



**HAL**  
open science

Étude ab initio de la structure électronique des  
composés d'oxyde de cuivre incommensurables  
 $\text{Sr}(14-x)\text{Ca}(x)\text{Cu}(24)\text{O}(41)$ .

Alain Gellé

► To cite this version:

Alain Gellé. Étude ab initio de la structure électronique des composés d'oxyde de cuivre incommensurables  $\text{Sr}(14-x)\text{Ca}(x)\text{Cu}(24)\text{O}(41)$ . Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2004. Français. NNT: . tel-00124312

**HAL Id: tel-00124312**

**<https://theses.hal.science/tel-00124312>**

Submitted on 12 Jan 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER  
TOULOUSE III

THÈSE

Soutenue le 20 décembre 2004

en vue de l'obtention du titre de

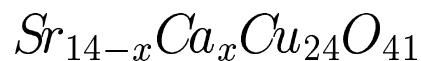
Docteur en Sciences

Spécialité : Chimie Théorique

par

**Alain Gellé**

**Étude ab initio de la structure électronique  
des composés d'oxyde de cuivre incommensurables**



**Jury**

Monsieur	David Dean	Président du jury
Monsieur	Francesc Illas	
Monsieur	Denis Jérôme	Rapporteur - Invité
Monsieur	Daniel Khomskii	Rapporteur
Madame	Claudine Lacroix	
Monsieur	Frédéric Mila	Rapporteur
Madame	Marie-Bernadette Lepetit	Directrice de thèse







# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre I Calcul d'hamiltoniens modèles</b>	<b>13</b>
<b>1 Présentation</b>	<b>15</b>
1.1 Hamiltoniens Modèles	15
1.1-a Caractéristiques de ces modèles	15
1.1-b Modèle de Heisenberg	15
1.1-c Modèle $t - J$	16
1.1-d Modèle de Hubbard étendu ou PPP	17
1.2 Interactions effectives	17
1.2-a Définition de l'hamiltonien effectif	17
1.2-b Réduction du nombre d'interactions	18
1.2-c Intégrale d'échange	21
1.2-d Intégrale de saut	24
1.2-e Termes diagonaux	25
1.3 Spectroscopie de fragments	26
<b>2 Traitement de l'environnement</b>	<b>28</b>
2.1 Techniques de traitement de l'environnement	28
2.2 Importance des effets de l'environnement pour le calcul d'interactions effectives . . . ( <i>"Environment effects on effective magnetic exchange integrals and local spectroscopy of extended strongly correlated systems"</i> )	29
2.2-a Introduction	29
2.2-b Interactions between the fragment and the rest of the crystal	30
2.2-c Some practical examples	32
2.2-d Conclusion	37
<b>3 Calcul du potentiel électrostatique</b>	<b>38</b>
3.1 Les différentes approches	38
3.1-a Présentation	38
3.1-b Méthode de Ewald	39
3.1-c Troncature sphérique	41
3.1-d Méthodes de Evjen	42

3.1-e	Ajustement de charges . . . . .	44
3.1-f	Fast Multipol Algorithm . . . . .	45
3.2	Convergence de la somme directe . . . . .	46
3.2-a	Convergence du potentiel en un point . . . . .	46
3.2-b	Convergence de la variation spatiale du potentiel . . . . .	50
3.2-c	Généralisation des conditions de convergence . . . . .	52
3.3	Amélioration de la méthode de Evjen . . . . .	52
3.3-a	Annulation des moments de la cellule . . . . .	52
3.3-b	Test de la convergence . . . . .	59
3.3-c	Convergence exponentielle . . . . .	63
3.4	Cas des cristaux composites . . . . .	65
3.4-a	Calcul du potentiel créé par la structure moyenne . . . . .	66
3.4-b	Effets des modulations incommensurables . . . . .	70
3.4-c	Cas d'un fragment mixte . . . . .	75
3.5	Conclusion . . . . .	77
<b>4</b>	<b>Calcul ab initio</b> . . . . .	<b>79</b>
4.1	Contexte . . . . .	79
4.2	Bases orbitales . . . . .	79
4.3	Méthode SCF et dérivées . . . . .	80
4.4	Méthode d'interaction de configurations . . . . .	82
4.4-a	Principe . . . . .	82
4.4-b	CAS plus MONO . . . . .	83
4.4-c	DDCI . . . . .	84
4.4-d	Extension de l'espace actif aux orbitales des ligands . . . . . ( <i>"Role of dynamical polarization of the ligand-to-metal charge transfer excita- tions in ab initio determination of effective exchange parameters"</i> )	86
<b>5</b>	<b>Extraction de paramètres</b> . . . . .	<b>95</b>
5.1	Extraire l'information . . . . .	95
5.2	Première méthode . . . . .	96
5.3	Seconde méthode . . . . .	98
5.4	Exemple . . . . .	101
5.5	Conclusion . . . . .	105
<b>6</b>	<b>Conclusion du chapitre</b> . . . . .	<b>106</b>
<b>Chapitre II Étude des composés <math>Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}</math></b>		<b>107</b>
<b>1</b>	<b>Oxydes de cuivre quasi unidimensionnels</b> . . . . .	<b>108</b>
1.1	Présentation . . . . .	108
1.2	De la phase infinie aux systèmes quasi-1D . . . . .	110
1.3	Chaînes de spins . . . . .	112

1.3-a	Aspects théoriques . . . . .	112
1.3-b	Chaînes couplées à $180^\circ$ . . . . .	113
1.3-c	Chaînes couplées à $90^\circ$ . . . . .	114
1.3-d	Effet Spin-Peierls . . . . .	117
1.4	Échelles de spins . . . . .	118
1.4-a	Aspects théoriques . . . . .	118
1.4-b	La famille de composés $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ . . . . .	120
1.4-c	Transition isolant $\rightarrow$ métal dans les composés $La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5}$ . . . . .	121
1.5	Composés $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ . . . . .	123
1.5-a	Présentation . . . . .	123
1.5-b	Transfert de charges chaînes $\rightarrow$ échelles . . . . .	123
1.5-c	Propriétés de conduction . . . . .	127
1.5-d	Ordre de charge . . . . .	129
1.5-e	Propriétés magnétiques . . . . .	130
1.6	Conclusion . . . . .	134
<b>2</b>	<b>Les composés quasi-périodiques</b> . . . . .	<b>135</b>
2.1	Présentation . . . . .	135
2.2	Description cristallographique . . . . .	137
2.3	Structure incommensurables des composés $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ . . . . .	140
2.4	Conclusion . . . . .	143
<b>3</b>	<b>Étude de la structure électronique des chaînes</b> . . . . .	<b>144</b>
3.1	Importance des modulations structurales . . . . . ( <i>"Influence of the incommensurability in <math>Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}</math> family compounds"</i> )	144
3.2	Étude du modèle pour le composé pur ( $x = 0$ ) . . . . . ( <i>"<math>Sr_{14}Cu_{24}O_{41}</math> : a complete model for the chain sub-system"</i> )	149
3.2-a	Introduction . . . . .	149
3.2-b	The ab-initio method . . . . .	150
3.2-c	The Zhang-Rice singlets . . . . .	151
3.2-d	The $t - J + V$ model . . . . .	152
3.2-e	Filling analysis . . . . .	155
3.2-f	Conclusion . . . . .	157
3.3	Étude du modèle pour le composé dopé ( $x = 13.6$ ) . . . . . ( <i>"Electronic structure of the <math>Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}</math> incommensurate compound"</i> )	158
3.3-a	Introduction . . . . .	158
3.3-b	The ab-initio method . . . . .	159
3.3-c	A second neighbor $t - J + V$ model . . . . .	160
3.3-d	Filling analysis . . . . .	166
3.3-e	Conclusion . . . . .	166



<b>4</b>	<b>Étude de la structure électronique des échelles</b> . . . . .	<b>168</b>
	( <i>“Influence of the structural modulations and the Chain-ladder interaction in the <math>Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}</math> compounds.”</i> )	
4.1	Introduction . . . . .	168
4.2	Computational details . . . . .	169
4.3	Influence of the structural modulations on the ladder subsystem . . . . .	170
	4.3-a $t - J + V$ model . . . . .	170
4.4	Chain-ladder interactions . . . . .	172
4.5	Discussion and conclusion . . . . .	172
<b>5</b>	<b>Conclusion du chapitre</b> . . . . .	<b>175</b>
	<b>Conclusion générale</b>	<b>177</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>179</b>
	<b>Annexe</b>	<b>187</b>

## Remerciements

Je tiens à remercier Marie, pour tout, tout simplement. Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à F. Illas, qui m'a accueilli pendant trois mois au sein de son laboratoire à Barcelone, et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Je remercie toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu l'occasion d'interagir ou de discuter lors de ma thèse, en particulier J.P. Malrieu, D. Poilblanc, N. Suaud, N. Guihery, D. Maynau, V. Robert, D. Muñoz. Merci aussi, à P. Sciau, A. Leclair et C. Simon qui m'ont aidé à appréhender la description cristallographique des composés incommensurables. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à J. Etrillar, pour nous avoir fourni des structures précises des composés. Je voudrais aussi exprimer toute ma reconnaissance à ma famille et mes amis qui m'ont toujours soutenu. Merci surtout à vivi, nieuwj, spoon et nano, de m'avoir supporté au quotidien. Merci, enfin, à tout ceux qui m'ont motivé à faire des sciences, en particulier mes professeurs, I. Newton, C. Darwin et la grand mère de J. Bonaldi.



# Introduction

Depuis une vingtaine d'années, une large variété de composés fortement corrélés ont été synthétisés, qui présentent des propriétés à la fois remarquables et inusuelles. Parmi ces composés, les oxydes de cuivre occupent une place très importante. Cet engouement pour les cuprates n'est pas étranger à la découverte en 1886, par A. Müller et G. Bednorz d'une supraconductivité atypique dans l'un de ces composés [1], présentant une structure lamellaire de type perovskite. Depuis, beaucoup d'autres oxydes de cuivre supraconducteurs ont été synthétisés, dont certains présentent les plus hautes températures critiques ( $T_c$ ) actuellement connues pour les supraconducteurs [2]. Dans la famille des oxydes de cuivre, il existe une autre classe de composés qui présentent des propriétés remarquables, les oxydes de cuivre quasi unidimensionnels. D'un point de vue théorique, les systèmes unidimensionnels sont un terrain privilégié pour comprendre les propriétés collectives des électrons. Le comportement de ces systèmes est souvent singulier dû à la forte corrélation et au faible nombre de degrés de liberté de mouvement des électrons. L'intérêt pour les oxydes de cuivre quasi unidimensionnels provient donc d'une émulation entre théoriciens et expérimentateurs. On peut, notamment, citer l'exemple des échelles de spins, qui furent tout d'abord introduites comme modèle théorique pour appréhender la physique des supraconducteurs à haute  $T_c$ . Certaines de ces échelles présentent un gap de spin, qui pourrait ressembler au pseudo-gap observé dans les composés supraconducteurs à haute  $T_c$ . Quelques années plus tard, la synthèse de la famille d'oxydes de cuivre  $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$  [3], constitués de plans d'échelles de spins, a accru l'intérêt pour ces systèmes. Dans un second opus, les théoriciens ont prédit que lorsque ces systèmes sont faiblement dopés en trous, leur état fondamental est dominé par des corrélations supraconductrices [4–6]. Quelques années plus tard, une phase supraconductrice a été observée sous forte pression, dans le composé  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$ , en partie constitué de plans d'échelles de spins [7].

Si les oxydes de cuivre unidimensionnels intéressent autant les physiciens, c'est notamment parce qu'ils présentent de nombreuses phases différentes, échelles de spins (à 2, 3... montants), chaînes de spins, doubles chaînes de spins etc... De plus, ces différentes structures peuvent être dopées en trous, en substituant un des contre ions par un atome de valence plus faible ou un introduisant un excès d'oxygène. Cette famille de composés s'est considérablement enrichie avec la découverte des matériaux de type  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ . Ces composés contiennent à la fois des plans de chaînes de spins et des plans d'échelles de spins. Ce sont notamment les seuls matériaux, contenant des échelles de spins, pour lesquels une phase supraconductrice ait été observée. On peut aussi noter que ces composés sont naturellement dopés en trous et que la répartition de ces trous entre les chaînes et les échelles introduit un degré de liberté supplémentaire.

Les matériaux  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  ont cependant une structure particulière, puisque les plans de chaînes et les plans d'échelles ont un paramètre de maille incompatible. Ces matériaux composites sont donc incommensurables, justement dans la direction commune des chaînes et des échelles. Cette incommensurabilité s'accompagne d'une distorsion incommensurable de la géométrie des deux sous-systèmes, due à leur influence mutuelle. On considère généralement que les deux sous-systèmes peuvent être respectivement modélisés par des chaînes de spins homogènes, et des échelles de spins homogènes. Cependant, leurs propriétés physiques diffèrent de celles observées pour les systèmes d'échelles et de spins homogènes. On peut citer notamment, l'apparition d'une phase dimérisée sur les chaînes dans le cas du composé pur en strontium, dont l'origine n'avait pas encore été élucidée, ou le fait que la supraconductivité n'a pas été

observée pour d'autres composés d'échelles de spins homogènes dopées en trous. L'étude que nous présentons dans cet ouvrage, a pour but de déterminer dans quelle mesure l'incommensurabilité des chaînes et des échelles, ainsi que leurs modulations structurales, peuvent influencer sur les propriétés de ces deux sous-systèmes.

Les oxydes de cuivre sont des composés fortement corrélés, dont la physique est généralement décrite au moyen d'hamiltoniens modèles. Ces hamiltoniens décrivent de manière effective les interactions entre les quelques électrons qui sont principalement responsables des propriétés physiques. Afin de déterminer l'influence de l'incommensurabilité, nous avons effectué une étude *ab initio* des interactions effectives dans ces composés. Cette étude a été réalisée par une méthode de spectroscopie de fragment, associée à un calcul *ab initio* multi-références. Ce dernier permet de traiter correctement le caractère fortement corrélé de ces systèmes. Dans le cas particulier de ces composés incommensurables, cette méthode présente l'intérêt de pouvoir sonder localement la valeur des interactions, les techniques expérimentales n'ayant généralement accès qu'à des valeurs moyennes.

Dans un premier chapitre, nous présenterons les modèles effectifs utilisés pour décrire les composés fortement corrélés, ainsi que la méthode *ab initio* que nous avons utilisée pour la détermination de ces modèles. Ce travail de thèse comporte un certain nombre de développements méthodologiques qui seront présentés dans ce premier chapitre. Dans le second chapitre, nous présenterons l'étude *ab initio* des composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ . Nous présenterons, dans un premier temps, les propriétés générales des oxydes de cuivre quasi unidimensionnels. Nous présenterons ensuite, l'influence des modulations structurales sur les interactions effectives dans les composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  et leurs conséquences sur la structure électronique de ces matériaux.

# Chapitre I

## Calcul d'hamiltoniens modèles

Dans les composés fortement corrélés, les propriétés physiques sont principalement dues à un nombre restreint d'électrons, proches du niveau de Fermi. Ces électrons, qualifiés d'électrons actifs, ont des mouvements corrélés, et la répulsion entre ces électrons est importante. Cette répulsion induit tout d'abord une forte localisation spatiale des électrons. Les électrons actifs ayant tendance à s'éviter, ces derniers sont généralement dans des couches ouvertes. Ces matériaux ne peuvent donc être décrits, même de façon approchée, par un modèle de champ moyen. En d'autres termes, il n'existe pas de représentation, même approchée, de leur fonction d'onde sous forme d'un unique déterminant qui soit physiquement sensée.

Ces composés fortement corrélés sont généralement décrits en termes d'hamiltoniens effectifs. Cette approche consiste à distinguer, les électrons de cœur, localisés près des noyaux, sur des orbitales profondes en énergie dont l'occupation reste très proche de deux, des électrons actifs portés par les orbitales dont la charge et le spin fluctuent. Ces hamiltoniens modèles ne traitent explicitement que les électrons actifs. Les interactions qu'il contiennent sont déterminées de manière à reproduire le spectre d'excitations de basse énergie du matériau, ainsi que la nature et la structure de sa fonction d'onde.

L'étude d'un hamiltonien modèle comporte trois étapes. Elle comprend tout d'abord la détermination des degrés de liberté pertinents pour le modèle. En d'autre termes il faut déterminer quels sont les électrons actifs pertinents dans le matériau, et sur quelles orbitales sont localisés ces électrons. Il importe ensuite d'évaluer la valeur des interactions effectives entre ces électrons, qui permettent de reproduire correctement la physique de basse énergie. Enfin, l'étude du comportement collectif de ces électrons permet de remonter aux propriétés physiques macroscopiques du matériau.

D'un point de vue pratique, il est souvent difficile de déterminer expérimentalement ces hamiltoniens effectifs. Les techniques expérimentales ne permettent généralement d'accéder qu'à un petit nombre des paramètres du modèle, ou à des effets collectifs faisant intervenir plusieurs paramètres à la fois. Par ailleurs, elles ne permettent pas toujours de vérifier la pertinence du modèle choisi. Dans ce contexte, l'étude *ab initio* apparaît comme un moyen privilégié de valider la pertinence des modèles, de les étudier et de quantifier leurs paramètres. Cependant, l'étude *ab initio* des composés fortement corrélés est confrontée à deux problèmes. La fonction d'onde de ces systèmes étant essentiellement multi-configurationnelle, il n'est pas possible d'appliquer des méthodes de calcul de type champ moyen, ou de la fonctionnelle densité. Ces systèmes sont par ailleurs infinis, or les méthodes permettant de traiter les effets de corrélation forte ne peuvent techniquement être appliquées qu'à de petits systèmes, contenant un nombre relativement restreint d'électrons.

Les méthodes de spectroscopie de fragments permettent de contourner ces problèmes. Ces méthodes consistent à étudier un fragment constitué de quelques atomes, placé dans un environnement qui reproduit les principaux effets du reste du cristal. Dans les matériaux fortement corrélés, l'étude d'une portion réduite du cristal est justifiée par le caractère local des interactions, ainsi que des effets d'écrantage qui

les renormalisent. La taille réduite de ces systèmes, autorise l'utilisation de calcul ab initio multi-références qui traitent correctement les effets de corrélation forte. L'étude des états de basse énergie de ces fragments permet finalement d'obtenir les différents paramètres du modèle effectif.

Nous présentons dans ce chapitre les techniques de détermination ab initio des hamiltonien effectifs. Dans la première section, nous définirons de manière plus rigoureuse ces hamiltoniens, et nous justifierons le caractère local des interactions effectives. Cette section se terminera par une description générale de la méthode de spectroscopie de fragments. Nous reviendrons de manière plus précise sur les différents points de cette méthode dans les sections suivantes. La section 2 présentera l'importance des effets de l'environnement. Il s'avère en effet important pour extraire les paramètres effectifs du modèle, de correctement reproduire ces effets sur le fragment, et en particulier le potentiel électrostatique créé par le reste du cristal. Nous proposerons dans la section 3 une méthode de calcul performante de ce potentiel électrostatique, dans le cas de composés cristallins, et dans le cas de composés incommensurables. Dans la section 4, nous décrirons les méthodes de calcul ab initio. Finalement, nous décrirons dans la section 5 une méthode pour extraire, des résultats du calcul ab initio, les paramètres du modèle, ainsi que les perfectionnements que nous avons apportés.

# 1 Présentation

## 1.1 Hamiltoniens Modèles

### 1.1-a Caractéristiques de ces modèles

Le but des hamiltonien modèles est de décrire les propriétés de basse énergie des composés fortement corrélés, propriétés telles que les propriétés magnétiques ou de conduction, les transitions de phases, les données de RMN, de diffraction de neutrons etc... Les hamiltoniens modèles doivent donc reproduire le spectre des excitations de basse énergie des composés mais aussi la fonction d'onde des électrons actifs, afin de pouvoir décrire notamment les fluctuations de spins et de charges.

L'ensemble des états de basse énergie  $|\psi_i\rangle$  du composé que l'on souhaite reproduire, est appelé "espace cible". Ces états correspondent à des états propres de l'hamiltonien exact. L'hamiltonien modèle est défini sur un "espace modèle", de dimension égale ou supérieure à la dimension de l'espace cible. La base des états  $|\phi_i\rangle$  de cet espace modèle correspondent à une partie des configurations que peuvent prendre les électrons actifs au sein des orbitales actives. L'hamiltonien modèle doit vérifier les conditions suivantes :

- il doit reproduire correctement les différences d'énergies des états  $|\psi_i\rangle$  étudiés,
- ses fonctions propres doivent reproduire correctement la physique des fonctions d'onde des états  $|\psi_i\rangle$ .

Il est évident, que cet hamiltonien modèle ne peut pas être la simple projection de l'hamiltonien exact sur l'espace modèle. En d'autres termes, les paramètres de l'hamiltonien modèle, sont des paramètres effectifs.

Sachant ce que l'on exige de ces modèles, il reste maintenant à savoir comment les déterminer. En fait ces modèles sont souvent définis de manière semi-empirique. Il est souvent possible de déterminer, à partir de la composition chimique et de la géométrie, les degrés liberté pertinents dans un composé. En particulier l'étude du champ des ligands permet de déterminer la dégénérescence des orbitales atomiques et donc les électrons et les orbitales susceptibles d'être actifs. Lorsque cela est possible, l'évaluation des interactions effectives est obtenue en comparant les expériences, aux études théoriques des différents modèles.

L'étude *ab initio* permet de déterminer de manière plus précise les hamiltonien modèles, dans le sens où elle s'appuie sur l'étude de l'hamiltonien exact.

Elle donne notamment une base théorique à la déduction de l'hamiltonien modèle à partir de l'hamiltonien exact. Avant de présenter cette approche nous décrivons ici les hamiltoniens modèles les plus couramment utilisés, afin que le lecteur puisse se faire une idée du type de physique que décrivent ces modèles.

### 1.1-b Modèle de Heisenberg

Le modèle de Heisenberg est un modèle simple qui de décrire les propriétés magnétiques. Il a été proposé en 1928 par Heisenberg [9] afin de rationaliser les interactions ferromagnétique entre des spins 1/2 localisés. Son formalisme a été établi par Dirac [10] et Van Vleck [11]. Le modèle initialement prévu pour décrire des composés ne comportant qu'un électrons célibataire par site, a été étendu par Nesbet [12] au cas d'un nombre quelconque d'électrons par site et donc à une valeur quelconque du moment magnétique local.



Dans le cas de composés fortement corrélés se modèle se justifie lorsque les orbitales magnétiques sont demi-remplies. Si la répulsion sur site est importante, les configurations ioniques dans lesquelles une orbitales magnétiques est doublement remplie ont un poids très faible dans la fonction d'onde. Dans la mesure où l'on ne s'intéresse pas aux fluctuations de charges ces états peuvent être négligés, et l'on ne considérera dans l'espace modèle que les configurations neutres. Les couplages magnétiques entre les différentes configurations tiennent alors compte de manière effective des configurations ioniques. L'hamiltonien modèle peut se mettre sous la forme :

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \left( \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right)$$

où la somme parcourt les paires de sites  $\langle i, j \rangle$ , où  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$  sont les spins des sites,  $n_i$  et  $n_j$  leur occupation, et  $J_{ij}$  le couplage magnétique entre ces sites. Dans le cas des composés fortement corrélés, les interactions magnétiques décroissent rapidement avec la distance, et l'on ne considère généralement dans le modèle que les interactions entre spins premiers ou seconds voisins.

La simplicité de ce modèle fait qu'il est très largement utilisé pour étudier le comportement magnétique des solides. Selon la géométrie de l'arrangement des sites et le type d'interactions ils présentent un grand nombre de phases différentes.

### 1.1-c Modèle $t - J$

Le modèle  $t - J$  est pertinent pour décrire la physique des composés qui présentent des fluctuations de charges, mais où les formes ioniques au sens valence bond sont négligeables. Le modèle a en fait été introduit par Zhang et Rice [8] afin de décrire le mouvement des trous dans un ensemble de spins couplés par des interactions antiferromagnétiques. Ce modèle a été présenté à l'origine pour décrire les plans d'oxyde de cuivre des supraconducteurs à haute température critique. D'une manière plus générale, ce modèle décrit la physique d'une bande partiellement remplie, pour laquelle les états faisant intervenir une orbitale doublement remplie sont négligeables, ou bien pour laquelle ce sont les états faisant intervenir une orbitale totalement vacante qui sont négligeables.

