

## Métaux de transition en environnement bipyramidal trigonal : étude théorique des seuils $L_{23}$ dans $\text{LiMBO}_3$ ( $M = \text{Mn, Fe, Co}$ )

M. Hunault<sup>1</sup>, G. Radtke<sup>1</sup>, M. Bugnet<sup>2</sup> et G.A. Botton<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie - CNRS, UMR 7590, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, Campus Jussieu, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, McMaster University, 1280 Main Street West, Hamilton, Ontario L8S 4L7, Canada

Contrairement aux seuils K, généralement bien modélisés à travers des approches monoélectroniques, les seuils  $L_{23}$  (transitions  $2p \rightarrow 3d$ ) d'éléments de transitions dans les oxydes sont dominés par les effets de multiplets atomiques. Ceux-ci sont liés aux fortes corrélations électroniques associées à la nature localisée du trou de coeur  $2p$  (dans l'état final) et des électrons  $3d$ . L'approche la plus communément utilisée pour modéliser ces signatures spectroscopiques repose sur le calcul de multiplets en champ de ligand. Dans cette approche, le solide entourant l'atome excité est modélisé à travers un champ électrostatique dont la symétrie est fixée par la symétrie ponctuelle du site considéré. Un point important sur lequel il convient d'insister est qu'il s'agit d'une approche semi-empirique dans laquelle les paramètres de champ cristallin sont ajustés pour reproduire au mieux l'expérience. Cette approche relativement simple fonctionne donc très bien lorsque la symétrie locale est haute (par exemple  $O_h$  ou  $T_d$  avec un paramètre unique  $10Dq$ ) mais s'avère beaucoup plus délicate pour des symétries basses, pour lesquelles plusieurs paramètres à ajuster sont nécessaires : il peut alors exister plusieurs jeux de paramètres menant à un bon accord avec l'expérience. Afin de palier ce problème, de nombreuses approches ont été développées aux cours des dernières années dans le but d'estimer ces effets associés à la présence du solide.

Nous présentons ici une approche simple destinée à évaluer les paramètres de champ cristallin par calcul *ab initio*. Cette approche est basée sur le calcul de la structure électronique paramagnétique en DFT (Density Functional Theory) puis sur le calcul de fonctions de Wannier maximale localisées correspondant aux bandes  $3d$  du métal de transition. Les paramètres de champ cristallin sont obtenus simplement par diagonalisation numérique de la partie locale (de champ cristallin) de l'Hamiltonien. Les résultats obtenus dans le cas de  $\text{LiMnBO}_3$  sont présentés sur la Figure 1. Les deux paramètres ( $D\mu$  et  $Dv$ ) estimés par cette méthode sont ensuite utilisés dans un code permettant le calcul de multiplets en champ de ligand pour la symétrie  $D_{3h}$ , approximant l'environnement bipyramidal trigonal du métal de transition dans ces composés. Nous montrons que cette approche fournit un excellent point de départ à une recherche plus fine des paramètres menant au meilleur accord théorie-expérience.

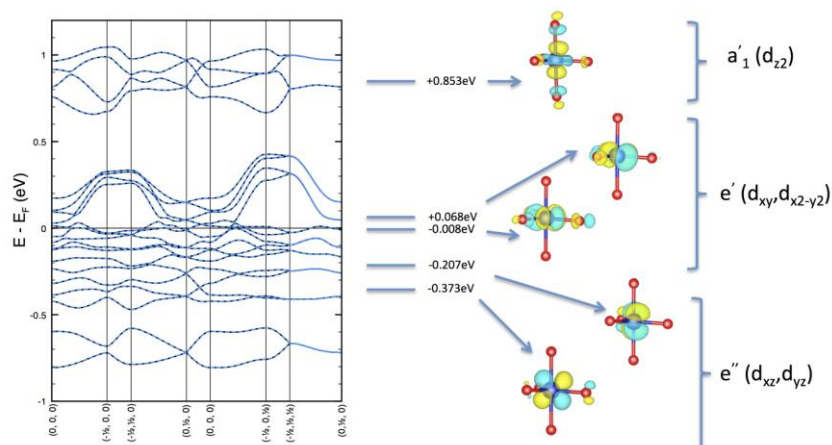


Fig. 1 (gauche) Structure de bande paramagnétique du  $\text{LiMnBO}_3$  au voisinage du niveau de Fermi. La structure de bande interpolée avec des fonctions de Wannier maximale localisées est tracée en pointillés ; (droite) Fonctions issues de la diagonalisation de la partie locale (de champ cristallin) de l'Hamiltonien.