange de fonction p - d plus important qui explique l'élargissement de la bande. L'augmentation du degré d'hybridation est évaluée à partir des résultats des densités partielles. En effet, pour l'ionicté 1.25 électrons, dans l'intervalle d'énergie cité précédemment, le pourcentage des fonctions 3d est de 12.93 % alors que pour l'ionicté 1.73 il est de 9.05 % (tableau IV.6).

Les deux calculs aboutissent à une disposition semblable pour la nature des bandes permises et interdites (Fig.IV.2 et IV.3). Si on adopte l'appellation usuelle issue de la structure NaCl pour identifier les bandes 3d on observe par ordre croissant d'énergie une bande $t_{2g\uparrow}$ occupée à trois électrons, une bande mixte $e_{g\uparrow} - t_{2g\downarrow}$ à cinq électrons et une bande $e_{g\downarrow}$ vide pouvant accueillir deux électrons. La bande interdite séparant les bandes 3d occupées de la bande 3d inoccupée possède une largeur de 0.41 eV. Le résultat est loin de la valeur expérimentale de l'ordre de 4 eV mais suffit à expliquer le caractère isolant de NiO. Les mêmes ordres de grandeurs ont été trouvés antérieurement ⁶ et ont confirmé que les oxydes des métaux de transition pouvaient être étudiés au moyen d'un calcul de bandes. Les bandes occupées de l'oxygène apparaissent systématiquement en dessous des bandes 3d dans nos calculs, ce qui permet d'attribuer à NiO le caractère d'isolant de Mott.

IV.2.2 Correction LSDA+U

L'approximation classique de la fonctionnelle de la densité locale ne permet pas dans le cas des monoxides des métaux de transition d'obtenir la bande interdite expérimentale. Il s'avère nécessaire d'introduire une correction au traitement LSDA dont le rôle est d'améliorer les résultats présentés dans la partie IV.2.1. La correction LSDA+U semble appropriée car elle est spécifique à chaque orbitale. De ce fait elle doit pouvoir remédier au défaut inhérent à l'approximation du champ moyen qui est d'occuper également toutes les orbitales 3d alors que la réalité physique est différente. La correction elle-même se traduit par l'action d'un potentiel supplémentaire $V_{m\sigma}$ dans tous les éléments de matrice où figurent les fonctions 3d. Les valeurs des corrections au potentiel V^{LSDA} spécifiques à chaque orbitale sont données dans le tableau IV.5. Deux grandeurs sont nécessaires : Le paramètre de Stoner I dont la valeur est 1.12 eV et l'interaction de Coulomb U que nous considérons comme une grandeur adaptable. Elle est ajustée dans la procédure autocohérente de manière à reproduire le gap optique.

Nous avons effectué un calcul autocohérent dont les résultats figurent dans la colonne trois des tableaux IV.1 et IV.2. La valeur de U requise pour obtenir un intervalle de 4.1 eV séparant les bandes 3d occupées et vides est de 5.4 eV. La présence du potentiel correctif aboutit à un net changement de la densité d'états. La bande 3d non occupée subit un déplacement vers la bande 4s de l'ordre de 3 eV, tandis que les bandes 3d occupées se séparent pratiquement en trois bandes étroites. Cette séparation entre les bandes 3d occupées peut être considérée comme effective si l'on admet que la dernière bande occupée de largeur 1.77 eV est la juxtaposition de la bande $e_g(\uparrow)$ de largeur 0.88 eV et de la bande $t_{2g}(\downarrow)$ de largeur 0.89 eV. On constate que la description des électrons 3d en termes d'états itinérants n'est pas contradictoire avec l'obtention de bandes étroites. Il n'est donc pas nécessaire de recourir à un schéma mixte constitué de simples orbitales pour les électrons 3d et de fonctions de Bloch pour les autres électrons. La description en termes d'états itinérants monoélectroniques apparaît être un moyen approprié pour décrire l'état fondamental de NiO à condition d'y inclure le traitement particulier des électrons 3d.

Tableau IV.2 : Largeurs des bandes pour différentes solutions LSDA avec et sans correction U^*

Largeur en eV	$V_0^{\text{ox}} = 0.5 \text{ u.a}$ $U = 0 \text{ eV}$	$V_0^{\text{ox}} = 0.13 \text{ u.a}$ $U = 0 \text{ eV}$	$V_0^{\text{ox}} = 0.13 \text{ u.a}$ $U = 5.4 \text{ eV}$
Bande 2p	4.35	3.54	3.94
Interbande 2p - 3d	1.36	2.18	0
1 ^{ère} bande occupée 3d	0.95	0.95	1.22
Interbande 3d - 3d	0	0	0.54
2 ^{ème} bande occupée 3d	1.63	1.77	1.77
Bande interdite	0.41	0.41	4.08
bande 3d vide	1.22	1.09	0.82
Figures	Fig.IV.2	Fig.IV.3	Fig.IV.4

Tableau IV.3 : Nombres d'occupation des orbitales de l'ion Oxygène pour deux solutions LSDA avec et sans correction U.

Orbitales	U = 0 eV	U = 5.4 eV
2s (↑)	0.99	1.00
2p _x (↑)	0.96	0.98
2p _y (↑)	0.96	0.98
2p _z (↑)	0.96	0.98
2s (↓)	0.99	1.00
2p _x (↓)	0.96	0.98
2p _y (↓)	0.96	0.98
2p _z (↓)	0.96	0.98

Tableau IV.4 : Nombres d'occupation des orbitales de l'ion Nickel
pour deux solutions LSDA avec et sans U.

Orbitales	U = 0 eV	U = 5.4 eV
3d _{xy} (↑)	1.00	1.00
3d _{yz} (↑)	1.00	1.00
3d _{zx} (↑)	1.00	1.00
3d _{3z²-r²} (↑)	0.96	1.00
3d _{x²-y²} (↑)	0.96	1.00
4S (↑)	0.005	0.005
4P _x (↑)	0.005	0.005
4P _y (↑)	0.005	0.005
4P _z (↑)	0.005	0.005
3d _{xy} (↓)	0.99	1.00
3d _{yz} (↓)	0.99	1.00
3d _{zx} (↓)	0.99	1.00
3d _{3z²-r²} (↓)	0.17	0.045
3d _{x²-y²} (↓)	0.17	0.045
4S (↓)	0.005	0.005
4P _x (↓)	0.005	0.005
4P _y (↓)	0.005	0.005
4P _z (↓)	0.005	0.005

Tableau IV.5 : Valeurs numériques des corrections au potentiel V^{LSDA} spécifiques à chaque orbitale pour $U = 5.4 \text{ eV}$.

Orbitales	Corrections en eV
$3d_{xy} (\uparrow)$	-1.03
$3d_{yz} (\uparrow)$	-1.03
$3d_{zx} (\uparrow)$	-1.03
$3d_{3z^2-r^2} (\uparrow)$	-1.03
$3d_{x^2-y^2} (\uparrow)$	-1.03
$3d_{xy} (\downarrow)$	-0.60
$3d_{yz} (\downarrow)$	-0.60
$3d_{zx} (\downarrow)$	-0.60
$3d_{3z^2-r^2} (\downarrow)$	3.48
$3d_{x^2-y^2} (\downarrow)$	3.48

Figure IV.2 : Densités d'états totale et partielles pour la solution LSDA sans la correction U et avec $V_0^{\text{ox}} = 0.5$ u.a.

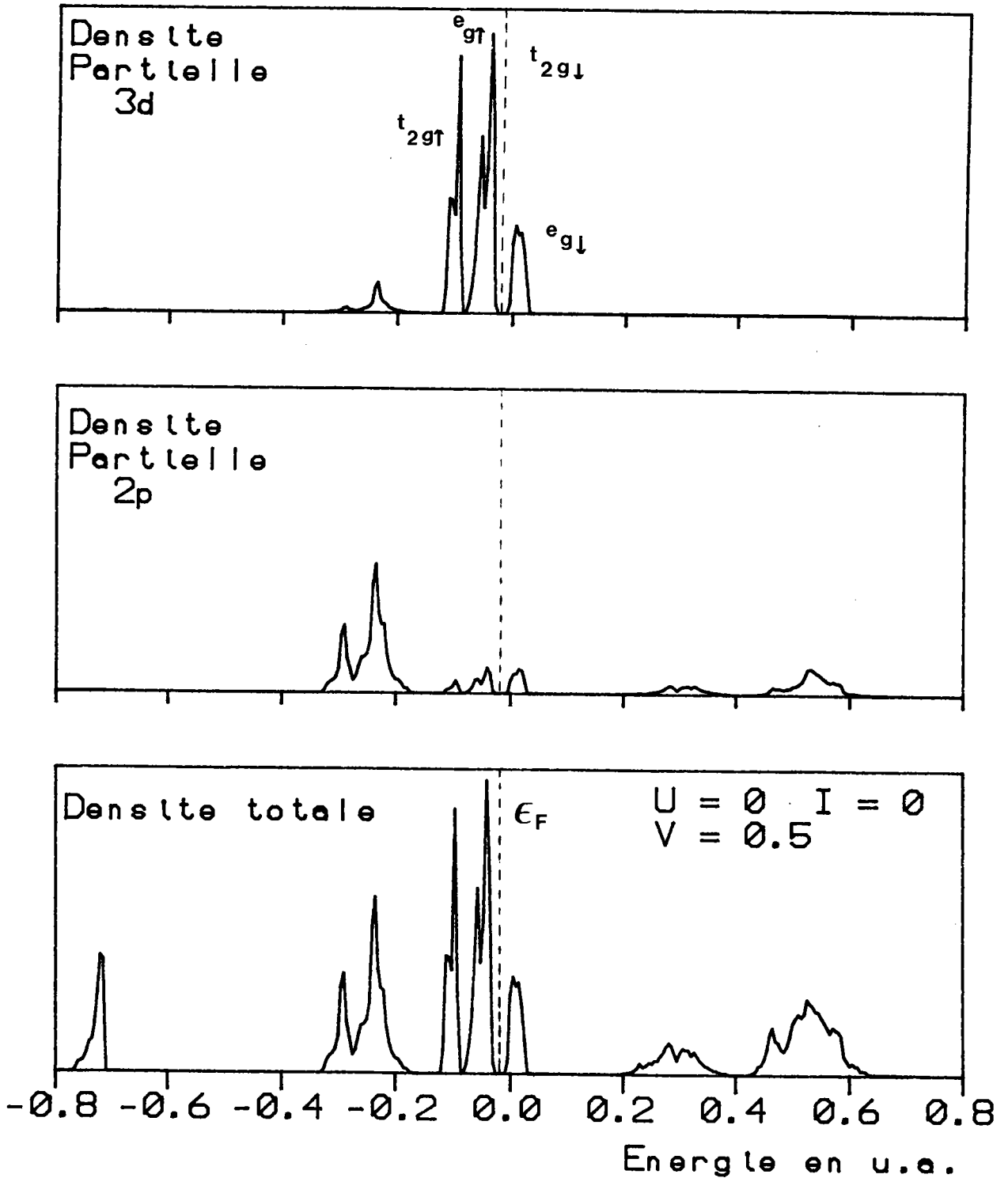


Figure IV.3 : Densités d'états totale et partielles pour la solution LSDA sans la correction U et avec $V_0^{\text{ox}} = 0.13$ u.a.

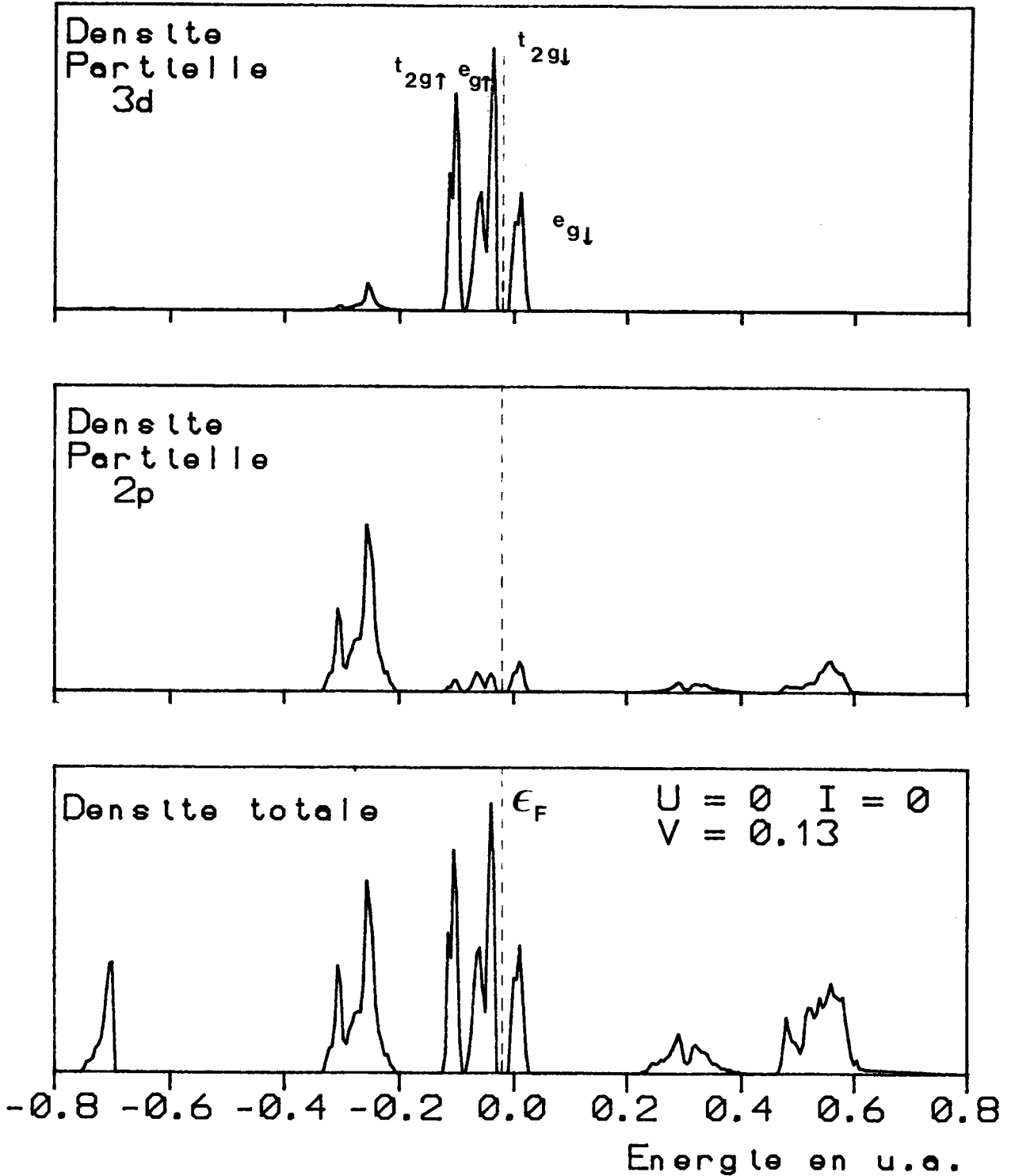


Figure IV.4 : Densités d'états totale et partielles pour la solution LSDA+U
avec $V_0^{\text{ox}} = 0.13$ u.a.

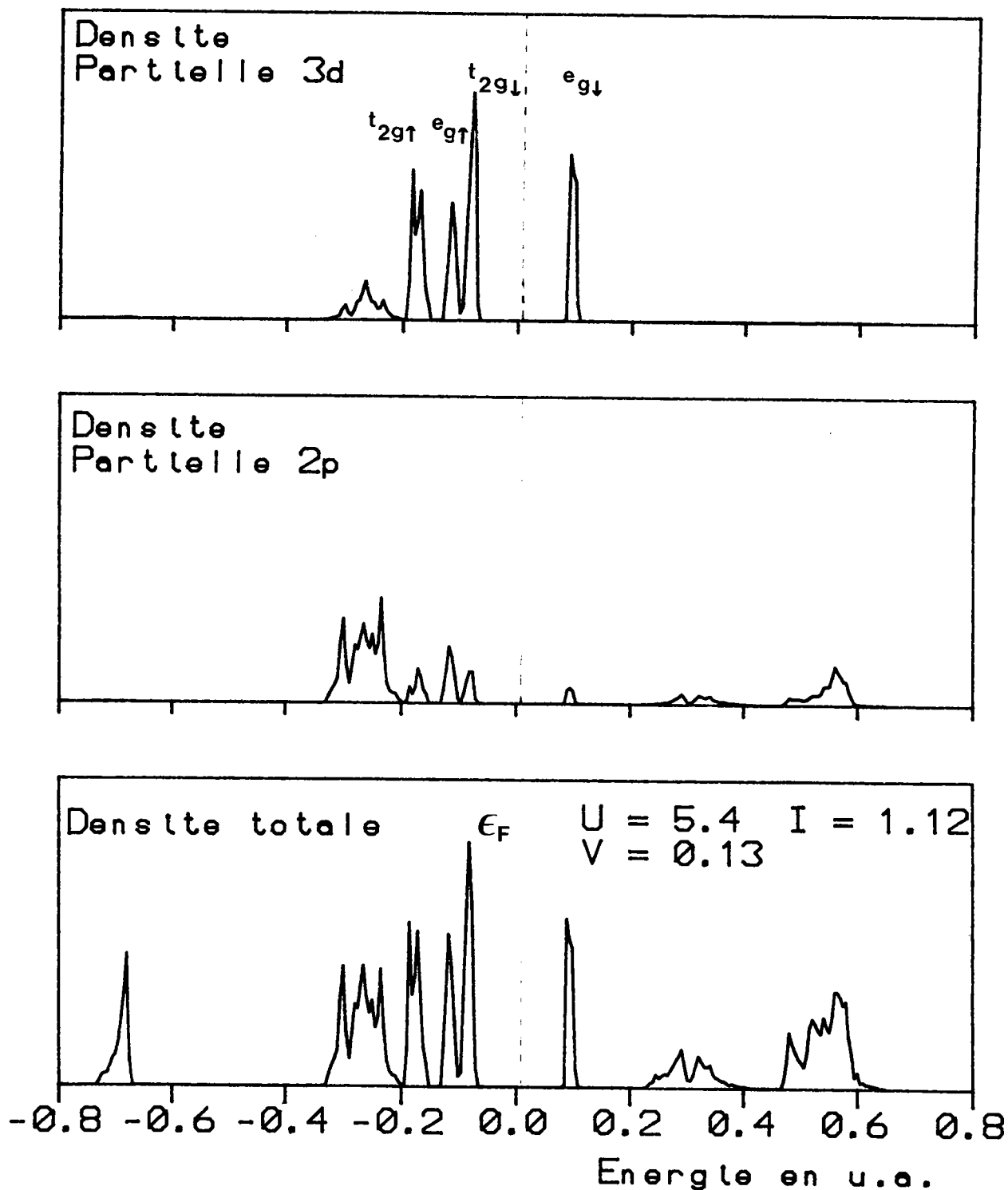
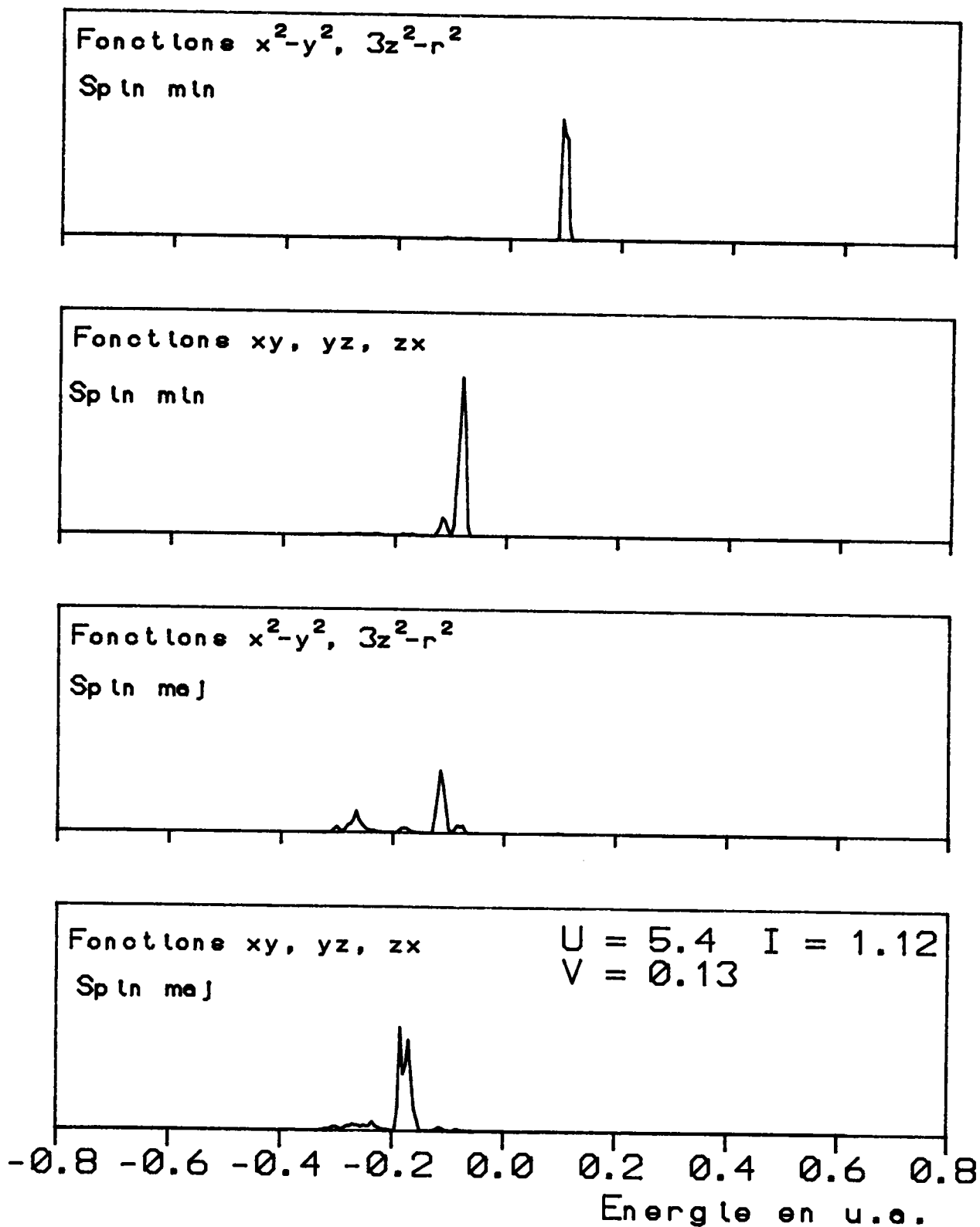


Figure IV.5 : Densités d'états partielles associées aux fonctions 3d.



IV.3 DISCUSSION DES RESULTATS

IV.3.1 Caractère ionique de NiO

L'ionicté théorique de 1.87 obtenue dans notre étude implique un transfert de charge de l'atome métallique vers l'oxygène lors de la formation du cristal. L'existence de cet ion O^{2-} est possible dans un solide grâce à l'effet stabilisateur du potentiel de Madelung attractif sur le site de l'anion. Le caractère ionique se répercute sur l'occupation des orbitales 3d du métal. Il est bien connu que le champ électrostatique résultant des charges ponctuelles disposées suivant un environnement octaédrique sépare les niveaux dégénérés 3d d'un atome isolé en un triplet t_{2g} de symétrie xy, yz et zx en dessous d'un doublet e_g de symétrie $x^2 - y^2$ et $3z^2 - r^2$. Dans une approche à spin polarisé le triplet $t_{2g}(\uparrow)$ et le doublet $e_g(\uparrow)$ associés aux spins majoritaires (\uparrow) sont ensuite déplacés par rapport au triplet $t_{2g}(\downarrow)$ et au doublet $e_g(\downarrow)$ des spins minoritaires (\downarrow). La valeur du déplacement dépend de la différence entre le potentiel d'échange-corrélation des spins (\uparrow) et (\downarrow). Les trois dernières bandes occupées ainsi que la première bande vide correspondent par ordre croissant d'énergie aux symétries $t_{2g}(\uparrow)$, $e_g(\uparrow)$, $t_{2g}(\downarrow)$ et $e_g(\downarrow)$ dans les deux versions LSDA corrigées et non corrigées. Cette identification résulte de l'analyse de la symétrie des orbitales attribuées aux états électroniques. Les résultats sont présentés en détail sur la figure IV.5 pour un calcul LSDA+U. La répartition des fonctions dans les triplets et les doublets est celle prévue par le modèle ionique bien que l'hybridation avec les fonctions 2p de l'oxygène dans chacune des bandes empêche une répartition parfaite. Par contre la considération des états électroniques occupés jusqu'au niveau de Fermi fournit des valeurs entières pour les huit orbitales d occupées et séparées par le champ cristallin (tableau IV.4). Les électrons majoritaires occupent à l'unité chacune des cinq orbitales d, tandis que les électrons minoritaires occupent à l'unité les trois orbitales xy, yz et zx. On obtient donc théoriquement les résultats classiques d'un cristal ionique à symétrie cubique. L'occupation préférentielle des niveaux $t_{2g}(\downarrow)$ a été observée expérimentalement par Sasaki et al ⁷ sur les contours de densité où il apparaît clairement un écart à la symétrie sphérique. Rappelons que la nature ionique de NiO a été déduite de l'expérience^{1,2} lors de l'interprétation des pics d'absorption des structures observées dans la bande interdite. Le modèle ionique a été ensuite largement utilisé pour calculer les propriétés du réseau et des défauts dans les oxydes des métaux de transitions ^{8,9,10}.

Tableau IV.6 : Hybridation des orbitales 2p et 3d indiquée en pourcentage pour chaque bande pour différentes solutions LSDA avec et sans U.

Bandes	$V_0^{\text{ox}} = 0.5$ u.a sans correction	$V_0^{\text{ox}} = 0.13$ u.a sans correction	$V_0^{\text{ox}} = 0.13$ u.a U = 5.4 eV I = 0 eV	$V_0^{\text{ox}} = 0.13$ u.a U = 5.4 eV I = 1.12 eV
Bande 2p	2p 87.07 3d 12.93	2p 90.95 3d 9.05	2p 77.41 3d 22.59	2p 78.49 3d 21.51
Bande $t_{2g} (\uparrow)$	2p 4.91 3d 95.09	2p 4.75 3d 95.25	2p 17.58 3d 82.42	2p 17.14 3d 82.86
Bande $e_g (\uparrow)$	2p 8.76 3d 91.24	2p 12.0 3d 88.0	2p 25.33 3d 74.67	2p 33.40 3d 66.60
Bande $t_{2g} (\downarrow)$	2p 8.98 3d 91.02	2p 6.67 3d 93.34	2p 21.28 3d 78.72	2p 13.19 3d 86.81
Bande $e_g (\downarrow)$	2p 21.18 3d 78.82	2p 19.81 3d 80.19	2p 7.44 3d 92.56	2p 8.71 3d 91.29
Figures	Fig.IV.2	Fig.IV.3	Fig.IV.6	Fig.IV.4

IV.3.2 Rôle de U et de I

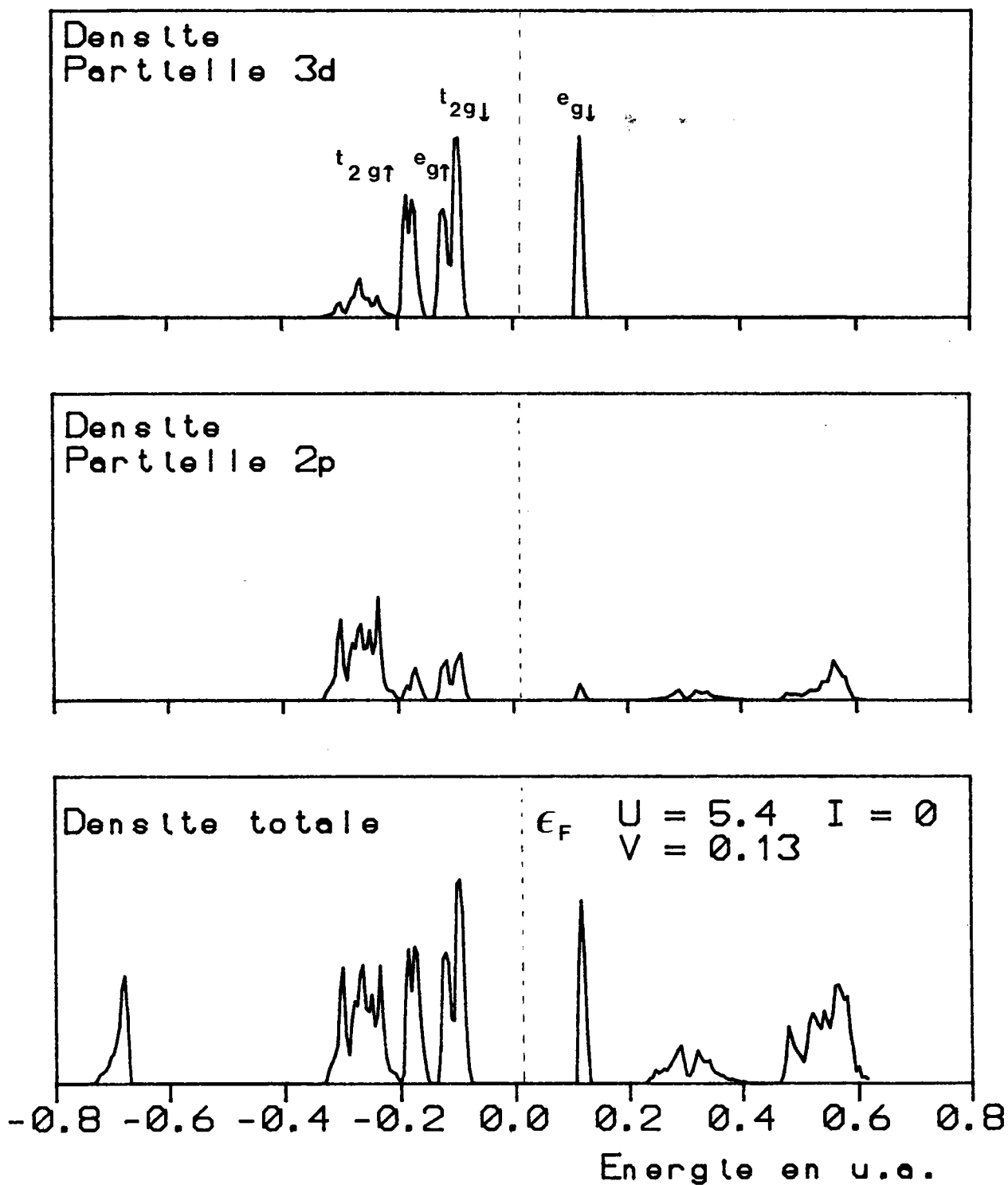
Pour obtenir une bande interdite de 4.1 eV, la valeur de U doit être prise égale à 5.4 eV. Une diminution de cette valeur à 4.8 eV réduit la bande interdite pratiquement dans la même proportion à 3.5 eV. Le terme de répulsion Coulombienne U joue le rôle principal dans le potentiel correctif $V_{m\sigma}$. De manière générale la correction abaisse les énergies des électrons 3d majoritaires et remonte celles des électrons 3d minoritaires comme on peut l'observer par comparaison des figures IV.3 et IV.4. L'ordre d'apparition des bandes par énergie croissante, bande 2p en dessous des bandes 3d est conservé après l'application de $V_{m\sigma}$. L'action de ce potentiel accentue la séparation entre le triplet et le doublet majoritaires et permet surtout d'ouvrir une bande interdite comparable à la valeur expérimentale. L'autocohérence effectuée avec $V_{m\sigma}$ modifie le poids respectif des orbitales 2p et 3d des états électroniques permis. Le tableau IV.6 montre paradoxalement que la séparation des bandes 3d occupées s'accompagne d'une augmentation de leur hybridation. En même temps la présence de U réduit la proportion des fonctions 2p de l'oxygène dans la bande $e_g(\downarrow)$ vide (colonnes 2 et 4 du tableau IV.6).

