**THEORIES OF CORRELATION AND COLLECTIVE
DISTORTION IN NARROW
BANDS.DÉGÉNÉRESCENCE ORBITALE ET
STRUCTURE MAGNÉTIQUE ET
CRISTALLOGRAPHIQUE**

M. Cyrot, C. Lacroix Lyon-Caen

► **To cite this version:**

M. Cyrot, C. Lacroix Lyon-Caen. THEORIES OF CORRELATION AND COLLECTIVE DISTORTION IN NARROW BANDS.DÉGÉNÉRESCENCE ORBITALE ET STRUCTURE MAGNÉTIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE. Journal de Physique Colloques, 1976, 37 (C4), pp.C4-183-C4-188. 10.1051/jphyscol:1976431 . jpa-00216545

HAL Id: jpa-00216545

<https://hal.science/jpa-00216545>

Submitted on 1 Jan 1976

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.

THEORIES OF CORRELATION AND COLLECTIVE DISTORTION IN NARROW BANDS.

DÉGÉNÉRESCENCE ORBITALE ET STRUCTURE MAGNÉTIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE

M. CYROT et C. LACROIX LYON-CAEN

Laboratoire de Magnétisme, C. N. R. S., BP 166, 38042 Grenoble Cedex, France

Résumé. — Nous étudions quelques effets dus à la dégénérescence orbitale dans les bandes étroites : lorsque l'énergie coulombienne intra-atomique est grande il se forme un superréseau orbital. En utilisant le modèle de Hubbard dégénéré, nous obtenons un Hamiltonien effectif pour le spin et l'orbite qui généralise le superéchange d'Anderson. Nous appliquons cet Hamiltonien effectif à quelques composés de transition et nous discutons la relation entre structure magnétique et structure cristallographique.

Abstract. — We study some effects of the orbital degeneracy in narrow band solids : when the intraatomic Coulomb energy is large an orbital superlattice is set up. Using the degenerate Hubbard model we derive an effective Hamiltonian for spin and orbit which is a generalization of Anderson superexchange. We apply this Hamiltonian to some transition metal compounds and we discuss the relation between magnetic and cristallographic structure.

Quand on considère les propriétés magnétiques ou cristallographiques des composés de métaux de transition, il est très important de tenir compte de la dégénérescence des niveaux d [1]. Par exemple l'effet de l'environnement n'est pas le même sur toutes les orbitales d. Dans un champ cristallin cubique, la dégénérescence cinq des niveaux d est levée et les niveaux T_{2g} et E_g sont séparés. De même les interactions magnétiques dépendent de l'orientation des orbites et des règles d'Anderson [2] et Goodenough en sont des exemples. Nous voulons montrer dans cet article que lorsque les corrélations entre électrons sont importantes, il existe des effets nouveaux liés à la dégénérescence qui ont des conséquences directes sur le magnétisme et la structure cristalline.

L'idée physique de base sous-jacente à nos calculs provient d'une remarque de Van Vleck [3]. Celui-ci considère le cas de deux atomes interagissant faiblement et ayant chacun un électron. Il suppose que l'état de base de chaque atome est deux fois dégénéré. Dans ce cas, les deux électrons ont énergétiquement avantage à avoir leurs spins parallèles et à être dans des orbitales différentes. En effet, l'énergie de la paire peut ainsi être abaissée par mélange avec des états ionisés qui ont une énergie minimum à cause de la règle de Hund (cf. Fig. 1). Ceci est le mécanisme proposé par Van Vleck pour le ferromagnétisme. Cependant, il est facile de remarquer que si l'on étend le raisonnement précédent à une chaîne ou à un cristal cubique simple, comme l'a fait L. Roth [4], on doit créer deux sous-réseaux de telle manière que tous les sites premiers voisins d'un site sur un des sous-réseaux appartiennent à l'autre. Les électrons sont alors répartis dans des orbitales différentes suivant qu'ils appartiennent à un sous-réseau ou à un autre. On obtient ainsi un arrangement du type antiferromagnétique, non pour les spins, car ils sont

FIG. 1. — Energies des quatre différentes configurations de la paire d'atomes.

dans ce cas alignés ferromagnétiquement, mais pour les orbites.