En seconde quantification, l'hamiltonien du modèle  $t - J$  s'écrit sous la forme :

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} \left( c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \left( \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right)$$

où  $t_{ij}$  est l'intégrale de saut entre les sites  $i$  et  $j$ ,  $c_{i,\sigma}^\dagger$  et  $c_{i,\sigma}$  les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de spin  $\sigma$  sur le site  $i$ .

Nous avons supposé ici que tous les sites étaient équivalents, dans le cas contraire il est nécessaire d'introduire un terme d'énergie sur site  $\varepsilon_i$ . On peut noter par ailleurs, que l'hamiltonien ne tient pas compte de la répulsion entre les électrons situés sur des sites différents. Cette répulsion peut être introduite via un terme de répulsion  $V_{ij}$ , qui est généralement limité aux sites  $\langle i, j \rangle$  premiers voisins. L'hamiltonien modèle comprenant ces deux derniers termes s'écrit :

$$H = \sum_i \varepsilon_i n_i + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} \left( c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \left( \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} n_i n_j$$

### 1.1-d Modèle de Hubbard étendu ou PPP

Les modèle des Hubbard étendu [13] ou de Pariser-Parr-Pople [14] (PPP) sont des modèles qui tiennent explicitement en compte de la répulsion sur site  $U$ . L'espace modèle contient donc toutes les configurations possibles des électrons actifs au seins des orbitales active. En tenant compte de l'énergie sur site et de la répulsion Coulombienne inter-site, l'hamiltonien de Hubbard étendu s'écrit :

$$H = \sum_i \varepsilon_i n_i + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \left( \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} n_i n_j$$

On peut noter, que le modèle PPP est un peut plus complet puisqu'il contient toutes les intégrales bi-électroniques à 2 orbitales, mais la principale différence entre ces modèles, est que le premier a été introduit en physique du solide et le second en chimie. Ces modèles permettent notamment de traiter les fluctuations de charges dans le cas d'une bande demi-remplie. Cependant, ils sont quelque peu lourd à traiter, en particulier à cause de la taille importante de l'espace modèle. Des hamiltoniens modèles plus simples leurs sont généralement préférés, si l'approximation introduite n'altère pas trop le comportement physique du modèle.

## 1.2 Interactions effectives

Comme nous l'avons exposé l'hamiltonien modèle est défini sur une base d'états restreinte, et les interactions effectives doivent permettre de reproduire les excitations de la fonction d'onde réelle, ainsi que les fluctuations de charges et de spins. Les valeurs de ces interactions doivent donc tenir compte de manière effective des configurations qui ont été négligées dans le modèle. En effet, si ces dernières ont un poids faible dans la fonction d'onde du système, elles ont néanmoins une grande importance pour la repolarisation dynamique des différents états ou l'écrantage des interactions. L'analyse des interactions effectives, qui est proposée dans cette section, s'inspire très largement de l'article de revue de M.-B. Lepetit [15].

### 1.2-a Définition de l'hamiltonien effectif

Avant d'étudier les interactions effectives en fonction de l'hamiltonien exact, il nous faut définir plus précisément l'hamiltonien modèle lui même. Une définition rigoureuse de l'hamiltonien modèle en fonction de l'hamiltonien exact peut être donné par la théorie des hamiltonien effectifs (pour plus de détails sur cette théorie, voir les références [16]). Nous faisons volontairement ici une différence entre les hamiltoniens modèles, ayant plutôt un caractère phénoménologique, et les hamiltoniens effectifs, définis à partir de l'hamiltonien exact.

On considère donc l'ensemble des états de basse énergie du système, que l'on souhaite modéliser. Ces états  $|\psi_i\rangle$  sont des états propres de l'hamiltonien réel  $H$ , d'énergie  $E_i$  :

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

L'espace formé par ces états propres est appelé espace cible. L'espace modèle  $\mathcal{M}$  est décrit par une base  $|\phi_j\rangle$ , de dimension supérieure ou égale à celle de l'espace cible. On défini le projecteur  $P$  sur l'espace

modèle :

$$P = \sum_{j \in \mathcal{M}} |\phi_j\rangle\langle\phi_j|$$

La condition que nous avons imposée sur l'espace modèle, est que celui-ci doit permettre de reproduire des fluctuations de charges et de spins, ainsi que les propriétés physiques des électrons actifs. Cette condition est satisfaite si la projection des états de l'espace cible sur l'espace modèle est grande :

$$\langle\psi_i|P|\psi_i\rangle \sim 1 \quad (\text{I.1})$$

L'hamiltonien effectif  $H^{\text{eff}}$  agissant sur l'espace modèle est choisi de manière à ce que :

- ses énergies propres reproduisent les énergies exactes des états de l'espace cible
- ses états propres associés reproduisent la projection  $|P\psi_i\rangle$  des vecteurs de l'espace cible sur l'espace modèle

L'hamiltonien effectif vérifie donc le jeu d'équations suivant :

$$H^{\text{eff}} |P\psi_i\rangle = E_i |P\psi_i\rangle \quad (\text{I.2})$$

Si l'espace modèle et l'espace cible sont de même dimensions, ces équations définissent exactement tout les termes de l'hamiltonien effectif. Pour s'en convaincre, on peut envisager le cas d'un fragment fini du cristal. L'espace cible contient alors un ensemble  $N$  de vecteurs. Les  $N$  équations I.2 imposent  $N \times N$  conditions qui définissent exactement les  $N^2$  coefficients de la matrice  $H^{\text{eff}}$ . L'expression de  $H^{\text{eff}}$  est en fait donnée par :

$$H^{\text{eff}} = \sum_i |P\psi_i\rangle E_i \langle P\psi_i^\perp|$$

où  $|P\psi_i^\perp\rangle$  est le vecteur bi-orthogonal associé au vecteur  $|P\psi_i\rangle$ , c'est à dire vérifiant les équations suivantes :

$$\langle P\psi_i^\perp | P\psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

### 1.2-b Réduction du nombre d'interactions

À ce stade la définition de l'hamiltonien effectif  $H^{\text{eff}}$  pose deux problèmes :

- tel qu'il est défini l'hamiltonien effectif n'est pas, a priori, hermitique.
- Tous les coefficients de l'hamiltonien sont a priori non nul, ce qui représente un grand nombre d'interactions effectives. En particulier l'hamiltonien effectif contient,
  - des interactions entre un nombre quelconque  $n$  d'électrons,
  - des interactions à la longue distance,
  - et même, comme nous le verrons par la suite, un grand nombre d'interactions locales.

La non hermiticité de l'hamiltonien effectif provient du fait que les projections  $|P\psi_i\rangle$  des vecteurs propres  $|\psi_i\rangle$  ne sont a priori pas orthogonales et par conséquent les vecteurs  $|\psi_i\rangle$  et leur vecteur bi-orthogonal  $|P\psi_i^\perp\rangle$  associé ne sont pas identiques. Cependant si l'espace modèle est convenablement défini, à savoir que le poids des vecteurs propres  $|\psi_i\rangle$  hors de l'espace modèle est faible (condition I.1), alors les projections de ces vecteurs dans l'espace modèle sont dans une bonne approximation orthogonales entre elles, et l'on pourra rendre l'hamiltonien effectif hermitique sans perdre trop d'information. Nous verrons que les méthodes de spectroscopie de fragments permettent de déterminer si cette condition est effectivement vérifiée.

Il nous reste donc à déterminer dans quelle mesure l'hamiltonien effectif peut se ramener à un petit nombre d'interactions locales. La théorie des perturbations des états quasi-dégénérés fournit un outil pratique qui permet d'évaluer ces interactions à partir de l'hamiltonien exact, sans avoir à connaître les états

propres de l'hamiltonien. À partir de maintenant nous considérerons que l'ensemble des configurations de l'espace modèle est défini à partir d'un jeu d'orbitales actives locales ayant un fort caractère atomique. L'hamiltonien d'ordre 0 est choisi égal aux termes diagonaux de l'hamiltonien (ce qui correspond à la théorie des perturbations Epstein-Nesbet [17]). Par mesure de simplicité nous noterons  $\varepsilon_i$  la valeurs de ces termes :

$$H_0 = \sum_i |\phi_i\rangle \varepsilon_i \langle \phi_i| \quad \text{où} \quad \varepsilon_i = \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle$$

Le terme de perturbation  $H'$  est donc constitué des termes extra-diagonaux de l'hamiltonien exact. D'après la théorie des perturbations quasi-dégénérés, l'interaction effective entre deux configurations  $|\phi_i\rangle$  et  $|\phi_j\rangle$  appartenant à l'espace modèle  $\mathcal{M}$  est donnée par :

$$H_{ij}^{\text{eff}} = \langle \phi_i | H_0 | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | H' | \phi_j \rangle + \sum_{\alpha \notin \mathcal{M}} \frac{\langle \phi_i | H' | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | H' | \phi_j \rangle}{\varepsilon_j - \varepsilon_\alpha} + \dots$$

où nous n'avons représenté que les deux premiers ordres. Cette analyse des interactions permet de déterminer quels sont les paramètres de  $H^{\text{eff}}$  réellement significatifs. Nous supposons ici que le développement perturbatif converge. Ce n'est pas toujours le cas dans la pratique, en particulier lorsque l'espace modèle contient des états ioniques pour lesquels des orbitales actives sont doublement excités. Ces états ont en effets des énergies  $\varepsilon_i$  plus élevées que certains des états excités  $|\phi_\alpha\rangle$ . Nous utilisons ici la théorie des perturbations afin d'analyser de manière qualitative le contenu des paramètres effectifs de l'hamiltonien, aussi nous ignorerons ces problèmes pratiques.

Le terme de perturbation  $H'$  contient des interactions qui sont au maximum bi-électroniques. Si les déterminants  $|\phi_i\rangle$  et  $|\phi_j\rangle$  diffèrent par un grand nombre d'électrons, les premiers termes non nul intervenant dans le couplages de ces configurations seront des termes d'ordres de perturbation élevés et par conséquent faibles. On peut donc raisonnablement limiter l'hamiltonien effectif aux interactions faisant apparaître un petit nombre d'électrons. En général on limite l'hamiltonien effectif à des interactions mono ou bi-électroniques. Dans certains cas cependant on considère des termes d'échange à quatre corps. Ceux ci peuvent être important pour reproduire correctement le spectre des excitations de spins. L'exemple des interactions magnétiques à quatre corps est intéressant puisqu'il illustre bien la différence entre les interactions contenues dans l'hamiltonien effectif et celles contenues dans l'hamiltonien exact. En effet, dans ce dernier les interactions à 4 corps n'existent tout simplement pas.

Ainsi il est justifié de ne tenir compte que des interactions n'impliquant qu'un petit nombre d'électrons. Il nous faut maintenant vérifier que ces interactions peuvent se réduire à un petit nombre d'interactions locales, c'est-à-dire n'impliquant que des électrons proches spatialement. Pour ce faire, considérons au contraire le cas de deux configurations  $|\phi_i\rangle$  et  $|\phi_j\rangle$  dont les différences impliquent des électrons situés sur des orbitales très distantes. Ces deux configurations peuvent être couplées de deux façons différentes. Tout d'abord, elles peuvent être couplées au premier ordre via le terme direct  $\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ . Dans la plupart des cas, le calcul de ce terme de couplage implique un produit d'orbitales distantes (que nous noterons  $\varphi_a$  et  $\varphi_b$ ). Or les orbitales locales décroissent radialement de manière exponentielle, si les orbitales sont relativement éloignées, ce terme peut être considéré nul :

$$\varphi_a(\vec{r}) \varphi_b(\vec{r}) \sim 0 \quad \forall \vec{r}$$

En fait la seule intégrale qui ne fasse pas intervenir ce terme apparaît dans le cas d'une interaction de sauts concertés, où un électron passe d'une orbitale  $\varphi_a$  à une orbitale  $\varphi_{a'}$  proche, et un second électron passe simultanément d'une orbitale  $\varphi_b$  à une orbitales  $\varphi_{b'}$ , elles aussi proches mais distantes des orbitales  $\varphi_a$  et  $\varphi_{a'}$ . L'interaction directe entre ces deux états, dont le diagramme est représenté figure I.1, contient une seule intégrale non négligeable :

$$\langle ab | \frac{1}{r_{12}} | a'b' \rangle \simeq \iiint_{\mathbb{R}^3} \iiint_{\mathbb{R}^3} \varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{a'}(\vec{r}_1) \varphi_{b'}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

On peut noter que le produit des quatre orbitales est non négligeable lorsque  $\vec{r}_1$  est au voisinage du centre des orbitales  $\varphi_a$  et  $\varphi_{a'}$ , et que  $\vec{r}_2$  est proche du centre des deux autres. Dans ce cas  $r_{12}$  est à peu près égal

à la distance  $R$  qui sépare les deux jeux d'orbitales. On peut donc effectuer un développement limité du terme  $1/r_{12}$  autour de  $R$ , afin d'évaluer la variation de cette intégrale en fonction de  $R$ . Notons  $\vec{r}'_1$  et  $\vec{r}'_2$  la positions des électrons par rapport au centre de gravité de la distribution  $\varphi_a \varphi_{a'}$  pour le premier électron et  $\varphi_b \varphi_{b'}$  pour le second (la distance entre ces deux centre étant égale à  $\vec{R}$ ). La distance  $r_{12}$  est égale à  $|\vec{R} + \vec{r}'_1 - \vec{r}'_2|$ . On peut donc faire un développement limité de  $1/r_{12}$  en considérant que le produit des orbitales est non négligeable lorsque  $r_1$  et  $r_2$  sont petit devant  $R$ . Le premier terme de ce développement dont l'intégration est non nulle est premier terme faisant intervenir à la fois  $\vec{r}'_1$  et  $\vec{r}'_2$  (on rappelle que les orbitales sont supposées orthogonales), ce terme varie donc comme  $1/R^3$ . Ceci montre clairement que le couplage direct n'introduit pas d'interactions à longue portée, puisqu'il décroît au moins comme  $1/R^3$ .

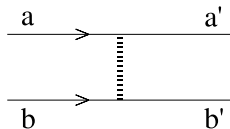


FIG. I.1: Mécanisme d'ordre 1 représentant un saut concerté de deux électrons des orbitales  $a$  et  $b$  vers les orbitales  $a'$  et  $b'$ . Les flèches orientées vers la droite (gauche) indiquent les lignes de particules (trous), et les lignes en pointillés les interactions.

Des configurations faisant intervenir des orbitales très distantes peuvent aussi être couplées par des mécanismes ne faisant intervenir que des interactions entre électrons situés sur des orbitales proches. Par exemple on peut imaginer que pour sauter d'un site  $a$  à un site  $b$  éloigné, un électron passe par une succession d'orbitales proches (correspondant par exemple à des sites premiers voisins) n'appartenant pas aux orbitales actives. Cependant chacune des étapes correspond à un état excité intermédiaire. Plus les sites seront éloignés, plus le mécanisme correspondra à un terme perturbatif d'ordre élevé. Ces termes perturbatifs vont décroître rapidement avec la distance entre les sites.

Ainsi il est possible de ne tenir compte dans l'hamiltonien effectif que des interactions faisant intervenir un petit nombre d'électrons proches spatialement. Ceci montre clairement le caractère local des interactions. Il est cependant important de noter que nous n'avons analysé ici que la taille caractéristique des interactions, c'est à dire en fait la taille caractéristique du terme dominant de ces interactions. Nous verrons par la suite que les autres termes qui renormalisent ces interactions font eux aussi intervenir des excitations locales.

Cette analyse cache cependant encore un problème. Même si les seules interactions sont des interactions locales, elles sont encore trop nombreuses, ou, s'il on préfère, elles ne sont pas encore clairement définies. Considérons par exemple le cas de deux configurations  $|\phi_i\rangle$  et  $|\phi_j\rangle$  qui ne diffèrent que par le saut d'un électron d'une orbitale  $\varphi_a$  à une orbitale  $\varphi_b$ . L'interaction effective entre ces configurations correspond à la définition naturelle du terme de saut de  $\varphi_a$  vers  $\varphi_b$ . Or si l'on considère deux autres configurations  $|\phi'_i\rangle$  et  $|\phi'_j\rangle$  qui présente entre elles la même différence, l'interaction entre ces deux configuration est différente de la première. En effet cette différence provient de la position différente des électrons actifs spectateurs, c'est-à-dire les électrons actifs dont l'état est le même dans les deux configurations  $|\phi_i\rangle$  et  $|\phi_j\rangle$ , ou  $|\phi'_i\rangle$  et  $|\phi'_j\rangle$ . La position de ces électrons intervient via le terme électrostatique de l'hamiltonien, et apparaîtra donc dans les interactions mono-électroniques et les terme diagonaux de l'hamiltonien présents dans le développement perturbatif. Ces effets seront donc particulièrement important pour les intégrales de saut effectives et les énergies effectives où ces termes apparaissent au premier ordre. Dans le cas des énergies effectives ces termes correspondent principalement à la répulsion électrostatique entre les électrons actifs, et l'on peut introduire des termes de répulsion dans l'hamiltonien effectif. Cette répulsion décroît comme  $1/R$  et, lorsqu'elle est prise en compte, on limite généralement le modèle au cas de la répulsion entre sites premiers voisins. Dans le cas des intégrales de saut le problème est quelque peu plus embêtant. Considérons par exemple l'intégrale de saut entre une orbitale  $\varphi_a$  et une orbitale  $\varphi_b$ , dans le cas où un électron actif spectateur est situé sur une orbitale  $\varphi_c$  à une distance caractéristique  $R$ , et dans le cas où ce même électron est situé à l'infini. À l'ordre 1, la principale différence entre les intégrales de saut est

donnée par l'intégrale suivante :

$$\langle ac | \frac{1}{r_{12}} | bc \rangle \simeq \iiint_{\mathbb{R}^3} \iiint_{\mathbb{R}^3} \varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_c(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_c(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

qui correspond au diagramme présenté sur la figure I.2. En réalisant un développement limité du terme en  $1/r_{12}$ , on peut voir que cette intégrale décroît en  $1/R^2$ . Même si cette décroissance n'est pas très rapide il est en fait rare que l'on considère dans les hamiltoniens modèles les différentes possibilités des intégrales de saut. En fait, ce problème a été peu étudié, et on ne sait généralement pas si ces termes sont importants ou non par rapport à la taille caractéristiques des intégrales de saut. Dans la suite nous différencierons juste les intégrales de saut lorsque les électrons spectateurs sont très proches, c'est-à-dire lorsqu'ils sont situés sur un des sites correspondant au saut.

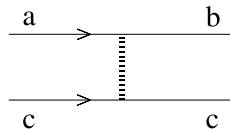


FIG. I.2: Mécanisme d'ordre 1 correspondant à l'effet électrostatique d'un électron situé en  $c$  sur une intégrale de saut de  $a$  vers  $b$ .

Si pour toutes les autres interactions on néglige ces effets, il nous faut cependant définir quelle configurations doivent servir à définir les interactions. On considérera que tous les électrons du cristal, à l'exception des électrons actifs situés sur les sites associés à l'interaction, sont traités en champ moyen. Par, exemple, pour les intégrales de saut ( $t_{ab}$ ) et d'échange ( $J_{ab}$ ) entre un site  $a$  et un site  $b$ , on supposera que tous les électrons à l'exception des électrons actifs de ces deux sites sont dans un état  $|\phi^\circ\rangle$  champ moyen. Les deux intégrales seront définies par :

$$t_{ab} = \langle \phi^\circ | c_a H^{\text{eff}} c_a^\dagger | \phi^\circ \rangle$$

$$J_{ab} = \langle \phi^\circ | c_a c_{\bar{b}} H^{\text{eff}} c_{\bar{a}}^\dagger c_b^\dagger | \phi^\circ \rangle$$

où  $a$  et  $\bar{a}$  représente les électrons situés sur l'orbitale  $a$  de projection de spin  $1/2$  et  $-1/2$ .

Dans la suite de cette section, nous analyserons plus en détail les principaux mécanismes pouvant intervenir dans la renormalisation des intégrales effectives. Nous traitons ici le cas de l'intégrale d'échange, l'intégrale de saut ainsi que les termes diagonaux de l'hamiltonien effectif.

### 1.2-c Intégrale d'échange

L'intégrale d'échange  $J$  intervient dans les modèles de type Heisenberg ou modèle  $t - J$ . Ces modèles sont pertinents pour les composés où la répulsion sur site est très importante et où par conséquent les états ioniques contenant des sites doublement occupés ont un poids très faible dans la fonction d'onde et peuvent être exclus de l'espace modèle. L'interaction d'échange contient alors, de manière effective, l'effet de ces états ioniques sur le couplage entre deux spins situés sur deux sites différents.

On s'intéresse ici au couplage magnétique en deux spins  $1/2$  situés sur deux sites  $a$  et  $b$  distincts. Cette intégrale d'échange correspond à la différence d'énergie entre l'état triplet et l'état singulet formés par ces deux spins, ou de manière équivalente au couplage effectif entre les configurations  $|a\bar{b}\rangle$  et  $|\bar{a}b\rangle$ .

Le premier terme est le couplage direct entre les deux configurations :

$$J_d = \langle a\bar{b} | H | \bar{a}b \rangle$$

$$J_d = \langle a\bar{b} | H | b\bar{a} \rangle$$

où par convention nous omettons dans l'écriture des déterminants les électrons portés par d'autres orbitales. Ce terme est toujours antiferromagnétique. Il dépend de manière cruciale de la distance séparant les deux sites. En effet, cette intégrale fait intervenir le produit des orbitales  $a(\vec{r}_1)b(\vec{r}_1)$  et  $\bar{a}(\vec{r}_2)\bar{b}(\vec{r}_2)$ , ces deux distributions décroissent exponentiellement en fonction de la distance  $R$  séparant les sites.

Le second mécanisme, analysé par P. W. Anderson [18], rend compte de l'influence des états ioniques. L'échange de spins se faisant via une configuration où une des orbitales magnétiques est doublement occupée (voir figure I.3). Ceci correspond à un terme perturbatif du second ordre, appelé terme de super-échange :

$$J_1 = -2 \frac{\langle a\bar{b} | H | a\bar{a} \rangle^2}{E_{a\bar{a}} - E_{a\bar{b}}} - 2 \frac{\langle a\bar{b} | H | b\bar{b} \rangle^2}{E_{b\bar{b}} - E_{a\bar{b}}} = -4 \frac{t_{ab}^2}{U}$$

où  $E_{a\bar{b}}$  et  $E_{a\bar{a}}$  sont les énergies des configurations neutres et ioniques,  $U$  est la répulsion de coulomb sur site et  $t_{ab}$  l'intégrale de saut entre les orbitales  $a$  et  $b$ . La seconde égalité n'est valable que lorsque les sites  $a$  et  $b$  sont équivalents, c'est ce que l'on supposera à partir de maintenant. On peut remarquer que le terme effectif  $J_1$  est toujours antiferromagnétique et va donc s'opposer au couplage direct. En première approche, l'intégrale de saut  $t_{ab}$  est proportionnelle au recouvrement entre les orbitales atomiques  $a'$  et  $b'$ .  $J_1$  décroît donc de la même façon que  $J_d$  avec la distance entre les sites magnétiques.

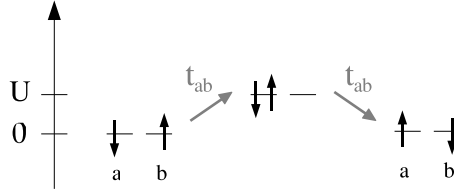


FIG. I.3: Mécanisme de super échange impliquant les états ioniques.