Le rôle de I est cerné par une exploitation autocohérente pour laquelle la valeur de I est prise égale à zéro. Les résultats reportés sur la figure IV.6 montrent que I contribue à accentuer la séparation entre les bandes 3d majoritaires et minoritaires occupées et à réduire la bande interdite. Ce résultat est obtenu par un rapprochement simultané entre la bande occupée $t_{2g}(\downarrow)$ et la bande vide $e_g(\downarrow)$. En effet l'écart entre les pics de densité $t_{2g}(\downarrow)$ et $e_g(\downarrow)$ de 5.7 eV pour $I = 0$ se réduit à 4.6 eV lorsque I vaut 1.12 eV.

Les valeurs théoriques récentes pour U varient dans des proportions énormes. Un calcul autocohérent dans l'approximation de la densité fonctionnelle effectué par Anisimov et al ¹¹ (1991) conduit à une valeur de 8 eV. Une valeur beaucoup plus importante a été obtenue par Towler et al¹² (1994). Ces derniers ont trouvé 28 eV pour U calculé dans l'approximation de Hartree-Fock. Par contre notre valeur de 5.4 eV résultant de l'adaptation au gap expérimental est du même ordre de grandeur que les estimations empiriques actuelles. Ainsi Brandow ¹³ (1988) déduit une valeur de U de 5.8 eV à partir de données spectroscopiques tandis que Zaanen et Sawatsky¹⁴ (1990) estiment U à 6.1 eV à partir de potentiels d'ionisation énergétiques et d'une contribution d'écran.

Figure IV.6 : Densités d'états totale et partielles pour la solution LSDA+U

avec $V_0^{ox} = 0.13$ u.a. et $I = 0$.



Le désaccord entre les valeurs empiriques et théoriques souligne la réelle difficulté pour évaluer numériquement U pour les atomes d'un cristal. La définition qualitative la plus couramment admise est l'énergie nécessaire pour placer un deuxième électron sur une même orbitale 3d du même site. Cette même définition implique alors que U doit être inférieur ou au plus égal à l'énergie de séparation entre les bandes e_g occupées et e_g vides. En effet un atome de métal $M(\uparrow)$ peut accueillir un neuvième électron supplémentaire de spin (\downarrow) dans une des orbitales inoccupée x^2-y^2 ou $3z^2-r^2$ sous-tendant la bande $e_g(\downarrow)$. Cet électron peut provenir de la bande $e_g(\downarrow)$ occupée originaire des atomes de métal $M(\downarrow)$ des sites voisins. Le même raisonnement peut se tenir pour un atome de métal $M(\downarrow)$. Notre valeur de U est cohérente avec sa définition puisque la séparation en énergie entre les pics $e_g(\uparrow)$ et $e_g(\downarrow)$ est de 5.58 eV.

IV.3.3 Comparaison avec les résultats théoriques

Les approches théoriques pour décrire les oxydes des métaux de transition se divisent principalement en deux catégories, chacune ayant pour but de prendre en compte le comportement des électrons 3d du métal. D'une part les études ab initio Hartree-Fock^{12,15,16} qui se proposent de traiter les corrélations dans le cadre d'une base d'orbitales locales et d'autre part celles qui privilégient l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale corrigée par la self-interaction¹⁷ ou par l'énergie électrostatique intrasite U ^{11,18}.

Le dernier traitement Hartree-Fock ab initio est celui de Towler et al¹². Ces auteurs ont employé une approche LCAO périodique avec une base étendue de gaussiennes locales ainsi que le modèle non restreint de Hartree-Fock pour décrire les couches ouvertes. La conclusion de leur travail est que la nature isolante de NiO est due principalement à la répulsion intrasite de Coulomb.

Le premier calcul de bandes dans l'approximation LSD qui a conduit à l'apparition d'une bande interdite dans NiO est à attribuer à Terakura et al⁶. La largeur modeste de 0.2 eV pour la bande interdite a néanmoins été considérée comme un succès probant de la théorie des bandes. Ce résultat a suscité de nombreux efforts pour tenter de résoudre le problème spécifique posé par ces oxydes : celui de leur bande interdite. Une amélioration à la LSDA a été présentée par Svane et Gunnarson¹⁷ qui ont proposés d'inclure la correction de la self-interaction. La largeur de la bande interdite calculée demeure encore en deçà de la valeur expérimentale. Anisimov et al ont montré qu'un meilleur résultat pouvait être obtenu par l'approche

LDA+U¹¹ (paragraphe III.3). Dans cette méthode on introduit facilement la correction attribuée aux corrélations dans la théorie de l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale. La localisation des électrons 3d est contrôlée comme dans la méthode de Hartree-Fock par l'interaction de Coulomb U dont la valeur calculée de 8 eV assure une bande interdite de 3.1 eV. Le même type de correction a été appliqué par Wei et Qi¹⁸ à une méthode variationnelle discrète. Ils ont considéré un amas TMO_6 immergé dans un cristal antiferromagnétique. Les ions extérieurs à l'amas ont été pris en compte dans l'Hamiltonien monoélectronique sous la forme d'un potentiel d'échange et de Coulomb. Les auteurs trouvent une bande interdite de 3.7 eV pour une valeur de U de 6.1 eV empruntée à Zaanen et Sawatzky¹⁴.

Plus récemment Anisimov et al¹⁹ ont proposé une généralisation de l'approximation LDA dans laquelle ils restaurent la discontinuité du potentiel monoélectronique en tenant compte de la non-sphéricité des interactions de Coulomb et d'échange. Le potentiel correctif $V_{m\sigma}$ s'exprime alors en fonction d'interaction de Coulomb qui dépend des orbitales. Leur calcul le plus précis correspond à une version de potentiel complet et d'orbitales linéaires muffin-tin (FP-LMTO en abréviation anglo-saxonne) qui améliore leurs résultats antérieurs¹¹, la bande interdite passant à 3.7 eV.

Les résultats théoriques sont résumés dans le tableau IV.7. On observe facilement que les études basées sur l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale corrigée par U présentent des valeurs du même ordre de grandeur tant pour la bande interdite que pour le moment magnétique. Par contre la comparaison avec l'approximation de Hartree-Fock indique que l'intégrale U et par répercussion la bande interdite sont beaucoup plus larges. C'est un problème bien connu qui est lié au calcul des intégrales d'auto-échange²⁰. Une intégrale calculée par la théorie des orbitales et la même intégrale calculée à partir d'une densité identique issue d'un gaz d'électrons homogène ne sont pas similaires. Nous n'insistons pas sur cet aspect qui n'est pas abordé dans notre travail et qui ne nous est pas familier. Dans la suite nous limitons notre discussion aux résultats comparables de la fonctionnelle de la densité locale.

L'accord apparent entre les résultats LSDA+U cache des différences fondamentales au niveau de la densité d'états électroniques. Une première différence s'observe sur la dispersion des bandes 3d du métal. Les quatre sous-bandes 3d apparaissent clairement chez Wei et Qi¹⁸ (fig.IV.7) et sont de largeur comparables aux nôtres avec cependant une bande $e_g(\downarrow)$ beaucoup moins pointue. La structure des bandes 3d présentées par Anisimov et al¹¹ (fig.IV.8) se caractérise par des bandes $t_{2g}(\uparrow)$ et $t_{2g}(\downarrow)$ très larges, de l'ordre de 6 eV avec de multiples structures que nous n'avons pas mises en évidence. Par contre la bande $e_g(\downarrow)$ est similaire à celle de notre figure IV.4. Une seconde différence ayant une implication capitale sur l'interprétation des résultats expérimentaux concerne la position relative des bandes 2p de l'oxygène et 3d du métal.

Les calculs autocohérents publiés les cinq dernières années^{11,12,18} prévoient une organisation où la première bande de valence est de type 3d et où la dernière bande occupée contient en majorité des orbitales 2p de l'oxygène. Par contre les calculs bien connus de Terakura et al⁶ et ceux menés par Shen et al²¹ ainsi que les nôtres aboutissent à une situation inverse. Dans le premier cas NiO est un isolant de type transfert de charge alors que dans le second cas NiO est un isolant de Mott-Hubbard. La situation expérimentale n'a pas permis de départager ces deux points de vue. Il faut rappeler à ce stade que la majorité des auteurs sont persuadés que la version transfert de charge est la mieux étayée expérimentalement.

Tableau IV.7 : Comparaison des moments et des bandes interdites théoriques récents de la littérature.

	U en eV	Moment en μ_B	Largeur de la bande interdite en eV
Référence 11 LDA+U	8	1.59	3.1
Référence 18 LSDA+U	6.1	1.7	3.7
Référence 19 LDA+U	pas d'indication	1.7	3.7
Référence 12 Hartree-Fock	28	1.924	13.6
Présent travail LSDA+U	5.4	1.91	4.1

Tableau IV.8 : Positions des pics des bandes 2p et 3d pour des solutions LSDA avec et sans U.

	LSDA	LSDA+U
Bande 2p	- 6.94 eV	- 8.2 eV - 7.2 eV - 6.4 eV
Bande $t_{2g}(\uparrow)$	- 2.86 eV	- 4.6 eV
Bande $e_g(\uparrow)$	- 1.63 eV	- 3.1 eV
Bande $t_{2g}(\downarrow)$	- 1.1 eV	- 2.2 eV

Figure IV.7 : Résultat théorique de densités d'états totale et partielles de NiO emprunté à Wei et Qi¹⁸. a) densité totale, b) densité partielle des orbitales 3d majoritaires, c) densité partielle des orbitales 3d mineures, d) densité partielle des orbitales 2p.

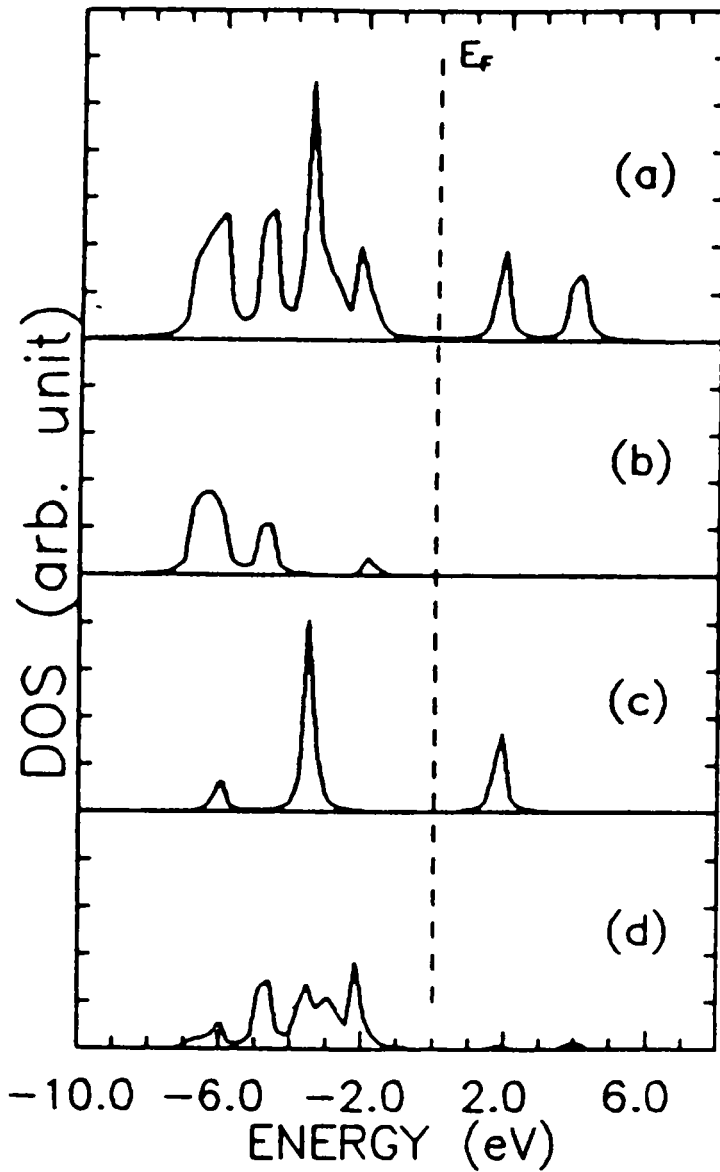
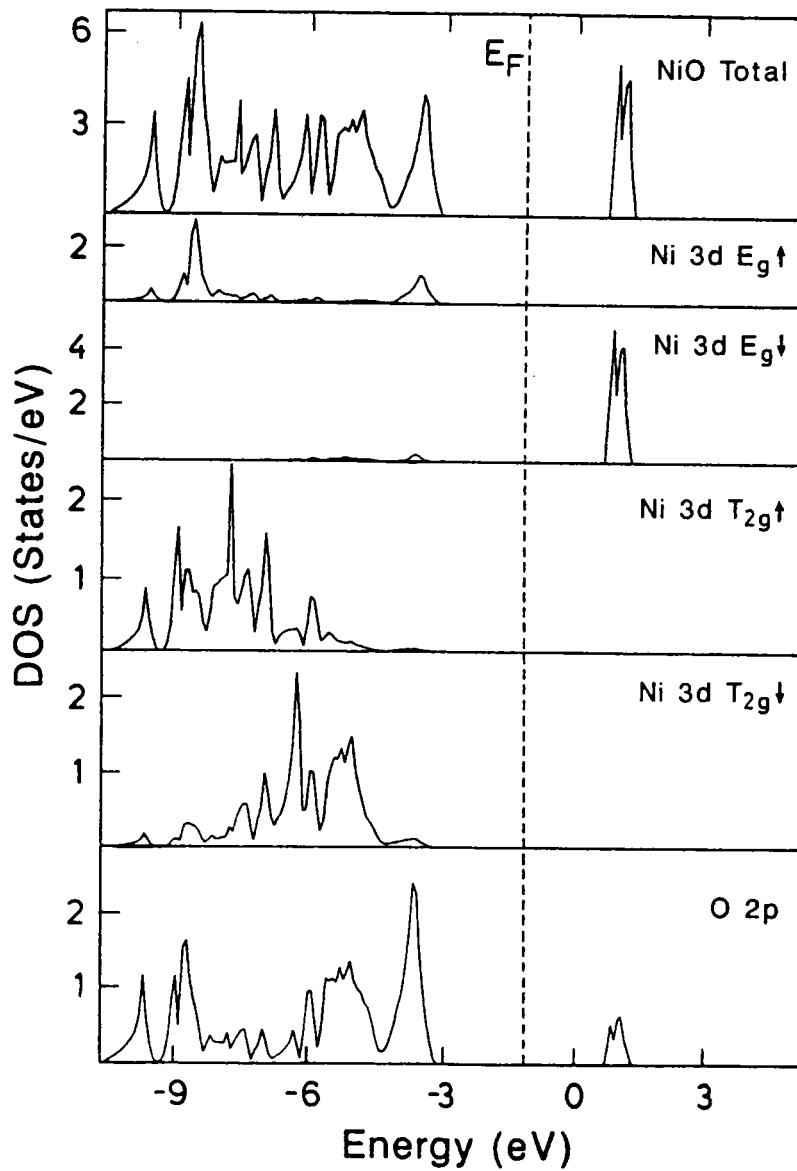


Figure IV.8 : Résultat théorique de densités d'états totale et partielles de NiO emprunté à Anisimov et al¹¹.



IV.3.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux

NiO a été étudié expérimentalement à l'aide de nombreuses techniques telles que l'absorption optique^{1,22,23}, la spectroscopie de photoémission²⁴⁻²⁷ (PES en abréviation anglo-saxonne) et la spectroscopie de photoémission inverse²⁸⁻³⁰ (IPES en abréviation anglo-saxonne). Toutes ces expériences ont pour but d'élucider le problème posé par la bande interdite. Parmi l'ensemble des expériences les résultats de photoémission directe ont été le plus largement analysés et discutés puisqu'ils permettent en principe d'accéder à la distribution des états électroniques de l'état fondamental. En revanche, les résultats plus récents de photoémission angulaire²¹ ont reçu moins d'attention à ce jour.

a) Photoémission angulaire

Nous allons tout d'abord examiner les informations fournies par les courbes de dispersion en énergie déduites des expériences de photoémission angulaire de Shen et al²¹. Pour identifier l'origine des bandes mesurées, les auteurs précédents ont effectué indépendamment un calcul LDA basé sur la méthode des orbitales muffin-tin linéaires dans la direction Γ -X. Le fait patent qui ressort de leurs expériences est que les courbes de dispersion d'énergie les plus basses reproduisent incontestablement le comportement typique des bandes de symétrie 2p dans la structure NaCl. Les bandes expérimentales correspondant aux fonctions 2p de l'oxygène peuvent être considérées comme des bandes 2p standards³¹ dans un environnement cubique dont les caractéristiques sont bien reproduites par les expériences de photoémission angulaire. Ces bandes sont associées aux structures E et D de la référence 21 (fig.IV.9). Ce résultat confirme l'accord relevé par Hübner et al³⁰ entre l'expérience et la théorie pour ces mêmes bandes. Les courbes peu dispersives qui apparaissent à des énergies supérieures (structure A et C de la référence 21) sont attribuées à des fonction 3d. La photoémission angulaire décrit par conséquent une situation où les bandes 2p de l'oxygène sont en dessous des bandes 3d du nickel. Il existe cependant un désaccord qui porte sur le nombre de bandes: le calcul prévoit huit bandes 3d, une par orbitale, alors que le nombre de structures observées est bien inférieur. Ainsi la structure A²¹ contient trois courbes de dispersion alors qu'il n'y en a qu'une pour la structure C. Expérimentalement la plupart des bandes 3d se trouve donc dans l'intervalle d'énergie de la structure A. La différence sur le nombre de bandes n'a pas reçu d'explication

satisfaisante actuellement.

Nous avons représenté sur la figure IV.10 les courbes de dispersion dans la direction Γ -X calculées avec nos résultats. Nous obtenons une bande 2p présentant globalement la même largeur que la largeur expérimentale de 4 eV. La différence se situe au niveau du nombre de structures et de leur variation en fonction de k . On observe deux branches expérimentales, une branche simple et une branche deux fois dégénérée pour chacune des directions de spin alors que la théorie en prévoit six. Cette anomalie trouve son origine d'après nous dans le traitement de l'antiferromagnétisme qui consiste à admettre que les atomes de moment (\uparrow) et ceux de moment (\downarrow) peuvent être considérés comme deux atomes de nature chimique différente. On introduit ainsi artificiellement un défaut de symétrie car un atome d'oxygène n'est plus entouré par six atomes métalliques identiques mais par deux groupes distincts de trois atomes. La direction Γ -X dans l'espace réciproque associé au réseau monoclinique n'est plus une direction de symétrie comme dans le cas du réseau cubique ce qui lève la dégénérescence des branches 2p. Or ce modèle approché de l'antiferromagnétisme où l'environnement octaédrique est respecté pour chacun des atomes métalliques est à l'origine de la séparation des bandes 3d. L'obtention de la bande interdite n'est pas possible dans un réseau cubique comme cela a été démontré par Mattheis³² alors que ce même réseau est approprié pour la description des bandes 2p. Il semble donc que les progrès réalisés sur les bandes métalliques se fasse au détriment des bandes de l'oxygène. Pour surmonter cette contradiction une suggestion serait d'utiliser les groupes magnétiques dont le principe est de respecter la nature chimique des atomes tout en les distinguant par l'adjonction d'une propriété supplémentaire qui dans notre cas est la direction du moment. A notre connaissance aucun calcul de ce type n'est paru dans la littérature puisque comme nous les auteurs ont préféré choisir le traitement le plus simple.

Nous mettons aussi en évidence des bandes peu dispersives que nous attribuons sans conteste à des fonctions 3d. L'organisation de notre structure de bandes est similaire à celle expérimentale quant à la nature des bandes concernées et leur ordre d'apparition. Il faut noter cependant un écart sur la position relative des bandes les unes par rapport aux autres de même qu'une différence sur le nombre de bandes 3d. On ne peut pas tirer de conclusion définitive à ce propos car l'interprétation des expériences de photoémission sur NiO pose un problème tenace lorsqu'il s'agit des électrons d libérés par effet photoélectrique. C'est cet aspect que nous allons aborder dans le paragraphe suivant.

Figure IV.9 : Résultats expérimentaux de photoémission angulaire empruntés à Shen et al²¹.

- a) Comparaison des courbes de dispersion expérimentales avec un calcul de bande non magnétique dans la direction $\Gamma - X$.
- b) Comparaison des courbes de dispersion expérimentales avec un calcul de bande antiferromagnétique dans la direction $\Gamma - X$.

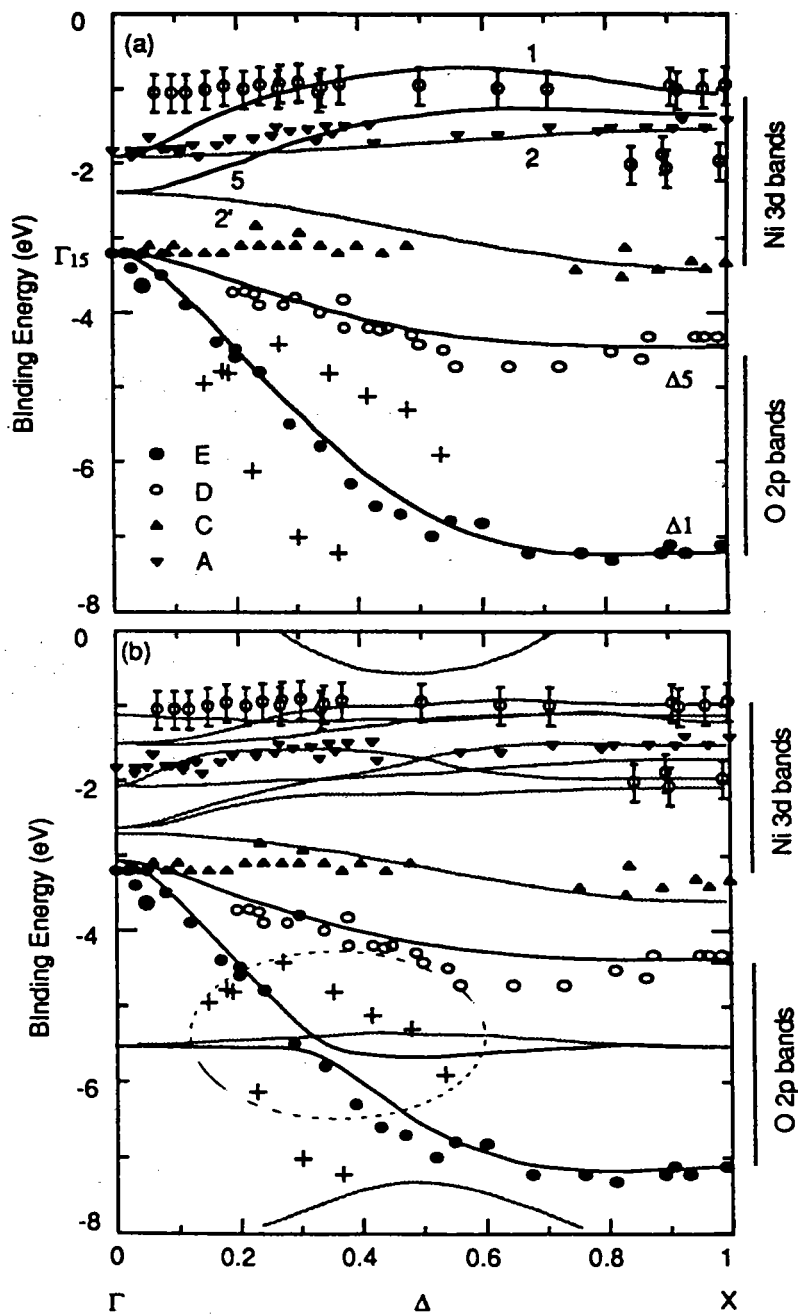
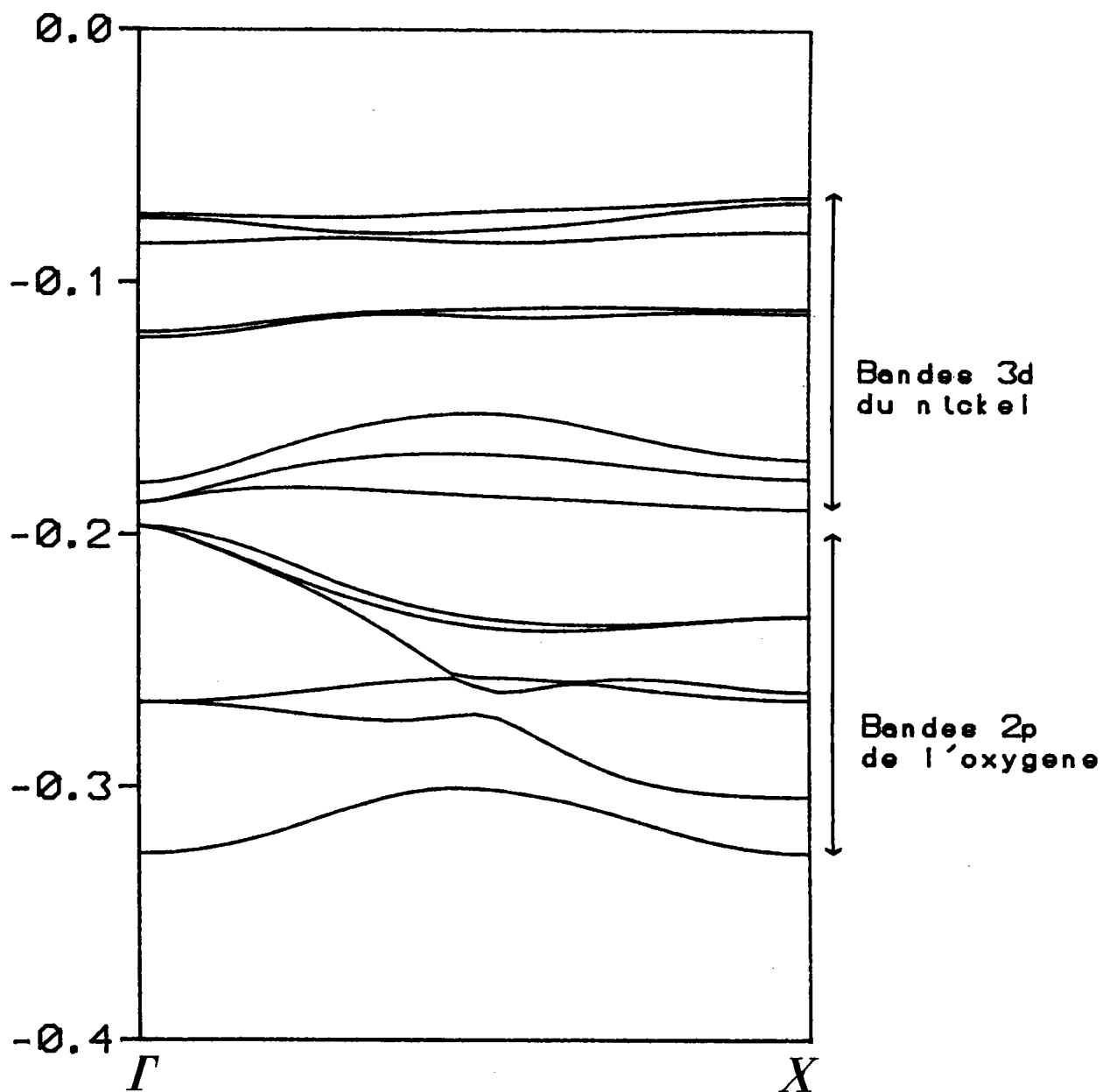