Depuis 1973, cette idée a été développée par essentiellement trois groupes. Inagaki et Kubo au Japon [5, 6], Kugel et Khomskii en URSS [7] et Lyon-Caen et Cyrot en France [8, 9]. Dans cet article, nous voulons d'abord développer un formalisme pour l'étude de ce que nous appellerons par la suite superréseau orbital, ou surstructure orbitale. Nous montrerons que lorsque les corrélations sont importantes, il est énergétiquement stable dans le cas d'une bande E_g avec un électron par atome. La température de disparition de cette surstructure est en général différente de la température d'ordre du magnétisme. Nous développerons ensuite les relations entre cette surstructure et l'ordre magné-

tique. Nous montrerons que non seulement elle favorise le magnétisme, mais conduit dans certains cas directement à un Hamiltonien effectif de spin généralisant celui du superéchange d'Anderson dans le cas non dégénéré. Ensuite nous montrerons les relations avec la structure cristallographique et comparerons cette approche à l'approche Jahn-Teller. Dans une dernière partie, nous appliquerons le modèle et discuterons de sa généralisation à des bandes triplement dégénérées et au cas d'un nombre quelconque d'électrons.

Le modèle utilisé dans cet article est celui de Hubbard [10], pour une bande deux fois dégénérée représentant par exemple une bande E_g dans un réseau cubique

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \\ \mathcal{H}_1 &= \sum_{i,j,m,m',\sigma} t_{ij}^{mm'} c_{im\sigma}^+ c_{jm'\sigma} \\ \mathcal{H}_0 &= U_1 \sum_{i,m} n_{im\uparrow} n_{im\downarrow} + U_2 \sum_i \sum_{m \neq m'} n_{im\uparrow} n_{im'\downarrow} + \\ &\quad + (U_2 - J) \sum_{i,\sigma} n_{i1\sigma} n_{i2\sigma} \\ &\quad - J \sum_i (c_{i1\uparrow}^+ c_{i1\downarrow} c_{i2\downarrow}^+ c_{i2\uparrow} + \text{c. c.}) \\ &\quad + J \sum_i (c_{i1\uparrow}^+ c_{i2\uparrow} c_{i1\downarrow}^+ c_{i2\downarrow} + \text{c. c.}).\end{aligned}$$

L'Hamiltonien $\mathcal{H}_1$ est l'Hamiltonien d'une bande deux fois dégénérée. m et m' sont les indices de bande et σ est l'indice de spin, $t_{ij}^{mm'}$ représente l'intégrale de transfert entre l'état m sur le site i et l'état m' sur le site j . Nous ne tenons compte que des intégrales de transfert entre premiers voisins. L'Hamiltonien $\mathcal{H}_0$ représente l'interaction Coulombienne intraatomique entre les électrons. Pour des électrons E_g , $U_1 - U_2 = 2J$.

Pour obtenir l'effet que nous cherchons, nous utilisons la même procédure que Slater [11] dans le cas d'un ordre antiferromagnétique. Cet auteur a utilisé un potentiel de Hartree Fock dépendant du spin. Ici, nous utiliserons un potentiel dépendant du spin et de l'état orbital. Cette procédure est celle utilisée par exemple par Ashkenazi et Weger dans leur calcul de structure de bande de V_2O_3 [12]. Cette approximation Hartree Fock est probablement justifiée pour les faibles valeurs de U . Nous discuterons dans la suite le cas des grandes valeurs de U par rapport à la largeur de bande. Nous réécrivons l'Hamiltonien $\mathcal{H}_0$ en négligeant le spin flip :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_0 &= \frac{2U_2 - J}{4} \sum_i \left(\sum_{m,\sigma} n_{im\sigma} \right)^2 - \\ &\quad - \frac{J}{4} \sum_i \left(\sum_m n_{im\uparrow} - n_{im\downarrow} \right)^2 \\ &\quad - \frac{2U_2 - U_1 - J}{4} \sum_{i,m} (n_{im\uparrow} + n_{im\downarrow})^2 \\ &\quad - \frac{U_1 - J}{4} \sum_{i,m} (n_{im\uparrow} - n_{im\downarrow})^2.\end{aligned}$$

Nous simplifions le problème initial de la bande E_g en supposant que $t_{ij}^{mm'} = t\delta_{mm'}$ et que $U_1 = U_2$.

Dans une approximation Hartree-Fock, nous linéarisons les termes quadratiques ce qui introduit des potentiels dépendants du spin et de l'état orbital définis par 4 paramètres qui doivent être déterminés d'une façon self-consistante :

$$\begin{aligned}\mu_{im} &= \langle n_{im\uparrow} - n_{im\downarrow} \rangle \\ \nu_{im} &= \langle n_{im\uparrow} + n_{im\downarrow} \rangle.\end{aligned}$$

FIG. 2. — Moment magnétique $2\mu_0$ et différence entre les occupations des deux orbitales $2\nu_0$ pour a) $J/U > 0,5$; b) $0,1 < J/U < 0,5$; c) $J/U < 0,1$.