Dans de nombreux composés à forte corrélation électronique, notamment dans les oxydes de métaux de transition, les atomes portant les électrons célibataires ne sont pas premiers voisins, mais sont liés d'un point de vue chimique, par d'autres atomes ou groupes d'atomes. La distance entre les orbitales magnétiques étant relativement importante, les deux premiers termes  $J_d$  et  $J_1$  sont faibles et les termes d'ordres supérieurs impliquant les ligands pontant auront par conséquent une influence plus grande. Les termes d'ordres supérieurs les plus importants sont alors ceux qui font intervenir les électrons appariés des atomes pontant les atomes magnétiques. On envisage donc ici l'influence d'une orbitale  $l$ , doublement occupée à l'ordre 0. Les premiers termes perturbatifs induits par la présence de cette orbitale sont deux termes d'ordre 4 dont les mécanismes sont représentés sur la figure I.4 :

$$\begin{aligned} J_2 &= -4 \frac{\langle l^2 a\bar{b} | H | a^2 l\bar{b} \rangle^2 \langle a^2 l\bar{b} | H | a^2 l^2 \rangle^2}{(E_{aalb} - E_{allb})^2 (E_{aal} - E_{allb})} - 8 \frac{\langle l^2 a\bar{b} | H | a^2 l\bar{b} \rangle^2 \langle a^2 l\bar{b} | H | a^2 b^2 \rangle^2}{(E_{aalb} - E_{allb})^2 (E_{aabb} - E_{allb})} \\ &= -4 \frac{t_{al}^2 t_{bl}^2}{(\Delta_1)^2 U} - 8 \frac{t_{al}^2 t'_{bl}{}^2}{(\Delta_1)^2 \Delta_2} \end{aligned}$$

$E_{xxxx}$  sont les énergies des différentes configurations,  $\Delta_i$  sont les énergies d'excitation des états de simple et double transferts de charge ligand  $\rightarrow$  métal. les termes  $t_{al}$ ,  $t_{bl}$  et  $t'_{bl}$  correspondent aux intégrales de sauts entre les orbitales magnétiques et l'orbitale pontante, les deux dernières sont différenciées, car si elles correspondent toutes deux au transfert d'un électron de l'orbitale  $l$  vers l'orbitale  $b$  (ou l'inverse) les électrons spectateurs ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Au vu de cet analyse il apparaît clairement que pour que ce terme soit important, l'orbitale  $l$  doit être énergétiquement proche des orbitales magnétiques et doit présenter un terme de saut important avec chacune d'entre elles. Nous avons considéré le cas où l'orbitale  $l$  était une orbitale doublement occupée, mais un tel mécanisme peut aussi impliquer

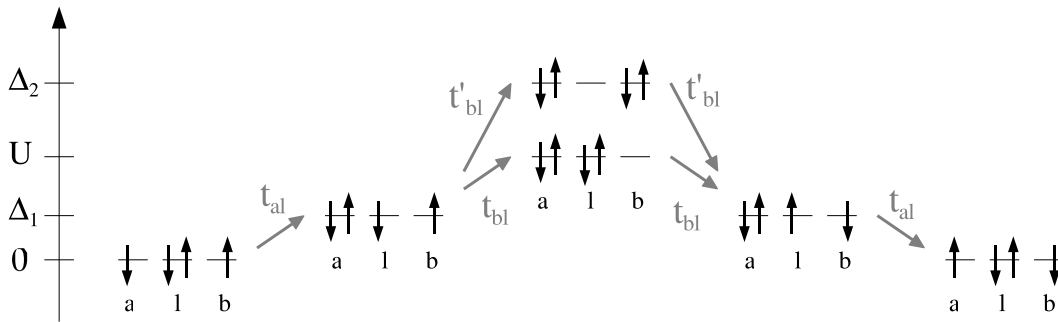


FIG. I.4: Mécanisme de super échange impliquant les états de simple transfert de charge ligand  $\rightarrow$  métal.

une orbitale vacante (on obtiendra en fait un mécanisme similaire en déplaçant les trous au lieu des électrons).

Dans le cas où le modèle traite explicitement les états ioniques portés par les orbitales magnétiques, comme dans le cas du modèle de Hubbard, le mécanisme de Anderson ainsi que le mécanisme associé au premier terme contenu dans  $J_2$  sont traités explicitement dans le modèle et ne doivent pas apparaître dans la valeur effective de l'intégrale. Les autres termes de l'intégrale d'échange, étant généralement beaucoup plus faibles que ces deux effets, il arrive que l'on néglige tout simplement l'intégrale d'échange dans ces modèles.

Les mécanismes qui viennent d'être présentés ont bien entendu un caractère local, puisqu'il ne font intervenir que les orbitales situées sur les sites  $a$  et  $b$  ou des orbitales d'atomes pontants. On peut vérifier que l'effet des autres excitations décroît très rapidement avec la distance. Le terme perturbatif le plus simple impliquant l'excitation d'un électron situé sur une orbitale distante correspond à un terme du second ordre dont le diagramme est représenté sur la figure I.5 :

$$\frac{\langle ia\bar{b} | H' | i^*a\bar{a} \rangle \langle i^*a\bar{a} | H' | i\bar{b} \rangle}{\varepsilon_{i\bar{b}a} - \varepsilon_{i^*a\bar{a}}}$$

où  $i^*$  correspond à une orbitale excitée proche de l'orbitale  $i$ , ces orbitales étant à une distance caractéristique  $R$  des orbitales  $a$  et  $b$ . On peut remarquer que les deux termes d'interaction correspondent à des sauts concertés. Or nous avons déjà montré dans la partie précédente que ces termes variaient comme  $1/R^3$ . L'effet sur l'intégrale d'échange d'une excitation non locale décroît donc comme  $1/R^6$ . En fait on peut remarquer que ce terme correspond à une interaction dipôle-dipôle. Ainsi les mécanismes qui renormalisent l'intégrale d'échange sont essentiellement locaux.

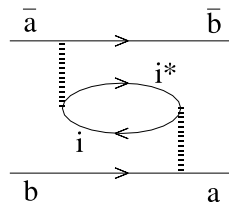


FIG. I.5: Mécanisme d'ordre 2 correspondant à la contribution d'une excitation distante sur le couplage magnétique entre deux orbitales.



## 1.2-d Intégrale de saut

L'intégrale de saut traduit la capacité des électrons à passer d'une orbitale  $a$  à une orbitale  $b$ . Comme nous l'avons mentionné l'intégrale de saut est particulièrement sensible à la configuration des électrons spectateurs. Nous n'envisageons ici que les configurations possibles des électrons spectateurs situés sur les orbitales  $a$  et  $b$  :

$$t_{ab} = \langle a | H^{\text{eff}} | b \rangle \quad t_{ab}^b = \langle a\bar{b} | H^{\text{eff}} | b\bar{b} \rangle \quad t_{ab}^{ab} = \langle a\bar{a}\bar{b} | H^{\text{eff}} | b\bar{a}\bar{b} \rangle$$

où les exposants indiquent ces électrons spectateurs. Ces intégrales diffèrent au premier ordre de perturbation des termes :

$$\begin{aligned} t_{ab}^b - t_{ab} &= \langle a\bar{b} | \frac{1}{r_{12}} | b\bar{b} \rangle \\ t_{ab}^{ab} - t_{ab} &= \langle a\bar{a} | \frac{1}{r_{12}} | b\bar{a} \rangle + \langle a\bar{b} | \frac{1}{r_{12}} | b\bar{b} \rangle \end{aligned}$$

La différence entre ces termes est souvent négligée. Il est important de noter que ces termes n'apparaissent ensemble que dans le cas du modèle de Hubbard étendu. Si l'on ne prend pas en compte dans l'espace modèle les formes ioniques, c'est à dire dans le cas du modèle  $t - J$  alors il n'apparaît que l'une de ces intégrales : l'intégrale  $t_{ab}$  dans le cas d'une bande faiblement remplie ou l'intégrale  $t_{ab}^{ab}$  dans le cas d'une bande fortement remplie.

Comme pour les intégrales d'échange, lorsque les atomes portant les orbitales actives sont pontées par des entités chimiques, les intégrales de saut sont fortement renormalisées par les termes perturbatifs faisant intervenir les orbitales de ces atomes pontant. La figure I.6 représente le mécanisme de saut prépondérant lorsque les orbitales actives sont pontées par une orbitale doublement occupée. Ce mécanisme correspond à un terme perturbatif du second ordre :

$$t_1 = \frac{t_{bl}t_{al}}{\Delta'_1}$$

Les spins indiqués en pointillés sur la figure I.6 correspondent aux éventuels électrons spectateurs. Il apparaît clairement que la présence de ces électrons va modifier à la fois les termes de couplages  $t_{bl}$  et  $t_{al}$  entre les configurations ainsi que l'énergie  $\Delta'_1$  de transfert d'un électron du ligand vers le métal. En particulier selon que les électrons spectateurs sont présents ou non sur les orbitales  $a$  et  $b$ , l'énergie  $\Delta_1$  peut contenir ou non le terme de répulsion sur site  $U$ . Ainsi la valeur de ce terme effectif impliquant les orbitales des ligands est lui aussi fortement dépendant des électrons spectateurs.

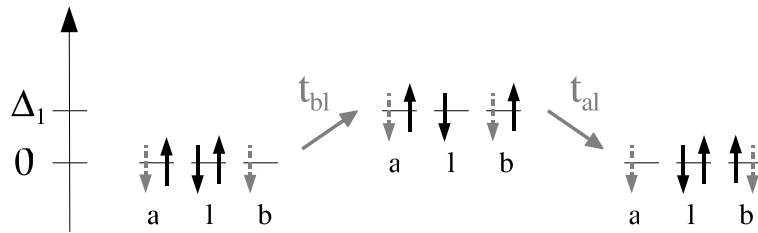


FIG. I.6: Mécanisme de saut effectif impliquant les états de simple transfert de charge ligand  $\rightarrow$  métal.

On peut remarquer que dans le cas de l'intégrale de saut  $t_{ab}^b$  le terme  $\Delta'_1$  correspond à celui intervenant dans le terme de super échange  $J_2$ . Celui-ci peut alors se réécrire comme :

$$J_2 = -4\frac{t_1^2}{U} - 8\frac{t_{al}^2 t_{bl}^2}{(\Delta_1)^2 \Delta_2}$$

Le second terme de l'expression est souvent beaucoup plus faible que le premier, car il fait intervenir un état intermédiaire de double transfert de charge ligand→métal, très haut en énergie. Si on néglige ce terme, on voit que l'on obtient dans le cas de systèmes pontés, un terme similaire formellement au terme super-échange de Anderson. Dans le cas de systèmes pontés l'intégrale d'échange effective varie donc en général comme le carré de l'intégrale de saut effective.

Comme dans le cas de l'intégrale d'échange, les mécanismes renormalisant l'intégrale de saut sont des mécanismes locaux. On peut aisément le vérifier en considérant l'excitation d'un électron distant d'une orbitale  $i$  vers une orbitales  $i^*$ .

Il est important de noter que l'excitation de ces électrons ne peut être due qu'à l'interaction avec un des électrons des orbitales  $a$  et  $b$ . Nous avons en effet supposé que seuls ces électrons différaient de la solution champ moyen du cristal (voir section 1.2-b). Or selon le théorème de Brillouin cette fonction n'est couplée à aucune simple excitation. Le premier terme perturbatif induit par cette excitation est le terme d'ordre 2 dont le mécanisme est représenté sur la figure I.7 :

$$\frac{\langle ix | \frac{1}{r_{12}} | i^*x \rangle \langle i^*a | \frac{1}{r_{12}} | ib \rangle}{\Delta\varepsilon}$$

où  $x$  est un des électrons situés sur les orbitales  $a$  et  $b$ , et où nous avons omis les électrons spectateurs. Le premier terme du numérateur correspond à l'effet électrostatique d'un électron situé en  $x$  sur le saut d'un électrons de  $i$  vers  $i^*$ . Nous avons vu que ce terme décroît comme  $1/R^2$ . Le second terme du numérateur correspond à un saut concerté et décroît comme  $1/R^3$ . L'effet de ces excitations sur l'intégrale de saut effective décroît donc rapidement comme  $1/R^5$ .

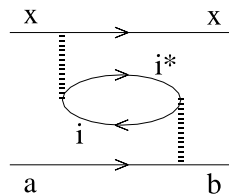


FIG. I.7: Mécanisme d'ordre 2 correspondant à la contribution d'une excitation distante sur une intégrale de saut. Le terme  $x$  correspond à un des électrons situés sur les orbitales  $a$  et  $b$ .

### 1.2-e Termes diagonaux

Les différences entre les termes effectifs diagonaux permettent d'obtenir les énergies sur sites et les termes de répulsion Coulombienne effectifs. Par exemple, la différence d'énergie entre deux orbitales  $a$  et  $b$ , correspondra à la différence d'énergie entre une configurations contenant un électron sur l'orbitale  $a$  et la configuration où cet électron est situé sur l'orbitale  $b$ .

Les termes effectifs diagonaux ne sont évidemment pas couplés au premier ordre de perturbation puisque le terme  $H'$  ne contient que les termes extra-diagonaux de l'hamiltonien exact. Les premiers termes de perturbation qui vont renormaliser ces énergies sont donc des termes d'ordre 2 faisant intervenir un état excité. Le terme le plus important sera celui faisant intervenir une simple excitation d'un électron d'une orbitale  $i$  vers une orbitale  $i^*$ . Comme nous l'avons déjà mentionné cette simple excitation ne peut être due qu'à l'interaction avec un des électrons actifs des sites associés au terme effectif considéré. Dans l'exemple que nous venons de donné cet électron sera un des électrons actif des sites  $a$  et  $b$ , nous le noterons  $x$  (ou  $y$ ). Le terme perturbatif d'ordre 2 correspond au diagramme représenté sur la figure I.8,

il est égal à :

$$\frac{\langle ix | \frac{1}{r_{12}} | i^*x \rangle \langle i^*y | \frac{1}{r_{12}} | iy \rangle}{\Delta\varepsilon}$$

Les deux termes du numérateur décroissent comme  $1/R^2$  avec la distance séparant les orbitales  $i$  et  $i^*$ . Ces mécanismes qui correspondent à des effets de repolarisation des états décroissent donc comme  $1/R^4$ .

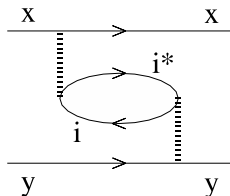


FIG. I.8: Mécanisme d'ordre 2 correspondant à la contribution d'une excitation distante sur l'énergie effective d'une configuration. Les termes  $x$  et  $y$  désignent des électrons actifs des sites considérés (ils peuvent notamment correspondre au même électron).

### 1.3 Spectroscopie de fragments

Nous avons montré dans la section précédente que l'hamiltonien modèle pouvait se ramener à un petit nombre d'interactions effectives locales. Nous avons aussi montré que les mécanismes qui renormalisent ces interactions sont eux aussi essentiellement locaux. Il apparaît donc possible d'évaluer ces interactions à travers l'étude ab initio d'un fragment de cristal. On ne traite alors de manière explicite que les électrons situés sur ce fragment. Les états de basse énergie du fragment seront décrit par les mêmes interactions effectives que celles qui régissent la physique du composé infini. On peut calculer les paramètres de l'hamiltonien modèle en leur imposant de :

- reproduire les différence d'énergies des états du fragment
- reproduire la projection des fonctions d'ondes de ces états sur l'espace modèle.
- ne pas dépendre du type ou de la taille du fragment

La méthode s'appuie sur le choix d'un espace modèle. Il est aussi utile d'avoir une idée des interactions pertinentes pour le modèle afin de faciliter le travail. Le type de fragment étudié et les états de ces fragments que l'on calcule dépendent en effet du modèle et des interactions recherchées.

L'étude du fragment permet cependant de revenir a posteriori sur la validité de l'espace modèle et des interactions supposées. En effet, si la projection des fonction d'onde calculées sur l'espace modèle choisi est faible cela montre généralement que certaines configurations n'ont pas été incluses dans le modèle qui sont importantes pour la fonction d'onde et donc la physique du problème. Par ailleurs s'il n'est pas possible de déterminer un hamiltonien modèle capable de reproduire correctement les fonctions d'ondes et les différences d'énergie, cela indique que certaines interactions ont été négligées à tort.

Nous présentons ici les principales étapes du calcul des paramètres effectifs du modèle, nous reviendrons plus en détail sur certaines de ces étapes dans la suite du chapitre.

#### 1. Choix des fragments :

Le fragment contient les électrons qui seront traités de manière explicite pour la détermination des interactions effectives. Il est formé des sites impliqués dans l'interaction que l'on recherche. Il doit aussi inclure les atomes qui seront principalement responsable de la renormalisation de l'interaction. Dans la pratique, les fragment incluent les atomes premiers voisins des sites magnétiques.

2. Reproduction des effets de l'environnement :

L'environnement doit reproduire les principaux effets du reste du cristal sur le fragment. Ces effets sont principalement l'interaction électrostatique due aux noyaux et aux électrons, et les effets d'exclusion des électrons les plus proches du fragment. Les effets électrostatiques sont traités par le biais d'un bain de charges ponctuelles correspondant à la charge globale des atomes du cristal. Les effets d'exclusion des électrons les plus proches sont reproduit par des pseudo-potentiels.

La section 2 revient plus en détail sur le traitement de l'environnement et sur son importance pour le calcul des états du fragment. La section 3 revient plus en détail sur le traitement du potentiel électrostatique et plus particulièrement sur la façon de reproduire ce potentiel par un bain de charges ponctuelles qui reste nécessairement fini.

3. Calcul des états du fragment :

Le calcul des états du fragment doit prendre en compte les effets de corrélation les plus importants. La fonction d'onde de ces états est calculée par des méthodes d'interaction de configuration. Le détail de ces méthodes est donné dans la section 4.

4. Extraction des interactions :

Une fois que les fonctions d'onde des différents états du fragment ainsi que leurs différence d'énergie sont calculées, on peut déterminer les différents paramètres de l'hamiltonien effectif. Ces paramètres doivent reproduire les différences d'énergies ainsi que la projection des fonction d'onde sur l'espace modèle. Les méthodes utilisées sont des ajustements aux moindres carrés qui sont décrits dans la section 3.

## 2 Traitement de l'environnement

### 2.1 Techniques de traitement de l'environnement

Nous avons établi dans la section précédente (section 1.2-b) que le cristal, excepté le fragment lui-même, était dans un état correspondant à la solution champ moyen du cristal. S'il est possible de déterminer cet état champ moyen pour le cristal infini par des calculs de type périodique, il n'est pour l'instant pas possible de les coupler avec une étude de fragment. Il est donc nécessaire, pour l'étude d'un fragment, de déterminer un environnement fini qui reproduise les principaux effets du reste du cristal.

#### – effets électrostatiques

À longue distance ces effets sont essentiellement des effets électrostatiques. Pour calculer ce champ électrostatique on considère généralement que la charge, au voisinage d'un atome, a une répartition sphérique. Selon le théorème de Gauss, le potentiel créé par ces charges est alors identique à celui créé par une charge ponctuelle égale à la somme totale de la distribution de charge. Le potentiel est donc reproduit en considérant une distribution de charges ponctuelles. On eut aussi tenir compte du fait que les charges ne sont pas réparties de manière tout à fait sphériques en rajoutant, aux charges ponctuelles, des dipôles ou des multipôles d'ordres plus élevés. Cependant leur influence décroît plus rapidement que celle des charges ponctuelles, et sont généralement négligées.

Dans la pratique, les charges ponctuelles sont souvent considérées égales à la valence formelle des atomes. Comme nous le verrons dans les exemples qui vont suivre, cette valeur ne correspond parfois pas bien à la répartition réelle des charges, en particulier lorsque certains atomes présentent un ordre de charge associé à une valence mixte ce qui peut introduire des erreurs non négligeables dans le calcul. Une valeur plus précise des charges ponctuelles peut être établie, soit à partir d'un calcul périodique en champ moyen, soit à partir d'un résultat préliminaire obtenu en utilisant la valeur des charges formelles.

La calcul du potentiel est effectué par une méthode de type direct. C'est-à-dire que l'on considère un ensemble de charges ponctuelles fini, centré sur le fragment, suffisamment grand pour reproduire avec une bonne précision le potentiel sur le fragment. La méthode directe pose un problème de convergence, puisque le potentiel ainsi recréé ne correspond pas nécessairement à celui du cristal infini. Par ailleurs la méthode directe "classique", à savoir la méthode proposée par Evjen [31], converge lentement en fonction du nombre de charges ponctuelles utilisées. Nous avons établie les conditions précises de convergence de la somme directe, et nous avons développé une méthode de construction des ensembles de charges permettant une convergence rapide de la somme. Ces études étant relativement longues, nous leur avons consacré une section particulière (section 3).

#### – Effets d'exclusion

Le potentiel électrostatique n'est pas le seul effet important du reste du cristal. Lorsque l'on calcul les différents états d'un fragment, seuls les électrons du fragment sont considérés. Hormis les effets électrostatiques, rien n'empêche ces électrons de se délocaliser hors du fragment. Cette délocalisation est possible puisque l'on ne traite pas explicitement les électrons des atomes voisins, on néglige donc les effets d'exclusion de ces électrons. Cet effet est particulièrement important pour les atomes premiers voisins qui portent une charge positive susceptible d'attirer les électrons du fragment.

Afin de reproduire ces effets d'exclusion, on place sur les atomes premiers et (éventuellement) second voisins des pseudo-potentiels. Ces pseudo-potentiels vont donc intervenir dans les termes mono-électroniques afin d'empêcher les électrons du fragment d'occuper l'espace où devrait se trouver les électrons des atomes voisins. Ces pseudo-potentiels peuvent être déterminés expérimentalement à partir de l'étude de la diffusion élastique d'un électron sur l'ion considéré. Ils peuvent aussi être déterminés de manière *ab initio* à partir de l'étude de l'ion plus un électron, le pseudo-potentiel devant permettre de reproduire le résultat lorsque l'on ne considère plus que l'électron supplémentaire.

## 2.2 Importance des effets de l'environnement pour le calcul d'interactions effectives

Le texte qui suit à été publié dans la revue “ The Journal of Chemical Physics”, volume 118, page 3966, le 1<sup>er</sup> mars 2003. Il est aussi disponible sur support électronique [209], sous la référence arXiv:Cond-Mat/0312377.

**Titre original :**

**“Environment effects on effective magnetic exchange integrals and local spectroscopy of extended strongly correlated systems”**

Marie-Bernadette Lepetit <sup>1</sup>, Nicolas Suaud <sup>1</sup>, Alain Gellé <sup>1</sup>, Vincent Robert <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Physique Quantique, IRSAMC / UMR 5626, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 4, France

**Abstract :** The present work analyzes the importance of the different components of the environment effects on the local spectroscopy of extended strongly correlated systems. It has been found that the usual formal charge definition of the charge transfer and Madelung potential are far too crude for an accurate determination of the local excitation energies in embedded fragment calculations. A criterion for the validation of the embedding against the infinite system density of states has been proposed.

### 2.2-a Introduction

In the last twenty years the science of strongly correlated materials has attracted a lot of attention. Indeed, chemists have synthesized a large number of new families of materials which present unusual and fascinating properties directly related to the strongly correlated character of their electronic structure (to cite only a few systems, one can think of the copper oxides presenting *d*-wave, high- $T_c$  super-conductivity [1, 2], manganites with giant magneto-resistance [19], Prussian Blue analogs with photo-magnetic properties [20], etc.). In all these materials the electrons responsible for their spectacular properties are few (per unit cell), usually unpaired and localized both spatially and energetically near the Fermi level. That is to say that the wave function of these systems is essentially multi-configurational and cannot be correctly treated by single-reference based methods such as Hartree-Fock plus perturbation theory or even Density Functional [21], the only *ab initio* methods to be tractable on infinite crystals. Physicists have thus relied on semi-empirical models such as the Heisen-

berg [9–11],  $t - J$  [8, 22] or Hubbard [13] Hamiltonians in order to describe these strongly correlated materials. These effective models are of valence-bond (VB) type and belong to the zero differential overlap (ZDO) class. They are aimed at describing the effective microscopic interactions between the set of valence electrons responsible for the macroscopic low energy properties. For instance, this is in this respect that the famous  $t - J$  model has first been derived by Zhang and Rice *et al* [8] as a model for the high- $T_c$  copper oxides. Indeed, the  $t - J$  model describes the dominant interactions between the magnetic electrons of the  $CuO_2$  superconducting planes. These planes can be seen as a  $Cu^{2+}$  square lattice, each copper ion supporting (before doping) one  $d_{x^2-y^2}$  magnetic electron. These unpaired, Fermi level electrons (considered to be the important ones for the superconductivity properties) only interact between each others through super-exchange processes (via the bridging oxygen anions  $O^{2-}$ ) and through effective hopping integrals (when the planes are doped as in the super-conducting phases), i.e. through a  $t - J$  type of Hamiltonian.