Figure IV.10 : Courbes de dispersion dans la direction $\Gamma - X$ pour la solution LSDA+U.



b) Photoémission directe

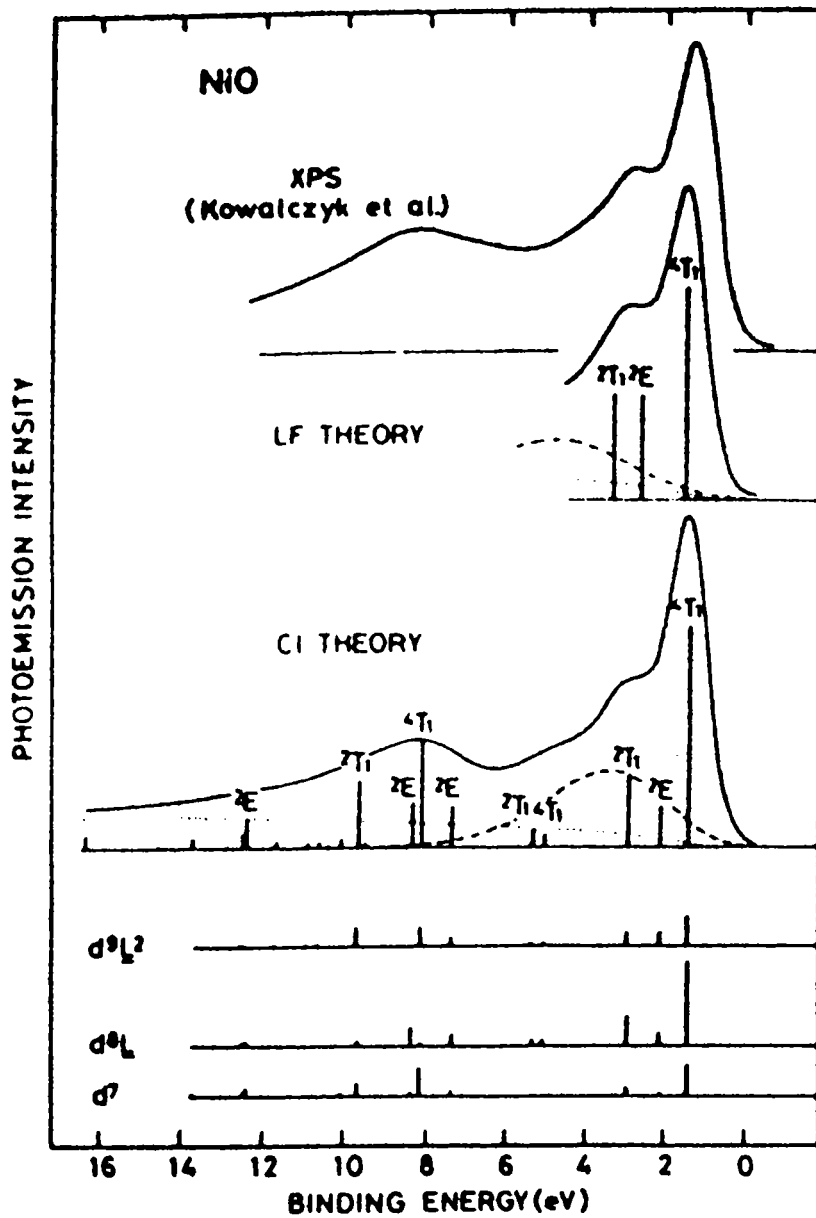
La spectroscopie de photoémission constitue une des méthodes importantes pour obtenir des informations expérimentales sur la densité d'états associée à la structure de bandes. Le principe est le suivant : on expulse des électrons occupant des états de bandes du cristal vers des états inoccupés du continuum grâce à l'énergie $\hbar\omega$ des photons incidents. L'analyse en énergie des électrons libérés par effet photoélectrique donne une image de la répartition des états électroniques occupés du cristal. En réalité les mesures de photoémission décrivent un état final qui présente un défaut d'électrons par rapport à l'état fondamental initial. Le système étudié va essayer d'écranter le trou produit par l'émission d'un électron. Dans le cas des métaux simples dans l'état final le trou est totalement écranteré par les électrons de la bande et la photoémission mesure une densité proche de l'état fondamental. La situation est beaucoup plus complexe pour NiO car pour les bandes de valence 3d, l'écranterage peut se faire indifféremment par les électrons 2p de l'oxygène ou par les électrons 3d du métal. C'est l'observation expérimentale de différents satellites qui a conduit à admettre l'existence de différents états finaux écranterés. La même constatation est vraie pour les composés ioniques des métaux de transition et il est actuellement accepté que le spectre de photoémission des bandes de valence de ces composés provient des états finaux d^{n-1} . Il en résulte que les expériences de photoémission ne permettent pas d'observer les bandes 3d du métal mais au contraire la densité d'états des excitations 3d les plus probables. Cette situation rend difficile la comparaison d'un calcul de bandes théorique avec l'expérience. La confrontation entre les modèles théoriques et les spectres mesurés a progressivement permis une meilleure compréhension sans qu'une réponse définitive n'ait été apportée.

La première interprétation suppose que les structures observées lors de l'émission des électrons d au voisinage de la bande de valence peuvent être expliquées dans un modèle de champ cristallin. Dans ce modèle les spectres sont décrits par la théorie des multiplets ³³ des états finaux d^7 . Eastman et Freeouf ²⁵ ont appliqué ce modèle avec succès et ont montré le bon accord avec l'expérience pour les premières structures bien que dans cette approche l'écranterage soit négligé. Le premier état ionisé correspondant au pic principal est situé à 1.8 eV du niveau de Fermi et s'interprète comme un état d^7 pur. C'est la raison pour laquelle NiO a été désigné comme un isolant de Mott.

Les spectres de photoémission présentent en plus un pic satellite résonant situé

Figure IV.11 : Résultats théoriques empruntés à Fujimori et Minami³⁷

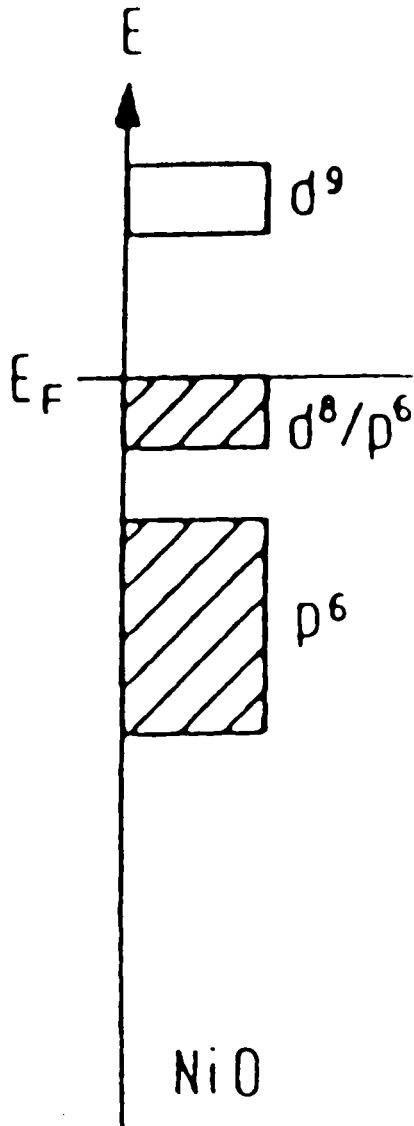
Spectre de photoémission de la bande de valence de NiO calculé en configuration d'interaction (CI THEORY) et par la théorie du champ des ligands (LF THEORY). Le spectre XPS expérimental est en trait continu.



à 6 ou 7 eV du pic principal selon les auteurs ^{26,34-36}. Le pic résonnant signifie que pour un photon d'énergie voisine de l'écart en énergie des niveaux 3p et 3d du métal, la structure résonnante augmente son intensité. Ce pic n'a pas été interprété dans le cadre du champ cristallin. Il revient à Fujimori et al ³⁷ d'avoir proposé un modèle théorique qui permet une interprétation globale du spectre d'émission (fig.IV.11). Elle a été confirmée la même année par Sawatzky et Allen ²⁸. L'idée est d'utiliser un amas NiO_6^{-10} constitué d'un atome de métal entouré des proches voisins oxygène que l'on traite en configuration d'interaction. Un des résultats essentiels qui ressort de ce traitement est que le pic principal apparaît comme un état final $d^8\bar{L}$. \bar{L} désigne un trou sur l'oxygène résultant d'un transfert de charge d'un électron 2p de l'oxygène d'orbitale L vers le trou laissé par l'électron 3d éjecté. Dans cette approche c'est un électron de l'oxygène qui écrante l'électron d manquant. Le second résultat est que le pic résonnant correspond à un état d^7 non écranté situé à environ 5 eV du pic central. L'accord avec le spectre expérimental est très satisfaisant ce qui conduit à désigner NiO comme un isolant de type transfert de charge. L'acceptation du modèle précédent implique la présence d'une bande 2p de l'oxygène située au-dessus d'une bande 3d du métal lorsqu'on suppose des états non hybridés. Cette organisation des états électroniques est obtenue systématiquement dans un calcul d'amas ¹⁶ y compris dans celui utilisant l'approximation LSDA+U ¹⁸. Les résultats théoriques précédents et la présence de la raie satellite résonante ont été pris comme arguments pour privilégier de façon largement majoritaire ^{16,17,28,29,37,38} le schéma où la bande 2p est située entre une bande 3d occupée et une bande 3d vide. La dernière bande occupée est majoritairement de caractère 2p.

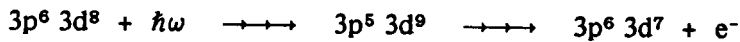
Cependant l'adhésion à cette organisation de bandes n'est pas unanime ^{39,40}. En effet Hüfner et al ³⁹ tout en admettant l'interprétation du pic principal d'ionisation en terme d'état final $d^8\bar{L}$ ainsi que celle du pic résonant en terme d'état d^7 non écranté, proposent une organisation différente. Le diagramme en énergie se compose d'une bande 2p de l'oxygène en dessous d'une bande d^8 et p^6 de l'oxygène proche du niveau de Fermi (fig.IV.12). Par comparaison avec les spectres de NiO dopé avec Li ces auteurs concluent que le trou \bar{L} ne peut pas provenir d'une bande large 2p de l'oxygène, mais plutôt d'une bande antiliante localisée oxygène-métal. C'est la prise en compte d'un trou localisé qui provoque un abaissement des niveaux d'énergie par rapport à l'état fondamental d'environ 2 eV et non un trou d'un état de bande. Le processus de transfert de charge n'implique donc pas obligatoirement l'existence d'une bande 2p de l'oxygène au-dessus d'une bande 3d. Cette interprétation est tout à fait

Figure IV.12 : Diagramme en énergie proposé par Hüfner et al³⁹.



compatible avec notre structure de bandes. Toutes les bandes 3d occupées sont hybridées avec les fonctions 2p de l'oxygène, hybridation accentuée par l'introduction de U. L'expulsion d'un électron des bandes e_g et t_{2g} en dessous du niveau de Fermi peut donc être accompagnée ou suivie de la création d'un trou L par transfert de charge d'électron de type 2p sur le métal. D'une part l'énergie des électrons p et d sont du même ordre de grandeur dans une bande étroite et d'autre part l'électron 2p est plus attiré par l'ion Ni^{3+} que l'ion O^- .

La raie satellite résonnante interprétée comme un état d^7 n'a pas été expliquée actuellement par un mécanisme de formation. La seule proposition faite par Hüfner et al ⁴¹ consiste à faire appel à un état intermédiaire qui intervient dans la séquence suivante :



L'existence de l'état intermédiaire est déduit de la comparaison des sections efficaces d'absorption de photons dans le cas de Ni atomique et de NiO. Le mécanisme emprunté aux auteurs cités précédemment appelle deux remarques. L'état final du satellite est le même que celui attribué à la photoémission directe avant écrantage. Ensuite aucune mention n'est précisée sur le défaut d'écran présenté par l'état final. En d'autres termes la nature exacte du mécanisme reste à inventer. Nous pensons cependant que si l'état final est effectivement un état d^7 pur et si l'état intermédiaire existe, c'est le trou 3p qui est prioritairement écranté par les électrons 2p de l'oxygène voisin. Ils sont ainsi soustraits de la bande et ne peuvent plus servir à écranter les états 3d.

c) Absorption optique

Les expériences d'absorption optique mesurent des transitions bandes à bandes et reflètent la densité d'états joints entre les états occupés et les états vides. Le cristal présente des trous dans la bande de valence et des électrons libres dans la bande de conduction. Le paramètre U a été ajusté de manière à obtenir un écart en énergie entre le sommet de la bande de valence d^8 et le bas de la première bande de conduction d^9 voisin de celui de la bande interdite. L'accord réalisé entre la valeur théorique et expérimentale nous permet d'attribuer le bord d'absorption à des transitions entre les bandes minoritaires 3d occupées, t_{2g} , et vides, e_g , du métal. Les

excitations interbandes $t_{2g}(\downarrow)$ vers $e_g(\downarrow)$ sont interdites par les règles de sélection dipolaire mais existent néanmoins à cause de la présence des fonctions 2p dans la bande $t_{2g}(\downarrow)$. La même conclusion à savoir que la nature du bord d'absorption trouve son origine dans des transitions bandes à bandes a été proposée par Hüfner et al ³⁹. Elle a été déduite à partir d'arguments expérimentaux basés sur des mesures de photoconduction et de photoémission inverse. Hüfner et al ³⁹ citent d'une part les expériences de Bosman et van Dall ⁴² et Austin et Mott ⁴³ dans lesquelles NiO a été considéré comme un exemple de transfert de charge associé à des polarons en régime de bande. Le mécanisme de conduction est assimilé à une diffusion de trou 2p au sommet de la bande de valence. D'autre part Hüfner et al³⁹ se réfèrent au spectre de photoémission inverse ou BIS (Bremsstrahlung isochromat spectroscopy). Les expériences de BIS mesurent la densité d'états des niveaux inoccupés. Le premier niveau d'affinité apparaît aux environs de 4 eV et correspond à des états de caractère d que personne ne conteste. Ainsi la première structure du spectre BIS et le bord d'absorption coïncident pratiquement (fig.IV.13). Hüfner et al ³⁹ en concluent que les transitions optiques sont dominées par un processus de type $2p \rightarrow 3d$ à cause des règles de sélection dipolaire. De l'interprétation simultanée des deux expériences il ressort que les transitions optiques ne sont possibles qu'en faisant appel à des électrons de symétrie 2p dans l'état initial.

De ces deux types d'expérience il ressort que les états initiaux font partie d'une bande et que les transitions sont possibles par l'intermédiaire des électrons de symétrie 2p. Le point de vue développé plus haut sur la nature du bord d'absorption élimine comme candidat possible des transitions entre les états $d^8\bar{L}$ et d^9 issus des expériences de photoémission directes et inverses ³⁹ (fig.IV.14). Pourtant ces transitions pourraient formellement correspondre à la bande interdite car $d^8\bar{L}$ représente l'état ionisé le plus proche du niveau de Fermi alors que d^9 est le premier niveau excité. En effet par définition la bande interdite théorique dans un solide infini est la différence entre l'énergie d'ionisation la plus faible et la plus petite énergie d'affinité électronique ⁴⁴. Ces transitions ne peuvent pas être retenues pour des raisons énergétiques. L'examen des spectres de photoémission montre que la séparation de ces états est comprise entre 5.7 et 6.2 eV ^{28,45}. Cette valeur est trop forte pour la faire coïncider à la valeur du bord d'absorption. La différence en énergie précédente traduit une différence de mécanisme. La photoexcitation enlève un électron d de l'état fondamental d^8 pour le mettre dans le premier niveau d'affinité. Le niveau ionisé est immédiatement écranté par un transfert de charge de l'oxygène sur l'ion métal. C'est dans ce sens que

Figure IV.13 : Spectre BIS (9.7 eV) et spectre d'absorption optique de NiO (Réf.39).

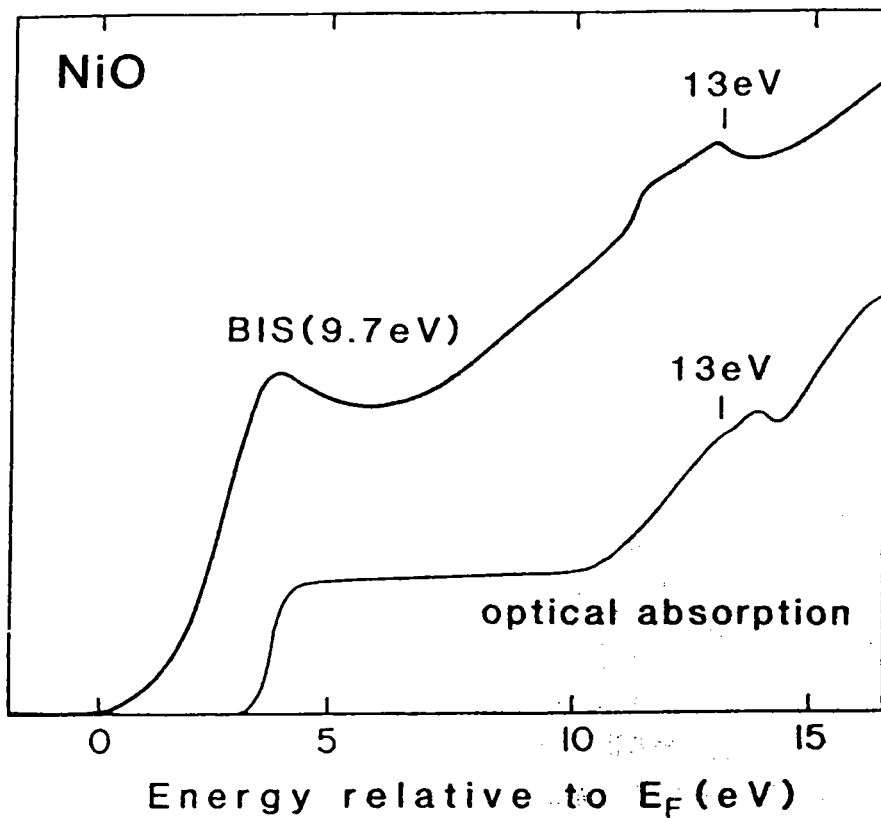
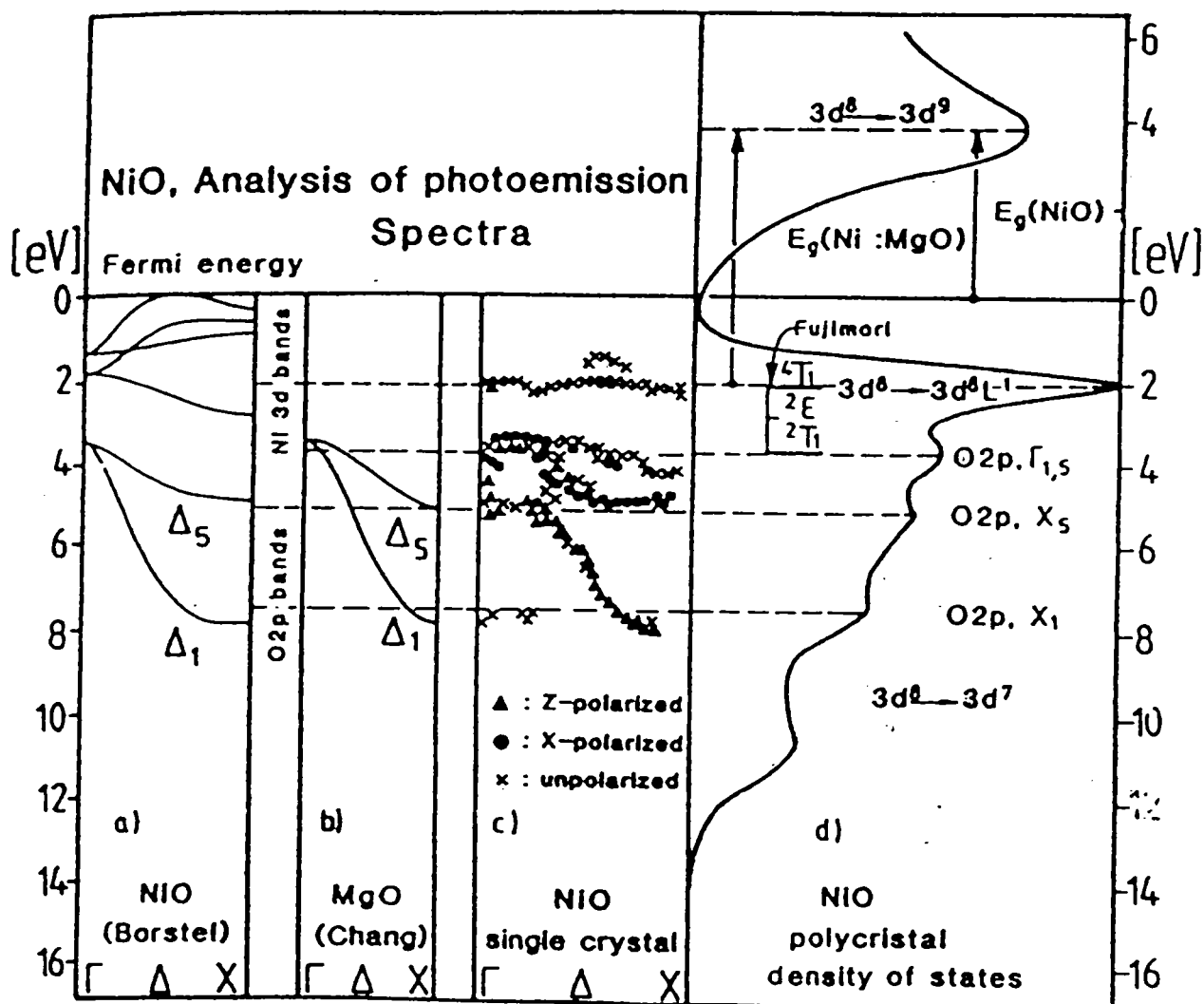


Figure IV.14 : Diagramme emprunté à Hüfner et al³⁹. Ce schéma combine et analyse les résultats expérimentaux et théoriques de NiO.

- Structure de bandes LDA pour NiO paramagnétique suivant $\Gamma - X$.
- Structure de bandes LDA pour MgO paramagnétique suivant $\Gamma - X$.
- Mesures de photoémission angulaire sur NiO.
- Combinaison des spectres de photoémission directe et inverse de NiO.



la bande interdite a été désignée comme une bande interdite à transfert de charge, le transfert ayant lieu à l'intérieur de la bande $t_{2g}(\downarrow)$. Dans le processus interbandes les électrons p de la bande de valence sont placés directement dans la bande de conduction. Comme la première bande de conduction est très étroite et presque exclusivement de nature d les excitations s'effectuent préférentiellement dans le sens oxygène vers métal. Le bord d'absorption est lui aussi dû à un transfert de charge, le transfert s'accomplissant cette fois-ci entre les bandes $t_{2g}(\downarrow)$ et $e_g(\downarrow)$.

En définitive, et selon la terminologie en vigueur, nos résultats montrent que NiO est un isolant de type Mott-Hubbard si on se limite à la nature prédominante des bandes qui interviennent dans le bord d'absorption, alors que le mécanisme qui rend les transitions possibles est un transfert de charge $p \rightarrow d$.

IV.4 CONCLUSION

L'utilisation de l'approximation LSDA+U pour décrire la phase antiferromagnétique de NiO conduit à une organisation où les bandes 3d apparaissent comme une succession de minibandes étroites pratiquement toutes séparées. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse sur la localisation des électrons 3d qui a servi à Mott pour expliquer l'absence de conductivité de NiO. Mott a émis cet argument pour surmonter la difficulté de principe lié au fait que les huit électrons 3d du nickel ne pouvaient pas remplir totalement la bande 3d à dix électrons. Deux idées ont contribué à assurer le progrès par rapport à la théorie classique dans laquelle on trouve une bande 3d large et continue. La première est de traiter séparément les spins (\uparrow) et (\downarrow) et la seconde est de distinguer les atomes de moment (\uparrow) et (\downarrow) de la phase antiferromagnétique.

La correction à l'approximation du champ moyen par le potentiel $V_{m\sigma}$ permet d'atteindre la valeur expérimentale pour la bande interdite. Le terme prépondérant est l'interaction de Coulomb U qui induit deux effets majeurs. U contribue à abaisser les bandes occupées et repousse la bande inoccupée vers les bandes de conduction. Cette séparation s'accompagne d'une augmentation de l'hybridation entre les fonctions 2p et 3d pour toutes les bandes occupées et d'une nette diminution du mélange entre les fonctions pour la bande inoccupée. L'importance de U dans la description de la bande interdite est reconnue par tous les auteurs qui ont employé ce terme. C'est le seul véritable point d'accord qui se comprend facilement car U agit de la même manière dans tous les cas où cette correction est utilisée. Le fait que chaque auteur trouve sa

propre organisation pour les états électroniques provient de situations qui ne sont pas identiques au départ.

Le calcul autocohérent confirme la nature ionique du cristal. L'analyse du nombre d'occupation associé à chaque fonction de Bloch montre sans ambiguïté que les orbitales 3d prioritairement occupées sont celles prévues par la théorie des ligands dans une symétrie cubique. L'origine de ce comportement est purement électrostatique et n'est pas influencée par la présence des moments magnétiques et encore moins par leur direction.

La présente étude a été limitée au calcul de la densité d'états électroniques de l'état fondamental. Les résultats ont été confrontés aux expériences qui permettent d'explorer la répartition des niveaux d'énergie. Notre densité théorique est en accord avec le schéma de bandes proposé par Hüfner et al³⁹ qui a été obtenu par ces derniers en tenant compte de l'ensemble des spectres disponibles. Elle permet d'expliquer simultanément le premier pic de photoémission et le bord d'absorption par le même argument, celui de la présence de fonctions 2p dans toutes les minibandes 3d occupées. En revanche d'autres grandeurs attachées à l'état fondamental comme la constante de réseau ou la constante de force n'ont pas été prise en compte dans notre discussion car actuellement nous ne disposons pas d'un calcul de l'énergie totale du cristal.