En vue d'obtenir notre surstructure orbitale nous cherchons des solutions de la forme :

$$\begin{aligned} v_{i1} &= \frac{1}{2} + v_0 e^{ip \cdot R_i} \\ v_{i2} &= \frac{1}{2} - v_0 e^{ip \cdot R_i} \end{aligned}$$

où $\mathbf{p}$ est la moitié d'un vecteur du réseau réciproque. Il divise le réseau en deux sous-réseaux. Pour une solution ferromagnétique nous devons avoir :

$$\begin{aligned} \mu_{i1} &= \mu_0 + \mu_1 e^{ip \cdot R_i} \\ \mu_{i2} &= \mu_0 - \mu_1 e^{ip \cdot R_i} \end{aligned}$$

Les résultats sont montrés sur la figure 2, qui donne les valeurs de μ_0 et de v_0 en fonction des deux paramètres U/W et J/U . Pour les fortes valeurs de J , le magnétisme apparaît d'abord lorsque U augmente, puis la surstructure. Pour les faibles valeurs de J , les deux apparaissent en même temps d'une manière discontinue. L'existence de l'ordre orbital favorise l'apparition du ferromagnétisme pour des valeurs de U où le critère de Stoner n'est pas vérifié. Nous voyons alors qu'une grande valeur de J favorise le ferromagnétisme, et défavorise l'ordre orbital. En effet, dans le cas $U = J$, les électrons de spins parallèles n'interagissent plus lorsqu'ils sont sur le même atome. Il ne peut donc y avoir répulsion pour créer une dissymétrie.

Nous voyons donc que dans cette approche Hartree Fock non restreinte, il peut exister pour les orbitales, des ordres analogues à ceux que l'on rencontre pour les spins [5]. La figure 3 en montre un certain nombre.

FIG. 3. — Ordre orbital antiferromagnétique a) et ferromagnétique b).

Nous allons maintenant considérer la limite inverse $U \gg W$. Dans ce cas des calculs exacts peuvent être faits. Dans le cas non dégénéré, Anderson [13] par un calcul de perturbation au second ordre par rapport à t_{ij} a montré que l'Hamiltonien de Hubbard était équivalent à un Hamiltonien de Heisenberg avec une interaction :

$$J_{ij} = 2 \frac{t_{ij}^2}{U}.$$

Nous utilisons la même procédure dans notre cas. L'Hamiltonien effectif est :

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = - \mathcal{H}_1 \frac{1}{\mathcal{H}_0 - E} \mathcal{H}_1$$

ce qui peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} = & - \sum_{\substack{i,j,m \\ \sigma \neq \sigma'}} \frac{U_1 t_{ij}^2}{U_1^2 - J^2} (n_{im\sigma} n_{jm\sigma'} - c_{im\sigma}^+ c_{im\sigma'} c_{jm\sigma'}^+ c_{jm\sigma}) - \\ & - \sum_{\substack{i,j,m \neq m' \\ \sigma \neq \sigma'}} \frac{J t_{ij}^2}{U_1^2 - J^2} (c_{im\sigma}^+ c_{im'\sigma'} c_{jm\sigma'}^+ c_{jm'\sigma} - c_{im\sigma}^+ c_{im'\sigma'} c_{jm\sigma'}^+ c_{jm'\sigma}) \\ & - \sum_{\substack{i,j,m \neq m' \\ \sigma \neq \sigma'}} \frac{U_2 t_{ij}^2}{U_2^2 - J^2} (n_{im\sigma} n_{jm'\sigma'} - c_{im\sigma}^+ c_{im'\sigma'} c_{jm'\sigma'}^+ c_{jm\sigma}) \\ & + \sum_{\substack{i,j,m \neq m' \\ \sigma \neq \sigma'}} \frac{J t_{ij}^2}{U_2^2 - J^2} (c_{im\sigma}^+ c_{im'\sigma} c_{jm'\sigma'}^+ c_{jm\sigma'} - c_{im\sigma}^+ c_{im'\sigma} c_{jm'\sigma'}^+ c_{jm\sigma'}) \\ & - \sum_{\substack{i,j,m \neq m' \\ \sigma}} \frac{t_{ij}^2}{U_2 - J} (n_{im\sigma} n_{jm'\sigma} - c_{im\sigma}^+ c_{im'\sigma} c_{jm'\sigma}^+ c_{jm\sigma}). \end{aligned}$$