One sees immediately that such representations necessitate i) to clearly identify the pertinent electrons and orbitals responsible for the macroscopic low energy properties — they will be called from now on active electrons and active orbitals — ii) to determine the dominant interactions between these electrons iii) finally to evaluate their relative amplitudes. While the nature of the active electrons and orbitals, and even the form of the dominant interactions, are most of the time relatively easy to derive using simple chemical considerations, the quantitative determination of the interactions amplitudes is a much more troublesome problem, even though as crucial. Indeed, the low energy properties of the macroscopic systems are highly dependent on the relative amplitudes of the different effective integrals, since the latter can govern properties as important as the metallic versus insulating character of a compound. Unfortunately, experimental data are, most of the time, unable to totally determine them and it is necessary to rely on *ab initio* quantum-chemical calculations for this purpose. Since these effective interactions (hopping, magnetic exchange, on-site bi-electronic repulsion, etc.) are essentially local (see references [15, 23] for detailed analyses of the locality of the different effective interactions) and involve a small number of bodies (most of the time only one or two), they can be accurately determined from the computation of the local excitation energies and related states. For instance, in the high- $T_c$  copper oxides, the magnetic coupling between two active  $d_{x^2-y^2}$  electrons can be determined as the local singlet to triplet excitation energy between two nearest neighbors, oxygen bridged, copper atoms. The embedded cluster technique, where the local valence excitations are computed on an adequate fragment of the crystal, has proved to be one of the most efficient technique for this purpose. Indeed, the full power of the *ab initio* molecular-spectroscopy methods can be used on such finite systems. One can cite the successes obtained on high- $T_c$  copper oxides [24], vanadates oxides [25, 26], fluoroperovskites [27], etc. For instance, the magnetic exchange in the high- $T_c$  superconductor  $Nd_2CuO_4$  has been computed within experimental accuracy ( $J_{calc.} = -126.4 meV$  being the computed value in reference [24] and  $J_{exp.} = -126 \pm 5 meV$  being the measured experimental value [28]).

As we will see in details later on, the local character of the effective interactions refers to the local character of the electronic processes involved in the local excitations, once the mono-electronic part of

the wave function is defined, that is, once the shape of the fragment orbitals and their energies are defined. It is however obvious that the latter, and in consequence the effective interactions amplitudes, are strongly influenced by the fragment crystalline surrounding. Indeed, the orbitals and orbital energies of an isolated fragment are very different from the orbitals and orbital energies of the same fragment in a crystalline environment. It is therefore crucial to embed the studied fragment into an environment reproducing the main effects of the rest of the crystal.

The purpose of this paper is to analyze, review and clarify the requirements for a good embedding and in this light to discuss the most common practices. We will also propose a general technique for checking the quality of an embedding and study the sensitivity of some effective parameters, such as the magnetic super-exchange and the effective hopping integrals, to the quality of the embedding and the crystalline environment. The next section will therefore be devoted to the analysis of the environment-fragment interactions and the proposal of a simple criterion measuring the embedding quality. Section three will review the usual practices, exemplify the influence of the crystalline environment on real systems and point out the larger importance of the different embedding components on the effective parameters than is commonly assumed. Finally, the last section will be devoted to conclusions and perspectives.

## 2.2-b Interactions between the fragment and the rest of the crystal

The interactions between a selected fragment and the rest of the crystal can be classified into two different types : the effects on the fragment of the crystal average electrostatic field and the effects of its fluctuations.

Let us first start with the second kind : the electrostatic and spin fields fluctuations, that is the instantaneous response of the rest of the crystal to a particular electronic configuration of the fragment. In other words we are talking about the dynamical correlation effects of the rest of the crystal on the fragment valence states under consideration. The spatial separation between the active centers and their crystalline environment allows us to conduct a multi-polar analysis of the different contributions to the excitation energies, following the same pattern

used in the description of the inter-molecular interactions. Along this line, it is very simple to see that the leading dynamical-correlation contributions are the polarization responses of the environment first to a local charge, then to a dipole moment or transition dipole moment on the fragment [15]. In other words, these effects correspond to excitations from the average environment (chosen as its zeroth order description) in response to a particular fragment configuration. In a perturbative scheme they can be described as the coupling between single excitations in the environment to a local charge, a local dipole or a local transition dipole on the fragment. From multi-polar expansion combined to second order perturbation theory, it is easy to see that the leading contributions come from the interactions between a charge on the fragment and a dipole on the environment. Such effects decrease as  $(1/R^2)^2$ , that is quite rapidly. For a complete description and analysis of the different contributions one can refer to [15]. Provided that the largest  $1/R^4$  terms — i.e. the terms coming from single-excitations on the first neighbors of the magnetic centers — are correctly treated, the rapid decrease of these effects as a function of  $R$  allows us to consider the rest of them as reasonably negligible. Indeed, while the first neighbor shell of atoms surrounding the magnetic sites are usually at a distance of  $2\text{\AA}$  to  $3\text{\AA}$  (from 3.8a.u. to 5.7a.u.) the second neighbor distances are usually of the order of  $3\text{\AA}$  to  $5\text{\AA}$ , (5.7a.u. to 9.5a.u.). The second neighbor contributions can therefore be expected to be of an order of magnitude  $10^{-3}$  to  $10^{-4}$  smaller than the on-site polarization contributions. One can therefore consider that including in the studied fragment, the first coordination shell of all the atoms involved in the local excitations under consideration, is enough to take into account the essential contributions to the modification of the effective interactions by the environment dynamical correlation effects.

Let us now examine the effects on the fragment, of the average electrostatic field of the rest of the crystal. At this point it is important noticing that a majority of the strongly correlated materials are ionic or at least partly ionic. This is for instance the case of the high- $T_c$  superconducting cuprates for which the super-conducting planes are hole-doped  $Cu^{2+}O_2^-$  lattices. Similar observations can be made for vanadate, manganites, cobaltites and even the organic conductors which are charge transfer salts. It is therefore clear that electrostatic effects such as the Madelung potential have to be properly treated and that, unlike the field fluctua-

tions, the average electrostatic and spin fields of the environment strongly affect the fragment under consideration. This problem has been carefully studied by Barandiarán and Seijo in the case where the fragment borders do not cut any covalent bond. They analyzed the crystalline environment contributions as Coulomb interactions, quantum exchange interactions and orthogonality of the fragment orbitals to the orbitals of the rest of the crystal (quantum orthogonality interactions) [29]. Out of these one can separate the short range contributions : short range Coulomb repulsions, quantum exchange interactions and quantum orthogonality, from long range ones, that is essentially Coulomb interactions such as the Madelung potential. The latter can be easily reproduced using the dominant terms of a multipolar expansion, that is for an ionic (or even partly ionic) crystal the point charge Madelung potential as described using the Ewald [30] formulation or, as it is more commonly done, by a large enough set of point charges modified at the set borders by the Evjen's procedure [31]. The short range contributions necessitate a more sophisticated treatment since the fragment orbitals should be orthogonal to the orbitals (non-included in the calculation) supporting the electrons of the rest of the crystal, that is essentially with the electrons located on the fragment first-shell neighboring atoms. The resulting exclusion of regions in the  $\mathbb{R}^3$  space for the fragment electrons wave-function has proved to be well treated by total ion pseudo-potentials (TIP) approaches. Indeed, the TIPs are explicitly derived in order to render on the fragment orbitals the quantum orthogonality, quantum exchange and short range Coulomb potential effects [29, 32]. As for the Madelung potentials, the short range contributions acts essentially at the mono-electronic description level (Hartree-Fock). Indeed, both the electrostatic potential and the TIPs modify only the mono-electronic integrals. Thus these effects affect the Fock operator and strongly influence the shape of the fragment orbitals and their energies.

While the determination of the TIPs modeling the short range contributions is quite unambiguous, the determination of the Madelung field is more tricky. Even-though experimental determinations of the electrostatic potential at points locations may be available, this is usually not the case and the question of what are the average charges supported by the different atoms remains open. Most authors use simple chemical considerations such as the standard atomic oxidation states and charge equilibrium to derive the formal charges supported by



the different atoms in the crystal. For instance,  $Nd^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $O^{2-}$  in the neodymium-doped superconductor  $Nd_2CuO_4$ , or  $Na^{1+}$ ,  $V^{4.5+}$ ,  $O^{2-}$  in the famous inorganic spin-Peierls  $\alpha'NaV_2O_5$  compound. Such simple considerations assume totally ionic systems. However in most systems the ionicity is not as strictly total and for systems presenting ionic-covalent bonds the field created by the formal charges does not accurately reproduce the real Madelung potential. The problem of determining the degree of polarization of such systems or the real charges supported by the atoms is therefore crucial. That was for instance the case in the  $\alpha'NaV_2O_5$  compound which was commonly assumed in the literature to be  $Na^{1+}V_2^{4.5+}O_5^{2-}$ , while crystal *ab initio* mean-field calculations (Hartree-Fock calculations with valence triple zeta + polarization type of basis sets [33] run using the CRYSTAL code [34]) yield Mülliken atomic charges of  $Na^{0.95+}V_2^{2.3+}O_5^{0.95-}O_2^{1.3-}O_1^{1.15-}$ . It is well known that the Mülliken charges are strongly dependent of the chosen basis set and in particular of its spatial extension. However, the above mean-field calculations clearly exhibit a strongly-covalent triple bond between each vanadium atom and its corresponding apical oxygen [25], a strong donation from the apical oxygen to the vanadium atom — in order to form the third bond — and a weaker donation of the other oxygen anions to this  $V \equiv O$  system. This result, which couldn't have been derived from simple chemical considerations, have been latter confirmed by embedded fragments Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) calculations [25]. As a conclusion, the choice of the atomic charges generating a physically correct Madelung field is a crucial issue that cannot be solved by simple charge transfer considerations.

The problem can be solved by going back to the question of how the electrostatic potential acts on the fragment wave-function. As already mentioned, the potential generated by the rest of the crystal acts through the mono-electronic integrals, and thus, on the orbital shapes and orbital energies through the Fock operator definition. All these effects belong to zeroth-order description of the fragment and are present at the Hartree-Fock level. It is therefore possible to calibrate these effects by a direct comparison of the Hartree-Fock description of the embedded fragment and the Hartree-Fock description of the infinite crystal. Indeed, the density of states (DOS) of the infinite crystal ( $\rho^{cryst}(\mathcal{E})$ ) can be projected on the atomic orbitals involved in the fragment under consideration and compared

with the embedded fragment orbitals atomic contents and energies. It is easy to define a projected density of states (PDOS) function for the finite fragment in a similar way as in an infinite system. The major difference between the two is that the finite system PDOS is a discrete function. If  $\rho_{\mu}^{cryst}(\mathcal{E})$  is the PDOS of the entire crystal on the atomic orbital  $\mu$ ,

$$\rho_{\mu}^{cryst}(\mathcal{E}) = \frac{1}{V_{BZ}} \sum_{n,\nu} \int_{BZ} c_{\nu n}^*(\vec{k}) S_{\nu\mu} c_{\mu n}(\vec{k}) \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_n(\vec{k})) d\vec{k} \quad (I.3)$$

the embedded fragment *density of states*,  $\rho_{\mu}^{frag}(\mathcal{E})$ , can be defined in a similar way as

$$\rho_{\mu}^{frag}(\mathcal{E}) = \sum_j \sum_{\nu} f_{\nu j}^* S_{\nu\mu} f_{\mu j} \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_j) \quad (I.4)$$

where  $BZ$  refers to the Brillouin zone,  $V_{BZ}$  to its volume,  $\vec{k}$  is the wave vector,  $c_{\mu n}(\vec{k})$  is the coefficient of the  $n^{\text{th}}$  - band crystalline orbital at point  $\vec{k}$  on the atomic orbital  $\mu$  (the star representing the complex conjugate) and  $\mathcal{E}_n(\vec{k})$  the associated orbital energy. Finally,  $f_{\mu j}$  is the usual coefficient of the  $j^{\text{th}}$  molecular orbital of the fragment on the atomic orbital  $\mu$  and  $\mathcal{E}_j$  the associated orbital energy.

If the embedding correctly reproduces the average effects of the rest of the crystal on the fragment, the discrete function  $\rho_{\mu}^{frag}(\mathcal{E})$  should be located at the same energetic positions as the crystal PDOS  $\rho_{\mu}^{cryst}(\mathcal{E})$ , and the main contributions of both functions should coincide.

## 2.2-c Some practical examples

As already mentioned, the most usual practice used to define a fragment embedding consists in

- building the Madelung potential using formal charges,
- using TIPs on the first shell of cations in order to set up the main exclusion effects.

In the following subsections, we will analyze on different examples the validity and limitations of such a procedure, as well as the influence of the different parameters on the embedding quality.

### The importance of a covalent bond : the $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$ compound

The  $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$  crystal is formed by layers of  $\text{VO}_5$  square-pyramids stacked along the  $c$  axis. The oxygen atoms of the pyramid basis form a quasi-square planar lattice along the  $a$  and  $b$  directions. The pyramids are alternatively pointing on top and below these planes. Periodical vacancies of the  $\text{VO}$  top of the pyramids are replaced by  $\text{Na}^+$  ions forming chains parallel to the  $b$  axis (see fig. I.9). This system can be modeled as planes of weakly coupled ladders, the low energy physics being supported by the  $d_{xy}$  magnetic orbitals of the vanadium atoms and by the  $p_y$  orbitals of the bridging oxygen atom on the ladders rungs [26].

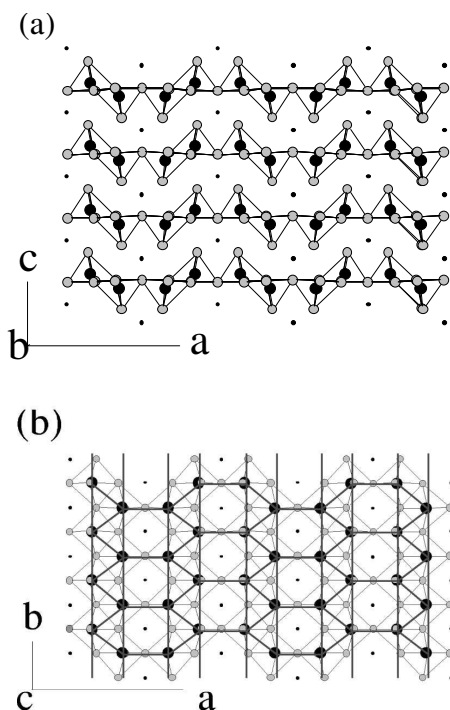


Figure I.9: Schematic structure of  $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$ , (a) along the  $(a,c)$  plane and (b) along the  $(a,b)$  plane. The oxygen atoms are denoted by open circles, the vanadium atoms by filled circles and the sodium atoms by dots.

Following a simple chemical analysis, the system was given for a long time as a fully ionic system, with a formal charges repartition of  $\text{Na}^{1+}(\text{V}_2)^{9+}\text{O}_5^{2-}$  and a mixed valency on the vanadium atom. Later on, quantum chemical calculations [25] showed that the vanadium-apical oxygen ( $\text{V}-\text{O}_{ap}$ ) bond is in fact a multiple strongly covalent bond with a small degree of polarization (about  $1/2\bar{e}$ ). The system should then be seen as ( $\text{V} \equiv$

$\text{O}_{ap}$ ) $^{2+}$  or  $^{3+}$  molecules on an oxygen  $\text{O}^{2-}$  square lattice. A modification of the charge repartition in the average  $(\text{VO}_{ap})^{2.5+}$  group, from  $\text{V}^{4.5+}\text{O}_{ap}^{2-}$  to  $\text{V}^{3+}\text{O}_{ap}^{0.5-}$  is considerable and one can expect that it strongly affects the potential felt by the magnetic orbitals. Indeed the electrostatic potential (computed by the Ewald summation procedure) felt by the atoms supporting the active orbital goes from  $\text{Pot}(\text{V}) = 1.735\text{a.u.}$  and  $\text{Pot}(\text{O}_{br}) = -1.103\text{a.u.}$  (where  $\text{O}_{br}$  refers to the oxygen atom bridging the two vanadium atoms on the rungs) when formal charges are used to  $\text{Pot}(\text{V}) = 1.242\text{a.u.}$  and  $\text{Pot}(\text{O}_{br}) = -0.930\text{a.u.}$  when the polarity of the Vanadium-apical oxygen bond has been corrected. One notices immediately that the difference of the electrostatic potential felt by the  $\text{V}$  and  $\text{O}_{br}$  is increased by more than 30% when formal charges are used and thus that the energy difference between the  $\text{V}d_{xy}$  orbital and the  $\text{O}_{br}p_y$  orbital should be strongly affected.

Figure I.11 reports the projected densities of states on the rung active orbitals as computed at the Hartree-Fock level from a periodic calculation, and from three fragment calculations with different embeddings : without embedding (isolated fragment), with an embedding using the formal charges Madelung potential and with an embedding using the charges corrected to take into account the covalency of the  $\text{V} \equiv \text{O}_{ap}$  bond. The rung fragment has been chosen as including the  $\text{VOV}$  rung and the set of first neighbors atoms (see fig. I.10). One

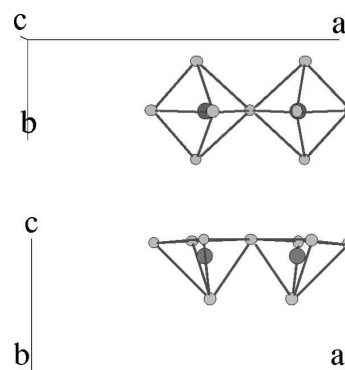


Figure I.10: Crystal fragment used for the calculations of the rung parameters, along the  $(a,b)$  and  $(a,c)$  planes. The open circles represent the oxygen atoms and the filled circles the vanadium atoms.

sees immediately that the isolated fragment DOS are very different from the periodic DOS, emphasizing, if necessary, the crucial importance of the embedding. Indeed, in the isolated fragment, even the

Fermi level orbitals — Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) — are not the correct ones, i.e. the bonding, anti-bonding combinations of the vanadium  $d_{xy}$  orbitals. The fragment, embedded with the formal charges Madelung potential, yields a reasonable representation of the occupied orbitals, the HOMO is correctly of vanadium  $d_{xy}$  nature and the bridging oxygen  $p_y$  orbital is at the correct energy difference. However, the unoccupied part of the spectrum is much more troublesome, in particular the contribution to the virtual orbitals of the vanadium  $d_{xy}$  orbitals is totally unrealistic. We will see in table I.1 how this point can affect the local spectroscopy of the system and in particular the local-singlet local-triplet energy difference associated with the super-exchange coupling. Finally the embedding where the polarity of the  $V \equiv O_{ap}$  bond is set to a correct value yields reasonable accuracy of the DOS for both the occupied and unoccupied parts of the spectrum.

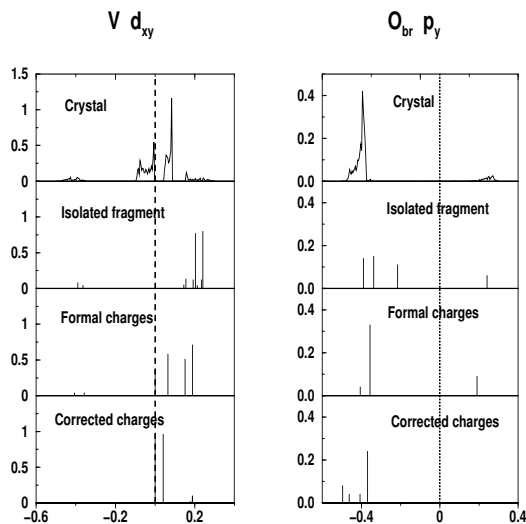


Figure I.11: Projected DOS on the magnetic atomic orbitals of the vanadium atoms and the bridging oxygen atom in the rung geometry. From top to bottom : periodic crystal HF calculation, isolated fragment, embedded fragment with formal charges and embedded fragment with the correct polarity of the  $V \equiv O_{ap}$  bond. The dotted vertical line displays the Fermi level.

Table I.1 displays the results for the local-singlet local-triplet excitation energy ( $J$ ) and the first local doublet-doublet excitation energy ( $2t$ ) of the rung fragment, supporting respectively 4 and 3 magnetic electrons on 3 magnetic orbitals. One sees immediately the crucial role played by the embedding, especially on the effective magnetic exchange inte-

gral. Indeed the singlet-triplet excitation energy is increased by more than 70% when formal charges are used.

Charge repartition in the Madelung Potential	$J$ (meV)	$2t$ (meV)
$Na^{1+} (V^{4.5+})_2 (O_{ap}^{2-})_2 (O^{2-})_3$	-510	-1162
$Na^{1+} (V^{3+})_2 (O_{ap}^{0.5-})_2 (O^{2-})_3$	-294	-1076

Table I.1: Local excitations energies on the rungs of the  $\alpha'NaV_2O_5$  compound as a function of the embedding Madelung potential.  $J$  singlet-triplet excitation energy of the embedded  $(VO)_2^+(O^{2-})_7$  fragment,  $2t$  first double-doublet excitation energy of the embedded  $(VO)_2^+(O^{2-})_7$  fragment.

### The influence of geometrical details : the incommensurate $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$

In the light of the previous example one may wonder how much the details of the Madelung part in the embedding can influence the computed local excitations. This point is of particular importance for the incommensurate systems composed of several electronically quasi-independent subsystems with incommensurate periodicity. Indeed, it is of crucial importance to know up to which point the incommensurability influences the periodicity of the local effective interactions within one of the subsystems. In other words, what is the amplitude of the magnetic exchange, hopping, etc. modulation in one subsystem due to the electrostatic influence of the other subsystem. An interesting candidate to study this problem is the super-conducting ladder-chain copper-oxide family  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ . Indeed, these compounds are constituted of alternate layers of weakly-coupled doped spin-ladders and weakly-coupled doped spin-chains (see figure I.12). We will use for this study the totally saturated  $x = 0$  compound in an ideal geometry where the modulation of the chains (resp. ladders) geometry around their average structure has been ignored. In this ideal system the two isolated subsystems are perfectly periodical and the modulation of the local excitations energies along the chain (resp. the ladder) can only be attributed to the non-periodicity of the electrostatic influence of the other subsystem.

The incommensurability of such a system does not allow us to run benchmark periodic calculations in order to check the validity of our embedding. However in the copper oxides, the oxidation numbers of the different atoms ( $Cu$ ,  $O$  as well as alkaline-earth elements) do not seem to raise much controversy. Indeed, both the chemical analysis and the *ab initio* calculations on simi-

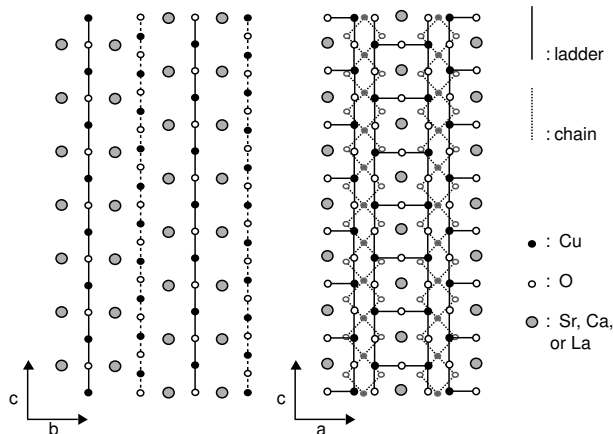


Figure I.12: Schematic structure of the incommensurate  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  compound along the  $(a,c)$  and  $(b,c)$  planes. Note that the ladder and chain planes have been superposed in the  $(a,c)$  view.

lar systems such as the chain system  $Sr_2CuO_3$  [35], the ladder systems  $SrCu_2O_3$  [36], or even the perovskites super-conducting parent compounds such as the  $HgBa_2Cu_nO_{2n+2+\delta}$  family [24], yield  $Cu^{2+}$  and  $O^{2-}$  oxidation states, which we will assume for the present system.