La distinction de l'oxyde de nickel en terme d'isolant de Mott ou de transfert de charge tient à la nature des fonctions qui interviennent majoritairement dans chaque bande. Dans notre cas il faut ranger NiO dans la catégorie des isolants de Mott. Cependant le concours des fonctions 2p s'avère nécessaire tant dans le processus d'écrantage que dans celui de l'absorption optique. Ces deux processus correspondent respectivement à un transfert de charge intrabande pour le premier et interbande pour le second. Ils peuvent se réaliser dans les deux points de vue car les bandes ne sont pas des bandes pures. Cette analyse est restée au stade de l'étude qualitative. Pour évaluer la nature prédominante de la dernière bande occupée et pour caractériser NiO il faut entreprendre un calcul des spectres de photoémission et d'absorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. R. Newman and R.M. Chrenko, Phys. Rev. 114, 1507 (1959).
2. D. Reiner, Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 69, 82 (1965).
3. H.A. Alperin, J. Phys. Soc. Jap. Suppl. B17, 12 (1962).
4. B.E.F. Fender, A.J. Jacobson, and F.A. Wedgwood, J. Chem. Phys. 48, 990 (1968).
5. A.K. Cheetham and D.A.O. Hope, Phys. Rev. B27, 6964 (1983).
6. K. Terakura, T. Oguchi, A.R. Williams, and J. Kübler, Phys. Rev. B30, 4734 (1984).
7. S. Sasaki, K. Fujino and Y. Takeuchi, Proc. Japan Acad. B55, 43 (1979).
8. C.R.A Catlow, B.E.F. Fender and D.G. Muxworthy, J. Phys. (Paris) C7, 67, 1975.
9. M.J.L Sangster and A.M. Stoneham, Phil. Mag. B43, 609 (1980).
10. W.C. Mackrodt, Solid State Ionics 12, 175 (1984).
11. V.I. Anisimov, J. Zaanen and O.K. Andersen, Phys. Rev. B44, 943 (1991).
12. A.D. Towler, N.L. Allan, N.M. Harrison, V.R. Saunders, W.C. Mackrodt and E. Apra, Phys. Rev. B50, 5041 (1994)
13. B. Brandow, 1988 in : Narrow-band phenomena, ed J.C. Fuggle, G.A. Sawatzky and J.W. Allen p.97 (plenum).
14. J. Zaanen and G.A. Sawatzky, J. Solid State Chem. 88, 8 (1990).

15. A.B. Kunz, J. Phys. C14, L455 (1981).
16. G.J.M. Janssen and W.C. Nieuwpoort, Phys. Rev. B38, 3449 (1988).
17. A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Letters 65, 1148 (1990).
18. P. Wei and Z.Q. Qi, Phys. Rev. B49, 10864 (1994).
19. V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk and G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B48, 16929 (1993).
20. L. Severin, M.S.S. Brooks and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. 71, 3214 (1993).
21. Z.X. Shen, R.S. List, D.S. Dessau, B.O. Wells, O. Jepsen, A.J. Arko, R. Barttet, C.K. Shih, F.Parmigiani, J.C. Huang, and P.A.P. Lindberg, Phys. Rev. B44, 3604 (1991).
22. R.J. Powell and W.E. Spicer, Phys. Rev. B2, 2182 (1970).
23. L. Messick, W.C. Walker and R. Glosser, Phys. Rev. B6, 3941 (1972)
24. G.K. Wertheim and S. Hüfner, Phys. Rev. Lett. 28, 1028 (1972).
25. D.E. Eastman and J.L. Freeouf, Phys. Rev. Lett. 34, 395 (1975).
26. S.J. Oh, J.W. Allen, I.Lindau, and J.J. Mikkelsen, Jr., Phys. Rev. B26, 4845 (1982).
27. J.M. McKay and V.E. Heinrich, Phys. Rev. Lett. 53, 2343 (1984).
28. G.A. Sawatzky and J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. 53,2239 (1984).
29. S. Hüfner and T. Riesterer, Phys. Rev. B33, 7267 (1986).

30. S. Hüfner, P. Steiner, I. Sander, M. Neumann, and S. Witzel, *Z. Phys.* B83, 185 (1991).
31. S.T. Pantelides, *Phys. Rev.* B11, 5082 (1974).
32. L.F. Mattheiss, *Phys. Rev.* B5, 306 (1972).
33. S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of transition-metal ions in crystals* (Academic, NY, 1970).
34. M.R. Thuler, R.L. Bendow, and Z. Hurych, *Phys. Rev.* B27, 2082 (1983).
35. L.C. Davis, *J. Appl. Phys.* 59, R25 (1986).
36. S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.A. Pollack, and D.A. Shirley, cited in (B.H. Brandow, *Adv. Phys.* 26, 651 (1977)). Page 730. Paragraphe 5.6.1)
37. A. Fujimori, F. Minami, and S. Sugano, *Phys. Rev.* B29, 5225 (1984).
A. Fujimori and F. Minami, *Phys. Rev.* B30, 957 (1984).
38. P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, and H. Verweij, *Phys. Rev. Lett.* 62, 221 (1989).
39. S. Hüfner, P. Steiner, I. Sander, F. Reinert, and H. Schmitt, *Z. Phys.* B86, 207 (1992).
40. P.A. Cox, *The Transition Metal Oxides*, Oxford University Press 1992.
41. S. Hüfner, F. Hulliger, J. Osterwalder, and T. Riesterer, *Solid State Comm.* 50, 83 (1984).
42. A.J. Bosman and J. van Daal, *Adv. Phys.* 19, 1 (1970).
43. I.G. Austin, N.F. Mott, *Adv. Phys.* 18, 41 (1969).

44. C. Kittel : Introduction to Solid State Physics, 5th edn. NY: Wiley (1976).

45. S. Hufner, J. Osterwalder, T. Riesterer, and F. Hulliger,
Solid State Comm. 52, 793 (1984).

CONCLUSION GENERALE

Nous avons utilisé le formalisme CLOA dans l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale de spin pour effectuer un calcul à spin polarisé autocohérent sur NiO. Les électrons 3d du nickel ont été traités au moyen d'un potentiel supplémentaire dépendant de l'orbitale d considérée qui a pour but de corriger les fluctuations du nombre d'occupation des orbitales. La méthode CLOA est développée sur une base restreinte de fonctions localisées que l'on peut adapter au moyen de deux paramètres. De ce fait on introduit une certaine flexibilité qui se traduit par une modification de la répartition électronique entre les constituants du cristal. Cet aspect a été illustré dans la partie IV.2.1. On espère ainsi pouvoir ajuster la densité de charge théorique à la densité expérimentale lorsqu'elle est disponible. Ce degré de liberté laissé sur le choix de la base représente une caractéristique intéressante de notre méthode qu'il faudra développer.

Nous avons montré ensuite que l'on pouvait traiter NiO par la théorie des bandes. Ce point a été longtemps controversé et la position médiane a été de dire que la description en terme de bandes s'applique aux fonctions 2p de l'oxygène alors que pour les électrons 3d il faut recourir à un modèle atomique. Bien que les électrons 3d du cristal soient localisés, les fonctions qui les décrivent doivent satisfaire l'invariance par translation qui se traduit par l'emploi d'une fonction de Bloch. Par ailleurs même localisées, les fonctions 3d ont un recouvrement non nul ce qui contribue à la formation des bandes. Avec le traitement particulier des fonctions 3d par le terme de corrélation U il semble définitivement acquis que la description en terme d'états itinérants est un moyen approprié pour étudier les oxydes des métaux de transition.

Le problème en suspens est la détermination du meilleur état fondamental. Les calculs récents consacrés à la description de la densité d'états initiale ont un point commun, celui de montrer que la dernière bande occupée est à caractère 2p largement majoritaire. La diversité des approches qui sont dans l'ordre chronologique, une

méthode linéaire d'orbitales muffin-tin dans l'approximation LDA+U¹¹, une méthode d'amas dans l'approximation LSDA+U¹⁸ et une méthode Hartree-Fock¹², pourrait a priori conforter la validité de leur schéma de bandes. En effet chacune des études trouve un accord avec divers résultats expérimentaux. Nous pensons par contre que l'état fondamental le plus représentatif est celui qui prend en compte les courbes de dispersion expérimentales des énergies. La position des bandes 2p par rapport aux bandes 3d s'avère être d'un intérêt particulier. Or sur les trois études théoriques mentionnées, la première est antérieure à la publication des résultats de photoémission angulaire et les deux autres n'ont suscité aucune comparaison avec les spectres expérimentaux. En accord avec le spectre de photoémission angulaire nous privilégions la situation où les bandes 3d sont les dernières bandes occupées. Pour le moment il existe deux résultats expérimentaux et un résultat théorique dans ce sens en dehors du nôtre. Ce point reste évidemment à confirmer et montre qu'en l'état actuel des choses on ne peut pas apporter de conclusion définitive.

La distribution théorique des états électroniques de l'état fondamental présente de nombreuses variations lorsque l'on compare le détail des structures des états occupés d'un auteur à l'autre. Cette disparité est largement atténuée lorsque l'on considère les grandeurs issues d'une intégration sur tous les états occupés. Il en résulte que l'accord sur les grandeurs telles que l'ionicté ou le moment magnétique n'est pas significatif pour juger de la structure détaillée d'une densité ni pour départager les diverses solutions. De même l'accord sur la largeur de la bande interdite théorique et expérimentale ne fournit pas d'indice sur la nature de la dernière bande occupée et de la première bande vide. Il s'ensuit que des investigations plus fines seraient bienvenue pour identifier les états électroniques comme par exemple des courbes de dispersion expérimentales par direction de spin ou des courbes expérimentales de densité partielle.

Une extension immédiate de notre travail concerne l'étude des autres membres de la série (MnO, FeO, CoO, NiO) qui se différencient les uns des autres par le nombre d'électrons 3d. L'intérêt de cette investigation est double. Le premier point est de préciser l'évolution de la position relative des bandes 2p par rapport aux bandes 3d dans le but de caractériser ces oxydes en termes d'isolant de Mott ou de transfert de charge. Le second point nettement plus fondamental est d'explorer l'influence de U au niveau des sous-bandes elles-mêmes. Le potentiel supplémentaire agissant sur les électrons d est différent pour chaque orbitale. La question est alors de savoir si cette différence est suffisante pour ouvrir une bande interdite à l'intérieur même de la

bande t_{2g} minoritaire. Ceci est primordial pour FeO et CoO ayant respectivement six et sept électrons 3d pour pouvoir expliquer les propriétés isolantes de ces composés. Ce travail est en même temps un test sur l'aptitude de la méthode LSDA+U pour décrire le comportement de l'état fondamental des oxydes des métaux de transition. Cette étude sera entreprise très prochainement.

APPENDICE I

POTENTIEL LOCAL D'ÉCHANGE - CORRELATION DANS LE CAS DU SPIN POLARISE

Nous indiquons dans cet appendice comment est obtenue la forme analytique du potentiel d'échange et de corrélation suivant l'article de von Barth et Hedin¹.

Les grandeurs sont exprimées dans le système d'unités atomiques.

1. Généralisation des théories de Hohenberg et Kohn, et de Kohn et Sham

Hohenberg et Kohn², et Kohn et Sham³ 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 :

i) La fonction d'onde de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité de charge.

ii) 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 $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$ des électrons de spins parallèles de la densité des électrons de spins antiparallèles $\rho^\downarrow(\mathbf{r})$.

$$\text{La densité totale est : } \rho(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1.1})$$

La conservation du nombre d'électrons pour un spin α donné se traduit par :

$$\int \rho^\alpha(\mathbf{r}) d^3r = N^\alpha \quad (\text{A.1.2})$$

Appendice 1

Le nombre total d'électrons satisfait la relation $N = N \uparrow + N \downarrow$.

Dans la limite d'une variation faible de la densité $\rho(\mathbf{r})$, et tenant compte de la relation (A.1.1), Kohn et Sham³ expriment le potentiel d'échange et de corrélation comme suit :

$$V_{\text{ech-corr}}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial \rho^{\alpha}} (\rho \uparrow(\mathbf{r}) + \rho \downarrow(\mathbf{r})) \epsilon_{\text{ech-corr}}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) \quad (\text{A.1.3})$$

où $\epsilon_{\text{ech-corr}}$ est l'énergie d'échange corrélation par particule .

2. Evaluation de l'énergie d'échange-corrélation par particule.

von Barth et Hedin¹ 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 Hedin¹ 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 ϵ_{ech} est le terme ordinaire de Hartee-Fock-Slater, à savoir :

$$\epsilon_{\text{ech}} = -3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{\rho} \left[\rho \uparrow^{\frac{4}{3}} + \rho \downarrow^{\frac{4}{3}} \right] \quad (\text{A.1.5})$$

tandis que ϵ_{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)

$$x = \frac{\rho \uparrow}{\rho} \quad \text{et} \quad r_s \quad \text{tel que} \quad \frac{4}{3} \pi r_s^3 a_0^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{A.1.6})$$

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 Hedin¹ ont mis leurs résultats sous forme paramétrisée .

Les conventions utilisées sont les suivantes :

L'indice P dénote l'état paramagnétique $\left(x = \frac{1}{2} \right)$

et F l'état ferromagnétique ($x = 0$) .

μ_{ech} et μ_{corr} sont les contributions au potentiel chimique des énergies d'échange et de corrélation .

μ_{ech} et μ_{corr} sont donnés par Hedin et Lundqvist⁴ :

$$\mu_{\text{ech}} = \epsilon_{\text{ech}} - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \epsilon_{\text{ech}}}{\partial r_s} \quad \text{et} \quad \mu_{\text{corr}} = \epsilon_{\text{corr}} - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \epsilon_{\text{corr}}}{\partial r_s} \quad (\text{A.1.7})$$

On obtient, d'après les équations (A.1.5) et (A.1.7) :

$$\mu_{\text{ech}}^{\text{P}} = \gamma (\epsilon_{\text{ech}}^{\text{F}} - \epsilon_{\text{ech}}^{\text{P}}) \quad (\text{A.1.8})$$

$$\text{où} \quad \gamma = \frac{4}{3} a (1 - a)^{-1} \quad \text{et} \quad a = 2^{-\frac{1}{3}}$$

L'énergie d'échange (A.1.5) peut s'écrire :

$$\epsilon_{\text{ech}} = \epsilon_{\text{ech}}^{\text{P}} + \gamma^{-1} \mu_{\text{ech}}^{\text{P}} f(x) \quad (\text{A.1.9})$$

$$\text{où} \quad f(x) = (1 - a)^{-1} (x^{\frac{4}{3}} + (1 - x)^{\frac{4}{3}} - a) \quad (\text{A.1.10})$$

Les résultats pour l'énergie de corrélation peuvent être représentés par une expression similaire :

$$\epsilon_{\text{corr}} = \epsilon_{\text{corr}}^{\text{P}} + \gamma^{-1} \nu_{\text{corr}} f(x) \quad (\text{A.1.11})$$

$$\text{avec} \quad \nu_{\text{corr}} = \gamma (\epsilon_{\text{corr}}^{\text{F}} - \epsilon_{\text{corr}}^{\text{P}}) \quad (\text{A.1.12})$$

Appendice 1

La dépendance en r_s de ϵ_{ech}^P et μ_{ech}^P est donnée, selon les équations (A.1.5) et (A.1.7), par :

$$\epsilon_{ech}^P (r_s) = - \frac{\epsilon_{ech}^0}{r_s} \quad \mu_{ech}^P (r_s) = \frac{4}{3} \epsilon_{ech}^P (r_s) \quad (A.1.13)$$

$$\text{où } \epsilon_{ech}^0 = \frac{3}{2\pi\alpha_0} \quad \text{et } \alpha_0 = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

La dépendance en r_s des quantités ϵ_{corr}^P et ϵ_{corr}^F peut être représentée, avec une précision de 1 %, par les mêmes expressions analytiques que celles utilisées par Hedin et Lundqvist⁵.

$$\epsilon_{corr}^P = - c^P F \left(\frac{r_s}{r^P} \right) \quad \epsilon_{corr}^F = - c^F F \left(\frac{r_s}{r^F} \right) \quad (A.1.14)$$

$$\text{où } F(u) = (1 + u^3) \ln \left(1 + \frac{1}{u} \right) + \frac{u}{2} - u^2 - \frac{1}{3}$$

c^P , c^F , r^P et r^F sont des paramètres qui obéissent aux relations :

$$c^F = \frac{1}{2} c^P \quad \text{et} \quad r^F = 2^{\frac{4}{3}} r^P$$

On remarque que, d'après les équations (A.1.7) et (A.1.14)

$$\mu_{corr}^P (r_s) = - c^P \ln \left(1 + \frac{r^P}{r_s} \right) \quad \mu_{corr}^F (r_s) = - c^F \ln \left(1 + \frac{r^F}{r_s} \right) \quad (A.1.15)$$

4. Paramétrisation de $V_{ech-corr}$

A partir de l'équation (A.1.3), on peut écrire :

$$V_{ech-corr}^\uparrow = \epsilon_{ech-corr}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) + \rho \left[\frac{\partial \epsilon_{ech-corr}}{\partial \rho^\uparrow} \right] \quad (A.1.16)$$

Après quelques calculs utilisant les équations précédentes, on arrive à :

$$V_{ech-corr}^\uparrow = (\mu_{ech}^P + \nu_{corr}) (2x)^{\frac{1}{3}} + \mu_{corr}^P - \nu_{corr} + \tau_{corr} f(x) \quad (A.1.17)$$

$$\text{où } \tau_{\text{corr}} = \mu_{\text{corr}}^{\text{F}} - \mu_{\text{corr}}^{\text{P}} - \frac{4}{3} (\epsilon_{\text{corr}}^{\text{F}} - \epsilon_{\text{corr}}^{\text{P}}) \quad (\text{A.1.18})$$

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 ν_{corr} , $\mu_{\text{corr}}^{\text{P}}$ et τ_{corr} , $V_{\text{ech-corr}}$ se réduit à la modification de Kohn-Sham³ du potentiel de Slater⁶ :

$$V_{\text{K-S}} = \mu_{\text{ech}}^{\text{P}} (2x)^{\frac{1}{3}} = \frac{2}{3} V_{\text{s}} .$$

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 al⁷, qui s'écrit en fonction de a et r_{s} :

$$V_{\text{ech-corr}} = - \frac{(2x)^{\frac{1}{3}}}{\pi \alpha_0 r_{\text{s}}} + \frac{2}{3} \frac{a}{1-a} \left[c^{\text{F}} F \left(\frac{r^{\text{F}}}{r_{\text{s}}} \right) - c^{\text{P}} F \left(\frac{r^{\text{P}}}{r_{\text{s}}} \right) \right] (1 - (2x)^{\frac{1}{3}}) \quad (\text{A.1.19})$$

Dans (A.1.19), on néglige le terme $\tau_{\text{corr}} f(x)$ présent dans l'expression (A.1.17). L'expression de Podlouky et al. a été préférée parce qu'elle est d'un maniement plus aisé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys.* C5, 1629 (1972).
2. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 B 864-71 (1964).
3. W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 A 1133-8 (1965).
4. L. Hedin and S. Lundqvist, *Solid State Physics*, Vol. 23, 181
(NY : Academic Press) (1969).
5. L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys. C. : Solid St. Phys.* 4 2064-83 (1971).
6. J.C. Slater, *Phys. Rev.* 165, 658-69 (1968a).
J.C. Slater, *J. Appl. Phys.* 39, 761-7 (1968b).
7. R. Podloucky, R. Zeller and P.H. Dederichs, *Phys. Rev.* B22, 5777 (1980).

APPENDICE II

ACTION D'UN CHAMP DES LIGANDS CUBIQUE SUR LES ELECTRONS D

Nous déterminons dans cet appendice la séparation, due au champ cubique, des cinq niveaux d en deux sous-niveaux .

Concept du champ cristallin ou champ des ligands

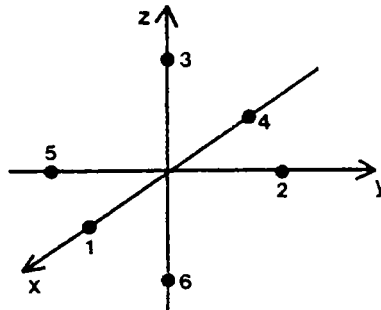
Les notions de base du champ cristallin ont été développées par Bethe¹ en 1929 lorsqu'il étudia, pour un réseau NaCl, l'influence exercée sur la distribution électronique d'un ion par la présence des ions qui l'entourent.

Les ions ont été considérés comme des sphères indéformables et les interactions entre elles sont dues uniquement au potentiel électronique engendré par leur charge supposée être confondue avec le noyau. Dans le cas de la structure NaCl, l'ion sodum est entouré par six charges ponctuelles situées sur le sommet d'un octaèdre régulier. Le fait que les premières études ont été faites sur un potentiel développé autour d'un ion faisant partie d'un réseau, et qu'un réseau est associé à un cristal, est à l'origine de la dénomination : théorie du champ cristallin. Cependant les résultats de la théorie du champ cristallin peuvent s'appliquer à la chimie dans le cas des édifices polyatomiques formés d'un atome métallique central autour duquel sont coordonnés des ions ou des molécules appelés coordinants ou ligands. Les électrons de l'ion métal sont soumis à un potentiel qui n'est pas nécessairement de simple origine électrostatique de la part des ligands. La dénomination théorie du champ des ligands a été employée pour couvrir tous les aspects de l'influence subie par un ion de la part de ses proches voisins. La théorie du champ cristallin apparaît alors comme un cas particulier du champ des ligands.

(Ref.1 : H. Bethe, Ann. Physik, 3, 133 (1929)).

Expression du potentiel d'un champ cubique

On considère un électron d'un ion central entouré par six charges ponctuelles -Ze comme l'indique la figure ci-dessous.



Pour les charges positives Z est négatif et pour les charges négatives Z est positif. La distance entre l'origine et les charges ponctuelles est a et le système présente la symétrie cubique. Le potentiel de Coulomb V_{coul} subit par l'électron dans le champ des six charges est:

$$V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^6 \frac{Z e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} \tag{A.II.1}$$

\mathbf{r} est la coordonnée de l'électron.

\mathbf{R}_i est le vecteur position de la charge ponctuel i .

On exprime V_{coul} en fonction des harmoniques sphériques en se servant de l'expression de l'inverse de la distance r_{ij} entre deux points quelconques i et j de l'espace.

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \alpha_{ij}) \tag{A.II.2}$$

$r_{<}^l$ représente la plus petite des distances de l'origine aux points i et j .

$r_{>}^{l+1}$ représente la plus grande des distances de l'origine aux points i et j .

α_{ij} est l'angle entre les vecteurs \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j .

$P_l(\cos \alpha_{ij})$ est un polynôme de Legendre que l'on retrouve dans l'expression du théorème d'addition des harmoniques sphériques.

$$P_l(\cos \alpha_{ij}) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_l^m(\theta_j, \phi_j) Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{A.II.3})$$

et $Y_l^m(\theta_j, \phi_j)$ sont les harmoniques sphériques dont les angles (θ_j, ϕ_j) et (θ_i, ϕ_i) sont associés respectivement aux vecteurs r_j et r_i .

Lorsque a est plus grand que le rayon de l'ion central on remplace avec une bonne approximation $r_>$ par a et $r_<$ par r (r_i et r_j de la relation 2 correspondent respectivement à R_j et r de la relation 1).

Dans ces conditions l'expression du potentiel coulombien devient :

$$V_{\text{coul}}(r) = Z e^2 \sum_{i=1}^6 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} P_l(\cos \alpha_{ij}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l q_l^m C_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{A.II.4})$$

$$\text{Avec : } q_l^m = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{Z e^2}{a^{l+1}} \sum_{i=1}^6 Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{A.II.5.1})$$

$$\text{et } C_l^m(\theta, \phi) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{A.II.5.2})$$

Afin de calculer les coefficients q_l^m et C_l^m on utilise les harmoniques sphériques définies par :

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} F_l^m(\theta) e^{im\phi}$$

$$Y_l^{m*}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \phi)$$

$$\text{où } F_l^m(\theta) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta)$$

Dans ces conditions pour les six charges ponctuelles de symétrie cubique on obtient :

$$q_l^0 = \left(\frac{2}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{Z e^2}{a^{l+1}} \left[F_l^0(0) + 4 F_l^0\left(\frac{\pi}{2}\right) + F_l^0(\pi) \right] \quad (\text{A.II.6.1})$$

$$q_l^m = \left(\frac{2}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{Z e^2}{a^{l+1}} F_l^m\left(\frac{\pi}{2}\right) \left[1 + \exp\left(\frac{im\pi}{2}\right) + \exp(im\pi) + \exp\left(\frac{i3m\pi}{2}\right) \right] \quad (\text{A.II.6.2})$$

pour m pair et $\neq 0$,

Appendice 2

$$q_l^m = 0 \quad \text{pour } m \text{ impair} \quad (\text{A.II.6.3})$$

En tenant compte de la forme explicite des fonctions $F_l^m(\theta)$ dans les expressions 6, le potentiel de Coulomb prend la forme :

$$\begin{aligned} V_{\text{coul}}(r) = & 6 \frac{Ze^2}{a} + \frac{7}{2} \frac{Ze^2}{a^5} r^4 \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \\ & + \frac{3}{4} \frac{Ze^2}{a^7} r^6 \sqrt{\frac{4\pi}{13}} \left[Y_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right] \\ & + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.II.7})$$

Le premier terme représente l'énergie potentielle d'un électron de l'ion central et élève tous les niveaux d'énergie de la 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 cubique V_c est responsable de la levée de dégénérescence des niveaux d.

$$V_c = \frac{7}{2} \frac{Ze^2}{a^5} r^4 \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad (\text{A.II.8})$$

Lorsqu'on tient compte de toutes les charges ponctuelles du cristal le facteur 7/2 est à remplacer par la valeur 3.5789 (Ref.2). On constate ainsi que l'influence de l'environnement est négligeable au delà des premiers voisins.

Il en est de même du terme en $l=6$ devant le terme en $l=4$ de l'expression 7.

Elements de matrice des fonctions d dans le potentiel cubique

Les fonctions d'onde d réelles s'expriment par des combinaisons linéaires de fonctions d'onde de la forme : $\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$

La partie radiale R_{nl} est la même pour les cinq fonctions d qui diffèrent par leur partie angulaire au niveau du nombre quantique m comme le montre le tableau 1.

(Ref.2 : F.W. De Wette and B.R.A. Nijboer, Physica (Utrecht) 24, 1105 (1958).
M. Indere and K.L. Jüngst, Physica 68, 180 (1973).)

Tableau 1 : Définition des parties angulaires des fonctions d.

fonctions d réelles	partie angulaire
d_{xy}	$\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_2^{-2} - Y_2^2)$
d_{yz}	$\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_2^{-1} + Y_2^1)$
d_{zx}	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^{-1} - Y_2^1)$
$d_{3z^2 - r^2}$	Y_2^0
$d_{x^2 - y^2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^{-2} + Y_2^2)$

Il en résulte que l'expression des éléments de matrice du potentiel cubique entre deux fonctions d font intervenir des intégrales du type :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n2m'} | V_c | \psi_{n2m''} \rangle = & A \int \frac{4\pi}{9} Y_2^{m'}^* Y_4^0 Y_2^{m''} d\Omega_{\theta, \phi} \\ & + A \int \frac{10}{63} \left[Y_2^{m'}^* Y_4^4 Y_2^{m''} + Y_2^{m'}^* Y_4^{-4} Y_2^{m''} \right] d\Omega_{\theta, \phi} \end{aligned} \quad (\text{A.II.9})$$

$$\text{avec } A = \frac{7}{2} \frac{Z e^2}{a^5} \int_0^\infty r^2 dr R_{n2}^* r^4 R_{n2} = \frac{7}{2} \frac{Z e^2}{a^5} \langle r^4 \rangle$$

Dans l'expression (A.II.9) on rencontre des intégrales à trois harmoniques sphériques notées

$$\langle Y_l^{m'} | Y_l^m | Y_l^{m''} \rangle = \int Y_l^{m'}^* Y_l^m Y_l^{m''} d\Omega_{\theta, \phi} \quad (\text{A.II.10})$$

qui sont différentes de zéro uniquement pour $m = m' - m''$, quelles que soient les valeurs de l' , l'' et l .

En conséquence :

Appendice 2

les intégrales qui impliquent Y_4^0 sont nulles à moins que $m' = m''$,
 les intégrales qui impliquent Y_4^4 sont nulles à moins que $m' = m'' = -2$,
 les intégrales qui impliquent Y_4^{-4} sont nulles à moins que $m' = m'' = 2$.

Avant de donner les valeurs des intégrales à trois harmoniques sphériques nous présentons les expressions des harmoniques sphériques nécessaires à leur calcul dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2 : Expression des harmoniques sphériques

Y_2^0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2\theta - 1)$
$Y_2^{\pm 1}$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \exp(\pm i \phi)$
$Y_2^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(\pm i 2 \phi)$
Y_4^0	$\sqrt{\frac{9}{256\pi}} (35 \cos^4\theta - 30 \cos^2\theta + 3)$
$Y_4^{\pm 4}$	$\sqrt{\frac{315}{8\pi}} \sin^4\theta \exp(\pm i 4 \phi)$

Les valeurs non nulles des intégrales à trois harmoniques sphériques sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \langle Y_2^0 | Y_4^0 | Y_2^0 \rangle &= \frac{\sqrt{18}}{7} \sqrt{2\pi} \\ \langle Y_2^1 | Y_4^0 | Y_2^1 \rangle &= -\frac{\sqrt{8}}{7} \sqrt{2\pi} \\ \langle Y_2^2 | Y_4^0 | Y_2^2 \rangle &= \frac{\sqrt{2}}{7} \sqrt{2\pi} \\ \langle Y_2^2 | Y_4^4 | Y_2^2 \rangle &= \frac{\sqrt{35}}{7} \sqrt{2\pi} \end{aligned}$$

En tenant compte des valeurs précédentes on obtient les valeurs des éléments de matrice des fonctions d dans un potentiel cubique. Tous les éléments non diagonaux sont nuls et seuls les éléments diagonaux sont différents de zéro.

$$\begin{aligned} \langle d_{xy} | V_c | d_{xy} \rangle &= -4 \frac{A}{21} \\ \langle d_{yz} | V_c | d_{yz} \rangle &= -4 \frac{A}{21} \\ \langle d_{zx} | V_c | d_{zx} \rangle &= -4 \frac{A}{21} \\ \langle d_{3x^2 - r^2} | V_c | d_{3x^2 - r^2} \rangle &= 6 \frac{A}{21} \\ \langle d_{x^2 - y^2} | V_c | d_{x^2 - y^2} \rangle &= 6 \frac{A}{21} \end{aligned}$$

Méthode des perturbations pour le calcul des nouvelles énergies

Les cinq fonctions d initiales satisfont l'équation de Schrödinger

$$H_0 | \psi_i \rangle = E_0 | \psi_i \rangle \tag{A.II.11}$$

où i varie de 1 à 5 et correspond dans l'ordre aux fonctions d du tableau 1.