Il est intéressant de réécrire cet Hamiltonien en fonction du spin S de l'électron et d'un pseudo-spin ou pseudo-moment orbital L définis par :

$$S^+ = c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow}, \quad S^- = c_{\downarrow}^+ c_{\uparrow}, \quad \frac{1}{2} + S_z = c_{\uparrow}^+ c_{\uparrow}, \quad \frac{1}{2} - S_z = c_{\downarrow}^+ c_{\downarrow}.$$

Le pseudo-moment orbital est tel que $L_z = +\frac{1}{2}$ pour une des orbitales $3z^2 - r^2$ par exemple et $L_z = -\frac{1}{2}$ pour l'autre soit $x^2 - y^2$. On a alors :

$$\begin{aligned} c_{i1\uparrow}^+ c_{i2\uparrow} &= L_i^+ (\frac{1}{2} + S_{iz}) \\ c_{i1\uparrow}^+ c_{i2\downarrow} &= L_i^+ S_i^- \quad \text{etc...} \end{aligned}$$

L'Hamiltonien effectif au lieu de faire intervenir simplement S_i , fait intervenir S_i et L_i . Si on utilise maintenant les valeurs de $t_{ij}^{mm'}$ correspondant aux états E_g il a la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \sum_{\alpha} \sum_{\langle ij \rangle_{\alpha}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j F^{\alpha}(L_i, L_j) + G^{\alpha}(L_i, L_j)$$

où l'indice α correspond aux trois directions x, y, z et $\langle ij \rangle_\alpha$ est une somme sur les premiers voisins dans la direction α . F_α et G_α sont des fonctions quadratiques en L_i et L_j . Nous voyons donc que l'Hamiltonien effectif de spin dépend de l'ordre orbital et vice-versa : les deux sont intimement liés. Si pour une certaine raison il existe un ordre orbital, l'Hamiltonien donne tout de suite par sa résolution, la structure magnétique correspondante. Les corrélations en imposant un ordre orbital, imposent aussi la structure magnétique.

La résolution de l'Hamiltonien effectif n'est pas simple et la solution consiste généralement à minimiser l'énergie en utilisant *a priori* un certain type d'ordre pour le spin et en prenant des combinaisons linéaires d'orbitales et un ordre pour la surstructure orbitale ; plusieurs auteurs en ont discuté les solutions [14, 15]. Nous donnerons un exemple dans la suite.

Terminons la liaison entre l'ordre orbital et l'ordre magnétique en montrant que les températures de destruction de cet ordre sont différentes. Pour deux atomes en interactions faibles, la figure 1 montre la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état antiferromagnétique. Nous avons :

$$\frac{t_{ij}^2}{U - J} - \frac{t_{ij}^2}{U} \simeq \frac{J t_{ij}^2}{U^2}.$$

La température de Curie T_c est donc de cet ordre de grandeur. Par contre, la température critique de la surstructure ou température orbitale T_0 , est de l'ordre de t_{ij}^2/U . La figure 4 montre la variation du rapport

FIG. 4. — Variation du rapport T_c/T_0 et de L en fonction de J/U_2 pour $U_2/U_1 = 0,9$.

T_c/T_0 et la valeur de $L = |\langle L_i \rangle|$ à la température de Curie dans l'approximation du champ moléculaire [8].

Considérons maintenant la relation entre ordre orbital et structure cristalline. Dans les composés des métaux de transition, la levée de dégénérescence de la

bande d en bande E_g et T_{2g} est due à l'environnement de l'atome de métal de transition, par exemple dans un environnement octaédrique, un électron dans une orbite E_g subit une répulsion plus forte de la part des anions qu'un électron dans une orbite T_{2g} . Les niveaux E_g sont donc élevés par rapport aux niveaux T_{2g} . Maintenant, si l'électron est uniquement dans une des orbitales E_g , $3z^2 - r^2$ par exemple, il repoussera les anions situés sur l'axe z et déformera l'octaèdre des anions. La déformation sera en sens inverse si l'électron est dans l'orbite $x^2 - y^2$. L'existence du réseau orbital dans la limite des grandes corrélations, c'est-à-dire U grand et t_{ij} petit, déformera le réseau d'une manière périodique qui correspond à la période du réseau orbital. La déformation du réseau cristallographique est alors une conséquence de l'établissement de la surstructure orbitale.