Figure I.13 shows the modulation of the local singlet-triplet energy difference (computed at the Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) level) on the chain subsystem fragments as a function of their reference unit cell along the chain subsystem. The CAS space includes either only the copper magnetic  $d_{x^2-y^2}$  orbitals (the  $x$  and  $y$  axes corresponding to  $a$  and  $c$  crystallographic axes in figure I.12) or as well the orbitals of the bridging oxygen atoms — supporting the through-bridge, super-exchange mechanism. As for the vanadium oxide the embedded fragments have been chosen such as to include two nearest neighbors magnetic sites (here the copper atoms), the bridging atoms (here one oxygen atom on the ladders and two oxygen atoms on the chains) and the first neighbor atoms to the previously cited ones. The ladder and chain fragments are  $Cu_2O_7$  and  $Cu_2O_6$  respectively. Unlike the change in the polarization of the  $V \equiv O_{ap}$  bond in  $\alpha'NaV_2O_5$ , the modification of the Madelung field resulting from the relative shift between the ladders and the chains positions induces a very small (negligible) effect on the local excitation energies. Indeed, the maximal relative variation of the singlet-triplet energy difference is smaller than 1.5% along the chain, and negligible along the ladders (not shown). This point can be easily understood by looking at the Madelung po-

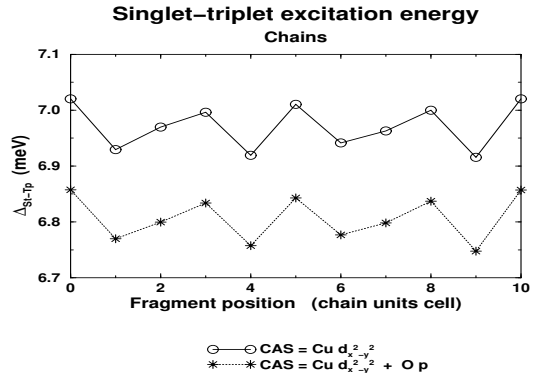


Figure I.13: Effective magnetic exchange integrals between chain nearest neighbor copper atoms, computed at the CASSCF level. Circles : the CAS only contains the magnetic copper  $d_{x^2-y^2}$  orbitals, stars : the CAS contains in addition the two bridging p oxygen orbitals. The shift between the chain and ladder unit cells reference point corresponds to  $7n/10 - \text{Int}[n7/10]$ , where  $n$  is the present graph abscissa.

tential felt by the different copper atoms along the chain or the ladder. Indeed, the potential modulation is reported in table I.2. One sees immediately, that the Madelung potential variation induced by the other subsystem is very small, being of the order of  $10^{-4}$ a.u. along the chains and of  $10^{-5}$ a.u. along the ladders. However, it should be noticed that the relative variation of the spectroscopic parameters, such as the effective magnetic exchange, is two orders of magnitude larger than the relative variation of the Madelung potential, pointing out the extreme sensitivity of these local excitation energies to the electrostatic potential.

#### The influence of anions TIPs : the $Pt_2I(dta)_4$

Finally we will analyze the importance of the short-range effects, as modeled by the TIPs, on local excitations. These effects, excluding the fragment electrons from the space supposed to be occupied by the electrons of the rest of the crystal, are much more important for cations than for anions. Indeed, while the positive charges of the former have a tendency to attract the fragment electrons, the negative charges of the latter already repulse them. Therefore, we will not discuss the cations case for which it is commonly admitted that these short range exclusion effects are crucial, and we will rather analyze the effects due to anions, more subject to controversy.

For this purpose we have chosen the  $Pt_2I(dta)_4$  compound [37] since the influence of the large  $I^-$

Chains		Ladder rungs	
Position (a.u.)	Potential (a.u.)	Position (a.u.)	Potential (a.u.)
0.7215601	1.9155856	1.8537347	1.81953871
5.9126401	1.9155567	9.2697116	1.81952754
11.1037201	1.9156425	16.6856884	1.81952495
16.2948001	1.9155681	24.1016653	1.81954098
21.4858801	1.9155959	31.5171231	1.81951733
26.6769601	1.9155856	38.9331000	1.81952982
31.8680401	1.9155567	46.3490769	1.81951839
37.0591201	1.9156425		
42.2502001	1.9155681		
47.4412801	1.9155959		

Table I.2: Electrostatic potential in atomic units for the copper atoms along a chain and one side of a ladder. The incommensurate structure have been approached by the usual 10 : 7 commensurate one in the chain/ladder direction. The 10 chain cells, 7 ladder cells mismatch is of  $0.145\text{\AA}$  out of  $27.45\text{\AA}$ .

ion, first neighbor of the  $Pt^{3+}$  magnetic centers, can be expected to be rather important. The  $Pt_2I(dta)_4$  system is a quasi-unidimensional system built from the alternation of platinum dimers and iodine anions. The coordination spheres of the  $Pt$  atoms are completed by four  $\mu$ -bridging dithioacetate ( $dta$ ) ligands (see figure I.14). The iodine anion is located at the mid center position between two  $Pt_2$  dimers. Its distance to the closest platinum atom is only  $2.98\text{\AA}$ , while the sum of its ionic radius ( $2.16\text{\AA}$ ) and the ionic radius of the  $Pt^{2+}$  cation ( $0.98\text{\AA}$ ) is  $3.14\text{\AA}$ . The computed fragment is composed of two

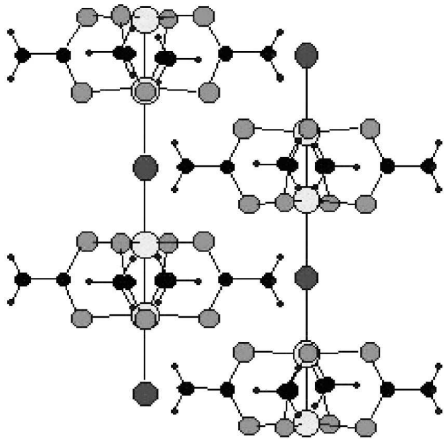


Figure I.14:  $Pt_2I(dta)_4$  crystal structure. The large empty circles are the  $Pt$  atoms, the large dark gray circles are the  $I$  atoms, the middle size light gray atoms are the  $S$  atoms, the small black circles are the  $C$  atoms and the tiny black circles are the  $H$  atoms.

$Pt$  atoms bridged by the four  $dta$  ligands. In this system the electronic structure is supposed to be

essentially supported by the  $d_{z^2-1/2(x^2+y^2)}$  orbitals of the  $Pt$  atoms (the quantification axis being set to be the chain axis). The local singlet to triplet excitation energy of the  $[Pt_2(dta)_4]^{2+}$  system has been computed with and without  $I^-$  TIP [38] on the first iodine neighbors on both sides of the fragment. The system has been found to have a metal-ligand triplet ground state. It is noticeable that the singlet, first excited state is also a metal-ligand strongly open-shell state. The triplet to singlet excitation energy, computed at the CASSCF level (the CAS being defined by 4 electrons in 3 orbitals) has been found to be of  $46\text{meV}$  when the  $I^-$  anions are only represented by a  $1/R$  repulsive potential, that is by punctual charges. When  $I^-$  TIPs are used, it becomes  $50\text{meV}$ . As can be expected, the TIPs destabilize more the singlet state than the triplet state. Indeed, while the two states have the same average number of electrons, the larger charge fluctuations in the singlet state increases the probability of the configurations having an extra electron on one of the  $Pt$  sites, yielding larger repulsive contributions due to the  $I^-$  TIPs. It can therefore be expected that on systems where the singlet state is less open-shell than this one, the first neighbor anions exclusion effects are larger than in the present case, reducing the singlet to triplet excitation energy when the coupling is anti-ferromagnetic and increasing it for ferromagnetic couplings. However, the absolute value of the TIPs effect ( $4\text{meV}$ ) is quite small and can be expected never to be very large (since in the present case the iodine-platinum distance is already smaller than the sum of the respective ionic radii). One can therefore conclude, that the cations TIPs will be of importance essentially when the excitation energies sought at are small (of the order of

the tens of milli-electron-Volts or smaller).

### 2.2-d Conclusion

We have studied the effects of the environment on the local spectroscopy of strongly correlated extended systems, as treated in embedded fragment methods. A particular interest have been devoted to strongly correlated systems and the local effective interactions (magnetic exchange, hopping, repulsion, etc) between the *active* electrons responsible for the low energy physical properties. We have analyzed the different contributions of the rest of the system on the considered fragment, originating both from the average electrostatic and spin fields and from their fluctuations. A multi-polar analysis showed that the dominant terms of fields fluctuations contributions scales as a charge-dipole contribution ( $1/R^4$ ). These terms decrease rapidly as a function of the fragment response excitation distance  $R$  and can therefore be neglected except from the short range contributions. On the contrary, the effects of the average fields are quite strong and their long range contributions, originating in the Madelung field decrease very slowly. These effects (both the short ranged quantum orthogonality and quantum exchange and the long range Madelung potential) can however be treated at the mono-electronic level and thus act essentially on the orbitals shapes and energies. We have therefore defined a discrete function, equivalent for the finite systems to the Density of States in periodic materials, and based a criterion for testing the embedding quality on the concordance of the infinite system DOS and its discrete equivalent on the embedded fragment. A detailed analysis of different systems have shown that unlike what is commonly assumed in the community, the definition of the Madelung potential by the formal charges issued from simple chemical considerations is not accurate. Indeed, these charges usually overestimate the charge transfers, often miss the possibility of partial covalent bonds, and in any cases are unable to evaluate the degree of polarization of the latter. From the study of the  $NaV_2O_5$  compound, we have shown that the crucial importance of these problems. Indeed, the orbital shape and energy (and in consequence to the discrete density of states) are very sensitive to these charge transfer problems, as well as the local excitation energies. Let us point out that the singlet to triplet local excitation energy on the  $NaV_2O_5$  rungs differ from a factor 1.7 when the Madelung potential is defined from formal charges and when the par-

tial covalency of the vanadium apical-oxygen bond is correctly defined. On the contrary, other effects such as the short range exclusion effects due to the fragment first neighbor anions are very small and dominated again by the  $1/R$  electrostatic repulsion term.

In conclusion we would like to emphasize again the importance of a correct evaluation of the charge transfer processes and a validation of the embedding by checking the embedded fragment orbital shapes and energies against the infinite system density of states.

We thank Dr. D. Maynau for providing us with the CASDI set of programs used in some of the presented calculations.

*(Les références du texte sont incluses dans les références reportées à la fin de cet ouvrage.)*

### 3 Calcul du potentiel électrostatique

Comme nous l'avons déjà introduit dans la section précédente, il est important pour les études de spectroscopie de fragments, de correctement reproduire le potentiel électrostatique créé par le reste du cristal, assimilé à un réseau de charges ponctuelles.

Depuis 90 ans, beaucoup de méthodes ont été élaborées pour calculer le potentiel électrostatique créé par un ensemble de charges ponctuelles. Ce problème intervient en effet dans différents domaines de la physique et de la chimie. Afin de situer notre travail, nous présenterons dans un premier temps ces différentes méthodes et discuterons de leurs intérêt en fonction du domaine d'application.

Nous développons ensuite une analyse de la somme directe du potentiel électrostatique, qui est la méthode utilisée pour nos calculs. Cette analyse nous permettra de proposer une amélioration de ce type de calcul qui amènera, dans le cas de composés périodiques, une convergence rapide. Enfin, nous proposons, une adaptation de ce type de calculs, dans le cas des composés incommensurables.

#### 3.1 Les différentes approches

##### 3.1-a Présentation

Dans les cristaux ioniques le potentiel créé au point  $\vec{r}_0$  par toutes les autres charges est donné par la somme infinie :

$$V(\vec{r}_0) = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_0|} \quad (\text{I.5})$$

Le problème vient donc de l'évaluation d'une somme infinie de termes faiblement décroissants et de signes alternés.

La démarche la plus naturelle pour évaluer un telle somme est de considérer des ensembles de charges  $\mathcal{E}_n$  de tailles croissantes, centrés autour du point étudié, et de calculer la suite des sommes partielles :

$$V_n(\vec{r}_0) = \sum_{j \in \mathcal{E}_n} \frac{q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_0|} \quad (\text{I.6})$$

Malheureusement la convergence d'une telle suite est conditionnelle, et la limite, si elle existe, dépend de la façon dont les charges ont été groupées.

De nombreuses méthodes ont été élaborées pour tenter de calculer le potentiel électrostatique de manière rapide et non-équivoque. Ces méthodes peuvent se répartir en deux classes. Les premières consistent à évaluer cette somme de manière directe. Il est alors nécessaire de choisir les ensembles  $\mathcal{E}_n$  de telle sorte que la somme converge et que cette convergence soit rapide. Une simple partition des charges est en générale insuffisante pour garantir la convergence et ces méthodes ont recourt à l'utilisation de charges partielles ou de facteurs d'atténuation. L'autre type de méthodes, les méthodes de type indirect, consiste à diviser la somme en deux parties. La première est évaluée de manière classique, la seconde étant évaluée dans l'espace réciproque. L'utilisation de termes exprimés en fonction des coordonnées de l'espace réciproque permet de tenir compte des effets à longue distance et assure la convergence de ce type de méthodes. De plus, un choix pertinent de la partition entre les deux sommes permet d'augmenter la vitesse de convergence. Ces avantages ont fait que ce genre de méthodes, et en particulier celle proposée par Ewald [30], est aujourd'hui devenu le standard.

Pour comprendre les intérêts respectifs des différentes méthodes, il faut noter que l'évaluation du potentiel électrostatique intervient dans différents domaines de la physique et de la chimie. Les besoins de ces domaines ne sont pas tout à fait les mêmes et certaines méthodes sont plus utiles à l'un qu'à l'autre. A l'origine, le problème posé par Madelung concerne l'évaluation de l'énergie de cohésion des cristaux ioniques [43]. La plus grande contribution de cette énergie de cohésion est due aux interactions électrostatiques entre les ions assimilés à des charges ponctuelles. Cette énergie est généralement exprimée en fonction de la constante de Madelung, grandeur sans dimension qui ne dépend que de la structure du cristal (voir par exemple la référence [44]). Il est nécessaire pour déterminer l'énergie de cohésion dans les cristaux ioniques de calculer le potentiel électrostatique aux points des atomes de la maille élémentaire, c'est-à-dire obtenir la valeur absolue du potentiel en un nombre de points fini. Les développements de l'informatique ont rendu ce type de calculs aisés. Ils sont généralement réalisés à l'aide de la méthode de Ewald qui permet d'obtenir de manière non-équivoque la valeur absolue du potentiel.

Les exigences sont quelques peu différentes en ce qui concerne les études locales des composés périodiques, telles que l'étude de défauts cristallins ou l'étude des interactions électroniques locales. Pour ces études il est nécessaire de reproduire le potentiel électrostatique créé par le reste du cristal sur la région étudiée. Dans ce cas, ce n'est pas la valeur absolue du potentiel que l'on cherche à reproduire mais ses variations. Avec les moyens informatiques actuels, ce genre de calculs est là encore facile à réaliser. Cependant, les méthodes de type indirect telle que la méthode de Ewald ne sont généralement pas implémentées dans les codes de calculs. Les méthodes de type direct et en particulier celles basées sur l'utilisation de charges partielles donnent en effet des résultats satisfaisants et sont plus simples à programmer. Les exigences sont donc dans ce cas, d'avoir une méthode reproduisant les variations du potentiel électrostatique de manière simple et rapide.

Il est important de mentionner aussi les études des systèmes désordonnés, telles que les études de dynamiques moléculaires ou Monte Carlo [53]. Dans le cas où le système contient des particules dipolaires ou chargées, les interactions électrostatiques ont des effets à longue distance et doivent être correctement traitées. De plus, dans le cas où le système de  $N$  particules étudié figure un système infini (liquide, ions ou molécules en solution) ces études ont généralement recouru à des conditions aux bords périodiques afin de minimiser les effets de surfaces. Le système est alors équivalent à un cristal périodique, la maille élémentaire étant constituée par les  $N$  particules étudiées. Les exigences sont cependant quelques peu différentes et concerne principalement la rapidité de la méthode employée. En effet, le potentiel (ou la force) électrostatique doit être calculé pour chacune des  $N$  particules considérées, et ce, à chaque itération. Ceci représente généralement l'étape limitante pour ce type d'études. Les méthodes de troncatures sphériques permettent un calcul rapide du potentiel en  $O(N)$ , elles introduisent cependant des erreurs significatives dans les calculs. La méthode de Ewald permet d'obtenir de meilleurs résultats mais reste assez coûteuse, et le calcul croît au mieux comme  $O(N^{3/2})$ . Des méthodes de type "particule mesh" s'inspirant de la méthode de Ewald permettent de réduire le coût de calcul à  $O(N \log(N))$ . Récemment, des méthodes basées sur un traitement multipolaire ont été développées et permettent d'obtenir une dépendance linéaire du temps de calcul.

Enfin, un dernier point important est la justification physique des différentes méthodes. Le problème posé par le calcul du potentiel de Madelung est un cas particulier du problème mathématique du calcul de suites alternées faiblement décroissantes. Plusieurs méthodes, basées sur une approche purement mathématique du problème [40–42] ont été proposées, mais nous n'en parlerons pas ici. En effet, si la justification physique de la méthode n'est pas le garant de son bon fonctionnement, elle permet cependant de mieux comprendre la nature de ses approximations et donc la nature des erreurs introduites.

### 3.1-b Méthode de Ewald

La méthode de Ewald est une méthode de type indirect qui divise l'expression du potentiel électrostatique créé par le cristal en une somme de deux séries rapidement convergentes. Les contributions des réseaux



de Bravais de charge ponctuelles associés à chaque charge  $q_i$  de la maille élémentaire sont évalués séparément. Afin d'assurer la convergence, chaque charge est neutralisée par une densité homogène de charge  $-q_i/\omega$  de signe opposé, où  $\omega$  est le volume de la maille élémentaire. Le cristal étant neutre, la somme de ces densités de charge est nulle, leur introduction ne changera donc pas la valeur finale du potentiel. La densité de charge obtenue est ensuite scindée en deux contributions en ajoutant et retranchant un réseau de distributions de charges gaussiennes :

$$\begin{aligned}\rho_i(\vec{r}) &= \sum_{\vec{R}} q_i \left( \delta(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}) - \rho_G(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}) \right) \\ &+ \sum_{\vec{R}} q_i \left( \rho_G(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}) - \frac{1}{\omega} \right)\end{aligned}$$

où  $\vec{r}_i$  est la position de la charge dans la maille élémentaire,  $\vec{R}$  un vecteur du réseau de Bravais et  $\rho_G(\vec{r})$  la distribution de charge gaussienne :

$$\rho_G(\vec{r}) = \frac{\alpha^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\alpha^2 r^2)$$

La seconde distribution est exprimée en fonction des coordonnées de l'espace réciproque :

$$\begin{aligned}\rho_i(\vec{r}) &= \sum_{\vec{R}} q_i \left( \delta(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}) - \rho_G(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}) \right) \\ &+ \sum_{\vec{k}} \frac{q_i}{\omega} \exp\left(-\pi^2 \frac{k^2}{\alpha^2}\right) \exp(2i\pi\vec{k} \cdot \vec{r})\end{aligned}$$

où  $\vec{k}$  est un vecteur du réseau réciproque. L'intégration du potentiel créé par la distribution de charge  $\rho_i$  en fonction de  $\vec{r}$  conduit à l'expression (pour les détails du calcul, voir par exemple la référence. [44]) :

$$V_i(\vec{r}_0) = \iiint dv \frac{\rho_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} = \sum_{\vec{R}} q_i \frac{\text{erfc}(\alpha|\vec{r}_0 - \vec{r}_i - \vec{R}|)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i - \vec{R}|} - \frac{q_i \pi}{\alpha^2 \omega} \quad (\text{I.7})$$

$$+ \frac{4\pi}{\omega} \sum_{\vec{k}} \frac{q_i}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r}_0 - \vec{r}_i)) \quad (\text{I.8})$$

où  $\text{erfc}()$  est la fonction complémentaire erreur :

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$$

le potentiel total créé par le cristal, s'obtient simplement en sommant les contributions des réseaux de charges associés à chacune des charges de la maille élémentaire :

$$V(\vec{r}_0) = \sum_i V_i(\vec{r}_0) \quad (\text{I.9})$$

Dans certains cas, comme par exemple pour les calcul des constantes de Madelung, le potentiel doit être calculé au point  $\vec{r}_i$  d'une charge. Dans ce cas, il faut soustraire à la distribution de charges  $\rho_i$  associée, la contribution de cette charge et de la distribution gaussienne correspondante. Le potentiel  $V_i'$ , créé par la distribution de charge résultante, est égal à :

$$V_i'(\vec{r}_0) = \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} q_i \frac{\text{erfc}(\alpha R)}{R} - \frac{q_i \pi}{\alpha^2 \omega} \quad (\text{I.10})$$

$$+ \frac{4\pi}{\omega} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \frac{q_i}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{I.11})$$

Et, finalement, le potentiel créé en  $\vec{r}_i$  par l'ensemble du cristal à l'exclusion de la charge elle-même est donné par :

$$V(\vec{r}_i) = V'_i(\vec{r}_i) + \sum_{j \neq i} V_j(\vec{r}_i) \quad (\text{I.12})$$

Il est important de noter que la valeur du potentiel total ne dépend pas de la largeur ( $1/\alpha$ ) de la distribution gaussienne introduite. Le paramètre  $\alpha$  est un paramètre ajustable qui permet d'optimiser la vitesse de convergence des sommes dans l'espace réel (équations I.7 et I.10) et dans l'espace réciproque (équations I.8 et I.11). En effet, les premières sommes correspondent au potentiel créé par la différence entre des distributions de charge gaussiennes et de charges ponctuelles. Lorsque la distance  $R$  est grande devant la largeur  $1/\alpha$  de la gaussienne, la quasi-totalité de la densité de charge de la gaussienne est comprise dans la sphère de rayon  $R$ . D'après le théorème de Gauss, le potentiel créé par la gaussienne est quasiment identique à celui de la charge ponctuelle. On comprend alors aisément qu'une valeur faible de  $1/\alpha$  accélère la convergence des sommes dans l'espace réel. À l'inverse les sommes dans l'espace réciproque correspondent à la différence entre un réseau de distribution gaussienne et une densité homogène. Plus les gaussiennes sont étroites, plus la transformée de Fourier de cette distribution fait intervenir des harmoniques élevées, et donc moins les sommes dans l'espace réciproque convergent rapidement. La largeur généralement utilisée pour la distribution gaussienne est de l'ordre de la taille caractéristique de la maille élémentaire :  $\omega^{-1/3}$ .

La méthode de Ewald permet d'éviter les problèmes de convergence relatifs aux méthodes de sommes directes, et donne des valeurs absolues du potentiel fiables. Même si des méthodes plus simples telles que les sommes directes utilisant des charges partielles lui sont parfois préférées, elle est souvent utilisée comme référence pour vérifier la convergence de ces méthodes.

La méthode de Ewald est aussi utilisée pour les études de dynamique moléculaires utilisant des conditions aux bords périodiques. Elle permet d'obtenir de meilleurs résultats que les méthodes de troncature sphériques même si le traitement explicite de la périodicité introduite artificiellement peut dans certains cas poser problèmes [39]. Dans sa forme générale, le calcul de la méthode de Ewald croît comme  $O(N^2)$ , où  $N$  est le nombre de particules de la maille élémentaire (c'est à dire le nombre de particules étudiées). Même si l'optimisation des contributions de la somme dans l'espace réel et de la somme dans l'espace réciproque permet de réduire ce coût à  $O(N^{3/2})$  [47], son utilisation reste assez coûteuse. Pour résoudre ce problème des méthodes de type "particule mesh" ont été développées [48–50]. Ces méthodes basées sur une discrétisation des positions et la résolution de l'équation de Poisson s'inspirent de la méthode de Ewald. La taille du calcul peut être ainsi réduite à  $O(N \log(N))$  (pour une revue de ces méthodes, voir les références [51–53]).