E_0 est l'énergie cinq fois dégénérée de l'Hamiltonien H_0 associée aux fonctions $| \psi_i \rangle$. L'équation de Schrödinger pour un électron subissant un champ cubique est donnée par :

$$(H_0 + V_0) | \psi'_j \rangle = E'_j | \psi'_j \rangle \tag{A.II.12}$$

Le nouvel Hamiltonien $H = H_0 + V_0$ est faiblement perturbé par rapport à H_0 et 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 la 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 (A.II.12) à gauche successivement par tous les $\langle \psi_i |$ on aboutit à un déterminant séculaire dont la résolution conduit aux valeurs propres.

Appendice 2

$$\begin{vmatrix}
 E_0 - \frac{4A}{21} - E & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & E_0 - \frac{4A}{21} - E & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & E_0 - \frac{4A}{21} - E & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & E_0 + \frac{6A}{21} - E & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & E_0 + \frac{6A}{21} - E
 \end{vmatrix} = 0$$

Le déterminant admet : une solution doublement dégénérée $E = E_0 + \frac{6A}{21}$,

et une solution triplement dégénérée $E = E_0 - \frac{4A}{21}$.

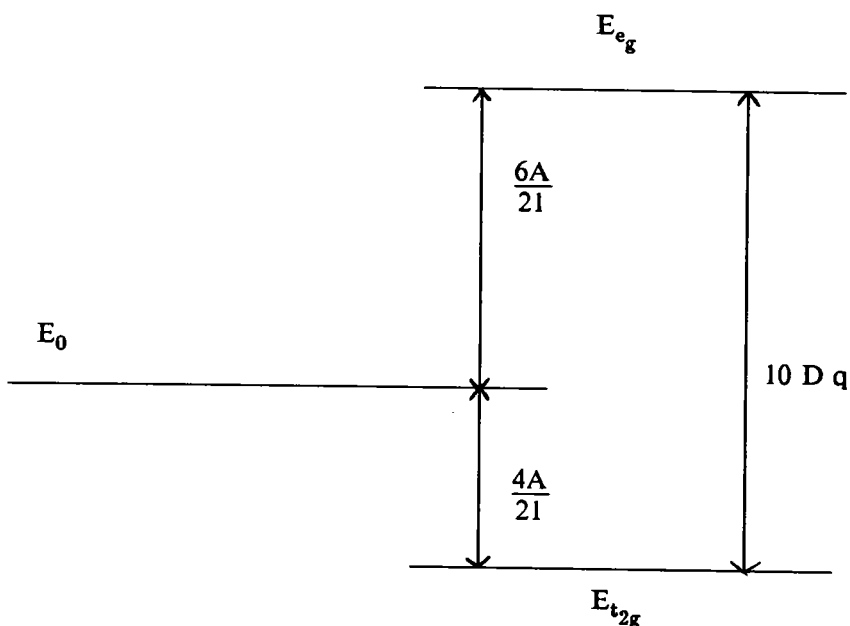
L'effet des charges ponctuelles sur les niveaux d cinq fois dégénérés est de les séparer en un niveau deux fois dégénéré associé aux fonctions $x^2 - y^2$ et $3z^2 - r^2$ de symétrie e_g , et en un niveau trois fois dégénéré associé aux fonctions xy , yz et zx de symétrie t_{2g} .

L'amplitude de la séparation est $E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \frac{10A}{21}$.

Dans la littérature cette séparation est souvent représentée par $10 D q$.

avec $D = 35 \frac{Z e^2}{4a^5}$

et $q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle$



APPENDICE III

Le groupe C_{2h}^3 est un groupe symmorphique, ses opérateurs sont le produit du groupe ponctuel C_{2h} : { {E | 0}, { σ_{ab} | 0}, { C_{2b} | 0}, {I | 0} } par le groupe des translations pures : {E | T_{n_1, n_2, n_3} }

$$T_{n_1, n_2, n_3} = n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3 \quad n_1, n_2 \text{ et } n_3 \text{ sont des entiers.}$$

L'action de ces opérations sur les fonctions de base pour les ions $M'(\uparrow)$ et O' est donnée dans le tableau A.3.1

1) Représentations irréductibles des groupes G_k dans le cas de C_{2h}^3

Dans le tableau A.3.2 on donne les coordonnées des points, lignes et plan de symétrie et leurs groupes ponctuels g_k associés.

Les représentations irréductibles des groupes d'espace G_k sont données pour chaque k dans les tableaux A.3.3

2) Influence de l'origine dans les groupes simples symmorphiques

Soit $H(\mathbf{r})$ l'Hamiltonien monoélectronique par rapport à un système de coordonnées cartésiennes { x, y, z }.

Soit $\psi_{\mathbf{k} s}^p(\mathbf{r})$ une fonction de Bloch, de vecteur d'onde \mathbf{k} , qui se transforme comme la $s^{\text{ième}}$ ligne de la représentation irréductible Γ^p du groupe ponctuel g_k du vecteur d'onde \mathbf{k} et qui est une fonction propre de $H(\mathbf{r})$.

$$H(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k} s}^p(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k} s}^p(\mathbf{r})$$

On suppose que le système de coordonnées subit une translation pure $T_0 = \{E | t_0\}$.

Cette dernière change l'état en \mathbf{k} , correspondant à la représentation irréductible Γ^p de g_k , en un état correspondant à la représentation Γ^q de g_k , où Γ^p et Γ^q sont reliées par la relation :

$$\Gamma^q(\mathbf{R}) = \Gamma^p(\mathbf{R}) \exp \{ -i \mathbf{k} (\mathbf{R} t_0 - t_0) \}$$

pour tout \mathbf{R} de g_k .

De cette relation, on tire la relation liant les caractères :

Appendice 3

$$\chi^q(\mathbf{R}) = \chi^p(\mathbf{R}) \exp \{ -i \mathbf{k} (\mathbf{R} \mathbf{t}_0 - \mathbf{t}_0) \}$$

La condition nécessaire et suffisante pour que la translation T_0 ne change pas le label des états de vecteurs d'onde \mathbf{k} est que : $\exp \{ -i \mathbf{k} (\mathbf{R} \mathbf{t}_0 - \mathbf{t}_0) \} = 1$ pour tout \mathbf{R} de \mathbf{g}_k .

Il est évident que cette condition est toujours vérifiée si \mathbf{t}_0 est un vecteur du réseau cristallin.

Par conséquent, la translation de l'origine d'un site d'un réseau à un autre site du même réseau ne change pas le label des états.

La condition est aussi vérifiée pour $\mathbf{k} = 0$ (centre de zone) pour tout \mathbf{t}_0 .

3) Opérateur de projection adapté aux groupes spatiaux symmorphiques

Toute fonction normalisable $\Phi(\mathbf{r})$ peut être décomposable en une combinaison linéaire des fonctions de base des représentations irréductibles du groupe de l'équation de Schrodinger G .

et donc :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_p \sum_{n=1}^{l_p} \phi_n^p(\mathbf{r})$$

$\phi_n^p(\mathbf{r})$ est une fonction se transformant suivant la $n^{\text{ième}}$ ligne de la représentation irréductible unitaire Γ^p de dimension l_p .

L'application de l'opérateur de projection P_{nn}^p sert à extraire de la fonction $\Phi(\mathbf{r})$ la partie $\phi_n^p(\mathbf{r})$, avec :

$$P_{nn}^p = \frac{l_p}{r_0} \sum_{\mathbf{R}} \Gamma^{p+}(\mathbf{T})_{nn} \mathbf{O}(\mathbf{T})$$

avec r_0 l'ordre du groupe \mathbf{g}_k de G et $\mathbf{O}(\mathbf{T})$ l'opérateur associé à la transformation $\mathbf{T} = \{\mathbf{R} | 0\}$.

En effet :

$$P_{nn}^p \Phi(\mathbf{r}) = \frac{r_0}{l_p} \phi_n^p(\mathbf{r})$$

Tableau A.3.1.a : Action des éléments de C_{2h}^3 sur les fonctions de base pour l'ion $M'(†)$.

	{E 0}	{ c_{2b} 0}	{I 0}	{ σ_{db} 0}
x'_M	x'_M	$-y'_M$	$-x'_M$	y'_M
y'_M	y'_M	$-x'_M$	$-y'_M$	x'_M
z'_M	z'_M	$-z'_M$	$-z'_M$	z'_M
s'_M	s'_M	s'_M	s'_M	s'_M
ϕ'_1	ϕ'_1	$-\phi'_1$	ϕ'_1	$-\phi'_1$
ϕ'_2	ϕ'_2	ϕ'_2	ϕ'_2	ϕ'_2
ϕ'_3	ϕ'_3	ϕ'_3	ϕ'_3	ϕ'_3
ϕ'_4	ϕ'_4	ϕ'_4	ϕ'_4	ϕ'_4
ϕ'_5	ϕ'_5	ϕ'_5	ϕ'_5	ϕ'_5

Avec :

$$\phi_1 = \sqrt{3} (x^2 - y^2)$$

$$\phi_2 = (3z^2 - r^2)$$

$$\phi_3 = xy$$

$$\phi_4 = yz$$

$$\phi_5 = xz$$

Tableau A.3.1.b : Action des éléments de C_{2h}^3 sur les fonctions de base pour l'ion O' .

	{E 0}	{ c_{2b} 0}	{I 0}	{ σ_{db} 0}
x'_O	x'_O	$-y''_O$	$-x''_O$	y'_O
y'_O	y'_O	$-x''_O$	$-y''_O$	x'_O
z'_O	z'_O	$-z''_O$	$-z''_O$	z'_O
s'_O	s'_O	s''_O	s''_O	s'_O

Appendice 3

Tableau A.3.2 : Points , lignes et plan de symétrie du réseau réciproque associé au réseau monoclinique à bases centrées.

Points , Lignes et Plan de symétrie	Vecteurs d'onde \mathbf{k}	Groupes ponctuels de \mathbf{k} ($\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$)
Γ	$\mathbf{0}$	{ E , c_{2b} , I , σ_{db} }
M	$\mathbf{T}_1 - \frac{1}{2} (\mathbf{T}_2 - \mathbf{T}_3)$	{ E , c_{2b} , I , σ_{db} }
X	$\frac{1}{2} \mathbf{T}_1$	{ E , c_{2b} , I , σ_{db} }
Z	$\frac{1}{2} (\mathbf{T}_1 - \mathbf{T}_2 - \mathbf{T}_3)$	{ E , c_{2b} , I , σ_{db} }
L	$-\frac{1}{2} \mathbf{T}_3$	{ E , I }
V	$\frac{1}{2} (\mathbf{T}_1 - \mathbf{T}_3)$	{ E , I }
A	$\alpha (\mathbf{T}_2 - \mathbf{T}_3)$	{ E , c_{2b} }
U	$\frac{1}{2} \mathbf{T}_1 + \alpha (\mathbf{T}_2 - \mathbf{T}_3)$	{ E , c_{2b} }
B	$\alpha \mathbf{T}_1 + \beta (\mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3)$	{ E , σ_{db} }

Avec :

$$\mathbf{T}_1 = \frac{\pi}{a} (1, 1, 1)$$

$$\mathbf{T}_2 = \frac{2\pi}{a} (1, -1, 1)$$

$$\mathbf{T}_3 = \frac{2\pi}{a} (-1, 1, 1)$$

exprimées dans le système d'axes cubique .

et $-\frac{1}{2} \leq \alpha , \beta \leq \frac{1}{2}$

Tableau A.3.3.a : Table de caractères aux points Γ , M , X et Z .

	$\{E 0\}$	$\{c_{2b} 0\}$	$\{I 0\}$	$\{\sigma_{db} 0\}$
τ^1	1	1	1	1
τ^2	1	1	- 1	- 1
τ^3	1	- 1	1	- 1
τ^4	1	- 1	- 1	1

Tableau A.3.3.b : Table de caractères aux points L , V , aux lignes A , U et au plan B .

	$\{E 0\}$	$\{R 0\}$
τ^1	1	1
τ^2	1	- 1

Avec :

$R = I$ pour les points L et V

$R = c_{2b}$ pour les lignes A et U

$R = c_{2b}$ pour le plan B .

APPENDICE IV

EXPRESSION DES ELEMENTS DE MATRICE EN FONCTION DES INTEGRALES A DEUX CENTRES

Dans le chapitre II nous avons à développer des éléments de la matrice Hamiltonienne conformément aux relations (I.47) et (I.51) 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.

Ci-après, on montre comment obtenir les éléments de matrice en fonction d'un nombre restreint d'intégrales à deux centres.

Prenons l'exemple d'une interaction $M' - M'$.

L'élément de matrice $H(8,8)$ a pour expression :

$$\begin{aligned}
 H(8,8) &= \langle \Phi_{3z^2-r^2}^{M'} | H | \Phi_{3z^2-r^2}^{M'} \rangle \\
 &= E_{3d'} + C_{3d'_{3z^2-r^2}} - V_0^{M'} \langle 3d'_{3z^2-r^2}(r) | 3d'_{3z^2-r^2}(r) \rangle \\
 &+ E_{3d'} \sum_{\nu \neq 0} e^{ikR_\nu} \langle 3d'_{3z^2-r^2}(r) | 3d'_{3z^2-r^2}(r-R_\nu) \rangle \\
 &- V_0^{M'} \sum_{\nu \neq 0} e^{ikR_\nu} \langle 3d'_{3z^2-r^2}(r) | 3d'_{3z^2-r^2}(r-R_\nu) \rangle_{r > r_{M'}} \\
 &+ \sum_{\nu \neq 0} e^{ikR_\nu} \langle 3d'_{3z^2-r^2}(r) | V^{M'}(r) | 3d'_{3z^2-r^2}(r-R_\nu) \rangle_{r < r_{M'}}
 \end{aligned}
 \tag{A.4.1}$$

Le potentiel à symétrie octaédrique est traité en perturbation, il lève la dégénérescence des niveaux d comme le montre l'appendice II.

Appendice 4

Dans notre cas on a :

$$\langle \Phi_{3z^2 - r^2}^{M'} | V_c | \Phi_{3z^2 - r^2}^{M'} \rangle = \frac{6 A'}{21} \quad (\text{A.4.2})$$

avec :

$$A' = \frac{7}{2} \frac{Z e^2}{a'^5} \langle r^4 \rangle \quad (\text{A.4.3})$$

Pour réduire le nombre d'intégrales à deux centres, on utilise la relation de Slater-Koster suivante :

$$E_{3z^2 - r^2, 3z^2 - r^2} = \left[n^2 - \frac{1}{2} (l^2 + m^2) \right]^2 (DD\sigma) + 3 n^2 (l^2 + m^2) (DD\pi) + \frac{3}{4} (l^2 + m^2)^2 (DD\delta) \quad (\text{A.4.4})$$

1. Disposition des proches voisins du métal M'

1.a. Premiers voisins : atomes d'oxygène O' et O'' .

$d_4 + R_\nu$	l m n	$E_{3z^2 - r^2, 3z^2 - r^2}$
$a' (0, 0, 1)$	0 0 1	$(D D \sigma)_1$
$a' (0, 1, 0)$	0 1 0	$\frac{1}{4} (D D \sigma)_1 + \frac{3}{4} (D D \delta)_1$
$a' (1, 0, 0)$	1 0 0	$\frac{1}{4} (D D \sigma)_1 + \frac{3}{4} (D D \delta)_1$

$d_5 + R_\nu$	l m n	$E_{3z^2 - r^2, 3z^2 - r^2}$
$a' (0, 0, -1)$	0 0 -1	$(D D \sigma)_1$
$a' (0, -1, 0)$	0 -1 0	$\frac{1}{4} (D D \sigma)_1 + \frac{3}{4} (D D \delta)_1$
$a' (-1, 0, 0)$	-1 0 0	$\frac{1}{4} (D D \sigma)_1 + \frac{3}{4} (D D \delta)_1$

2.b. Deuxièmes voisins : atomes du métal M' et M'' .

R_ν	l m n	$E_{3z^2 - r^2}, 3z^2 - r^2$
$a'(-1, 0, 1)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \quad 0 \quad \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{16} (D D \sigma)_2 + \frac{3}{4} (D D \pi)_2 + \frac{3}{16} (D D \delta)_2$
$a'(1, 0, -1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \quad 0 \quad -\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{16} (D D \sigma)_2 + \frac{3}{4} (D D \pi)_2 + \frac{3}{16} (D D \delta)_2$
$a'(0, -1, 1)$	$0 \quad -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{16} (D D \sigma)_2 + \frac{3}{4} (D D \pi)_2 + \frac{3}{16} (D D \delta)_2$
$a'(0, 1, -1)$	$0 \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \quad -\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{16} (D D \sigma)_2 + \frac{3}{4} (D D \pi)_2 + \frac{3}{16} (D D \delta)_2$
$a'(1, -1, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \quad -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad 0$	$\frac{1}{4} (D D \sigma)_2 + \frac{3}{4} (D D \delta)_2$
$a'(-1, 1, 0)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \quad 0$	$\frac{1}{4} (D D \sigma)_2 + \frac{3}{4} (D D \delta)_2$

$d_2 + R_\nu$	l m n	$E_{3z^2 - r^2}, 3z^2 - r^2$
$a'(1, 0, 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \quad 0 \quad \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{16} (D D \sigma)_2 + \frac{3}{4} (D D \pi)_2 + \frac{3}{16} (D D \delta)_2$
$a'(-1, 0, -1)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \quad 0 \quad -\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{16} (D D \sigma)_2 + \frac{3}{4} (D D \pi)_2 + \frac{3}{16} (D D \delta)_2$
$a'(0, 1, 1)$	$0 \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{16} (D D \sigma)_2 + \frac{3}{4} (D D \pi)_2 + \frac{3}{16} (D D \delta)_2$
$a'(0, -1, -1)$	$0 \quad -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad -\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{16} (D D \sigma)_2 + \frac{3}{4} (D D \pi)_2 + \frac{3}{16} (D D \delta)_2$
$a'(1, 1, 0)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \quad 0$	$\frac{1}{4} (D D \sigma)_2 + \frac{3}{4} (D D \delta)_2$
$a'(-1, -1, 0)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \quad -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad 0$	$\frac{1}{4} (D D \sigma)_2 + \frac{3}{4} (D D \delta)_2$

Appendice 4

2. Evaluation de la quantité $C_{3d'_{3z^2 - r^2}}$

En se limitant aux premiers et seconds voisins, cette quantité s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned}
 C_{3d'_{3z^2 - r^2}} &= \sum_{\nu_1} \langle 3d'_{3z^2 - r^2}(\mathbf{r}) | V^{O'}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_4 - \mathbf{R}_{\nu_1}) | 3d'_{3z^2 - r^2}(\mathbf{r}) \rangle_{r < r_{O'}} \\
 &\quad \text{premiers voisins} \\
 &+ \sum_{\nu_2} \langle 3d'_{3z^2 - r^2}(\mathbf{r}) | V^{O''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_5 - \mathbf{R}_{\nu_2}) | 3d'_{3z^2 - r^2}(\mathbf{r}) \rangle_{r < r_{O''}} \\
 &\quad \text{premiers voisins} \\
 &+ \sum_{\nu_3} \langle 3d'_{3z^2 - r^2}(\mathbf{r}) | V^{M'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu_3}) | 3d'_{3z^2 - r^2}(\mathbf{r}) \rangle_{r < r_{M'}} \\
 &\quad \text{deuxièmes voisins} \\
 &+ \sum_{\nu_4} \langle 3d'_{3z^2 - r^2}(\mathbf{r}) | V^{M''}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2 - \mathbf{R}_{\nu_4}) | 3d'_{3z^2 - r^2}(\mathbf{r}) \rangle_{r < r_{M''}} \\
 &\quad \text{deuxièmes voisins}
 \end{aligned}$$

En utilisant la relation (A.4.4) et en remplaçant les intégrales à deux centres $(D D \alpha)_i$, $\alpha = \sigma, \pi$ ou δ et $i = 1$ ou 2 , par $C(D D \alpha)_i$. On a alors :

$$\begin{aligned}
 C_{3d'_{3z^2 - r^2}} &= 3 C(d' d' \sigma)_1 + 3 C(d' d' \delta)_1 + \frac{3}{2} C(d' d' \sigma)_2 \\
 &+ 6 C(d' d' \pi)_2 + \frac{9}{2} C(d' d' \delta)_2 \tag{A.4.5}
 \end{aligned}$$

3. 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 $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\nu}}$.

On pose comme au chapitre II, paragraphe 4.1, $\mathbf{k} = \frac{2}{a} (X, Y, Z) = \frac{1}{a'} (X, Y, Z)$

On a donc :

$$\begin{aligned} \sum_{\nu \neq 0} e^{ikR\nu} < 3d'_{3z^2 - r^2}(r) \mid 3d'_{3z^2 - r^2}(r-R_\nu) > \\ = \frac{1}{8} [S(d' d' \sigma)_2 + 12 S(d' d' \pi)_2 + 3 S(d' d' \delta)_2] [\sin(Z+Y) + \sin(Z+X)] \\ + \frac{1}{2} [S(d' d' \sigma)_2 + 3 S(d' d' \delta)_2] \sin(X+Y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{\nu \neq 0} e^{ikR\nu} < 3d'_{3z^2 - r^2}(r) \mid 3d'_{3z^2 - r^2}(r-R_\nu) >_{r > r_M'} \\ = \frac{1}{8} [T(d' d' \sigma)_2 + 12 T(d' d' \pi)_2 + 3 T(d' d' \delta)_2] [\sin(Z+Y) + \sin(Z+X)] \\ + \frac{1}{2} [T(d' d' \sigma)_2 + 3 T(d' d' \delta)_2] \sin(X+Y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{\nu \neq 0} e^{ikR\nu} < 3d'_{3z^2 - r^2}(r) \mid V^{M'}(r) \mid 3d'_{3z^2 - r^2}(r-R_\nu) >_{r < r_M'} \\ = \frac{1}{8} [V(d' d' \sigma)_2 + 12 V(d' d' \pi)_2 + 3 V(d' d' \delta)_2] [\sin(Z+Y) + \sin(Z+X)] \\ + \frac{1}{2} [V(d' d' \sigma)_2 + 3 V(d' d' \delta)_2] \sin(X+Y) \end{aligned}$$

Les symboles S,T et V ont la même définition que celle donnée au chapitre II.

4. Expression de l'élément de matrice H (8,8)

En posant :

$$\begin{aligned} K_{3d'_2} &= 3 C(d' d' \sigma)_1 + 3 C(d' d' \delta)_1 + \frac{3}{2} C(d' d' \sigma)_2 \\ &+ 6 C(d' d' \pi)_2 + \frac{9}{2} C(d' d' \delta)_2 \end{aligned}$$

$$B_0' = E_{3d'} + \frac{6A}{21} + K_{3d'_2} - V_0^{M'} < 3d'_{3z^2 - r^2}(r) \mid 3d'_{3z^2 - r^2}(r) >$$

$$B_1' = E_{3d'} S(d' d' \sigma)_2 - V_0^{M'} T(d' d' \sigma)_2 + V(d' d' \sigma)_2$$

$$B_2' = E_{3d'} S(d' d' \pi)_2 - V_0^{M'} T(d' d' \pi)_2 + V(d' d' \pi)_2$$

Appendice 4

$$B_3' = E_{3d} S(d' d' \delta)_2 - V_0 M' T(d' d' \delta)_2 + V(d' d' \delta)_2$$

On a alors :

$$\begin{aligned} H(8,8) &= B_0' + \frac{1}{2} [B_1' + 3 B_3'] \sin(X+Y) \\ &+ \frac{1}{8} (B_1' + 12 B_2' + 3 B_3') [\sin(Z+Y) + \sin(Z+X)] \end{aligned}$$

APPENDICE V

Dans cet appendice on a regroupé les tableaux comprenant les éléments des matrices H et S, et leurs constantes.