La question se pose alors de la relation entre les effets que nous venons de décrire et l'effet Jahn-Teller coopératif. En effet, ce dernier pour les ions qui ont une dégénérescence orbitale, ou ions Jahn-Teller, provoque une distorsion périodique du réseau avec levée de dégénérescence. A température nulle, l'environnement symétrique d'un ion Jahn-Teller, auquel la dégénérescence est due, est instable et un abaissement de symétrie de l'environnement lève la dégénérescence et abaisse l'énergie. C'est l'effet Jahn-Teller simple qui crée une distorsion locale autour de l'ion. Toutes les distorsions locales autour des différents ions interagissent à cause de l'énergie élastique et celle-ci est responsable du phénomène coopératif. Nous voyons donc, que cette approche du problème est différente de celle que nous avons décrite, qui est due aux fortes corrélations. Dans notre cas, il est parfaitement possible que la distorsion soit pratiquement inobservable, ou même, n'existe pas ce qui est inconcevable dans l'effet Jahn-Teller. L'ordre orbital dû aux corrélations peut aussi exister dans les composés métalliques alors que généralement l'effet Jahn-Teller se trouve surtout dans les isolants. De plus, l'ordre orbital obtenu dans l'effet Jahn-Teller n'est pas lié avec l'ordre magnétique. Au contraire, dans notre approche, les deux ordres sont absolument indissociables, comme nous l'avons souligné.

Nous voulons maintenant appliquer cette approche à un certain nombre de cas ou quoiqu'une approche Jahn-Teller soit en compétition, elle n'apporte pas autant d'informations. Kugel et Khomskii ont écrit explicitement l'Hamiltonien effectif pour le spin et l'orbite dans le cas des perovskites [7]. Pour la substance $KCuF_3$, les états T_{2g} du cuivre sont complètement remplis et il y a 3 électrons dans les états E_g , il existe donc un état non occupé deux fois dégénéré. Tout ce que nous avons dit pour un électron se transpose directement pour un trou. Ces auteurs ont pu prévoir qu'il y avait deux types de structure orbitale (Fig. 5). Or il existe deux types de structure cristalline correspondant bien à ces deux surstructures orbitales. De plus, il existe suivant l'axe z une interaction anti-

FIG. 5. — Structures orbitales de KCuF_3 .

ferromagnétique plus forte que les interactions ferromagnétiques entre chaînes parallèles à oz , or cette substance est considérée comme un antiferromagnétique à une dimension.

L'approche employée permet donc de prévoir les structures possibles et le comportement très anisotrope en ce qui concerne les propriétés magnétiques, de cette substance. Il n'est pas fait appel à des concepts d'interactions élastiques comme dans l'approche Jahn-Teller et en principe tout peut être calculé en fonction de J , U_1 et U_2 .

Un autre exemple étudié par ces mêmes auteurs [16], est la substance ferromagnétique bidimensionnelle K_2CuF_4 . Il était généralement admis que l'octaèdre des fluors était aplati dans cette substance, contrairement à ce qui se passe habituellement. Les fluors du plan de base sont alors dans une position symétrique et le trou sur le cuivre serait dans l'orbitale d_{z^2} . En appliquant leur Hamiltonien effectif, Kugel et Khomskii ont montré l'impossibilité dans ce cas d'obtenir du ferromagnétisme. Ils ont proposé une autre structure qui a été effectivement vérifiée (Fig. 6).

FIG. 6. — Structure de K_2CuF_4 .

Nous avons considéré le cas d'une bande triplement dégénérée T_{2g} . Dans ce cas aussi, il est possible d'obtenir une surstructure. Cependant, dans une structure

cubique il n'est pas possible d'alterner 3 orbitales sur une structure cubique simple, il faut éliminer deux sommets sur les huit d'un cube pour la réaliser. C'est le cas de certaines perovskites où on substitue un des cations en position tétraédrique par du Cu [17]. Dans un tel site, l'état libre du cuivre est trois fois dégénéré. L'expérience montre que la substitution ne peut se faire que sur 6 sommets sur les huit conduisant à la formule :

Une surstructure orbitale est alors possible conduisant à un certain nombre de distorsions sur les six arrangements possibles des 3 orbitales ; deux seulement amènent à des distorsions des oxygènes simples où les octaèdres sont simplement légèrement inclinés. Ces deux arrangements sont strictement équivalents et sont réalisés dans le cristal (Fig. 7). L'Hamiltonien de spin

FIG. 7. — Structure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Les carrés indiquent quelle est l'orbite inoccupée xy , yz ou zx .

est alors beaucoup plus compliqué que dans les cas considérés car d'abord les interactions directes Cu-Cu peuvent être négligeables devant les interactions Cu-Cu passant par le cation en position octaédrique. D'autre part, pour des états T_{2g} , il faut tenir compte du couplage spin-orbite, qui, s'il est important peut imposer un autre type d'ordre orbital.