### 3.1-c Troncature sphérique

Étant donné la dépendance en  $1/r$  de la force électrostatique, un choix naturel pour sommer de manière directe la contribution des ions les plus proches, serait de ne tenir compte que de ceux contenus dans une sphère de rayon donné. L'équation I.6 s'écrit alors sous la forme :

$$V_{R_c}(\vec{r}_i) = \sum_{r_{ij} < R_c} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad \text{avec} \quad \vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i \quad (\text{I.13})$$

où  $R_c$  est le rayon de coupure. Dans le cas de systèmes périodiques, O. Emersleben [45] a démontré que cette somme ne convergait pas. Une autre démonstration a été donnée par D. Borwein et col. [46] qui ont montré en particulier, que pour une structure simple de type  $NaCl$ , en deux dimensions les sommes directes effectuées en prenant des ensembles carrés ou circulaires convergent, alors qu'en trois dimensions la somme converge pour des ensembles cubiques mais pas pour des ensembles sphériques. La non-convergence de la somme directe réalisée par des troncatures sphériques de tailles croissantes est

associée à la non neutralité des ensembles de charges ainsi définis [62], l'oscillation de la charge totale de ces ensembles induisant une oscillation du potentiel.

La méthode de troncature sphérique est très attractive pour le traitement du potentiel électrostatique dans les systèmes désordonnés. En effet pour un rayon de coupure donné, la taille du calcul croît linéairement en fonction du nombre de particules. De plus, dans le cas où les conditions aux bords sont considérées périodiques, un rayon de coupure inférieur à la taille de la boîte permet de pas tenir compte de la périodicité introduite artificiellement. Il a cependant été montré que ces méthodes introduisent des erreurs significatives dans les simulations, que ce soit dans l'étude des propriétés des liquides [55, 56], dans l'étude d'ions [57, 58] ou de molécules [59–61] en solution. Ces erreurs sont principalement dues à la discontinuité du potentiel et de la force électrostatique au niveau du rayon de coupure. Elles peuvent être réduites par l'utilisation d'un facteur d'atténuation du potentiel  $S_{R_c}(r_{ij})$  qui décroît jusqu'à s'annuler pour  $r_{ij} = R_c$  :

$$V_{R_c}(\vec{r}_i) = \sum_{r_{ij} < R_c} \frac{q_j}{r_{ij}} S_{R_c}(r_{ij}) \quad (\text{I.14})$$

L'utilisation de ce facteur correctif permet de supprimer la discontinuité du potentiel, voire de ces dérivées, au niveau du rayon de coupure [63–65] ainsi que de limiter l'erreur effectuée sur le calcul des forces électrostatiques [66]. Un autre type de correction (nommée Reaction Field method) a été élaborée pour corriger les erreurs introduites dans l'étude des liquides, qui consiste à évaluer l'effet de l'environnement situé à l'extérieur de la sphère de troncature, considéré alors comme un milieu homogène de constante diélectrique donnée [67, 68].

Dans le cas des composés périodiques, le facteur d'atténuation permet d'annuler la charge totale des ensembles sphériques et d'assurer la convergence de la somme. En particulier, un facteur de type linéaire :

$$S_{R_c}(r_{ij}) = \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \quad (\text{I.15})$$

correspond à l'ajout d'une charge de signe opposé sur la surface de la sphère de coupure :

$$V_{R_c}(\vec{r}_i) = \sum_{r_{ij} < R_c} \frac{q_j}{r_{ij}} - \frac{q_j}{R_c} \quad (\text{I.16})$$

qui assure la neutralité de l'environnement. Wolf et col. [62] ont montré que cette méthode permettait de calculer le potentiel électrostatique dans un cristal avec un taux de convergence en  $1/R_c^3$ . Cependant la correction du potentiel introduite est difficilement justifiable d'un point de vue physique. Et les méthodes de somme directe utilisant des charges partielles permettent d'obtenir le même type de résultats de manière plus physique.

### 3.1-d Méthodes de Evjen

Considérant que la "brique élémentaire" dans un cristal est une cellule plutôt qu'une charge individuelle, Evjen propose une méthode de calcul direct [31] où les ensembles de charges  $\mathcal{E}_n$  (cf. équation I.6) sont construits à partir de la répétition d'une cellule choisie. Cette cellule de Bravais n'est pas nécessairement la cellule élémentaire et nous l'appellerons à partir de maintenant cellule de construction. Evjen attribue des charges partielles aux ions situés sur les bords de cette cellule, le justifiant par le fait que ces ions sont partagés par plusieurs cellules. Il attribue donc respectivement des charges partielles 1/2, 1/4 et 1/8 aux ions situés sur les faces, les arêtes et les sommets de la cellule (fig. I.15). On peut noter que les environnements obtenus par la répétition de cette cellule présenteront les mêmes caractéristiques.

Si la méthode donne un résultat correct dans le cas d'une structure de type *NaCl*, elle conduit à deux résultats différents dans le cas de structure de type *CsCl*, selon que la maille considérée est centrée sur un atome de Césium ou de Chlore. Dans son article Evjen réalise la moyenne des deux résultats,

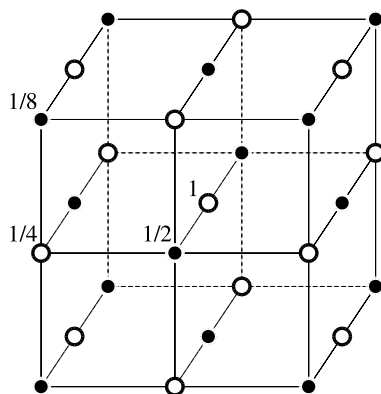


FIG. I.15: Cellule d'un cristal de type NaCl utilisée par Evjen pour le calcul du potentiel électrostatique.

en argumentant que le problème provient de la nature cubique de ces deux environnements et qu'un environnement sphérique devrait donner la moyenne. Bien entendu l'argument est peu convainquant et beaucoup d'études ont été réalisées par la suite pour déterminer quelles étaient les conditions à satisfaire pour que la méthode converge correctement. Ces études sont cependant partielles. Nous proposerons au paragraphe 3.2 une étude complète des conditions de convergence et de la vitesse de convergence des méthodes de type Evjen. Il s'avère notamment, que pour que la méthode reproduise correctement la valeur du potentiel électrostatique en un point, il est nécessaire que la maille considérée ait des moments dipolaires et quadrupolaires nuls. Dans le cas moins contraignant, où seule la différence de potentiel entre deux points est recherchée, une annulation du seul moment dipolaire est suffisante.

Il est important de noter que pour des études où seule la variation spatiale du potentiel est importante, comme par exemple l'étude locale des cristaux, la méthode de Evjen marche convenablement et est encore très utilisée. Pour de nombreux cristaux, les charges partielles définies par Evjen suffisent en effet à annuler le moment dipolaire de la cellule. La méthode de Evjen est de plus très simple d'utilisation, elle est donc préférée lorsque le temps de calcul du potentiel n'est pas un paramètre limitant.

Des méthodes dérivées de cette méthode ont été proposées pour garantir l'annulation du moment dipolaire ou quadrupolaire et accélérer la convergence [69–72]. En particulier, une méthode intéressante à été proposée par V. R. Marathe et col. [70]. Les auteurs ont ajusté la valeur des charges partielles de la cellule de construction de manière à annuler un certain nombre de moments multipolaires. Afin que le nombre de paramètres à ajuster soit suffisant, les charges partielles ne sont plus exclusivement appliquées aux ions situés sur les surfaces de la cellule. Par conséquent, les cellules considérées se chevauchent. La

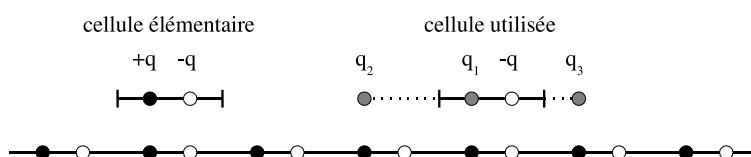


FIG. I.16: Exemple de système unidimensionnel périodique dont la maille élémentaire ne contient que deux ions (cercles blancs et noirs) de charges  $\pm q$ . La cellule proposée par V. R. Marathe et col. [70] contient trois charges partielles (cercles gris) appliquées à des ions positifs. Cette cellule permet de reconstruire le cristal à condition que  $q_1 + q_2 + q_3 = q$ .

figure I.16 reproduit l'exemple d'ajustement des charges partielles donné par les auteurs. Le système considéré est une chaîne unidimensionnelle dont la maille élémentaire ne contient que deux ions de signes opposés. La cellule proposée par les auteurs contient, outre les deux charges de la cellule élémentaire, les ions positifs des cellules élémentaires adjacentes. Les charges partielles sont appliquées aux ions positifs (voir figure I.16) de manière à ce que l'on puisse reconstruire le cristal par la répétition de la cellule de

construction, ce qui revient à satisfaire la relation  $q_1 + q_2 + q_3 = q$ . Il reste donc deux degrés de liberté dans le choix des charges partielles, ce qui permet d'annuler les moments dipolaire et quadrupolaire de la cellule de construction. On peut noter que ce résultat est obtenu simplement en résolvant un système d'équations linéaires. Les auteurs ont montré que l'annulation des moments d'ordre 1 et 2 assure la convergence dans le cas de systèmes à 3 dimensions et que l'annulation de moments d'ordre supérieurs accélère la convergence. Malheureusement, ils ne définissent pas de méthode générale précise pour l'élaboration de la cellule. Si la maille élémentaire contient un grand nombre de particules, ce qui est souvent le cas, il existe plusieurs façons de choisir les charges à rajouter à la cellule élémentaire. Le choix de la cellule peut donc s'avérer rapidement fastidieux, d'autant qu'il n'est basé sur aucun critère physique.

Nous proposons, au paragraphe 3.3, une méthode qui permet de définir très simplement la cellule de construction pour un réseau de Bravais quelconque. Le choix des ions dont la charge est ajustée, ainsi que la valeur de la charge elle-même, seront déterminés sur un critère physique simple. La méthode, très simple d'utilisation, permet d'obtenir l'annulation d'un nombre quelconque de moments multipolaires.

### 3.1-e Ajustement de charges

Une approche, développée pour l'étude locale des solides cristallins, consiste à ajuster les charges des ions situés à la limite de l'environnement, de manière à reproduire au mieux le potentiel électrostatique sur la partie étudiée [73,74]. La position de ces charges n'est pas modifiée afin de respecter la symétrie du cristal. L'ensemble des charges considérées est donc divisée en trois zones imbriquées (voir figure I.17). La première constitue la zone étudiée (1), elle est entourée d'une seconde zone (2) où la charge des ions

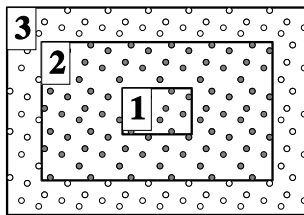


FIG. I.17: Environnement de charges utilisé pour reproduire le potentiel électrostatique dans la partie étudiée (zone 1). Les charges de la zone 2 ne sont pas modifiées. Les charges de la zone 3 sont ajustées afin de reproduire correctement le potentiel, calculé par la méthode de Ewald, en un certain nombre de points de référence appartenant à la zone 1.

n'est pas modifiée. Enfin, une troisième zone (3), où les charges des ions sont ajustées, enveloppe les deux premières. Pour ajuster les charges de cette dernière zone, le potentiel électrostatique est calculé, par la méthode de Ewald, en un certain nombre de points dans la zone étudiée (1). Les charges partielles sont déterminées de façon à reproduire le potentiel aux points calculés et assurer la nullité de la charge et du moment dipolaire. Ceci est réalisé par la résolution d'un système d'équations linéaires. Le nombre de paramètres étant généralement supérieur aux nombre de conditions imposées, le problème est résolu par une méthode des moindres carrés utilisant la condition supplémentaire d'une modification minimale des charges par rapport à leur valeur nominale.

Cette méthode permet d'obtenir une bonne représentation du potentiel sur la zone étudiée, S. E. Derenzo et col. [74] obtiennent une précision de l'ordre du micro Volt pour un environnement de 10 000 charges. Il faut cependant noter que la méthode nécessite le calcul préalable du potentiel par la méthode de Ewald, et que l'environnement obtenu contient un très grand nombre de charges. L'environnement obtenu ressemble beaucoup à celui obtenu par la méthode proposé par V. R. Marathe et Col., à la différence que pour cette dernière, les charges sont ajustées sur un critère physique et non pas strictement mathématique.

### 3.1-f Fast Multipol Algorithm

La méthode “Fast multipol” a été développée dans différents domaines de la physique (astrophysique, dynamique des fluides, dynamique moléculaire) ayant à traiter les interactions entre  $N$  particules désordonnées (pour une revue de ces développements, voir par exemple les références [54, 75]). La méthode consiste à traiter les particules éloignées par blocs de taille croissante, leur contribution étant évaluée au moyen d’un développement multipolaire. Pour ce faire le système est divisé en plusieurs étapes (niveaux). Il est tout d’abord divisé en huit cubes, puis chacun de ces cubes est à nouveau divisé en huit, ainsi de suite jusqu’à la taille de cellule voulue (figure I.18). Le potentiel (ou la force) électrostatique

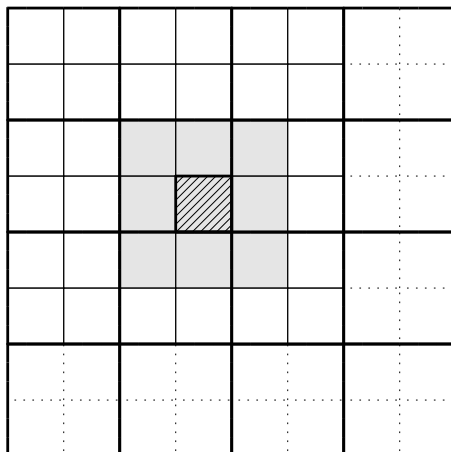


FIG. I.18: Exemple de découpage de l’espace de la méthode “Fast multipol” pour le calcul du potentiel dans la cellule hachurée.

doit être calculé pour chaque particule de chacun des blocs, puisque le système qui est considéré ici est désordonné. Pour une particule située dans une cellule donnée (cellule hachurée dans la figure I.18), le potentiel est calculé en traitant exactement les interactions avec les autres particules de la cellule et des cellules adjacentes (cellules grises), les interactions avec les autres particules des autres cellules étant évaluées par un développement multipolaire déterminé pour des cubes dont la taille croît en s’éloignant de la cellule (cellules blanche en traits pleins). Cette organisation du calcul permet de réduire sa complexité à  $O(N \log(N))$  (où  $N$  est le nombre total de particules). L’étape limitante est le calcul des moments multipolaires qui doivent être calculés pour chacun des blocs, ceux-ci étant tous différents. Greengard et Rokhlin [76, 77] ont montré qu’une hiérarchisation du calcul des moments multipolaires permettait de réduire cette complexité à  $O(N)$ .

La méthode de “Fast multipole” est donc très intéressante pour les études des systèmes désordonnés, puisqu’elle permet sur un principe physique simple, de rendre linéaire la croissance du calcul. De plus, l’utilisation d’un développement multipolaire permet d’évaluer précisément l’erreur effectuée. Cette méthode est tout à fait utilisable dans le cas de composés périodiques à condition de considérer des cellules dont les moments dipolaire et quadrupolaire sont nuls. Elle ne présente cependant pas d’avantages supplémentaires par rapport à la méthode de Evjen (et celle dérivée par Marathe et col.) dans la mesure où, dans le cas périodique, l’accélération du calcul ne sert pas (il suffit de calculer le potentiel dans une seule cellule).

### 3.2 Convergence de la somme directe

Il apparaît de la précédente présentation des différentes méthodes de calcul du potentiel électrostatique, qu'une méthode basée sur l'approche proposée par Evjen est tout à fait adaptée à l'étude locale des systèmes périodiques. Un point crucial, cependant, doit être clarifié, c'est celui des conditions exactes de convergence. Les différentes analyses qui ont été proposées dans la littérature sont en effet partielles. Nous démontrerons précisément dans cette section, les conditions de convergence de la somme directe, réalisée en construisant l'environnement à partir d'une cellule de construction quelconque. Cette analyse permet dans un même temps de déterminer la vitesse de convergence du potentiel, en fonction de la taille de l'environnement et des caractéristiques de la cellule utilisée.

#### 3.2-a Convergence du potentiel en un point

On s'intéresse dans un premier temps au calcul du potentiel en un point  $\vec{r}_0$  réalisé par une somme directe. Le potentiel est évalué en considérant des ensembles de charge  $\mathcal{E}_n$  finis de taille croissante, obtenus par la répétition d'une cellule de construction  $\mathcal{C}$ . Afin de simplifier les notations  $\mathcal{E}_n$  désignera par la suite, aussi bien les ensembles de charges eux même, que les volumes occupés par ces ensembles de charges. On recherche donc les conditions que doivent satisfaire les ensembles  $\mathcal{E}_n$  et la cellule  $\mathcal{C}$  afin que la suite  $V_n(\vec{r}_0)$  ainsi calculée tende vers la valeur du potentiel créé par le cristal infini. On cherche de plus à déterminer la vitesse de convergence du potentiel en fonction de la taille caractéristique  $\mathcal{R}_n$  de ces ensembles de charges. Il est important de noter que, pour le moment, la seule condition imposée à la cellule  $\mathcal{C}$  est de permettre de reconstruire le système total par sa répétition sur un réseau de Bravais, toutes les autres caractéristiques étant quelconques. Cette cellule peut, en particulier, contenir des charges partielles et donc se recouvrir avec ses voisines.

Le potentiel créé par l'ensemble de charges  $\mathcal{E}_n$ , en  $\vec{r}_0$ , est égal à :

$$V_n(\vec{r}_0) = \sum_{\vec{R} \in \mathcal{E}_n} \sum_{j \in \mathcal{C}} \frac{q_j}{|\vec{R} + \vec{r}_j - \vec{r}_0|} \quad (\text{I.17})$$

où  $\vec{R} \in \mathcal{E}_n$  indique les vecteurs  $\vec{R}$  du réseau de Bravais associés aux cellules  $\mathcal{C}$  formant l'ensemble  $\mathcal{E}_n$ . Afin de déterminer la convergence de cette suite de potentiels, on analyse l'erreur commise. Cette erreur correspond à la différence entre le potentiel créé par le cristal infini et celui créé par l'ensemble de charge  $\mathcal{E}_n$  et est égale au potentiel créé par les cellules qui ont été négligées :

$$\Delta V_n(\vec{r}_0) = \sum_{\vec{R} \notin \mathcal{E}_n} \sum_{j \in \mathcal{C}} \frac{q_j}{|\vec{R} + \vec{r}_j - \vec{r}_0|} \quad (\text{I.18})$$

Le potentiel créé par chacune de ces cellules peut être calculé par un développement multipolaire au point  $\vec{r}_0$  où l'on cherche la valeur du potentiel. L'erreur commise s'exprime alors comme :

$$\Delta V_n(\vec{r}_0) = \sum_{\vec{R} \notin \mathcal{E}_n} \sum_k \frac{1}{k!} \sum_{x_i=x,y,z} \left( \frac{\partial}{\partial x_k} \cdots \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{R}} \mathcal{M}_{x_1 \cdots x_k}$$

où le moment  $\mathcal{M}_{x_1 \cdots x_k}$  d'ordre  $k$  est défini par :

$$\mathcal{M}_{x_1 \cdots x_k} = \sum_{j \in \mathcal{C}} q_j (x_{1j} - x_{10}) \cdots (x_{kj} - x_{k0})$$

et où  $x_{ij}$  et  $x_{i0}$  sont respectivement les coordonnées  $x_i = x, y$  ou  $z$  de l'ion situé en  $\vec{r}_j$  et du vecteur  $\vec{r}_0$ .

C. K. Coogan [78] à étudié séparément la contribution de chaque moment multipolaire. L'auteur a majoré la contribution d'un moment multipolaire  $\mathcal{M}_{x_1 \cdots x_k}$  d'ordre  $k$  par une distribution volumique de

moment du même ordre. Le potentiel créé par cette distribution de moment, intégré sur tout l'espace extérieur au volume contenant l'ensemble de charge  $\mathcal{E}_n$ , n'est fini que pour  $k > 2$ . Son analyse montre qu'un moment multipolaire d'ordre  $k > 2$  de la cellule utilisée pour construire l'environnement, contribue à l'erreur commise sur le calcul du potentiel comme  $1/R_n^{k-2}$ . Cette analyse ne démontre cependant pas que le calcul du potentiel converge lorsque la cellule considérée possède des moments dipolaire et quadrupolaire nuls, car pour être tout à fait rigoureux il est nécessaire de montrer que la somme infinie des contributions de tout les moments multipolaires de la cellule converge. Enfin, le résultat obtenu semble indiquer que l'existence d'un moment dipolaire ou quadrupolaire de la cellule  $\mathcal{C}$  non nul conduirait à une erreur infinie. Ceci n'est évidemment pas le cas puisque le calcul du potentiel créé par l'ensemble de charges  $\mathcal{E}_n$  est nécessairement fini. Afin d'éclaircir ces différents points nous nous intéresseront dans un premier temps au cas d'une cellule de construction  $\mathcal{C}$ , de moments dipolaire et quadrupolaire nul. L'effet particulier de ces moments sera analysé dans un second temps.

Avant toutes choses, le calcul de l'erreur  $\Delta V_n$  peut être simplifié en tenant compte des propriétés de symétrie de l'ensemble  $\mathcal{E}_n$ . En effet, l'ensemble des charges est généralement choisi de manière à respecter la symétrie du système. Nous considéreront à partir de maintenant, un ensemble de charges symétrique, tel que si une cellule située en  $\vec{R}$  est incluse dans l'ensemble  $\mathcal{E}_n$ , la cellule située en  $-\vec{R}$  y soit elle aussi incluse. Étant donné que les dérivées  $n^{\text{ième}}$  de  $1/r$  sont des fonctions antisymétriques par rapport à l'origine pour  $n$  impair, la contribution à l'erreur des moments d'ordre impair est nulle. Les potentiels créés par les cellules en  $\vec{R}$  et  $-\vec{R}$  ont en effet des valeurs opposées. Il est important de noter que cette simplification est directement liée au fait que les moments multipolaires ont été calculés au point  $\vec{r}_0$  où l'on recherche la valeur du potentiel. Afin de montrer que le calcul du potentiel converge il n'est donc nécessaire que de majorer les contributions des moments d'ordre pairs :

$$\Delta V_n(\vec{r}_0) = \sum_{\vec{R} \notin \mathcal{E}_n} \sum_{k=p'}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} \sum_{x_i=x,y,z} \left( \frac{\partial}{\partial x_{2k}} \cdots \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{R}} \mathcal{M}_{x_1 \cdots x_{2k}} \quad (\text{I.19})$$

où  $p = 2p'$  est l'ordre du premier moment d'ordre pair non nul ( $p' > 1$ ).