Tableau (II.2) : Constantes des éléments de matrice de l'Hamiltonien.

$$\begin{aligned}
 K_{2s} &= 6C(ss\sigma)_1 + 12C(ss\sigma)_2 \\
 K_{2p} &= 2C(pp\sigma)_1 + 4C(pp\pi)_1 + 4C(pp\sigma)_2 + 8C(pp\pi)_2 \\
 s_0 &= E_{2s} + K_{2s} - V_0^O \langle 2s|2s \rangle \\
 s_1 &= E_{2s} S(ss\sigma)_2 - V_0^O T(ss\sigma)_2 + V(ss\sigma)_2 \\
 p_0 &= E_{2p} + K_{2p} - V_0^O \langle 2p|2p \rangle \\
 p_1 &= E_{2p} S(pp\sigma)_2 - V_0^O T(pp\sigma)_2 + V(pp\sigma)_2 \\
 p_2 &= E_{2p} S(pp\pi)_2 - V_0^O T(pp\pi)_2 + V(pp\pi)_2 \\
 K_{3D'_3} &= 4C(D'D'\pi)_1 + 2C(D'D'\delta)_1 + 3C(D'D'\sigma)_2 + 4C(D'D'\pi)_2 \\
 &\quad + 5C(D'D'\delta)_2 \\
 E'_{18} &= E_{3D'} S(D'D'\sigma)_2 - V_0^M T(D'D'\sigma)_2 + V(D'D'\sigma)_2 \\
 E'_{19} &= E_{3D'} S(D'D'\pi)_2 - V_0^M T(D'D'\pi)_2 + V(D'D'\pi)_2 \\
 E'_{20} &= E_{3D'} S(D'D'\delta)_2 - V_0^M T(D'D'\delta)_2 + V(D'D'\delta)_2 \\
 A'_0 &= E_{3D'} - \frac{4A'}{2I} + K_{3D'_3} - V_0^M \langle 3D'|3D' \rangle \\
 A'_1 &= E'_{18} \\
 A'_2 &= E'_{19} \\
 A'_3 &= E'_{20} \\
 K_{3D'_2} &= 3C(D'D'\sigma)_1 + 3C(D'D'\delta)_1 + \frac{3}{2}C(D'D'\sigma)_2 + 6C(D'D'\pi)_2 \\
 &\quad + \frac{9}{2}C(D'D'\delta)_2 \\
 B'_0 &= E_{3D'} + \frac{6A'}{2I} + K_{3D'_2} - V_0^M \langle 3D'|3D' \rangle \\
 B'_1 &= E'_{18} \\
 B'_2 &= E'_{19} \\
 B'_3 &= E'_{20} \\
 K_{4S} &= 6C(S'S'\sigma)_1 + 12C(S'S'\sigma)_2 \\
 D'_0 &= E_{4S'} + K_{4S'} - V_0^M \langle 4S'|4S' \rangle \\
 D'_1 &= E_{4S'} S(S'S'\sigma)_2 - V_0^M T(S'S'\sigma)_2 + V(S'S'\sigma)_2
 \end{aligned}$$

Appendice V

$$\begin{aligned}
 D'_2 &= E_{4S'}S(S'S'\sigma)_6 - V_0^M T(S'S'\sigma)_6 + V(S'S'\sigma)_6 \\
 D'_3 &= E_{4S'}S(S'S'\sigma)_8 - V_0^M T(S'S'\sigma)_8 + V(S'S'\sigma)_8 \\
 D'_4 &= E_{4S'}S(S'S'\sigma)_{10} - V_0^M T(S'S'\sigma)_{10} + V(S'S'\sigma)_{10} \\
 K_{4P'} &= 2C(P'P'\sigma)_1 + 4C(P'P'\pi)_1 + 4C(P'P'\sigma)_2 + 8C(P'P'\pi)_2 \\
 P'_0 &= E_{4P'} + K_{4P'} - V_0^M \langle 4P' | 4P' \rangle \\
 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^O T(sp\sigma)_2 + V(sp\sigma)_2 \\
 V_2 &= p_1 - p_2 \\
 V'_3 &= E'_{19} - E'_{20} \\
 V'_4 &= E'_{18} - E'_{20} \\
 V'_5 &= E_{4S'}S(D'S'\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_{4P'}S(S'P'\sigma)_2 - V_0^M T(S'P'\sigma)_2 + V(S'P'\sigma)_2 \\
 V'_9 &= E_{4P'}S(S'P'\sigma)_6 - V_0^M T(S'P'\sigma)_2 + 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 \\
 &\quad - 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 \\
 &\quad - 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 \\
 &\quad - 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'_{16} &= E'_5 \\
 V'_{17} &= E_{4S'}S(sS'\sigma)_1 - V_0^M T(sS'\sigma)_1 + V(sS'\sigma)_1 \\
 V'_{18} &= E_{4S'}S(sS'\sigma)_3 - V_0^M T(sS'\sigma)_3 + V(sS'\sigma)_3 \\
 V'_{19} &= E_{4P'}S(sP'\sigma)_1 - V_0^M T(sP'\sigma)_1 + V(sP'\sigma)_1 \\
 V'_{20} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [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
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E'_{11} &= E_{3D'} S(pD'\pi)_1 - V_0^M T(pD'\pi)_1 + V(pD'\pi)_1 \\
 V'_{21} &= E'_{11} \\
 V'_{22} &= E'_{10} \\
 V'_{23} &= E_{4S'} S(pS'\sigma)_1 - V_0^M T(pS'\sigma)_1 + V(pS'\sigma)_1 \\
 V'_{24} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [E_{4S'} S(pS'\sigma)_3 - V_0^M T(pS'\sigma)_3 + V(pS'\sigma)_3] \\
 V'_{25} &= E_{4P'} S(pP'\sigma)_1 - V_0^M T(pP'\sigma)_1 + V(pP'\sigma)_1 \\
 V'_{26} &= E_{4P'} S(pP'\pi)_1 - V_0^M T(pP'\pi)_1 + V(pP'\pi)_1 \\
 V'_{27} &= \frac{1}{3} [E_{4P'} S(pP'\sigma)_3 - V_0^M T(pP'\sigma)_3 + V(pP'\sigma)_3] \\
 &\quad + \frac{2}{3} [E_{4P'} S(pP'\pi)_3 - V_0^M T(pP'\pi)_3 + V(pP'\pi)_3] \\
 V'_{28} &= \frac{1}{3} [E_{4P'} S(pP'\sigma)_3 - V_0^M T(pP'\sigma)_3 + V(pP'\sigma)_3] \\
 &\quad - \frac{1}{3} [E_{4P'} S(pP'\pi)_3 - V_0^M T(pP'\pi)_3 + V(pP'\pi)_3] \\
 K_{3D''_3} &= 4C(D''D''\pi)_1 + 2C(D''D''\delta)_1 + 3C(D''D''\sigma)_2 + 4C(D''D''\pi)_2 \\
 &\quad + 5C(D''D''\delta)_2 \\
 E''_{52} &= E_{3D''} S(D''D''\sigma)_2 - V_0^M T(D''D''\sigma)_2 + V(D''D''\sigma)_2 \\
 E''_{53} &= E_{3D''} S(D''D''\pi)_2 - V_0^M T(D''D''\pi)_2 + V(D''D''\pi)_2 \\
 E''_{54} &= E_{3D''} S(D''D''\delta)_2 - V_0^M T(D''D''\delta)_2 + V(D''D''\delta)_2 \\
 A''_0 &= E_{3D''} - \frac{4A''}{21} + K_{3D''_3} - V_0^M \langle 3D'' | 3D'' \rangle \\
 A''_1 &= E''_{52} \\
 A''_2 &= E''_{53} \\
 A''_3 &= E''_{54} \\
 K_{3D''_2} &= 3C(D''D''\sigma)_1 + 3C(D''D''\delta)_1 + \frac{3}{2}C(D''D''\sigma)_2 + 6C(D''D''\pi)_2 \\
 &\quad + \frac{9}{2}C(D''D''\delta)_2 \\
 B''_0 &= E_{3D''} + \frac{6A''}{21} + K_{3D''_2} - V_0^M \langle 3D'' | 3D'' \rangle \\
 B''_1 &= E''_{52} \\
 B''_2 &= E''_{53} \\
 B''_3 &= E''_{54} \\
 K_{4S''} &= 6C(S''S''\sigma)_1 + 12C(S''S''\sigma)_2 \\
 D''_0 &= E_{4S''} + K_{4S''} - V_0^M \langle 4S'' | 4S'' \rangle \\
 D''_1 &= E_{4S''} S(S''S''\sigma)_2 - V_0^M T(S''S''\sigma)_2 + V(S''S''\sigma)_2 \\
 D''_2 &= E_{4S''} S(S''S''\sigma)_6 - V_0^M T(S''S''\sigma)_6 + V(S''S''\sigma)_6
 \end{aligned}$$

Appendice V

$$\begin{aligned}
 D''_3 &= E_{4S''} S(S''S''\sigma)_8 - V_0^M T(S''S''\sigma)_8 + V(S''S''\sigma)_8 \\
 D''_4 &= E_{4S''} S(S''S''\sigma)_{10} - V_0^M T(S''S''\sigma)_{10} + V(S''S''\sigma)_{10} \\
 K_{4P''} &= 2C(P''P''\sigma)_1 + 4C(P''P''\pi)_1 + 4C(P''P''\sigma)_2 + 8C(P''P''\pi)_2 \\
 P''_0 &= E_{4P''} + K_{4P''} - V_0^M \langle 4P'' | 4P'' \rangle \\
 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''_3 &= E''_{53} - E''_{54} \\
 V''_4 &= E''_{52} - E''_{54} \\
 V''_5 &= E_{4S''} S(D''S''\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_{4P''} S(S''P''\sigma)_2 - V_0^M T(S''P''\sigma)_2 + V(S''P''\sigma)_2 \\
 V''_9 &= E_{4P''} S(S''P''\sigma)_6 - V_0^M T(S''P''\sigma)_6 + V(S''P''\sigma)_6 \\
 V''_{12} &= P''_1 - P''_2 \\
 V''_{13} &= P''_5 - P''_6 \\
 V''_{14} &= P''_7 - P''_8 \\
 E''_{39} &= E_{3D''} S(sD''\sigma)_1 - V_0^M T(sD''\sigma)_1 + V(sD''\sigma)_1 \\
 V''_{16} &= E''_{39} \\
 V''_{17} &= E_{4S''} S(sS''\sigma)_1 - V_0^M T(sS''\sigma)_1 + V(sS''\sigma)_1 \\
 V''_{18} &= E_{4S''} S(sS''\sigma)_3 - V_0^M T(sS''\sigma)_3 + V(sS''\sigma)_3 \\
 V''_{19} &= E_{4P''} S(sP''\sigma)_1 - V_0^M T(sP''\sigma)_1 + V(sP''\sigma)_1 \\
 V''_{20} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [E_{4P''} S(sP''\sigma)_3 - V_0^M T(sP''\sigma)_3 + V(sP''\sigma)_3] \\
 E''_{44} &= E_{3D''} S(pD''\sigma)_1 - V_0^M T(pD''\sigma)_1 + V(pD''\sigma)_1 \\
 E''_{45} &= E_{3D''} S(pD''\pi)_1 - V_0^M T(pD''\pi)_1 + V(pD''\pi)_1 \\
 V''_{21} &= E''_{45} \\
 V''_{22} &= E''_{44} \\
 V''_{23} &= E_{4S''} S(pS''\sigma)_1 - V_0^M T(pS''\sigma)_1 + V(pS''\sigma)_1 \\
 V''_{24} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [E_{4S''} S(pS''\sigma)_3 - V_0^M T(pS''\sigma)_3 + V(pS''\sigma)_3] \\
 V''_{25} &= E_{4P''} S(pP''\sigma)_1 - V_0^M T(pP''\sigma)_1 + V(pP''\sigma)_1
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V''_{26} &= E_{4P''} S(\rho P''\pi)_1 - V_0^M T(\rho P''\pi)_1 + V(\rho P''\pi)_1 \\
 E''_{50} &= E_{4P''} S(\rho P''\sigma)_3 - V_0^M T(\rho P''\sigma)_3 + V(\rho P''\sigma)_3 \\
 E''_{51} &= E_{4P''} S(\rho P''\pi)_3 - V_0^M T(\rho P''\pi)_3 + V(\rho P''\pi)_3 \\
 V''_{27} &= \frac{1}{3} [E''_{50} + 2E''_{51}] \\
 V''_{28} &= \frac{1}{3} [E''_{50} - E''_{51}] \\
 E_{86} &= E_{3D''} S(D'D''\sigma)_2 - V_0^M T(D'D''\sigma)_2 + V(D'D''\sigma)_2 \\
 E_{87} &= E_{3D''} S(D'D''\pi)_2 - V_0^M T(D'D''\pi)_2 + V(D'D''\pi)_2 \\
 E_{88} &= E_{3D''} S(D'D''\delta)_2 - V_0^M T(D'D''\delta)_2 + V(D'D''\delta)_2 \\
 A_1 &= E_{86} \\
 A_2 &= E_{87} \\
 A_3 &= E_{88} \\
 B_1 &= E_{86} \\
 B_2 &= E_{87} \\
 B_3 &= E_{88} \\
 D_1 &= E_{4S''} S(S'S''\sigma)_2 - V_0^M T(S'S''\sigma)_2 + V(S'S''\sigma)_2 \\
 D_2 &= E_{4S''} S(S'S''\sigma)_4 - V_0^M T(S'S''\sigma)_4 + V(S'S''\sigma)_4 \\
 D_3 &= E_{4S''} S(S'S''\sigma)_6 - V_0^M T(S'S''\sigma)_6 + V(S'S''\sigma)_6 \\
 P_1 &= E_{4P''} S(P'P''\sigma)_2 - V_0^M T(P'P''\sigma)_2 + V(P'P''\sigma)_2 \\
 P_2 &= E_{4P''} S(P'P''\pi)_2 - V_0^M T(P'P''\pi)_2 + V(P'P''\pi)_2 \\
 P_3 &= E_{4P''} S(P'P''\sigma)_4 - V_0^M T(P'P''\sigma)_4 + V(P'P''\sigma)_4 \\
 P_4 &= E_{4P''} S(P'P''\pi)_4 - V_0^M T(P'P''\pi)_4 + V(P'P''\pi)_4 \\
 P_5 &= E_{4P''} S(P'P''\sigma)_6 - V_0^M T(P'P''\sigma)_6 + V(P'P''\sigma)_6 \\
 P_6 &= E_{4P''} S(P'P''\pi)_6 - V_0^M T(P'P''\pi)_6 + V(P'P''\pi)_6 \\
 R_4 &= E_{87} - E_{88} \\
 R_5 &= E_{86} - E_{88} \\
 R_6 &= E_{4S''} S(D'S''\sigma)_2 - V_0^M T(D'S''\sigma)_2 + V(D'S''\sigma)_2 \\
 R_7 &= E_{86} - E_{88} \\
 R_8 &= A_2 + A_3 \\
 R_9 &= 3A_1 + A_3 \\
 R_{10} &= B_1 + 3B_3 \\
 R_{11} &= B_1 + 12B_2 + 3B_3 \\
 R_{12} &= B_1 - 4B_2 + 3B_3 \\
 R_{13} &= 3B_1 + 4B_2 + 9B_3
 \end{aligned}$$

Appendice V

$$\begin{aligned}
 R_{14} &= E_{3D''} S(S'D''\sigma)_2 - V_0^M T(S'D''\sigma)_2 + V(S'D''\sigma)_2 \\
 R_{15} &= R_{14} \\
 R_{16} &= E_{4P''} S(S'P''\sigma)_2 - V_0^M T(S'D''\sigma)_2 + V(S'D''\sigma)_2 \\
 R_{17} &= E_{4P''} S(S'P''\sigma)_4 - V_0^M T(S'P''\sigma)_4 + V(S'P''\sigma)_4 \\
 R_{18} &= E_{4P''} S(S'P''\sigma)_6 - V_0^M T(S'P''\sigma)_6 + V(S'P''\sigma)_6 \\
 R_{19} &= E_{4P''} S(D'P''\sigma)_2 - V_0^M T(D'P''\sigma)_2 + V(D'P''\sigma)_2 \\
 R_{20} &= E_{4P''} S(D'P''\pi)_2 - V_0^M T(D'P''\pi)_2 + V(D'P''\pi)_2 \\
 R_{21} &= R_{19} - 2\sqrt{3}R_{20} \\
 R_{22} &= R_{19} + 2\sqrt{3}R_{20} \\
 R_{23} &= \sqrt{3}R_{19} + 2R_{20} \\
 R_{24} &= \sqrt{3}R_{19} - 2R_{20} \\
 E_{119} &= E_{3D''} S(P'D''\sigma)_2 - V_0^M T(P'D''\sigma)_2 + V(P'D''\sigma)_2 \\
 E_{120} &= E_{3D''} S(P'D''\pi)_2 - V_0^M T(P'D''\pi)_2 + V(P'D''\pi)_2 \\
 R_{25} &= E_{119} \\
 R_{26} &= E_{120} \\
 R_{27} &= R_{25} \\
 R_{28} &= R_{26} \\
 R_{29} &= R_{27} - 2\sqrt{3}R_{28} \\
 R_{30} &= \sqrt{3}R_{27} + 2R_{28} \\
 R_{301} &= R_{27} + 2\sqrt{3}R_{28} \\
 R_{31} &= R_{25} - 2\sqrt{3}R_{26} \\
 R_{32} &= \sqrt{3}R_{25} + 2R_{26} \\
 R_{33} &= \sqrt{3}R_{27} - 2R_{28} \\
 R_{34} &= E_{4S''} S(P'S''\sigma)_2 - V_0^M T(P'S''\sigma)_2 + V(P'S''\sigma)_2 \\
 R_{35} &= E_{4S''} S(P'S''\sigma)_4 - V_0^M T(P'S''\sigma)_4 + V(P'S''\sigma)_4 \\
 R_{36} &= E_{4S''} S(P'S''\sigma)_6 - V_0^M T(P'S''\sigma)_6 + V(P'S''\sigma)_6 \\
 R_{37} &= P_1 + P_2 \\
 R_{38} &= 2P_5 + P_6 \\
 R_{39} &= P_5 + 5P_6 \\
 R_{40} &= P_1 + P_2 \\
 R_{41} &= P_5 - P_6 \\
 R_{42} &= E_{3D''} S(sD''\sigma)_1 - V_0^M T(sD''\sigma)_1 + V(sD''\sigma)_1 \\
 E_{105} &= E_{3D''} S(D's\sigma)_1 - V_0^M T(D's\sigma)_1 + V(D's\sigma)_1 \\
 R_{43} &= E_{4S''} S(sS''\sigma)_1 - V_0^M T(sS''\sigma)_1 + V(sS''\sigma)_1
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_{44} &= E_{4S''} S(sS''\sigma)_3 - V_0^M T(sS''\sigma)_3 + V(sS''\sigma)_3 \\
 R_{45} &= E_{4P''} S(sP''\sigma)_1 - V_0^M T(sP''\sigma)_1 + V(sP''\sigma)_1 \\
 R_{46} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [E_{4P''} S(sP''\sigma)_3 - V_0^M T(sP''\sigma)_3 + V(sP''\sigma)_3] \\
 R_{47} &= E_{3D''} S(pD''\pi)_1 - V_0^M T(pD''\pi)_1 + V(pD''\pi)_1 \\
 R_{48} &= E_{3D''} S(pD''\sigma)_1 - V_0^M T(pD''\sigma)_1 + V(pD''\sigma)_1 \\
 R_{49} &= E_{4S''} S(pS''\sigma)_1 - V_0^M T(pS''\sigma)_1 + V(pS''\sigma)_1 \\
 R_{50} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [E_{4S''} S(pS''\sigma)_3 - V_0^M T(pS''\sigma)_3 + V(pS''\sigma)_3] \\
 R_{51} &= E_{4P''} S(pP''\sigma)_1 - V_0^M T(pP''\sigma)_1 + V(pP''\sigma)_1 \\
 R_{52} &= E_{4P''} S(pP''\pi)_1 - V_0^M T(pP''\pi)_1 + V(pP''\pi)_1 \\
 R_{53} &= E_{4P''} S(pP''\sigma)_3 - V_0^M T(pP''\sigma)_3 + V(pP''\sigma)_3 \\
 R_{54} &= E_{4P''} S(pP''\pi)_3 - V_0^M T(pP''\pi)_3 + V(pP''\pi)_3 \\
 R_{55} &= \frac{1}{3} [R_{53} + 2R_{54}] \\
 R_{56} &= \frac{1}{3} [R_{53} - R_{54}] \\
 R_{57} &= E_{105} \\
 R_{58} &= E_{4S'} S(S's\sigma)_1 - V_0^M T(S's\sigma)_1 + V(S's\sigma)_1 \\
 R_{59} &= E_{4S'} S(S's\sigma)_3 - V_0^M T(S's\sigma)_3 + V(S's\sigma)_3 \\
 R_{60} &= E_{4P'} S(P's\sigma)_1 - V_0^M T(P's\sigma)_1 + V(P's\sigma)_1 \\
 R_{61} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [E_{4P'} S(P's\sigma)_3 - V_0^M T(P's\sigma)_3 + V(P's\sigma)_3] \\
 R_{62} &= E_{3D'} S(D'p\pi)_1 - V_0^M T(D'p\pi)_1 + V(D'p\pi)_1 \\
 R_{63} &= E_{3D'} S(D'p\sigma)_1 - V_0^M T(D'p\sigma)_1 + V(D'p\sigma)_1 \\
 R_{64} &= E_{4S'} S(S'p\sigma)_1 - V_0^M T(S'p\sigma)_1 + V(S'p\sigma)_1 \\
 R_{65} &= \frac{1}{3} [E_{4S'} S(S'p\sigma)_3 - V_0^M T(S'p\sigma)_3 + V(S'p\sigma)_3] \\
 R_{66} &= E_{4P'} S(P'p\sigma)_1 - V_0^M T(P'p\sigma)_1 + V(P'p\sigma)_1 \\
 R_{67} &= E_{4P'} S(P'p\pi)_1 - V_0^M T(P'p\pi)_1 + V(P'p\pi)_1 \\
 R_{70} &= E_{4P'} S(P'p\sigma)_3 - V_0^M T(P'p\sigma)_3 + V(P'p\sigma)_3 \\
 R_{71} &= E_{4P'} S(P'p\pi)_3 - V_0^M T(P'p\pi)_3 + V(P'p\pi)_3 \\
 R_{68} &= \frac{1}{3} [R_{70} + 2R_{71}] \\
 R_{69} &= \frac{1}{3} [R_{70} - R_{71}]
 \end{aligned}$$

**Tableau (II.3) : Éléments de matrice pour la méthode C.L.O.A
dans le cas de la structure monoclinique [Symétrie C_{2h}^s].**

HR et HI sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'Hamiltonien .

1) Partie réelle HR

Interaction oxygène O' - oxygène O'

$$\begin{aligned}
 \text{HR}(1, 1) &= s_0 + 2s_1(\cos Z \cos X + \cos Z \cos Y + \cos X \cos Y) \\
 &\quad + 2s_1(\sin Z \sin X + \sin Z \sin Y + \sin X \sin Y) \\
 \text{HR}(2, 2) &= p_0 + (p_1 + p_2)(\cos Z \cos X + \cos X \cos Y + \sin Z \sin X + \sin X \sin Y) \\
 &\quad + 2p_2(\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y) \\
 \text{HR}(3, 3) &= p_0 + (p_1 + p_2)(\cos Z \cos Y + \cos X \cos Y + \sin Z \sin Y + \sin X \sin Y) \\
 &\quad + 2p_2(\cos Z \cos X + \sin Z \sin X) \\
 \text{HR}(4, 4) &= p_0 + (p_1 + p_2)(\cos Z \cos X + \cos Z \cos Y + \sin Z \sin X + \sin Z \sin Y) \\
 &\quad + 2p_2(\cos X \cos Y + \sin X \sin Y) \\
 \text{HR}(2, 3) &= -V_2(\cos X \cos Y + \sin X \sin Y) \\
 \text{HR}(2, 4) &= -V_2(\cos Z \cos X + \sin Z \sin X) \\
 \text{HR}(3, 4) &= -V_2(\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y)
 \end{aligned}$$

Intéraction métal M' - métal M'

$$\begin{aligned}
 \text{HR}(5, 5) &= A'_0 + (A'_2 + A'_3)(\cos Z \cos X + \cos Z \cos Y + \sin Z \sin X + \sin Z \sin Y) \\
 &\quad + \frac{1}{2}(3A'_1 + A'_3)(\cos X \cos Y + \sin X \sin Y) \\
 \text{HR}(6, 6) &= A'_0 + (A'_2 + A'_3)(\cos Z \cos X + \cos X \cos Y + \sin Z \sin X + \sin X \sin Y) \\
 &\quad + \frac{1}{2}(3A'_1 + A'_3)(\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y) \\
 \text{HR}(7, 7) &= A'_0 + (A'_2 + A'_3)(\cos Z \cos Y + \cos X \cos Y + \sin Z \sin Y + \sin X \sin Y) \\
 &\quad + \frac{1}{2}(3A'_1 + A'_3)(\cos Z \cos X + \sin Z \sin X) \\
 \text{HR}(8, 8) &= B'_0 + (B'_1 + 3B'_3)(\cos X \cos Y + \sin X \sin Y) \\
 &\quad + \frac{1}{8}(B'_1 + 12B'_2 + 3B'_3)(\cos Z \cos X + \cos Z \cos Y + \sin Z \sin X + \sin Z \sin Y)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(9,9) &= B'_0 + 2B'_2 (\cos X \cos Y + \sin X \sin Y) \\ &+ \frac{1}{8}(3B'_1 + 4B'_2 + 9B'_3)(\cos Z \cos X + \cos Z \cos Y + \sin Z \sin X + \sin Z \sin Y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(10,10) &= D'_0 + 2D'_1(\cos Z \cos X + \cos Z \cos Y + \cos X \cos Y) \\ &+ 2D'_1(\sin Z \sin X + \sin Z \sin Y + \sin X \sin Y) \\ &+ 4D'_2[(\cos Z \cos Y - \sin Z \sin Y) \cos 2X + (\cos Z \cos X - \sin Z \sin X) \cos 2Y] \\ &+ 4D'_2[(\cos X \cos Y - \sin X \sin Y) \cos 2Z] + 4D'_3[\cos 2Y (\cos 2X + \cos 2Z)] \\ &+ 4D'_3[\cos 2X \cos 2Z] + 2D'_4[\cos (3X+Y) + \cos (3X+Z)] \\ &+ 2D'_4[\cos (3Y+X) + \cos (3Y+Z) + \cos (3Z+X) + \cos (3Z+Y)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(11,11) &= P'_0 + (P'_1 + P'_2)(\cos Z \cos X + \cos X \cos Y + \sin Z \sin X + \sin X \sin Y) \\ &+ 2P'_2(\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y) \\ &+ \frac{4}{3}(2P'_5 + P'_6)(\cos Z \cos Y - \sin Z \sin Y) \cos 2X \\ &+ \frac{2}{3}(P'_5 + 5P'_6)(\cos Z \cos X - \sin Z \sin X) \cos 2Y \\ &+ \frac{2}{3}(P'_5 + 5P'_6)(\cos X \cos Y - \sin X \sin Y) \cos 2Z \\ &+ 2(P'_7 + P'_8)(\cos 2Z + \cos 2Y) \cos 2X + 4P'_8 \cos 2Z \cos 2Y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(12,12) &= P'_0 + (P'_1 + P'_2)(\cos Z \cos Y + \cos X \cos Y + \sin Z \sin Y + \sin X \sin Y) \\ &+ 2P'_2(\cos Z \cos X + \sin Z \sin X) \\ &+ \frac{4}{3}(2P'_5 + P'_6)(\cos Z \cos X - \sin Z \sin X) \cos 2Y \\ &+ \frac{2}{3}(P'_5 + 5P'_6)(\cos Z \cos Y - \sin Z \sin Y) \cos 2X \\ &+ \frac{2}{3}(P'_5 + 5P'_6)(\cos X \cos Y - \sin X \sin Y) \cos 2Z \\ &+ 2(P'_7 + P'_8)(\cos 2X + \cos 2Z) \cos 2Y + 4P'_8 \cos 2X \cos 2Z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(13,13) &= P'_0 + (P'_1 + P'_2)(\cos Z \cos X + \cos Z \cos Y + \sin Z \sin X + \sin Z \sin Y) \\ &+ 2P'_2(\cos X \cos Y + \sin X \sin Y) \\ &+ \frac{4}{3}(2P'_5 + P'_6)(\cos X \cos Y - \sin X \sin Y) \cos 2Z \\ &+ \frac{2}{3}(P'_5 + 5P'_6)(\cos Z \cos Y - \sin Z \sin Y) \cos 2X \\ &+ \frac{2}{3}(P'_5 + 5P'_6)(\cos Z \cos X - \sin Z \sin X) \cos 2Y \\ &+ 2(P'_7 + P'_8)(\cos 2X + \cos 2Y) \cos 2Z + 4P'_8 \cos 2X \cos 2Y \end{aligned}$$

$$\text{HR}(5,6) = - V'_3 (\cos Z \cos X + \sin Z \sin X)$$

$$\text{HR}(5,7) = - V'_3 (\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y)$$

$$\begin{aligned}
 \text{HR}(5, 8) &= \frac{\sqrt{3}}{2}(B'_1 - B'_3)(\cos X \cos Y + \sin X \sin Y) \\
 \text{HR}(5, 10) &= -\sqrt{3} V'_5 (\cos X \cos Y + \sin X \sin Y) \\
 \text{HR}(6, 7) &= -V'_3 (\cos X \cos Y + \sin X \sin Y) \\
 \text{HR}(6, 8) &= -\frac{\sqrt{3}}{4} (B'_1 - B'_3)(\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y) \\
 \text{HR}(6, 9) &= \frac{3}{4} (B'_1 - B'_3)(\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y) \\
 \text{HR}(6, 10) &= -\sqrt{3} V'_5 (\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y) \\
 \text{HR}(7, 8) &= -\frac{\sqrt{3}}{4} (B'_1 - B'_3)(\cos Z \cos X + \sin Z \sin X) \\
 \text{HR}(7, 9) &= -\frac{3}{4} (B'_1 - B'_3)(\cos Z \cos X + \sin Z \sin X) \\
 \text{HR}(7, 10) &= -\sqrt{3} V'_5 (\cos Z \cos X + \sin Z \sin X) \\
 \text{HR}(8, 9) &= \frac{\sqrt{3}}{8} (B'_1 - 4B'_2 + 3B'_3)[(\cos X - \cos Y) \cos Z + (\sin X - \sin Y) \sin Z] \\
 \text{HR}(8, 10) &= \frac{1}{2} V'_5 [(\cos X + \cos Y) \cos Z + (\sin X + \sin Y) \sin Z - 2 \cos(X-Y)] \\
 \text{HR}(9, 10) &= \frac{\sqrt{3}}{2} V'_5 [(\cos X - \cos Y) \cos Z + (\sin X - \sin Y) \sin Z] \\
 \\
 \text{HR}(11, 12) &= -V'_{12} \cos(X-Y) - \frac{4}{3} V'_{13} [\sin(Z+Y) \sin 2X + \sin(X+Z) \sin 2Y] \\
 &\quad + \frac{2}{3} V'_{13} \cos(X+Y) \cos 2Z - 2V'_{14} \sin 2X \sin 2Y \\
 \text{HR}(11, 13) &= -V'_{12} \cos(X-Z) - \frac{4}{3} V'_{13} [\sin(Y+Z) \sin 2X + \sin(X+Y) \sin 2Z] \\
 &\quad + \frac{2}{3} V'_{13} \cos(X+Z) \cos 2Y - 2V'_{14} \sin 2X \sin 2Z \\
 \text{HR}(12, 13) &= -V'_{12} \cos(Y-Z) - \frac{4}{3} V'_{13} [\sin(Z+X) \sin 2Y + \sin(X+Y) \sin 2Z] \\
 &\quad + \frac{2}{3} V'_{13} \cos(Y+Z) \cos 2X - 2V'_{14} \sin 2Y \sin 2Z
 \end{aligned}$$