Comme nous l'avons discuté plus haut, ce mécanisme est toujours en concurrence avec l'effet Jahn-Teller coopératif et il serait intéressant de trouver des cas où l'ordre orbital ne crée pas de déformation cristalline. Il faut donc considérer des composés métalliques où généralement il n'y a pas d'effet Jahn-Teller. Nous avons donc proposé le disulfure de Co, qui, lorsqu'il est examiné dans la série FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 , montre qu'il possède un électron dans la bande E_g la bande T_{2g} étant complètement remplie. Ce corps ne présente pas de distorsion et est ferromagnétique. Il est possible qu'un ordre orbital existe, quoiqu'il n'ait pas été observé aux neutrons [18].

Nous n'avons jusqu'à maintenant considéré que la situation avec un électron dans un état dégénéré ; l'analyse de Van Vleck peut s'étendre à des cas où il y a plusieurs électrons. Cependant, le cas d'une bande à moitié pleine reste singulier. Si l'on considère deux électrons dans des états E_g , il n'y a pas possibilité d'ordre orbital. La seule possibilité pour une interac-

tion faible entre atomes est l'arrangement antiferromagnétique pour les spins. Cependant, si l'on considère deux atomes ayant chacun deux électrons dans des états E_g , le calcul des états électroniques peut se faire quelle que soit l'interaction entre eux. Dans l'état de base, on peut montrer que si L_1 est la valeur de L pour le premier atome et L_2 pour le deuxième atome $\langle L_1 L_2 \rangle$ est en règle générale négatif et ne s'annule que dans la limite où l'interaction tend vers zéro. Il y a

donc possibilité d'ordre orbital pour une chaîne ou un cristal pour certaine valeur de l'interaction mais cet ordre orbital doit disparaître dans la limite atomique [19]. Il semble bien que cette situation soit réalisée dans le disulfure de nickel où la résonance quadrupolaire ne peut s'expliquer que si sur les sites de Ni il y a une dissymétrie entre l'occupation des deux orbites E_g ⁽¹⁾.

(¹) Czjzek, G., communication privée.

References

- [1] GOODENOUGH, J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*-NY London 1963.
- [2] ANDERSON, P. W., *Phys. Rev.* **115** (1959) 2.
- [3] VAN VLECK J. H., *Rev. Mod. Phys.* **25** (1953) 220.
- [4] ROTH, L. M., *Phys. Rev.* **149** (1966) 306 ; *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 1065.
- [5] INAGAKI, S. et KUBO, R., *Int. J. Magn.* **4** (1973) 139.
- [6] INAGAKI, S., *J. Phys. Soc. Japan* **39** (1975) 596.
- [7] KUGEL, K. I., KHOMSKII, D. I., *Sov. Phys. J. E. T. P.* **37** (1973) 725 ; *Sov. Phys. Solid. State* **17** (1975) 285.
- [8] CYROT, M. et LYON-CAEN, C., *J. Phys. C* **6** (1973) L 247 ; *J. Physique* **36** (1975) 253.
- [9] LYON-CAEN C. et CYROT M., *J. Phys. C* **8** (1975) 2091.
- [10] HUBBARD, J., *Proc. R. Soc. A* **276** (1963) 238.
- [11] SLATER, J. C., *Phys. Rev.* **82** (1951) 538.
- [12] ASHKENAZI, J. et WEGER, M., *Adv. Phys.* **22** (1973) 207.
- [13] ANDERSON, P. W., *Sol. Stat. Phys.* **14** (1963).
- [14] SIVARDIÈRE, J., à paraître.
- [15] TAKANO, F. et UCHINAMI, M., à paraître.
- [16] KUGEL, K. I. et KHOMSKII, D. I., *Solid State Commun.* **13** (1973) 763.
- [17] COLLOMB, A., SAMARAS, D. et JOUBERT, J. C., à paraître.
- [18] ITO, Y. et OHSAWA, A., *J. Phys. Soc. Japan* **39** (1975) 1623.
- [19] LYON-CAEN, C. et CYROT, M., à paraître.