Afin de réaliser cette majoration, on commence par majorer la valeur des moments multipolaires. Les distances  $|x_{ij} - x_{i0}|$  sont inférieures à la plus grande dimension de la cellule  $\mathcal{C}$  notée  $a$  plus la norme de  $\vec{r}_0$ . La valeur d'un moment d'ordre  $2k$  est donc majorée par :

$$|\mathcal{M}_{x_1 \cdots x_{2k}}| < \sum_j |q_j| (a + r_0)^{2k} = 2Q_+ (a + r_0)^{2k}$$

où  $Q_+$  est la somme des charges positives de la cellule  $\mathcal{C}$ . Par ailleurs, une dérivée de  $1/r$  d'ordre  $2k$  peut être majorée par une expression ne dépendant que de la norme de  $\vec{R}$  :

$$\left| \left( \frac{\partial}{\partial x_{2k}} \cdots \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{R}} \right| < \frac{(2k+1)^2(2k+2)}{2} (2k)! 3^{2k} \frac{1}{R^{2k+1}}$$

La démonstration de cette relation est donnée est annexe 5. Enfin, étant donné que le nombre de dérivées partielles d'ordre  $2k$  est égal à  $3^{2k}$ , on obtient, à partir de l'équation I.19 la majoration suivante :

$$|\Delta V_n(\vec{r}_0)| < \sum_{k=p'}^{\infty} Q_+ (2k+1)^2(2k+2) 9^{2k} (a + r_0)^{2k} \left( \sum_{\vec{R} \notin \mathcal{E}_n} \frac{1}{R^{2k+1}} \right) \quad (\text{I.20})$$

La somme des contributions d'un des moments multipolaires, c'est-à-dire la somme sur  $\vec{R}$  du terme  $1/R^{2k+1}$ , peut être évaluée par une méthode similaire à celle employée par C. K. Coogan. On majore chaque terme  $1/R^{2k+1}$  par une intégrale réalisée sur le volume de la cellule  $\mathcal{C}(\vec{R})$  située en  $\vec{R}$ . Quel que soit le point  $\vec{r}$  situé dans cette cellule,  $r < R + a$  puisque  $a$  est la plus grande dimension de la cellule. On suppose que la taille de l'environnement est supérieur à 10 fois la taille caractéristique  $a$  de la cellule  $\mathcal{C}$  (on



verra que cette condition précise est nécessaire plus loin dans l'analyse). La norme de  $\vec{r}$  est donc inférieure à  $R + R/10 = 1.1R$ . On obtient donc la majoration suivante de la somme des termes en  $1/R^{2k+1}$  :

$$\sum_{\vec{R} \notin \mathcal{E}_n} \frac{1}{R^{2k+1}} < \sum_{\vec{R} \notin \mathcal{E}_n} \iiint_{\mathcal{C}(\vec{R})} \left( \frac{1.1}{r} \right)^{2k+1} \frac{dv}{\omega} = \iiint_{\vec{r} \notin \mathcal{E}_n} \left( \frac{1.1}{r} \right)^{2k+1} \frac{dv}{\omega}$$

où  $\omega$  est le volume effectif de la cellule  $\mathcal{C}$  qui est égal au volume de la cellule élémentaire. Cette intégrale dépend à la fois de la taille et de la forme de l'environnement. On peut cependant la majorer par une expression plus simple, ne dépendant que de la taille caractéristique  $\mathcal{R}_n$  de l'environnement (celle-ci est choisie égale au rayon de la plus grande sphère inscrite dans l'environnement  $\mathcal{E}_n$ ) :

$$\sum_{\vec{R} \notin \mathcal{E}_n} \frac{1}{R^{2k+1}} < \iiint_{|\vec{r}| > \mathcal{R}_n} \left( \frac{1.1}{r} \right)^{2k+1} \frac{dv}{\omega} = \frac{1}{\omega} \frac{4\pi}{2k-2} \frac{1.1^{2k+1}}{\mathcal{R}_n^{2k-2}}$$

Ainsi, on vérifie bien que la contribution d'un moment d'ordre  $2k$  strictement supérieur à 2, décroît comme  $1/\mathcal{R}_n^{2k-2}$ . Cette majoration n'est valable que pour  $k > 1$  c'est-à-dire à l'exception du moment quadrupolaire.

En insérant l'expression précédente dans l'équation I.20, on obtient la majoration suivante de l'erreur commise sur le calcul du potentiel électrostatique :

$$|\Delta V_n(\vec{r}_0)| < \frac{4\pi Q_+}{\omega} \sum_{k=p'}^{\infty} \frac{(2k+1)^2(2k+2)}{2k-2} \frac{(10(a+r_0))^{2k}}{\mathcal{R}_n^{2k-2}}$$

À cause du terme en puissance de  $k$ , la somme sur  $k$  converge pour un rayon caractéristique  $\mathcal{R}_n$  plus grand que  $10(a+r_0)$  (voir par exemple référence [79]). Cette somme peut s'exprimer en fonctions des dérivées termes à termes de la série des fonctions  $x^k$ . Pour  $\mathcal{R}_n$  suffisamment grand, il est possible de trouver une constante  $C_p$ , ne dépendant que de  $p$ , telle que :

$$\Delta V_n(\vec{r}_0) < C_p \frac{Q_+}{\omega} \frac{(10(a+r_0))^p}{\mathcal{R}_n^{p-2}} \quad (\text{I.21})$$

où la constante  $c_p$  est un polynôme en  $p$ . On a donc majoré l'erreur commise sur le calcul du potentiel électrostatique en un point, calcul réalisé en utilisant la méthode proposée par Evjen, lorsque les moments dipolaires et quadrupolaires de la cellule utilisée pour construire l'environnement sont nuls en ce point. Le terme dominant de l'erreur est du au premier moment d'ordre pair non nul,  $Q_+(a+r_0)^p$  provenant en effet de la majoration de ce moment. L'erreur décroît comme  $1/\mathcal{R}_n^{p-2}$  lorsque la taille de l'environnement augmente. Le moment quadrupolaire étant supposé nul, l'erreur décroît donc plus rapidement que  $1/\mathcal{R}_n^2$ . On trouve par ailleurs, chose assez naturelle, que le potentiel converge plus rapidement au centre de l'environnement, à savoir pour des valeurs petites de  $r_0$ .

Il reste maintenant à déterminer l'erreur introduite par des moments dipolaire et quadrupolaire non nuls. On sait, d'un point de vue pratique, que dans ce cas la méthode de Evjen converge mais que la valeur du potentiel obtenue n'est pas correcte. En fait, nous avons déjà montré que les moments d'ordre impair n'interviennent pas, le moment dipolaire n'induit donc pas directement d'erreur sur le calcul du potentiel. Il nous reste donc à montrer que l'erreur introduite par le moment quadrupolaire est bornée et tend vers une constante lorsque  $\mathcal{R}_n$  tend vers l'infini. On ne peut pas utiliser la majoration terme à terme qui a été utilisée pour traiter les moments d'ordre supérieur, puisqu'elle conduit un à terme variant comme  $1/r^3$  dont l'intégration sur le volume extérieur à l'environnement donne une valeur infinie. Si l'erreur due au moment quadrupolaire est finie, c'est donc que les termes introduits par les différentes cellules  $\mathcal{C}(\vec{R})$  extérieures à l'environnement ont des signes différents (qui dépendent de la position des cellules), et que ces différents termes se compensent. Il est plus aisé, afin d'étudier la manière dont ces termes se compensent, de se ramener à une distribution de moments continue. Pour ce faire, on considère le potentiel créé en  $\vec{r}_0$  par une distribution volumique homogène de moment quadrupolaire égale à  $\mathcal{M}_{x_1x_2}/\omega$ , répartie sur le volume de la cellule située en  $\vec{R}$ . Le potentiel créé par cette distribution est équivalent à celui créé

en  $\vec{r}_0$  par le moment quadrupolaire  $\mathcal{M}_{x_1 x_2}$  de la cellule plus des termes correspondant au potentiel créé par des moments d'ordre supérieur :

$$\begin{aligned} \iiint_{C(\vec{R})} \frac{\mathcal{M}_{x_1 x_2}}{\omega} \left( \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{r}} dv &= \left( \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{R}} \mathcal{M}_{x_1 x_2} \\ &+ \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \sum_{x_i > 2=x,y,z} \left( \frac{\partial}{\partial x_{l+2}} \cdots \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{R}} \mathcal{M}'_{x_{l+2} \cdots x_1} \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

où la valeur des moments  $\mathcal{M}'_{x_{l+2} \cdots x_1}$  est définie par :

$$\mathcal{M}'_{x_{l+2} \cdots x_1} = \frac{\mathcal{M}_{x_1 x_2}}{\omega} \iiint_{C(\vec{0})} x'_{l+2} \cdots x'_3 dv'$$

Inversement, le potentiel créé par le moment  $\mathcal{M}_{x_1 x_2}$ , que l'on cherche à évaluer, est égal à la contribution de la distribution volumique de moment quadrupolaire, plus la contribution de moments d'ordres supérieurs. La valeur des moments  $\mathcal{M}'_{x_{l+2} \cdots x_1}$  peut être facilement majorée par  $2Q_+ a^{l+2}$ . Cette majoration est identique à celle obtenue pour les moments multipolaires  $\mathcal{M}_{x_{l+2} \cdots x_1}$  de la cellule  $\mathcal{C}$ . Ces moments étant de plus d'ordre supérieur à 2 on peut donc utiliser le résultat établi précédemment (équation I.21). La contribution de ces moments, sommée sur l'ensemble des cellule extérieures à l'environnement est donc bornée et tend vers 0 lorsque  $\mathcal{R}_n$  tend vers l'infini. Cette contribution peut être majorée par un terme en  $1/R^2$  (le moment d'ordre 4 étant a priori non nul).

L'erreur particulière introduite par la distribution de moment quadrupolaire peut donc être déterminée en évaluant l'erreur introduite par la distribution volumique restante :

$$\frac{1}{2} \sum_{x_i=x,y,z} \frac{\mathcal{M}_{x_1 x_2}}{\omega} \iiint_{\vec{r} \notin \mathcal{E}_n} \left( \nabla_{x_2} \nabla_{x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{r}} dv \quad (\text{I.23})$$

On peut tout d'abord remarquer que la dérivée d'ordre 2 de  $1/r$  est homogène à  $1/r^3$  et que le volume élémentaire  $dv$  est homogène à  $r^3$ . L'expression contenue dans l'intégrale est donc homogène à  $r^0$ . Autrement dit, si l'on dilate l'ensemble  $\mathcal{E}_n$  d'un facteur  $\lambda$ , on peut se ramener à la même expression de l'intégrale en effectuant un changement de variable de  $\vec{r}$  en  $\lambda \vec{r}$ . La valeur de l'intégrale, si elle est finie, est donc constante et ne dépend pas de la taille de l'environnement  $\mathcal{E}_n$ , uniquement de sa forme.

Afin de montrer que la valeur de l'intégrale est finie, on considère tout d'abord l'intégration d'une dérivée seconde de  $1/r$  sur une sphère d'épaisseur élémentaire  $dr$  :

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \left( \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{r}} r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi$$

La dérivée seconde de  $1/r$  peut avoir deux expressions différentes suivant que les coordonnées  $x_1$  et  $x_2$  sont différentes ou non. Ces expressions sont exprimées en fonction des coordonnées sphériques (choisies telles que  $x_1 = r \cos(\theta)$  et  $x_2 = r \sin(\theta) \sin(\phi)$ ) :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{r}=\vec{r}_0} &= \frac{3x_1 x_2}{r^5} = \frac{3 \cos(\theta) \sin(\theta) \sin(\phi)}{r^3} && \text{si } x_1 \neq x_2 \\ &= \frac{3x_1^2 - r^2}{r^5} = \frac{3 \cos^2(\theta) - 1}{r^3} && \text{si } x_1 = x_2 \end{aligned}$$

L'intégration de la première expression en fonction de  $\phi$  entre 0 et  $2\pi$  est nulle, du fait de sa dépendance en  $\sin(\phi)$ . L'intégration de la seconde expression en fonction de  $\theta$  conduit à une primitive dépendant de  $\theta$  comme  $\cos^3(\theta) - \cos(\theta)$ . L'évaluation de ce terme entre 0 et  $\pi$  est nulle. Finalement, on trouve que l'intégration d'une dérivée seconde de  $1/r$  sur une sphère d'épaisseur élémentaire est strictement nulle. Ceci implique que l'intégration de cette dérivée sur le volume situé à l'extérieur d'une sphère quelconque

est nulle. On considère donc une sphère de rayon  $\mathcal{R}_n^*$  englobant l'ensemble de charges  $\mathcal{E}_n$ . L'intégrale de l'équation I.23 peut donc être réduite au volume compris entre l'environnement et cette sphère :

$$\frac{1}{2} \sum_{x_i=x,y,z} \frac{\mathcal{M}_{x_1x_2}}{\omega} \iiint_{\substack{\vec{r} \notin \mathcal{E}_n \\ |\vec{r}| < \mathcal{R}_n^*}} \left( \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{r}} dv \quad (\text{I.24})$$

Cette intégrale est bien entendu bornée. L'erreur introduite par la présence d'un moment quadrupolaire est donc finie et ne dépend uniquement que de la forme des environnements et de la valeur du moment quadrupolaire. Il est important de noter que les ensembles de charges  $\mathcal{E}_n$  sont généralement choisis de forme parallélépipédique, ces ensembles étant homothétiques. Dans ce cas, l'erreur finale commise sur les calculs du potentiel, c'est-à-dire lorsque  $n$  tend vers l'infini, peut être facilement évaluée d'après l'équation I.24 en utilisant n'importe lequel de ces environnements. Enfin, il est amusant de remarquer que l'argument intuitif avancé par Evjen, pour expliquer l'erreur obtenue sur le calcul des constantes de Madelung dans le composé  $\text{CsCl}$ , était correct. Il a en effet argumenté que l'erreur provenait de la forme cubique de l'environnement et qu'un environnement de forme sphérique aurait conduit à une valeur correcte. Un environnement strictement sphérique n'est bien sûr pas possible, mais on peut voir d'après l'équation I.24 que si l'environnement tend vers une forme sphérique, alors l'erreur commise tend effectivement vers 0.

En conclusion de cette section, nous avons montré que la méthode de Evjen convergeait quelque soit la cellule  $\mathcal{C}$  utilisée pour construire l'environnement. La limite obtenue ainsi que la vitesse de convergence ne dépendent uniquement que des moments multipolaires d'ordre pair de cette cellule, calculés au point où l'on recherche la valeur du potentiel, les moments d'ordre impair ne contribuant pas à l'erreur. Si le moment quadrupolaire est non nul, la limite obtenue pour  $n$  tendant vers l'infini est différente de la valeur du potentiel créé par le cristal infini. La valeur du potentiel converge comme  $1/\mathcal{R}_n^2$ , où  $\mathcal{R}_n$  est la taille caractéristique de l'ensemble de charges. Dans le cas où le moment quadrupolaire est nul, la valeur du potentiel tend vers la bonne limite, cette valeur convergeant comme  $1/\mathcal{R}_n^{p-2}$ , où  $p$  est l'ordre du premier moment multipolaire d'ordre pair non nul.

On peut déjà remarquer que les moments d'ordre impair et en particulier le moment dipolaire vont influencer sur la différence de potentiel entre deux points. En effet, si le moment dipolaire est non nul, la valeur du moment quadrupolaire dépend du point où il est calculé. Par conséquent, les erreurs effectuées sur le calcul du potentiel en deux points différents seront différentes

### 3.2-b Convergence de la variation spatiale du potentiel

Pour de nombreuses études ce n'est pas tant la valeur absolue du potentiel qui est intéressante, que ses variations spatiales. Nous nous proposons donc, dans cette section, d'étudier la convergence de la variation du potentiel, calculée par la méthode de Evjen.

On considère la différence de potentiel entre un point situé en  $\vec{r}_0$  et un point situé en  $\vec{r}_0 + \vec{r}_1$ . La différence de potentiel créée par un ensemble  $\mathcal{E}_n$  de charges construit selon la méthode de Evjen est égale à :

$$V_n(\vec{r}_1 + \vec{r}_0) - V_n(\vec{r}_0) = \sum_{\vec{R} \in \mathcal{E}_n} \sum_{j \in \mathcal{C}} \frac{q_j}{|\vec{R} + \vec{r}_j - \vec{r}_1 - \vec{r}_0|} - \frac{q_j}{|\vec{R} + \vec{r}_j - \vec{r}_0|} \quad (\text{I.25})$$

L'erreur commise sur le calcul du potentiel peut être analysée par une démarche similaire à celle employée dans la section précédente (pour simplifier les notations, cette erreur sera notée  $\Delta V_n(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$ ). L'erreur est exprimée en fonction des moments multipolaires de la cellule calculés en  $\vec{r}_0$  :

$$\Delta V_n(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \sum_{\vec{R} \notin \mathcal{E}_n} \sum_k \frac{1}{k!} \sum_{x_i=x,y,z} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial x_k} \cdots \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{R}-\vec{r}_1} - \left( \frac{\partial}{\partial x_k} \cdots \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{R}} \right] \mathcal{M}_{x_1 \cdots x_k}$$

La dérivée d'ordre  $k$  de  $1/r$  évaluée en  $\vec{R} - \vec{r}_1$  peut être développée en fonction de  $\vec{r}_1$ . Les termes d'ordre 0 s'annulent avec le second terme puisqu'ils sont justement égaux à la dérivée d'ordre  $k$  de  $1/r$  évaluée en  $\vec{R}$  :

$$\Delta V_n(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \sum_{\vec{R} \notin \mathcal{E}_n} \sum_k \frac{1}{k!} \sum_{l>0} \frac{1}{l!} \sum_{x_i, x'_i=x,y,z} \left( \frac{\partial}{\partial x'_i} \cdots \frac{\partial}{\partial x'_1} \frac{\partial}{\partial x_k} \cdots \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{R}} \mathcal{M}_{x_1 \cdots x_k} (-1)^l x'_{i,1} \cdots x'_{1,1} \quad (\text{I.26})$$

où  $x'_{i,1}$  est la coordonnée  $x_i$  de  $\vec{r}_1$ . Les termes contenant une dérivée impaire de  $1/r$ , c'est-à-dire pour  $k+l$  impair, s'annulent par symétrie.  $l$  étant au minimum égal à 1, la plus petite dérivée de  $1/r$  est donc d'ordre  $p+1$ ,  $p$  étant cette fois l'ordre du premier moment multipolaire d'ordre impair non nul. Pour le calcul des variations spatiales du potentiel, le moment dipolaire va donc jouer le même rôle que celui joué par le moment quadrupolaire dans le calcul du potentiel en un point. Il sera donc responsable d'une erreur constante, plus précisément d'une erreur qui ne dépend que de la forme de l'environnement et de l'intensité du moment dipolaire.

On considère donc dans un premier temps que le moment dipolaire de la cellule  $\mathcal{C}$  est nul. Dans ce cas, on peut montrer que l'erreur peut être majorée terme à terme par un expression proportionnelle à  $1/\mathcal{R}_n^{p-1}$ . La démonstration étant presque identique à celle utilisée dans la section précédente, nous n'en présentons ici que les grandes lignes. En utilisant la majoration de la dérivée d'ordre  $k+l$  de  $1/r$ , et la majoration des moment multipolaires on obtient la relation suivante :

$$\Delta V_n(\vec{r}_0, \vec{r}_1) < \sum_{m=p'+1}^{\infty} Q_+ (2m+1)(2m+2) 9^{2m} \sum_{\vec{R} \notin \mathcal{E}_n} \frac{1}{R^{2m+1}} \sum_{l=1}^{2m-2p'-1} \frac{(2m)!}{l!(2m-l)!} r_1^l (a+r_0)^{2m-l}$$

où l'on effectué le changement de variable  $m = (k+l)/2$ . Finalement en remarquant que :

$$\sum_{l=1}^{2m-2p'-1} \frac{(2m)!}{l!(2m-l)!} r_1^l (a+r_0)^{2m-l} < (a+r_0+r_1)^{2m}$$

et en majorant la somme sur  $\vec{R}$  et sur  $m$  on obtient la majoration de l'erreur suivante :

$$\Delta V_n(\vec{r}_0, \vec{r}_1) < C'_p \frac{Q_+}{\omega} \frac{(10(a+r_0+r_1))^{p+1}}{\mathcal{R}_n^{p-1}} \quad (\text{I.27})$$

où  $C'$  est un polynôme en  $p$ . La vitesse de décroissance de l'erreur en fonction de  $\mathcal{R}_n$  est donc bien déterminée par l'ordre du premier moment d'ordre impair non nul. Le moment dipolaire étant supposé nul, l'erreur décroît plus rapidement que  $1/\mathcal{R}_n^2$ . Par ailleurs on retrouve que la convergence sera maximale au centre de l'environnement, c'est à dire pour des valeurs petites de  $r_0$  et  $r_1$ .

Il reste donc à déterminer l'erreur introduite par un moment dipolaire non nul. Dans ce cas, les termes de la somme I.26 qui ne peuvent pas être majorés par une valeur strictement positive, sont ceux qui font intervenir la dérivée seconde de  $1/r$  :

$$- \sum_{x_1, x'_1=x,y,z} \mathcal{M}_{x_1 x'_1} \sum_{\vec{R} \notin \mathcal{E}_n} \left( \frac{\partial}{\partial x'_i} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{R}}$$

Tout comme dans la section précédente, cette expression peut être divisée en une somme de moment multipolaires ponctuels dont la contribution décroît comme  $1/\mathcal{R}_n^2$  et une intégrale de moment continue réalisée sur le volume compris entre l'environnement et une sphère de rayon  $\mathcal{R}_n^*$  :

$$-\frac{1}{2} \sum_{x'_1, x_1=x,y,z} \frac{\mathcal{M}_{x_1 x'_1}}{\omega} \iiint_{\substack{\vec{r} \notin \mathcal{E}_n \\ |\vec{r}| < \mathcal{R}_n^*}} \left( \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{r}} dv \quad (\text{I.28})$$

La présence d'un moment dipolaire est donc bien responsable d'une erreur indépendante de la taille de l'environnement. Cette erreur est proportionnelle à  $\vec{r}_1 \cdot \vec{P}$ , où  $\vec{P}$  est le dipôle de la cellule  $\mathcal{C}$ . On peut noter

que cette même expression aurait pu être obtenue à partir de l'expression I.24,  $-\vec{r}_1 \cdot \vec{P}$  étant la différence entre la valeur du moment quadrupolaire en  $\vec{r}_0 + \vec{r}_1$  et sa valeur en  $\vec{r}_0$ . Cette erreur due au moment dipolaire se comprend aisément, si l'on considère qu'une distribution volumique de moment dipolaire est équivalente à une distribution surfacique de charges sur les faces de l'environnement. L'environnement se comporte donc comme un condensateur. Le champ créé par ce condensateur, et par conséquent la variation du potentiel électrostatique, ne dépendent pas de sa taille mais uniquement de sa forme et de la densité surfacique de charges. Au centre du condensateur, le champ électrique est approximativement constant, le potentiel électrostatique croît donc linéairement (dans la direction du champ).

En conclusion de cette section, on a montré que la méthode de Evjen reproduisait correctement les variations du potentiel électrostatique à condition que le moment dipolaire de la cellule utilisée pour construire l'environnement soit nul. Il est important de noter que si seules les variations spatiales du potentiel sont recherchées, il n'est nul besoin d'annuler le moment quadrupolaire de la cellule. Si la cellule utilisée ne possède pas de moment dipolaire, la différence de potentiel converge comme  $1/R_n^{p-1}$  où  $p$  est l'ordre du premier moment multipolaire d'ordre impair non nul. Dans le cas souvent utilisé où seul le moment dipolaire a été annulé, l'erreur décroît comme  $1/R_n^2$ .

### 3.2-c Généralisation des conditions de convergence

Dans ces deux dernières sections, nous avons relié les conditions de convergence et la vitesse de convergence aux propriétés de la cellule utilisée pour construire l'ensemble de charges. Le résultat est en fait plus général puisque l'ensemble de charges peut très bien être construit à partir de plusieurs cellules différentes. En fait, il n'est même pas nécessaire de connaître la façon dont l'environnement a été construit. Si les  $p$  premiers moments multipolaires des ensembles de charges sont nuls, on peut toujours imaginer que ces ensembles soient construits à partir d'un ensemble de cellules dont les mêmes moments multipolaires sont nuls. Le potentiel électrostatique calculé à partir de ces ensembles convergera donc en loi de puissance telle que nous l'avons montré. On peut noter que le paramètre  $a$  qui intervient dans la majoration de l'erreur, qui correspond à la taille caractéristique des cellules utilisées pour construire l'environnement sera de l'ordre de grandeur des paramètres de maille du système. Ainsi, les conditions de convergence, pour une somme directe quelconque, portent sur les moments multipolaires des ensembles de charges utilisés.