Interaction oxygène O' - métal M'

$$\begin{aligned}
 \text{HR}(1, 8) &= \frac{1}{2} V'_{16} \left[2\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (X+3Y) - \cos \frac{1}{2} (3X+Y) \right] \\
 \text{HR}(1, 9) &= \frac{\sqrt{3}}{2} V'_{16} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+Y) - \cos \frac{1}{2} (X+3Y) \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{HR}(1, 10) &= V'_{17} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (X+3Y) + \cos \frac{1}{2} (3X+Y) \right] \\
 &+ V'_{18} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\
 &+ V'_{18} \left[\cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) + \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) \right] \\
 \text{HR}(1, 11) &= - V'_{19} \cos \frac{1}{2} (3X+Y) - V'_{20} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\
 &+ V'_{20} \left[\cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) + \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) \right] \\
 \text{HR}(1, 12) &= - V'_{19} \cos \frac{1}{2} (X+3Y) - V'_{20} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\
 &+ V'_{20} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \\
 \text{HR}(1, 13) &= - V'_{19} \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + V'_{20} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\
 &+ V'_{20} \left[\cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) - \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) \right] \\
 \text{HR}(2, 5) &= - V'_{21} \cos \frac{1}{2} (X+3Y) \\
 \text{HR}(2, 7) &= - V'_{21} \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) \\
 \text{HR}(2, 8) &= \frac{1}{2} V'_{22} \cos \frac{1}{2} (3X+Y) \\
 \text{HR}(2, 9) &= - \frac{\sqrt{3}}{2} V'_{22} \cos \frac{1}{2} (3X+Y) \\
 \text{HR}(2, 10) &= - V'_{23} \cos \frac{1}{2} (3X+Y) + V'_{24} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \\
 &- V'_{24} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\
 \text{HR}(2, 11) &= V'_{25} \cos \frac{1}{2} (3X+Y) + V'_{26} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (X+3Y) \right] \\
 &+ V'_{27} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \\
 &+ V'_{27} \left[\cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(2, 12) &= V'_{28} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ &\quad + V'_{28} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(2, 13) &= V'_{28} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \\ &\quad + V'_{28} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(3, 5) = - V'_{21} \cos \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$\text{HR}(3, 6) = - V'_{21} \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z)$$

$$\text{HR}(3, 8) = \frac{1}{2} V'_{22} \cos \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$\text{HR}(3, 9) = \frac{\sqrt{3}}{2} V'_{22} \cos \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(3, 10) &= - V'_{23} \cos \frac{1}{2} (X+3Y) + V'_{24} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \\ &\quad + V'_{24} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(3, 11) = \text{HR}(2, 12)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(3, 12) &= V'_{25} \cos \frac{1}{2} (X+3Y) + V'_{26} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+Y) \right] \\ &\quad + V'_{27} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ &\quad + V'_{27} \left[\cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) + \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(3, 13) &= V'_{28} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \\ &\quad - V'_{28} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(4, 6) = - V'_{21} \cos \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$\text{HR}(4, 7) = - V'_{21} \cos \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$\text{HR}(4, 8) = - V'_{22} \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(4, 10) &= - V'_{23} \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + V'_{24} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ &\quad + V'_{24} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$HR(4, 11) = HR(2, 13)$$

$$HR(4, 12) = HR(3, 13)$$

$$HR(4, 13) = V'_{25} \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + v'_{26} \left[\cos \frac{1}{2} (X+3Y) + \cos \frac{1}{2} (3X+Y) \right] \\ + V'_{27} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \\ + V'_{27} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right]$$

Interaction oxygène Oⁿ - oxygène Oⁿ

$$HR(14, 14) = HR(1, 1)$$

$$HR(15, 15) = HR(2, 2)$$

$$HR(16, 16) = HR(3, 3)$$

$$HR(17, 17) = HR(4, 4)$$

$$HR(15, 16) = HR(2, 3)$$

$$HR(15, 17) = HR(2, 4)$$

$$HR(16, 17) = HR(3, 4)$$

Interaction métal Mⁿ - métal Mⁿ

$$HR(18, 18) = A''_0 + (A''_2 + A''_3)(\cos Z \cos X + \cos Z \cos Y + \sin Z \sin X + \sin Z \sin Y) \\ + \frac{1}{2} (3A''_1 + A''_3)(\cos X \cos Y + \sin X \sin Y)$$

$$HR(19, 19) = A''_0 + (A''_2 + A''_3)(\cos Z \cos X + \cos X \cos Y + \sin Z \sin X + \sin X \sin Y) \\ + \frac{1}{2} (3A''_1 + A''_3)(\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y)$$

$$HR(20, 20) = A''_0 + (A''_2 + A''_3)(\cos Z \cos Y + \cos X \cos Y + \sin Z \sin Y + \sin X \sin Y) \\ + \frac{1}{2} (3A''_1 + A''_3)(\cos Z \cos X + \sin Z \sin X)$$

$$HR(21, 21) = B''_0 + (B''_1 + 3B''_3)(\cos X \cos Y + \sin Z \sin Y) \\ + \frac{1}{8} (B''_1 + 12B''_2 + 3B''_3)(\cos Z \cos X + \cos Z \cos Y + \sin Z \sin X + \sin Z \sin Y)$$

$$HR(22, 22) = B''_0 + 2B''_2(\cos X \cos Y + \sin X \sin Y) \\ + \frac{1}{8} (3B''_1 + 4B''_2 + 9B''_3)(\cos Z \cos X + \cos Z \cos Y + \sin Z \sin X + \sin Z \sin Y)$$

Appendice V

$$\begin{aligned}
 \text{HR}(23, 23) = & D''_0 + 2D''_1(\cos Z \cos X + \cos Z \cos Y + \cos X \cos Y) \\
 & + 2D''_1(\sin Z \sin X + \sin Z \sin Y + \sin X \sin Y) \\
 & + 4D''_2[(\cos Z \cos Y - \sin Z \sin Y) \cos 2X + (\cos Z \cos X - \sin Z \sin X) \cos 2Y] \\
 & + 4D''_2[(\cos X \cos Y - \sin X \sin Y) \cos 2Z] \\
 & + 4D''_3[\cos 2X \cos 2Y + \cos 2X \cos 2Z + \cos 2Y \cos 2Z] \\
 & + 2D''_4[\cos(3X+Y) + \cos(3X+Z)] \\
 & + 2D''_4[\cos(3Y+X) + \cos(3Y+Z) + \cos(3Z+X) + \cos(3Z+Y)]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{HR}(24, 24) = & P''_0 + (P''_1 + P''_2)(\cos Z \cos X + \cos X \cos Y + \sin Z \sin X + \sin X \sin Y) \\
 & + 2P''_2(\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y) \\
 & + \frac{4}{3}(2P''_5 + P''_6)(\cos Z \cos Y - \sin Z \sin Y) \cos 2X \\
 & + \frac{2}{3}(P''_5 + 5P''_6)(\cos Z \cos X - \sin Z \sin X) \cos 2Y \\
 & + \frac{2}{3}(P''_5 + 5P''_6)(\cos X \cos Y - \sin X \sin Y) \cos 2Z \\
 & + 2(P''_7 + P''_8)(\cos 2Z + \cos 2Y) \cos 2X + 4P''_8 \cos 2Z \cos 2Y
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{HR}(25, 25) = & P''_0 + (P''_1 + P''_2)(\cos Z \cos Y + \cos X \cos Y + \sin Z \sin Y + \sin X \sin Y) \\
 & + 2P''_2(\cos Z \cos X + \sin Z \sin X) \\
 & + \frac{4}{3}(2P''_5 + P''_6)(\cos Z \cos X - \sin Z \sin X) \cos 2Y \\
 & + \frac{2}{3}(P''_5 + 5P''_6)(\cos Z \cos Y - \sin Z \sin Y) \cos 2X \\
 & + \frac{2}{3}(P''_5 + 5P''_6)(\cos X \cos Y - \sin X \sin Y) \cos 2Z \\
 & + 2(P''_7 + P''_8)(\cos 2X + \cos 2Z) \cos 2Y + 4P''_8 \cos 2X \cos 2Z
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{HR}(26, 26) = & P''_0 + (P''_1 + P''_2)(\cos Z \cos X + \cos Z \cos Y + \sin Z \sin X + \sin Z \sin Y) \\
 & + 2P''_2(\cos X \cos Y + \sin X \sin Y) \\
 & + \frac{4}{3}(2P''_5 + P''_6)(\cos X \cos Y - \sin X \sin Y) \cos 2Z \\
 & + \frac{2}{3}(P''_5 + 5P''_6)(\cos Z \cos Y - \sin Z \sin Y) \cos 2X \\
 & + \frac{2}{3}(P''_5 + 5P''_6)(\cos Z \cos X - \sin Z \sin X) \cos 2Y \\
 & + 2(P''_7 + P''_8)(\cos 2X + \cos 2Y) \cos 2Z + 4P''_8 \cos 2X \cos 2Y
 \end{aligned}$$

$$\text{HR}(18, 19) = -V''_3(\cos Z \cos X + \sin Z \sin X)$$

$$\text{HR}(18, 20) = -V''_3(\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y)$$

$$\text{HR}(18, 21) = \frac{\sqrt{3}}{2}(B''_1 - B''_3)(\cos X \cos Y + \sin X \sin Y)$$

$$\text{HR}(18, 23) = -\sqrt{3}V''_5(\cos X \cos Y + \sin X \sin Y)$$

$$\text{HR}(19, 20) = -V''_3(\cos X \cos Y + \sin X \sin Y)$$

$$HR(19,21) = -\frac{\sqrt{3}}{4} (B''_1 - B''_3)(\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y)$$

$$HR(19,22) = \frac{3}{4} (B''_1 - B''_3)(\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y)$$

$$HR(19,23) = -\sqrt{3} V''_5 (\cos Z \cos Y + \sin Z \sin Y)$$

$$HR(20,21) = -\frac{\sqrt{3}}{4} (B''_1 - B''_3)(\cos Z \cos X + \sin Z \sin X)$$

$$HR(20,22) = -\frac{3}{4} (B''_1 - B''_3)(\cos Z \cos X + \sin Z \sin X)$$

$$HR(20,23) = -\sqrt{3} V''_5 (\cos Z \cos X + \sin Z \sin X)$$

$$HR(21,22) = \frac{\sqrt{3}}{8} (B''_1 - 4B''_2 + 3B''_3)[(\cos X - \cos Y) \cos Z + (\sin X - \sin Y) \sin Z]$$

$$HR(21,23) = \frac{1}{2} V''_5 [(\cos X + \cos Y) \cos Z + (\sin X + \sin Y) \sin Z - 2\cos(X-Y)]$$

$$HR(22,23) = \frac{\sqrt{3}}{2} V''_5 [(\cos X - \cos Y) \cos Z + (\sin X - \sin Y) \sin Z]$$

$$HR(24,25) = -V''_{12} \cos(X-Y) - \frac{4}{3} V''_{13} [\sin(Z+Y) \sin 2X + \sin(X+Z) \sin 2Y] \\ + \frac{2}{3} V''_{13} \cos(X+Y) \cos 2Z - 2 V''_{14} \sin 2X \sin 2Y$$

$$HR(24,26) = -V''_{12} \cos(X-Z) - \frac{4}{3} V''_{13} [\sin(Y+Z) \sin 2X + \sin(X+Y) \sin 2Z] \\ + \frac{2}{3} V''_{13} \cos(X+Z) \cos 2Y - 2 V''_{14} \sin 2X \sin 2Z$$

$$HR(25,26) = -V''_{12} \cos(Y-Z) - \frac{4}{3} V''_{13} [\sin(Z+X) \sin 2Y + \sin(X+Y) \sin 2Z] \\ + \frac{2}{3} V''_{13} \cos(Y+Z) \cos 2X - 2 V''_{14} \sin 2Y \sin 2Z$$

Interaction oxygène O'' - métal M''

$$HR(14,21) = V''_{16} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (X-Y) \right]$$

$$HR(14,23) = V''_{17} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + 2\cos \frac{1}{2} (X-Y) \right] + V''_{18} \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \\ + V''_{18} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right]$$

$$HR(14,24) = -V''_{19} \cos \frac{1}{2} (X-Y) - V''_{20} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ + V''_{20} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right]$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(14,25) = & - V''_{19} \cos \frac{1}{2} (X-Y) - V''_{20} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ & - V''_{20} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(14,26) = & - V''_{19} \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + V''_{20} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ & - V''_{20} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(15,18) = - V''_{21} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HR}(15,20) = - V''_{21} \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$\text{HR}(15,21) = \frac{1}{2} V''_{22} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HR}(15,22) = - \frac{\sqrt{3}}{2} V''_{22} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(15,23) = & - V''_{23} \cos \frac{1}{2} (X-Y) + V''_{24} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & - V''_{24} \left[\cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(15,24) = & V''_{25} \cos \frac{1}{2} (X-Y) + V''_{26} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (X-Y) \right] \\ & + V''_{27} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \right] + \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \\ & + V''_{27} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(15,25) = & V''_{28} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ & + V''_{28} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(15,26) = & - V''_{28} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ & + V''_{28} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(16,18) = - V''_{21} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HR}(16,19) = - V''_{21} \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$\text{HR}(16,21) = \frac{1}{2} V''_{22} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HR}(16,22) = \frac{\sqrt{3}}{2} V_{22}^n \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(16,23) = & - V_{23}^n \cos \frac{1}{2} (X-Y) + V_{24}^n \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & + V_{24}^n \left[\cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \text{HR}(16,25) = & V_{25}^n \cos \frac{1}{2} (X-Y) - V_{26}^n \left[\cos \frac{1}{2} (X-Y) + \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \right] \\ & + V_{27}^n \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ & + V_{27}^n \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(16,26) = & V_{28}^n \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & - V_{28}^n \left[\cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(17,19) = - V_{21}^n \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HR}(17,20) = - V_{21}^n \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HR}(17,21) = - V_{22}^n \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(17,23) = & - V_{23}^n \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + V_{24}^n \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ & + V_{24}^n \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(17,24) = \text{HR}(15,26)$$

$$\text{HR}(17,25) = \text{HR}(16,26)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(17,26) = & V_{25}^n \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + 2 V_{26}^n \cos \frac{1}{2} (X-Y) + V_{27}^n \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \\ & + V_{27}^n \left[\cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

Interaction oxygène O' - oxygène O''

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

$$\text{HR}(1,15) = \frac{1}{\sqrt{2}} V_1 (1 + \cos(Z-Y) - \cos(2X+Y+Z) - \cos 2(X+Y))$$

Appendice V

$$HR(1, 16) = \frac{1}{\sqrt{2}} V_1 (1 + \cos(Z-X) - \cos 2(X+Y) - \cos(X+2Y+Z))$$

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

$$HR(2, 14) = - HR(1, 15)$$

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

$$HR(2, 16) = \frac{1}{2} V_2 (1 + \cos 2(X+Y))$$

$$HR(2, 17) = \frac{1}{2} V_2 (\cos(2X+Y+Z) + \cos(Z-Y))$$

$$HR(3, 14) = - HR(1, 16)$$

$$HR(3, 15) = HR(2, 16)$$

$$HR(3, 16) = \frac{1}{2} (p_1 + p_2)(1 + \cos 2(X+Y) + \cos(X+2Y+Z) + \cos(Z-X)) \\ + p_2 (\cos(2X+Y+Z) + \cos(Z-Y))$$

$$HR(3, 17) = \frac{1}{2} V_2 (\cos(X+2Y+Z) + \cos(Z-X))$$

$$HR(4, 14) = - HR(1, 17)$$

$$HR(4, 15) = HR(2, 17)$$

$$HR(4, 16) = HR(3, 17)$$

$$HR(4, 17) = \frac{1}{2} (p_1 + p_2)(\cos(2X+Y+Z) + \cos(X+2Y+Z) + \cos(Z-Y) + \cos(Z-X)) \\ + p_2 (1 + \cos 2(X+Y))$$

Interaction métal M' - métal M"

$$HR(5, 18) = \frac{1}{2} R_9 \cos(X+Y) + R_8 (\cos(X+Z) + \cos(Y+Z))$$

$$HR(5, 19) = R_4 \cos(X+Z)$$

$$HR(5, 20) = R_4 \cos(Y+Z)$$

$$HR(5, 21) = -\sqrt{3} R_5 \cos(X+Y)$$

$$HR(5, 23) = \sqrt{3} R_6 \cos(X+Y)$$

$$HR(6, 18) = R_4 \cos(X+Z)$$

$$HR(6, 19) = \frac{1}{2} R_9 \cos(Y+Z) + R_8 (\cos(X+Y) + \cos(X+Z))$$

$$HR(6, 20) = R_4 \cos(X+Y)$$

$$HR(6, 21) = \frac{\sqrt{3}}{4} R_5 \cos(Y+Z)$$

$$HR(6, 22) = -\frac{3}{4} R_5 \cos(Y+Z)$$

$$HR(6, 23) = \sqrt{3} R_6 \cos(Y+Z)$$

$$HR(7, 18) = R_4 \cos(Y+Z)$$

$$HR(7, 19) = HR(6, 20)$$

$$HR(7, 20) = \frac{1}{2} R_9 \cos(X+Z) + R_8 (\cos(X+Y) + \cos(Y+Z))$$

$$HR(7, 21) = \frac{\sqrt{3}}{4} R_5 \cos(X+Z)$$

$$HR(7, 22) = \frac{3}{4} R_5 \cos(X+Z)$$

$$HR(7, 23) = \sqrt{3} R_6 \cos(X+Z)$$

$$HR(8, 18) = -\sqrt{3} R_7 \cos(X+Y)$$

$$HR(8, 19) = \frac{\sqrt{3}}{4} R_7 \cos(Y+Z)$$

$$HR(8, 20) = \frac{\sqrt{3}}{4} R_7 \cos(X+Z)$$

$$HR(8, 21) = \frac{1}{8} R_{11} (\cos(X+Z) + \cos(Y+Z)) + \frac{1}{2} R_{10} \cos(X+Y)$$

$$HR(8, 22) = \frac{\sqrt{3}}{8} R_{12} (\cos(X+Z) - \cos(Y+Z))$$

$$HR(8, 23) = \frac{1}{2} R_8 (\cos(X+Z) - 2\cos(X+Y) + \cos(Y+Z))$$

$$HR(9, 19) = -\frac{3}{4} R_7 \cos(Y+Z)$$

$$HR(9, 20) = -\frac{3}{4} R_7 \cos(X+Z)$$

$$HR(9, 21) = HR(8, 22)$$

$$HR(9, 22) = \frac{1}{8} R_{13} (\cos(X+Z) + \cos(Y+Z)) + 2B_2 \cos(X+Y)$$

$$HR(9, 23) = \frac{\sqrt{3}}{2} R_6 (\cos(X+Z) - \cos(Y+Z))$$

$$HR(10, 18) = \sqrt{3} R_{14} \cos(X+Y)$$

$$HR(10, 19) = \sqrt{3} R_{14} \cos(Y+Z)$$

$$HR(10, 20) = \sqrt{3} R_{14} \cos(X+Z)$$

$$HR(10, 21) = \frac{1}{2} R_{15} (\cos(X+Z) - 2\cos(X+Y) + \cos(Y+Z))$$

$$HR(10, 22) = \frac{\sqrt{3}}{2} R_{15} (\cos(X+Z) - \cos(Y+Z))$$

$$\begin{aligned} HR(10, 23) = & 2D_1 (\cos(X+Z) + \cos(X+Y) + \cos(Y+Z)) + 2D_2 (\cos 2X + \cos 2Y + \cos 2Z) \\ & + 2D_3 (\cos(2X+Y-Z) + \cos(2X-Y+Z) + \cos(X+2Y-Z) + \cos(X-2Y-Z)) \\ & + 2D_4 (\cos(X-Y-2Z) + \cos(X-Y+2Z)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(11,24) = & R_{37} (\cos(X+Z) + \cos(X+Y)) + \frac{2}{3} R_{38} (\cos(2X+Y-Z) + \cos(2X-Y+Z)) \\ & + 2P_2 \cos(Y+Z) + 2P_3 \cos 2X + 2P_4 (\cos 2Z + \cos 2Y) \\ & + \frac{1}{3} R_{39} (\cos(X+2Y-Z) + \cos(X-2Y-Z) + \cos(X-Y-2Z) + \cos(X-Y+2Z)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(11,25) = & R_{40} \cos(X+Y) + \frac{1}{3} R_{41} (2\cos(2X+Y-Z) - 2\cos(2X-Y+Z) + 2\cos(X+2Y-Z)) \\ & - \frac{1}{3} R_{41} (2\cos(X-2Y-Z) + \cos(X-Y-2Z) + \cos(X-Y+2Z)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(11,26) = & R_{40} \cos(X+Z) + \frac{1}{3} R_{41} (2\cos(2X-Y+Z) - 2\cos(2X+Y-Z) + 2\cos(X-Y+2Z)) \\ & - \frac{1}{3} R_{41} (\cos(X+2Y-Z) + \cos(X-2Y-Z) - 2\cos(X-Y+2Z)) \end{aligned}$$

$$\text{HR}(12,24) = \text{HR}(11,25)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(12,25) = & R_{37} (\cos(X+Y) + \cos(Y+Z)) + \frac{2}{3} R_{38} (\cos(X+2Y-Z) + \cos(X-2Y-Z)) \\ & + 2P_2 \cos(X+Z) + 2P_3 \cos 2Y + 2P_4 (\cos 2X + \cos 2Z) \\ & + \frac{1}{3} R_{39} (\cos(2X+Y-Z) + \cos(2X-Y+Z) + \cos(X-Y-2Z) + \cos(X-Y+2Z)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(12,26) = & R_{40} \cos(Y+Z) + \frac{1}{3} R_{41} (2\cos(X-2Y-Z) + 2\cos(X-Y-2Z) - 2\cos(X-Y+2Z)) \\ & - \frac{1}{3} R_{41} (\cos(2X+Y-Z) + \cos(2X-Y+Z) - 2\cos(X+2Y-Z)) \end{aligned}$$

$$\text{HR}(13,24) = \text{HR}(11,26)$$

$$\text{HR}(13,25) = \text{HR}(12,26)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(13,26) = & R_{37} (\cos(X+Z) + \cos(Y+Z)) + \frac{2}{3} R_{38} (\cos(X-Y-2Z) + \cos(X-Y+2Z)) \\ & + 2P_2 \cos(X+Y) + 2P_3 \cos 2Z + 2P_4 (\cos 2X + \cos 2Y) \\ & + \frac{1}{3} R_{39} (\cos(2X+Y-Z) + \cos(2X-Y+Z) + \cos(X+2Y-Z) + \cos(X-2Y-Z)) \end{aligned}$$

Interaction oxygène O' - métal M"

$$\text{HR}(1,21) = R_{42} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - \cos \frac{1}{2} (X-Y) \right]$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(1,23) = & R_{43} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + 2\cos \frac{1}{2} (X-Y) \right] + R_{44} \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \\ & + R_{44} \left[\cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(1,24) = & R_{45} \cos \frac{1}{2} (X-Y) + R_{46} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ & - R_{46} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(1,25) &= R_{45} \cos \frac{1}{2} (X-Y) + R_{46} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ &\quad - R_{46} \left[\cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(1,26) &= R_{45} \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + R_{46} \left[\cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ &\quad - R_{46} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(2,18) = R_{47} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HR}(2,20) = R_{47} \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$\text{HR}(2,21) = -\frac{1}{2} R_{48} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HR}(2,22) = \frac{\sqrt{3}}{2} R_{48} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(2,23) &= R_{49} \cos \frac{1}{2} (X-Y) + R_{50} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ &\quad - R_{50} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(2,24) &= R_{51} \cos \frac{1}{2} (X-Y) + R_{52} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (X-Y) \right] \\ &\quad + R_{55} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ &\quad + R_{55} \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(2,25) &= R_{56} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \\ &\quad - R_{56} \left[\cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(2,26) &= R_{56} \left[\cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \\ &\quad - R_{56} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(3,18) = R_{47} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HR}(3,19) = R_{47} \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$\text{HR}(3,21) = -\frac{1}{2} R_{48} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HR}(3,22) = -\frac{\sqrt{3}}{2} R_{48} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(3,23) = & R_{49} \cos \frac{1}{2} (X-Y) + R_{50} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & - R_{50} \left[\cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \text{HR}(3,25) = & R_{51} \cos \frac{1}{2} (X-Y) + R_{52} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (X-Y) \right] \\ & + R_{55} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & + R_{55} \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(3,26) = & R_{56} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \\ & - R_{56} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(4,19) = R_{47} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HR}(4,20) = R_{47} \cos \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HR}(4,21) = R_{48} \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(4,23) = & R_{49} \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + R_{50} \left(\cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right) \\ & - R_{50} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(4,24) = \text{HR}(2,26)$$

$$\text{HR}(4,25) = \text{HR}(3,26)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(4,26) = & R_{51} \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + 2R_{52} \cos \frac{1}{2} (X-Y) + R_{55} \cos \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \\ & + R_{55} \left[\cos \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

Interaction métal M' - oxygène O"

$$\text{HR}(8,14) = \frac{1}{2} R_{57} \left[2\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \cos \frac{1}{2} (X+3Y) - \cos \frac{1}{2} (3X+Y) \right]$$

$$\text{HR}(9,14) = \frac{\sqrt{3}}{2} R_{57} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+Y) - \cos \frac{1}{2} (X+3Y) \right]$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(10, 14) &= R_{58} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (X+3Y) + \cos \frac{1}{2} (3X+Y) \right] \\ &+ R_{59} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \\ &+ R_{59} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(11, 14) &= - R_{60} \cos \frac{1}{2} (3X+Y) + R_{61} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \\ &- R_{61} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(12, 14) &= - R_{60} \cos \frac{1}{2} (X+3Y) + R_{61} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ &- R_{61} \left[\cos \frac{1}{2} (X-3Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(13, 14) &= - R_{60} \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + R_{61} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \\ &- R_{61} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(5, 15) = - R_{62} \cos \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$\text{HR}(7, 15) = - R_{62} \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z)$$

$$\text{HR}(8, 15) = \frac{1}{2} R_{63} \cos \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$\text{HR}(9, 15) = - \frac{\sqrt{3}}{2} R_{63} \cos \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(10, 15) &= - R_{64} \cos \frac{1}{2} (3X+Y) + R_{65} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \\ &- R_{65} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(11, 15) = \text{HR}(2, 11)$$

$$\text{HR}(12, 15) = \text{HR}(2, 12)$$

$$\text{HR}(13, 15) = \text{HR}(2, 13)$$

$$\text{HR}(5, 16) = - R_{62} \cos \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$\text{HR}(6, 16) = - R_{62} \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z)$$

$$\text{HR}(8, 16) = \frac{1}{2} R_{63} \cos \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$\text{HR}(9, 16) = \frac{\sqrt{3}}{2} R_{63} \cos \frac{1}{2} (X+3Y)$$

Appendice V

$$\begin{aligned} \text{HR}(10, 16) = & - R_{64} \cos \frac{1}{2} (X+3Y) + R_{65} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ & - R_{65} \left[\cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) + \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(11, 16) = \text{HR}(12, 15)$$

$$\text{HR}(12, 16) = \text{HR}(3, 12)$$

$$\text{HR}(13, 16) = \text{HR}(3, 13)$$

$$\text{HR}(6, 17) = - R_{62} \cos \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$\text{HR}(7, 17) = - R_{62} \cos \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$\text{HR}(8, 17) = - R_{63} \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z)$$

$$\begin{aligned} \text{HR}(10, 17) = & - R_{64} \cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + R_{65} \left[\cos \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \\ & - R_{65} \left[\cos \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) + \cos \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HR}(11, 17) = \text{HR}(13, 15)$$

$$\text{HR}(12, 17) = \text{HR}(13, 16)$$

$$\text{HR}(13, 17) = \text{HR}(4, 13)$$

2) Partie imaginaire HI

Interaction oxygène O' - oxygène O'

$$HI(1,2) = \sqrt{2} V_1 (\cos Z \sin X + \cos Y \sin X - \cos X \sin Z - \cos X \sin Y)$$

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

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

Interaction métal M' - métal M'

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

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

$$HI(6,12) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V'_6 (\cos Y \sin Z - \cos Z \sin Y) - \sqrt{2} V'_7 (\cos Z \sin X - \cos X \sin Z)$$

$$HI(6,13) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V'_6 (\cos Z \sin Y - \cos Y \sin Z) + \sqrt{2} V'_7 (\cos X \sin Y - \cos Y \sin X)$$

$$HI(7,11) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V'_6 (\cos X \sin Z - \cos Z \sin X) + \sqrt{2} V'_7 (\cos Y \sin Z - \cos Z \sin Y)$$

$$HI(7,13) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V'_6 (\cos Z \sin X - \cos X \sin Z) + \sqrt{2} V'_7 (\cos Y \sin X - \cos X \sin Y)$$

$$HI(8,11) = \frac{\sqrt{2}}{4} V'_6 (2(\cos X \sin Y - \cos Y \sin X) + \cos Z \sin X - \cos X \sin Z) \\ + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V'_7 (\cos X \sin Z - \cos Z \sin X)$$

$$HI(8,12) = \frac{\sqrt{2}}{4} V'_6 (2(\cos Y \sin X - \cos X \sin Y) + \cos Z \sin Y - \cos Y \sin Z) \\ + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V'_7 (\cos Y \sin Z - \cos Z \sin Y)$$

$$HI(8,13) = \frac{\sqrt{2}}{4} (V'_6 + 2\sqrt{3} V'_7) (\cos X + \cos Y) \sin Z - (\sin X + \sin Y) \cos Z$$

$$HI(9,11) = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V'_6 (\cos Z \sin X - \cos X \sin Z) \\ - \frac{1}{\sqrt{2}} V'_7 (2(\cos X \sin Y - \cos Y \sin X) + \cos X \sin Z - \cos Z \sin X)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(9,12) &= \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V'_6 (\cos Y \sin Z - \cos Z \sin Y) \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} V'_7 (2(\cos X \sin Y - \cos Y \sin X) + \cos Z \sin Y - \cos Y \sin Z) \end{aligned}$$

$$\text{HI}(9,13) = \frac{\sqrt{2}}{4} (\sqrt{3} V'_6 - 2 V'_7) ((\cos X - \cos Y) \sin Z - (\sin X - \sin Y) \cos Z)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(10,11) &= -\sqrt{2} V'_8 ((\sin Z + \sin Y) \cos X - (\cos Z + \cos Y) \sin X) \\ &\quad + \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V'_9 (\cos Z \cos Y - \sin Z \sin Y) \sin 2X \\ &\quad + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V'_9 (\cos Z \sin X + \cos X \sin Z) \cos 2Y \\ &\quad + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V'_9 (\cos Y \sin X + \cos X \sin Y) \cos 2Z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(10,12) &= -\sqrt{2} V'_8 [(\sin Z + \sin X) \cos Y - (\cos Z + \cos X) \sin Y] \\ &\quad + \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V'_9 (\cos Z \cos X - \sin Z \sin X) \sin 2Y \\ &\quad + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V'_9 (\cos Z \sin Y + \cos Y \sin Z) \cos 2X \\ &\quad + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V'_9 (\cos X \sin Y + \cos Y \sin X) \cos 2Z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(10,13) &= -\sqrt{2} V'_8 [(\sin X + \sin Y) \cos Z - (\cos X + \cos Y) \sin Z] \\ &\quad + \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V'_9 (\cos X \cos Y - \sin X \sin Y) \sin 2Z \\ &\quad + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V'_9 (\cos Z \sin Y + \cos Y \sin Z) \cos 2X \\ &\quad + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V'_9 (\cos Z \sin X + \cos X \sin Z) \cos 2Y \end{aligned}$$

Interaction oxygène O' - métal M'

$$\text{HI}(1,8) = -\frac{1}{2} V'_{16} \left[2\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (X+3Y) - \sin \frac{1}{2} (3X+Y) \right]$$

$$\text{HI}(1,9) = \frac{\sqrt{3}}{2} V'_{16} \left[\sin \frac{1}{2} (X+3Y) - \sin \frac{1}{2} (3X+Y) \right]$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(1,10) &= -V'_{17} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (X+3Y) + \sin \frac{1}{2} (3X+Y) \right] \\ &\quad - V'_{18} \left[\sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \\ &\quad + V'_{18} \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(1, 11) &= V'_{19} \sin \frac{1}{2} (3X+Y) + V'_{20} \left[\sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ &\quad + V'_{20} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(1, 12) &= V'_{19} \sin \frac{1}{2} (X+3Y) + V'_{20} \left[\sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ &\quad + V'_{20} \left[\sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) + \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(1, 13) &= V'_{19} \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + V'_{20} \left[\sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \\ &\quad + V'_{20} \left[\sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) + \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HI}(2, 5) = V'_{21} \sin \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$\text{HI}(2, 7) = V'_{21} \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z)$$

$$\text{HI}(2, 8) = -\frac{1}{2} V'_{22} \sin \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$\text{HI}(2, 9) = \frac{\sqrt{3}}{2} V'_{22} \sin \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(2, 10) &= V'_{23} \sin \frac{1}{2} (3X+Y) + V'_{24} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \\ &\quad + V'_{24} \left[\sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(2, 11) &= -V'_{25} \sin \frac{1}{2} (3X+Y) - V'_{26} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (X+3Y) \right] \\ &\quad + V'_{27} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ &\quad - V'_{27} \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(2, 12) &= V'_{28} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ &\quad - V'_{28} \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(2, 13) &= V'_{28} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ &\quad + V'_{28} \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \end{aligned}$$

$$\text{HI}(3, 5) = V'_{21} \sin \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$\text{HI}(3, 6) = V'_{21} \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z)$$

$$HI(3,8) = -\frac{1}{2} V'_{22} \sin \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$HI(3,9) = -\frac{\sqrt{3}}{2} V'_{22} \sin \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$HI(3,10) = V'_{23} \sin \frac{1}{2} (X+3Y) + V'_{24} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \\ + V'_{24} \left[\sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right]$$

$$HI(3,11) = HI(2,12)$$

$$HI(3,12) = -V'_{25} \sin \frac{1}{2} (X+3Y) - V'_{26} \left[\sin \frac{1}{2} (3X+Y) + \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) \right] \\ + V'_{27} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ - V'_{27} \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z)$$

$$HI(3,13) = V'_{28} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ + V'_{28} \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z)$$

$$HI(4,6) = V'_{21} \sin \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$HI(4,7) = V'_{21} \sin \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$HI(4,8) = V'_{22} \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z)$$

$$HI(4,10) = V'_{23} \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + V'_{24} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) \right] \\ + V'_{24} \left[\sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right]$$

$$HI(4,11) = HI(2,13)$$

$$HI(4,12) = HI(3,13)$$

$$HI(4,13) = -V'_{25} \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - V'_{26} \left[\sin \frac{1}{2} (X+3Y) + \sin \frac{1}{2} (3X+Y) \right] \\ + V'_{27} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3Y-X+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ - V'_{27} \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z)$$

Interaction oxygène Oⁿ - oxygène Oⁿ

$$HI(14,15) = HI(1,2)$$

$$HI(14, 16) = HI(1, 3)$$

$$HI(14, 17) = HI(1, 4)$$

Interaction métal Mⁿ - métal Mⁿ

$$HI(18, 24) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V_6^n (\cos X \sin Y - \cos Y \sin X) + \sqrt{2} V_7^n (\cos Z \sin Y - \cos Y \sin Z)$$

$$HI(18, 25) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V_6^n (\cos Y \sin X - \cos X \sin Y) + \sqrt{2} V_7^n (\cos Z \sin X - \cos X \sin Z)$$

$$HI(19, 25) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V_6^n (\cos Y \sin Z - \cos Z \sin Y) - \sqrt{2} V_7^n (\cos Z \sin X - \cos X \sin Z)$$

$$HI(19, 26) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V_6^n (\cos Z \sin Y - \cos Y \sin Z) + \sqrt{2} V_7^n (\cos X \sin Y - \cos Y \sin X)$$

$$HI(20, 24) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V_6^n (\cos X \sin Z - \cos Z \sin X) + \sqrt{2} V_7^n (\cos Y \sin Z - \cos Z \sin Y)$$

$$HI(20, 26) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V_6^n (\cos Z \sin X - \cos X \sin Z) + \sqrt{2} V_7^n (\cos Y \sin X - \cos X \sin Y)$$

$$HI(21, 24) = \frac{\sqrt{2}}{4} V_6^n (2(\cos X \sin Y - \cos Y \sin X) + \cos Z \sin X - \cos X \sin Z) \\ + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V_7^n (\cos X \sin Z - \cos Z \sin X)$$

$$HI(21, 25) = \frac{\sqrt{2}}{4} V_6^n (2(\cos Y \sin X - \cos X \sin Y) + \cos Z \sin Y - \cos Y \sin Z) \\ + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V_7^n (\cos Y \sin Z - \cos Z \sin Y)$$

$$HI(21, 26) = \frac{\sqrt{2}}{4} (V_6^n + 2\sqrt{3} V_7^n) (\cos X + \cos Y) \sin Z - (\sin X + \sin Y) \cos Z$$

$$HI(22, 24) = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V_6^n (\cos Z \sin X - \cos X \sin Z) \\ - \frac{1}{\sqrt{2}} V_7^n (2(\cos X \sin Y - \cos Y \sin X) + \cos X \sin Z - \cos Z \sin X)$$

$$HI(22, 25) = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} V_6^n (\cos Y \sin Z - \cos Z \sin Y) \\ - \frac{1}{\sqrt{2}} V_7^n (2(\cos X \sin Y - \cos Y \sin X) + \cos Z \sin Y - \cos Y \sin Z)$$

$$HI(22,26) = \frac{\sqrt{2}}{4} (\sqrt{3} V''_6 - 2 V''_7) (\cos X - \cos Y) \sin Z - (\sin X - \sin Y) \cos Z$$

$$HI(23,24) = -\sqrt{2} V''_8 ((\sin Z + \sin Y) \cos X - (\cos Z + \cos Y) \sin X)$$

$$+ \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V''_9 (\cos Z \cos Y - \sin Z \sin Y) \sin 2X$$

$$+ \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V''_9 (\cos Z \sin X + \cos X \sin Z) \cos 2Y$$

$$+ \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V''_9 (\cos Y \sin X + \cos X \sin Y) \cos 2Z$$

$$HI(23,25) = -\sqrt{2} V''_8 ((\sin Z + \sin X) \cos Y - (\cos Z + \cos X) \sin Y)$$

$$+ \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V''_9 (\cos Z \cos X - \sin Z \sin X) \sin 2Y$$

$$+ \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V''_9 (\cos Z \sin Y + \cos Y \sin Z) \cos 2X$$

$$+ \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V''_9 (\cos X \sin Y + \cos Y \sin X) \cos 2Z$$

$$HI(23,26) = -\sqrt{2} V''_8 ((\sin X + \sin Y) \cos Z - (\cos X + \cos Y) \sin Z)$$

$$+ \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V''_9 (\cos X \cos Y - \sin X \sin Y) \sin 2Z$$

$$+ \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V''_9 (\cos Z \sin Y + \cos Y \sin Z) \cos 2X$$

$$+ \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} V''_9 (\cos Z \sin X + \cos X \sin Z) \cos 2Y$$

Interaction oxygène O'' - métal M''

$$HI(14,21) = V''_{16} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$HI(14,22) = -\sqrt{3} V''_{16} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$HI(14,23) = V''_{17} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + V''_{18} \left[\sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right]$$

$$- V''_{18} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \right]$$

$$HI(14,24) = V''_{19} \sin \frac{1}{2} (X-Y) + V''_{20} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right]$$

$$+ V''_{20} \left[\sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right]$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(14,25) = & - V''_{19} \sin \frac{1}{2} (X-Y) + V''_{20} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ & + V''_{20} \left(\sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(14,26) = & - V''_{19} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - V''_{20} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ & - V''_{20} \left[\sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HI}(15,18) = - V''_{21} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HI}(15,20) = - V''_{21} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$\text{HI}(15,21) = - \frac{1}{2} V''_{22} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HI}(15,22) = \frac{\sqrt{3}}{2} V''_{22} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(15,23) = & V''_{23} \sin \frac{1}{2} (X-Y) + V''_{24} \left[\sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & + V''_{24} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(15,24) = & - V''_{25} \sin \frac{1}{2} (X-Y) + V''_{26} \left[\sin \frac{1}{2} (X-Y) + \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \right] \\ & - V''_{27} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & + V''_{27} \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(15,25) = & V''_{28} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & + V''_{28} \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(15,26) = & V''_{28} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & + V''_{28} \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\text{HI}(16,18) = V''_{21} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HI}(16,19) = - V''_{21} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$\text{HI}(16,21) = \frac{1}{2} V''_{22} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HI}(16,22) = \frac{\sqrt{3}}{2} V''_{22} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(16,23) = & - V_{23}'' \sin \frac{1}{2} (X-Y) + V_{24}'' \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & - V_{24}'' \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HI}(16,24) = \text{HI}(15,25)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(16,25) = & V_{25}'' \sin \frac{1}{2} (X-Y) + V_{26}'' \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) - \sin \frac{1}{2} (X-Y) \right] \\ & - V_{27}'' \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & + V_{27}'' \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(16,26) = & V_{28}'' \left[\sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ & + V_{28}'' \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \end{aligned}$$

$$\text{HI}(17,19) = - V_{21}'' \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HI}(17,20) = V_{21}'' \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HI}(17,21) = - V_{22}'' \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(17,23) = & - V_{23}'' \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + V_{24}'' \left[\sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & + V_{24}'' \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) - \sin(X+Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HI}(17,24) = \text{HI}(15,26)$$

$$\text{HI}(17,25) = \text{HI}(16,26)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(17,26) = & V_{25}'' \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + V_{27}'' \left[\sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ & - V_{27}'' \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

Interaction oxygène O' - oxygène O''

$$\text{HI}(1,14) = - s_1 (\sin(2X+Y+Z) + \sin(X+2Y+Z) + \sin 2(X+Y) - \sin(Z-Y) - \sin(Z-X))$$

$$\text{HI}(1,15) = \frac{1}{\sqrt{2}} V_1 (\sin(Z-Y) + \sin(2X+Y+Z) + \sin 2(X+Y))$$

$$\text{HI}(1,16) = \frac{1}{\sqrt{2}} V_1 (\sin(Z-X) + \sin 2(X+Y) + \sin(X+2Y+Z))$$

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

$$HI(2, 14) = - HI(1, 15)$$

$$HI(2, 15) = \frac{1}{2} (p_1 + p_2)(\sin(Z-Y) - \sin(2X+Y) - \sin(2X+Y+Z)) \\ + p_2 (\sin(Z-X) - \sin(X+2Y+Z))$$

$$HI(2, 16) = - \frac{1}{2} V_2 \sin(2(X+Y))$$

$$HI(2, 17) = - \frac{1}{2} V_2 (\sin(2X+Y+Z) - \sin(Z-Y))$$

$$HI(3, 14) = - HI(1, 16)$$

$$HI(3, 15) = HI(2, 16)$$

$$HI(3, 16) = \frac{1}{2} (p_1 + p_2)(\sin(Z-X) - \sin(2X+Y) - \sin(X+2Y+Z)) \\ + p_2 (\sin(Z-Y) - \sin(2X+Y+Z))$$

$$HI(3, 17) = \frac{1}{2} V_2 (\sin(Z-X) - \sin(X+2Y+Z))$$

$$HI(4, 14) = - HI(1, 17)$$

$$HI(4, 15) = HI(2, 17)$$

$$HI(4, 16) = HI(3, 17)$$

$$HI(4, 17) = \frac{1}{2} (p_1 + p_2)(\sin(Z-Y) - \sin(2X+Y+Z) + \sin(Z-X) - \sin(X+2Y+Z)) \\ - p_2 \sin(2(X+Y))$$

Interaction métal M' - métal M"

$$HI(5, 24) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} R_{19} \sin(X+Y) + \sqrt{2} R_{20} \sin(Y+Z)$$

$$HI(5, 25) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} R_{19} \sin(X+Y) + \sqrt{2} R_{20} \sin(X+Z)$$

$$HI(6, 25) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} R_{19} \sin(Y+Z) + \sqrt{2} R_{20} \sin(X+Z)$$

$$HI(6, 26) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} R_{19} \sin(Y+Z) + \sqrt{2} R_{20} \sin(X+Y)$$

$$HI(7, 24) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} R_{19} \sin(X+Z) + \sqrt{2} R_{20} \sin(Y+Z)$$

$$HI(7, 26) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} R_{19} \sin(X+Z) + \sqrt{2} R_{20} \sin(X+Y)$$

$$HI(8, 24) = \frac{\sqrt{2}}{4} R_{21} \sin(X+Z) - \frac{1}{\sqrt{2}} R_{19} \sin(X+Y)$$

Appendice V

$$HI(8, 25) = \frac{\sqrt{2}}{4} R_{21} \sin(Y+Z) - \frac{1}{\sqrt{2}} R_{19} \sin(X+Y)$$

$$HI(8, 26) = \frac{\sqrt{2}}{4} R_{22} (\sin(X+Z) + \sin(Y+Z))$$

$$HI(9, 24) = \frac{\sqrt{2}}{4} R_{23} \sin(X+Z) + \sqrt{2} R_{20} \sin(X+Y)$$

$$HI(9, 25) = -\frac{\sqrt{2}}{4} R_{23} \sin(Y+Z) - \sqrt{2} R_{20} \sin(X+Y)$$

$$HI(9, 26) = \frac{\sqrt{2}}{4} R_{24} (\sin(X+Z) - \sin(Y+Z))$$

$$\begin{aligned} HI(10, 24) &= \sqrt{2} R_{16} (\sin(X+Z) + \sin(X+Y)) + 2R_{17} \sin 2X + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{18} \sin(2X+Y-Z) \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{18} (2\sin(2X-Y+Z) + \sin(X+2Y-Z) + \sin(X-2Y-Z) + \sin(X-Y-2Z)) \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{13} \sin(X-Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} HI(10, 25) &= \sqrt{2} R_{16} (\sin(X+Y) + \sin(Y+Z)) + 2R_{17} \sin 2Y + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{18} \sin(X+2Y-Z) \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{18} (\sin(2X+Y-Z) - \sin(2X-Y+Z) - 2\sin(X-2Y-Z) - \sin(X-Y-2Z)) \\ &- \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{18} \sin(X-Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} HI(10, 26) &= \sqrt{2} R_{16} (\sin(X+Z) + \sin(Y+Z)) + 2R_{17} \sin 2Z + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{18} \sin(X-Y+2Z) \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{18} (\sin(2X-Y+Z) - \sin(2X+Y-Z) - \sin(X+2Y-Z) - \sin(X-2Y-Z)) \\ &- \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{18} \sin(X-Y-2Z) \end{aligned}$$

$$HI(11, 18) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} R_{25} \sin(X+Y) + \sqrt{2} R_{26} \sin(Y+Z)$$

$$HI(11, 20) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} R_{25} \sin(X+Z) + \sqrt{2} R_{26} \sin(Y+Z)$$

$$HI(11, 21) = \frac{\sqrt{2}}{4} R_{29} \sin(X+Z) - \frac{1}{\sqrt{2}} R_{27} \sin(X+Y)$$

$$HI(11, 22) = \frac{\sqrt{2}}{4} R_{30} \sin(X+Z) + \sqrt{2} R_{28} \sin(X+Y)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(11, 23) &= \sqrt{2} R_{34} (\sin(X+Z) + \sin(X+Y)) + 2R_{35} \sin 2X + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{36} \sin(2X+Y-Z) \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{36} (2\sin(2X-Y+Z) + \sin(X+2Y-Z) + \sin(X-2Y-Z) + \sin(X-Y-2Z)) \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{36} \sin(X-Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\text{HI}(12, 18) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} R_{25} \sin(X+Y) + \sqrt{2} R_{26} \sin(X+Z)$$

$$\text{HI}(12, 19) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} R_{25} \sin(Y+Z) + \sqrt{2} R_{26} \sin(X+Z)$$

$$\text{HI}(12, 21) = \frac{\sqrt{2}}{4} R_{31} \sin(Y+Z) - \frac{1}{\sqrt{2}} R_{25} \sin(X+Y)$$

$$\text{HI}(12, 22) = -\frac{\sqrt{2}}{4} R_{32} \sin(Y+Z) - \sqrt{2} R_{26} \sin(X+Y)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(12, 23) &= \sqrt{2} R_{34} (\sin(X+Y) + \sin(Y+Z)) + 2R_{35} \sin 2Y + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{36} \sin(X+2Y-Z) \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{36} (\sin(2X+Y-Z) - \sin(2X-Y+Z) - 2\sin(X+2Y-Z) - \sin(X-Y-2Z)) \\ &- \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{36} \sin(X-Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\text{HI}(13, 19) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} R_{25} \sin(Y+Z) + \sqrt{2} R_{26} \sin(X+Y)$$

$$\text{HI}(13, 20) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} R_{25} \sin(X+Z) + \sqrt{2} R_{26} \sin(X+Y)$$

$$\text{HI}(13, 21) = \frac{\sqrt{2}}{4} R_{301} (\sin(X+Z) + \sin(Y+Z))$$

$$\text{HI}(13, 22) = \frac{\sqrt{2}}{4} R_{33} (\sin(X+Z) - \sin(Y+Z))$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(13, 23) &= \sqrt{2} R_{34} (\sin(X+Z) + \sin(Y+Z)) + 2R_{35} \sin 2Z + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{36} \sin(X-Y+2Z) \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{36} (\sin(2X-Y+Z) - \sin(2X+Y-Z) - \sin(X+2Y-Z) - \sin(X-2Y-Z)) \\ &- \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{36} \sin(X-Y-2Z) \end{aligned}$$

Interaction oxygène O' - métal M"

$$\text{HI}(1, 21) = -R_{42} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$HI(1,22) = \sqrt{3} R_{42} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$HI(1,23) = - R_{43} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + R_{44} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ - R_{44} \left[\sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right]$$

$$HI(1,24) = R_{45} \sin \frac{1}{2} (X-Y) + R_{46} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ + R_{46} \left[\sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right]$$

$$HI(1,25) = - R_{45} \sin \frac{1}{2} (X-Y) + R_{46} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \\ - R_{46} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right]$$

$$HI(1,26) = - R_{45} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + R_{46} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \\ - R_{46} \left[\sin \frac{1}{2} (3X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \right]$$

$$HI(2,18) = - R_{47} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$HI(2,20) = - R_{47} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$HI(2,21) = - \frac{1}{2} R_{48} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$HI(2,22) = \frac{\sqrt{3}}{2} R_{48} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$HI(2,23) = R_{49} \sin \frac{1}{2} (X-Y) + R_{50} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ + R_{50} \left[\sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right]$$

$$HI(2,24) = R_{51} \sin \frac{1}{2} (X-Y) - R_{52} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-Y) \right] \\ + R_{55} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ - R_{55} \left[\sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right]$$

$$HI(2,25) = R_{56} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ - R_{56} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right]$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(2, 26) &= R_{56} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ &\quad - R_{56} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HI}(3, 18) = R_{47} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HI}(3, 19) = - R_{47} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$\text{HI}(3, 21) = \frac{1}{2} R_{48} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HI}(3, 22) = \frac{\sqrt{3}}{2} R_{48} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(3, 23) &= - R_{49} \sin \frac{1}{2} (X-Y) + R_{50} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \\ &\quad - R_{50} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HI}(3, 24) = \text{HI}(2, 25)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(3, 25) &= - R_{51} \sin \frac{1}{2} (X-Y) + R_{52} \left[\sin \frac{1}{2} (X-Y) - \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) \right] \\ &\quad + R_{55} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ &\quad - R_{55} \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(3, 26) &= - R_{56} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \\ &\quad + R_{56} \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \end{aligned}$$

$$\text{HI}(4, 19) = - R_{47} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HI}(4, 20) = R_{47} \sin \frac{1}{2} (X-Y)$$

$$\text{HI}(4, 21) = - R_{48} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(4, 23) &= -R_{49} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + R_{50} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \\ &\quad - R_{50} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HI}(4, 24) = \text{HI}(2, 26)$$

$$\text{HI}(4, 25) = \text{HI}(3, 26)$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(4, 26) = & - R_{61} \sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + R_{65} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y+2Z) \right] \\ & - R_{65} \left[\sin \frac{1}{2} (3X-Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

Interaction métal M' - oxygène O*

$$\text{HI}(8, 14) = \frac{1}{2} R_{57} \left[\sin \frac{1}{2} (X+3Y) + \sin \frac{1}{2} (3X+Y) - 2 \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) \right]$$

$$\text{HI}(9, 14) = - \frac{\sqrt{3}}{2} R_{57} \left[\sin \frac{1}{2} (3X+Y) - \sin \frac{1}{2} (X+3Y) \right]$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(10, 14) = & - R_{58} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (X+3Y) + \sin \frac{1}{2} (3X+Y) \right] \\ & + R_{59} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y-2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ & - R_{59} \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(11, 14) = & R_{60} \sin \frac{1}{2} (3X+Y) + R_{61} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y-2Z) \right] \\ & + R_{61} \left[\sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(12, 14) = & R_{60} \sin \frac{1}{2} (X+3Y) + R_{61} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \\ & - R_{61} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y-2Z) - \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HI}(13, 14) = & R_{60} \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + R_{61} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ & - R_{61} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \end{aligned}$$

$$\text{HI}(5, 15) = R_{62} \sin \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$\text{HI}(7, 15) = R_{62} \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z)$$

$$\text{HI}(8, 15) = - \frac{1}{2} R_{63} \sin \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$HI(9, 15) = \frac{\sqrt{3}}{2} R_{63} \sin \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$HI(10, 15) = R_{64} \sin \frac{1}{2} (3X+Y) + R_{65} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (X-3Y-2Z) \right] \\ + R_{65} \left[\sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right]$$

$$HI(11, 15) = HI(2, 11)$$

$$HI(12, 15) = HI(2, 12)$$

$$HI(13, 15) = HI(2, 13)$$

$$HI(5, 16) = R_{62} \sin \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$HI(6, 16) = R_{62} \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z)$$

$$HI(8, 16) = - \frac{1}{2} R_{63} \sin \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$HI(9, 16) = - \frac{\sqrt{3}}{2} R_{63} \sin \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$HI(10, 16) = R_{64} \sin \frac{1}{2} (X+3Y) + R_{65} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right] \\ - R_{65} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right]$$

$$HI(11, 16) = HI(12, 15)$$

$$HI(12, 16) = HI(3, 12)$$

$$HI(13, 16) = HI(3, 13)$$

$$HI(6, 17) = R_{62} \sin \frac{1}{2} (X+3Y)$$

$$HI(7, 17) = R_{62} \sin \frac{1}{2} (3X+Y)$$

$$HI(8, 17) = R_{63} \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z)$$

$$HI(10, 17) = R_{64} \sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + R_{65} \left[\sin \frac{1}{2} (X+Y+2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X-Y+2Z) \right] \\ - R_{65} \left[\sin \frac{1}{2} (X-3Y-2Z) + \sin \frac{1}{2} (3X+3Y-2Z) \right]$$

$$HI(11, 17) = HI(13, 15)$$

$$HI(12, 17) = HI(13, 16)$$

$$HI(13, 17) = HI(4, 13)$$

Tableau (II.4) : Constantes des éléments de la matrice de recouvrement

Ci-après quelques constantes de la matrice de recouvrement, les autres constantes peuvent se déduire du tableau (II.1) comme nous l'avons fait remarquer précédemment.

$$\begin{aligned} Ss_0 &= 1 \\ Ss_1 &= S(ss\sigma)_2 \\ Sp_0 &= 1 \\ Sp_1 &= S(pp\sigma)_2 \\ SA'_0 &= 1 \\ SA'_1 &= S(D'D'\sigma)_2 \\ SV_1 &= S(sp\sigma)_2 \\ W'_5 &= S(D'S'\sigma)_2 \\ W'_6 &= S(D'P'\sigma)_2 \\ W'_{16} &= S(sD'\sigma)_1 \\ W'_{17} &= S(sS'\sigma)_1 \\ Q_6 &= S(D'S''\sigma)_2 \\ Q_{14} &= S(S'D''\sigma)_2 \\ Q_{34} &= S(P'S''\sigma)_2 \\ Q_{42} &= S(sD''\sigma)_1 \\ Q_{46} &= \frac{1}{\sqrt{3}} S(sP''\sigma)_3 \\ Q_{58} &= S(S's\sigma)_1 \\ Q_{65} &= \frac{1}{3} S(S'p\sigma)_3 \end{aligned}$$

RESUME

La distribution des états électroniques de NiO dans l'état fondamental a été étudiée dans le cadre de l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale de spin. Tous les électrons y compris les électrons d localisés sont décrits par des états itinérants en accord avec la symétrie de translation. Les fonctions d'onde et les énergies sont obtenues par une méthode autocohérente de combinaison linéaire d'orbitales atomiques à spin polarisé. A la différence d'un calcul classique, les fluctuations de charge sont prises en compte et se traduisent par un potentiel agissant spécifiquement sur les électrons d. Le terme prépondérant dans ce potentiel est représenté par l'interaction électrostatique intrasite U entre deux électrons. La présence de U modifie la répartition des états électroniques permis et interdits ainsi que le degré d'hybridation des fonctions propres associées.

Les résultats montrent des bandes d occupées étroites et pratiquement toutes séparées. La bande interdite est de valeur comparable à la valeur expérimentale lorsqu'on ajuste l'énergie U à 5.4 eV. Les fonctions d occupées et vides sont celles prévues par le champ des ligands appliqué à un atome dans un environnement cubique. Les bandes 2p de l'oxygène sont en dessous des bandes d peu dispersives du métal et confèrent à NiO le caractère d'isolant de Mott. Cependant les bandes 3d remplies ne sont pas absolument pures car U contribue à accentuer la proportion de fonction 2p de l'oxygène dans ces bandes. C'est grâce à cette présence que notre diagramme théorique d'états électroniques permet l'interprétation de l'ensemble des résultats expérimentaux parmi lesquels l'absorption optique et la photoémission. Enfin l'accord satisfaisant avec les spectres de photoémission angulaire montre l'aptitude de notre démarche à décrire l'état fondamental de NiO.