## 3.3 Amélioration de la méthode de Evjen

### 3.3-a Annulation des moments de la cellule

Comme nous l'avons montré dans les sections précédentes, la vitesse de convergence de la méthode de Evjen peut être grandement accélérée si l'on arrive à annuler un certain nombre de moments multipolaires de la cellule de construction. La cellule proposée par Evjen permet d'annuler certains moments multipolaires lorsque la cellule est centrée sur un point de symétrie du cristal. Elle permet en général d'annuler le moment dipolaire, voir quadrupolaire mais rarement plus. On ne peut, par ailleurs pas centrer l'environnement sur n'importe quel point du cristal, ce qui peut être préjudiciable pour le calcul de fragments particuliers du cristal. Il apparaît donc intéressant d'établir une méthode permettant d'obtenir l'annulation de moments supplémentaires de la cellule. Il est important de noter que la méthode de Evjen est généralement utilisée pour des études où le temps de calcul du potentiel n'est pas un paramètre critique, son principal attrait étant sa simplicité. Le développement d'une méthode permettant l'annulation des moments multipolaires de la cellule de construction ne sera donc réellement intéressante que si cette méthode reste simple.

Nous proposons donc dans cette section une méthode qui permet de déterminer une cellule de construction ayant un nombre quelconque de moments multipolaires nuls. L'annulation des moments multipolaires étant bien entendu réalisée par un choix adapté des charges partielles. Dans la méthode que nous proposons, les ions portant des charges partielles et la valeur de ces charges partielles sont déterminés de manière relativement simple pour n'importe quel type de cristal. Ces choix sont de plus motivés par des considérations physiques.

On considère une cellule de construction  $\mathcal{C}_p$  de dimensions  $p \times a$ ,  $p \times b$  et  $p \times c$  ( $a, b$  et  $c$  étant les dimensions de la cellule élémentaire). Cette cellule est donc composée de  $p^3$  cellules élémentaires. Tous les ions sont supposés avoir une charge partielle. On notera  $q_s \lambda_{i,j,k}^s$  la charge partielle d'un ion de type  $s$  et de charge  $q_s$ , contenu dans la cellule élémentaire située aux indices  $(i, j, k)$  de la cellule de construction (voir figure I.19 a). Cette cellule doit être une cellule de construction, autrement dit, si l'on place cette

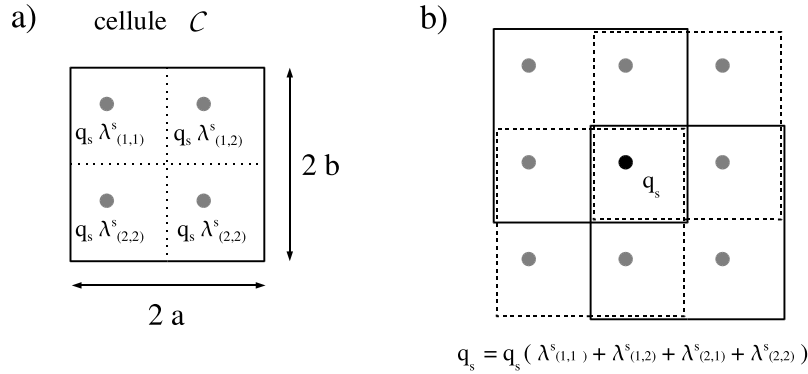


FIG. I.19: a) exemple à 2 dimensions d'une cellule  $\mathcal{C}_2$  de taille  $(2,2)$ . Les 4 charges partielles  $q_s \lambda_{i,j}^s$  d'un type d'atome  $s$  ont été représentées. b) Exemple de reconstruction du cristal à partir de la réplication de la cellule  $\mathcal{C}_2$ . Seules 4 cellules ont été représentées. La charge finale de l'atome est égale à la somme des charges partielles  $q_s \lambda_{i,j}^s$ .

cellule sur les points d'un réseau de Bravais, on doit obtenir le cristal. Ce réseau est choisi identique au réseau associé à la cellule élémentaire, on peut donc considérer que  $a, b$  et  $c$  sont les dimensions effectives de la cellule  $\mathcal{C}_p$ . Comme ces dimensions effectives sont plus petites que les dimensions de la cellule, les cellules se chevauchent. La charge finale d'un ion sera obtenue par la somme des charges partielles des  $p^3$  cellules qui se superposent en ce point (voir figure I.19 b). Cette charge finale correspondra à la charge initiale de l'ion si les coefficients vérifient la condition de reconstruction :

$$\sum_{i,j,k} \lambda_{i,j,k}^s = 1 \quad (\text{I.29})$$

On peut noter qu'il y a, au total,  $p^3 n_c$  paramètres  $\lambda_{i,j,k}^s$  à ajuster,  $n_c$  étant le nombre d'atomes de la cellule élémentaire, et  $n_c$  conditions de reconstruction. Dans le cas le plus général, il reste donc  $(p^3 - 1) n_c$  paramètres à ajuster, qui peuvent être choisis de manière à annuler les moments multipolaires. Si l'on utilise tout ces degrés de liberté afin d'annuler les moments multipolaires, il n'y a pas de garantie que les charges partielles obtenues soit raisonnables d'un point de vue physique. En particulier il n'est, a priori, pas exclu d'obtenir des charges partielles supérieures à la charge de l'ion, voire très élevées, ou bien des charges partielles ayant un signe différent de celui de la charge initiale. Il est de plus ennuyeux que le nombre de degrés de liberté (et par conséquent la méthode elle-même) dépende du nombre de charges de la cellule élémentaire et ne soit pas indépendant du cristal.

Dans un premier temps nous allons faire un certain nombre de restrictions qui permettent d'obtenir des charges partielles et une forme générale de la cellule  $\mathcal{C}_p$  raisonnables d'un point de vue physique. Ces restrictions permettent aussi de rendre la méthode la plus générale possible.

Tout d'abord, on traite chaque dimension de manière indépendante. Autrement dit, on cherche une

expression de la charge partielle sous la forme  $q_s \lambda_i^s \lambda_j^s \lambda_k^s$ . De plus, les paramètres  $\lambda_i^s$  (respectivement  $\lambda_j^s$  et  $\lambda_k^s$ ) seront déterminés en traitant le problème à une dimension, il ne dépendrons donc plus que de la charge des atomes et de la projection de leur position suivant l'axe principal du cristal  $\vec{a}$  (respectivement  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ ). Nous démontrons par la suite que les coefficients obtenus permettent effectivement d'annuler les moments multipolaires souhaités de la maille  $C_p$ , dans le cas du problème à trois dimensions. La méthode pour déterminer les trois jeux de coefficients  $\lambda_i^s$ ,  $\lambda_j^s$  et  $\lambda_k^s$  étant la même, nous ne considérerons plus, à partir de maintenant, que les coefficients  $\lambda_i^s$  correspondant à la direction  $\vec{a}$ .

On impose aux coefficients  $\lambda_i^s$  de ne dépendre que de la position de l'atome  $s$ , où plus précisément de la position fractionnaire de cet atome dans la direction  $a_s$ . Les coefficients  $\lambda_i^s$  correspondent donc à une fonction de la forme  $\lambda_i(a_s)$ . Cette dernière restriction est assez forte puisque comme nous l'avons vu, les coefficients pouvaient dépendre des caractéristique des autres atomes. L'avantage de cette restriction est que la forme des charges partielles sera la même pour tous les atomes. L'expression de  $\lambda_i$  ainsi obtenue est indépendante des caractéristiques de la cellule élémentaire, en particulier du nombre de charges, et sera donc valable pour n'importe quel type de cristal. Les coefficients  $\lambda_i(a_s)$  peuvent donc être déterminés en considérant une cellule de construction réduite  $C_p^s$ , constituée uniquement d'un seul type  $s$  d'atome. La cellule  $C_p^s$  ne possédant qu'un seul type de charge, on pourra éventuellement annuler les moments d'ordres impairs mais on ne pourra plus annuler les moments multipolaires d'ordres pairs. Au lieu d'annuler les moments multipolaires, on leurs impose une valeur fixe, uniquement proportionnelle à la charge  $q_s$  de l'ion. Les moments multipolaires de la cellule  $C_p$  finale, sont égaux à la somme des moments multipolaires de chaque cellule  $C_p^s$  associée à un des atomes de la cellule élémentaire. La somme des charges de la cellule élémentaire étant nulle, la somme des moments multipolaires sera nulle.

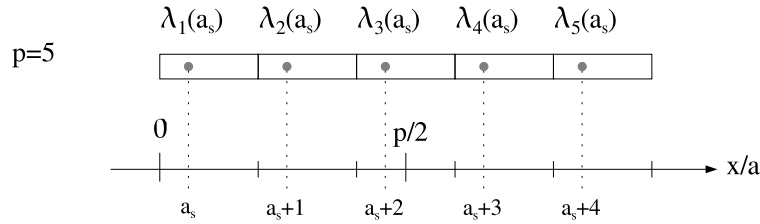


FIG. I.20: Exemple à 1 dimension d'une cellule de construction  $C_5$  composée de 5 cellules élémentaires. La position des atomes  $s$  situés dans chacune de ces cellules, ainsi que le coefficient  $\lambda_i^s$  correspondant sont représentés. La position  $p/2$  sur l'axe des abscisses correspond au centre de la cellule.

De cette manière, on obtient une expression des coefficients  $\lambda_i$  identique pour chaque type de charge, dont la variation est la même dans chaque direction et qui permettent d'annuler un certain nombre de moments multipolaires de la cellule  $C_p$ . Il reste donc à déterminer la valeur des coefficients  $\lambda_i$  dans le problème à une dimension, la cellule  $C_p^s$  étant composée de  $p$  cellules élémentaires contenant un seul type de charge (voir figure I.20). En tenant compte de la condition de reconstruction du cristal, c'est-à-dire du fait que la somme des  $\lambda_i$  doit être égale à 1, le problème comporte  $p - 1$  degrés de liberté. On impose donc à chaque moment d'ordre  $k$  inférieur ou égal à  $p - 1$  une valeur indépendante de la position  $a_s$  de la charge, que l'on notera  $q_s m_k a^k$  ( $m_k$  étant une constante sans dimension). On obtient ainsi le jeu d'équations suivant :

$$\sum_{i=1}^p \lambda_i(a_s) \left( a_s + i - \frac{p}{2} - 1 \right)^k = m_k \quad (0 \leq k \leq p - 1; m_0 \equiv 1) \quad (\text{I.30})$$

les moments étant calculés au centre de la cellule de construction,  $a_s$  étant la position fractionnaire de l'atome  $s$  dans la cellule élémentaire. L'équation obtenue pour  $k = 0$  constitue la condition de reconstruction. On obtient donc un jeu de  $p$  équations qui permettent de déterminer de manière unique les  $p$  coefficients  $\lambda_i(a_s)$ . On peut noter que, d'après la forme du système d'équation I.30, les solutions  $\lambda_i(a_s)$  sont des polynômes d'ordre  $p - 1$  en  $a_s$ .

L'expression des  $\lambda_i$  dépend directement du choix des coefficients  $m_k$ , c'est à dire du choix de la valeur

des moments multipolaires associés. Le choix des moments d'ordre impair nuls est assez naturel, afin d'assurer une certaine symétrie de la cellule  $\mathcal{C}$ . Il reste donc à déterminer la valeur des moments d'ordre pair. On comprend bien que si la valeur imposée à ces moments est trop faible, certains des coefficients  $\lambda_i$  seront négatifs. Il est cependant important que la valeur de ces moments soit la plus petite possible afin que les coefficients  $\lambda_i$  soient grands au centre de la cellule et faibles sur les bords.

Les valeurs possibles des constantes  $m_k$  sont relativement compliquées à déterminer. Nous avons analysé en détail le problème pour  $p$  inférieur ou égal à 6, et nous avons déterminé les coefficients  $m_k$  et  $\lambda_i$  qui vérifient les conditions suivantes :

- Les valeurs des coefficients  $\lambda_i$  sont comprises entre 0 et 1
- La charge partielle d'un atome situé sur le bord de la cellule de construction est nulle ( $\lambda_1(0) = 0$ ). Cette condition permet par ailleurs d'assurer la continuité des coefficients ( $\lambda_i(1) = \lambda_{i+1}(0)$ ).
- La valeur des coefficients  $\lambda_i$  est strictement croissante à mesure que l'on se rapproche du centre de la cellule de construction.
- La valeur des coefficients  $m_k$  est minimale.

Nous avons observé que dans tout les cas envisagés, l'expression du premier coefficient  $\lambda_1$  était égale à :

$$\lambda_1(a_s) = \frac{(a_s)^{p-1}}{(p-1)!} \quad (\text{I.31})$$

On retrouve bien les caractéristiques imposées, à savoir que  $\lambda_1(0) = 0$  et que les charges partielles sont petites au bords de la cellule. L'expression du coefficient  $\lambda_1(a_s)$  est en effet le polynôme d'ordre  $p-1$  qui décroît le plus rapidement lorsque  $a_s$  tend vers 0. On peut raisonnablement supposer que l'expression obtenue est valable quel que soit  $p$ . Nous déterminerons donc par la suite les paramètres  $\lambda_i$  en choisissant le premier paramètre égal à cette expression. Les paramètres pourront ainsi être déterminés sans avoir à calculer les constantes  $m_k$ .

Afin de calculer l'expression des autres coefficients  $\lambda_i$ , on remplace les constantes  $m_k$  dans le système d'équation I.30 par la valeur des moments calculés dans un cas particulier, à savoir pour  $a_s = 0$  :

$$\sum_{i=1}^p \lambda_i(a_s) \left(a_s + i - \frac{p}{2} - 1\right)^k = \sum_{j=1}^p \lambda_j(0) \left(j - \frac{p}{2} - 1\right)^k \quad (0 \leq k \leq p-1; m_0 \equiv 1)$$

La résolution de ce système d'équation conduit à la valeur suivante des  $\lambda_i$  :

$$\lambda_i(a_s) = \sum_{j=1}^p \lambda_j(0) \prod_{k=1, \neq i}^p \frac{a_s + k - j}{k - i} \quad (\text{I.32})$$

La valeur des facteurs  $\lambda_i(a_s)$  sera donc établie si l'on détermine leur valeur  $\lambda_i(0)$  en 0. Les expressions de ces facteurs sont des polynômes d'ordre  $p-1$  en  $a_s$ . Pour construire la cellule de construction, seules les valeurs de ces polynômes pour  $a_s$  compris entre 0 et 1 nous intéressent, mais il est possible d'évaluer ces polynômes pour d'autres valeurs de  $a_s$ . On peut en particulier évaluer  $\lambda_1(a_s)$  pour des valeurs entières de  $a_s$  comprises entre 1 et  $p$ . Le système d'équations obtenu est :

$$\lambda_1(l) = \sum_{j=1}^{l+1} \lambda_j(0) \binom{p+l-j}{l-j+1} \quad (1 \leq l \leq p)$$

Ce système d'équations relie la valeur des facteurs  $\lambda_i$  en 0 à l'expression de  $\lambda_1$ . En utilisant l'expression de  $\lambda_1$  donnée par l'équation I.31 et en résolvant ce système d'équations on obtient la valeur des coefficients  $\lambda_i(0)$  que l'on recherche :

$$\lambda_j(0) = \sum_{l=0}^{j-1} \frac{(-1)^l}{(p-1)!} (j-l-1)^{p-1} \binom{p}{l} \quad (\text{I.33})$$

Finalement on obtient un jeu d'équations qui permettent de calculer de manière simple les charges partielles des atomes de la cellule  $\mathcal{C}_p$  qui annulent les  $p-1$  premiers moments multipolaires de la cellule.



Il suffit en effet de calculer les coefficients  $\lambda_i(0)$  à partir de l'équation I.33. L'équation I.32 permet ensuite de calculer le coefficient  $\lambda_i(a_s)$  d'un atome situé dans la cellule élémentaire d'indice  $i$  à la position  $a_s$ . La figure I.21a représente les coefficients ainsi obtenus pour des valeurs de  $p$  comprises entre 2 et 10. Les

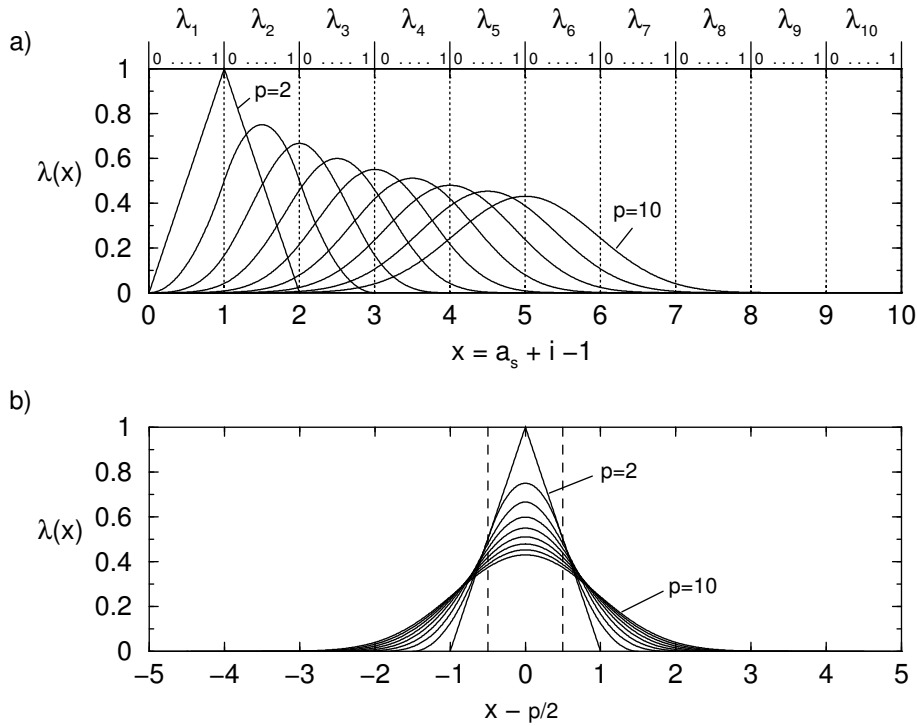


FIG. I.21: a) Représentation des coefficients  $\lambda_i(a_s)$  des cellules de construction  $C_p$  pour  $2 \leq p \leq 10$ . L'axe des abscisses situé sur le bord supérieur de la figure correspond à la valeur de  $a_s$ . La juxtaposition de ces fonctions définit les fonctions  $\lambda(x)$ , où  $x$  est à la position d'un atome par rapport au bord de la cellule de construction, et correspond aux valeurs de l'axe des abscisses situé sur le bord inférieur de la figure. b) Représentation des mêmes fonctions  $\lambda(x)$  centrées sur le milieu de la cellule de construction. Les lignes pointillées correspondent à la largeur de la cellule élémentaire.

valeurs des coefficients calculées sont bien comprise entre 0 et 1. On obtient de plus le comportement des coefficients souhaité, à savoir une valeur faible sur les bords de la cellule, importante au centre et une continuité entre les coefficients. On peut ainsi définir une fonction  $\lambda(x)$  constituée de la réunion des paramètres  $\lambda_i(a_s)$ . Cette fonction donne le coefficient de la charge partielle de tous les atomes de la cellule  $C_p$ ,  $x = a_s + i - 1$  étant la distance d'un atome au bord de la cellule. Si l'on considère qu'une cellule classique d'un cristal est obtenue en multipliant le cristal par une fonction "porte", on voit que la cellule  $C_p$  que nous avons définie s'obtient en multipliant le cristal par la fonction  $\lambda(x)$  qui correspond à une fonction "porte" dont les bords ont été lissés. La figure I.21b montre que cette fonction reste étroite lorsque  $p$  augmente. On peut voir notamment que pour  $p = 10$  la largeur à mi-hauteur vaut seulement 2.2 fois le paramètre de maille alors que la cellule  $C_{10}$  est constituée de 10 cellules élémentaires. Il est enfin important de noter que cette fonction peut être appliquée en un point quelconque du cristal, ce qui permet de centrer la maille sur le point voulu du cristal. Ce résultat est différent de la méthode de Evjen pour laquelle il est nécessaire de centrer la maille sur un point ayant un maximum de symétrie afin d'avoir plus de chance d'annuler des moments multipolaires.

Ainsi, nous avons défini une expression des charges partielles qui permet d'annuler  $p - 1$  moments multipolaires pour le problème à une dimension. Pour la cellule à trois dimensions nous avons supposé que le produit des coefficients calculés pour les trois directions des axes du cristal permettait d'annuler les mêmes  $p - 1$  moments multipolaires. Il nous faut donc maintenant vérifier que ces charges partielles de la

forme :  $\lambda_i(a_s) \times \lambda_j(b_s) \times \lambda_k(c_s)$ , où  $(i, j, k)$  sont les indices d'une des cellules élémentaires qui composent la cellule  $\mathcal{C}$ , et où  $a_s$ ,  $b_s$  et  $c_s$  sont les coordonnées fractionnaires de l'atome  $s$  dans la cellule élémentaire, annulent effectivement ces moments multipolaires. Notre méthode doit être applicable à n'importe quel type de cristal, y compris dans le cas où les axes du cristal ne sont pas orthogonaux. On considère donc un réseau de Bravais quelconque. Les vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ , du réseau peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire des vecteurs  $\vec{x}$ ,  $\vec{y}$  et  $\vec{z}$  d'une base orthonormée. L'expression d'un moment multipolaire de la cellule  $\mathcal{C}_p$ , d'ordre inférieur à  $p - 1$ , peut se mettre sous la forme :

$$\sum_s q_s \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p \lambda_i(a_s) \lambda_j(b_s) \lambda_k(c_s) (x_{s,i})^\alpha (y_{s,j})^\beta (z_{s,k})^\gamma \quad \alpha + \beta + \gamma \leq p - 1$$

où  $x_{s,i}$ ,  $y_{s,j}$  et  $z_{s,k}$  sont les coordonnées dans le repère orthonormé de l'atome de type  $s$  situé dans la cellule d'indice  $(i, j, k)$  et  $\alpha + \beta + \gamma$  l'ordre du moment considéré. Ces coordonnées  $x_{s,i}$ ,  $y_{s,j}$  et  $z_{s,k}$  étant des combinaisons linéaires des coordonnées  $a_{s,i}$ ,  $b_{s,j}$  et  $c_{s,k}$  de l'atome dans le repère composé par les axes du cristal, on peut réécrire l'expression de ce moment multipolaire comme une combinaison linéaire de termes ayant la forme suivante :

$$\sum_s q_s \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p \lambda_i(a_s) \lambda_j(b_s) \lambda_k(c_s) (a_{s,i})^{\alpha'} (b_{s,j})^{\beta'} (c_{s,k})^{\gamma'} \quad \alpha' + \beta' + \gamma' \leq p - 1$$

et dont les puissances  $\alpha'$ ,  $\beta'$  et  $\gamma'$  sont différentes mais toujours inférieures ou égales à  $p - 1$ . Les trois sommes (sur  $i$ ,  $j$  et  $k$ ) correspondent très exactement aux expressions des moments multipolaires dans le cas à une dimension. La somme totale sur  $i$ ,  $j$  et  $k$  est donc indépendante des coordonnées  $a_s$ ,  $b_s$  et  $c_s$ , et la somme sur  $s$  est nulle. On a donc bien annulé les moments multipolaires d'ordre inférieur ou égal à  $p - 1$  de la cellule  $\mathcal{C}_p$ . Ainsi, la cellule que nous avons définie est obtenue dans le cas à 3 dimensions en multipliant le cristal par une fonction qui à le même comportement dans les trois directions :  $\lambda(x) \times \lambda(y) \times \lambda(z)$ .

Une fois que la cellule est élaborée, c'est à dire lorsque l'on a calculé les charges partielles pour chaque atome, l'environnement utilisé pour calculer le potentiel électrostatique est obtenu par la réplication de la cellule. La figure 3.3-a illustre la construction de l'environnement dans le cas à une dimension. Il est important de noter que les charges partielles ne sont appliquées que sur les cellules proches des bords de l'environnement, sur une épaisseur de  $p - 1$  cellules élémentaires. Il n'est donc nécessaire d'appliquer les

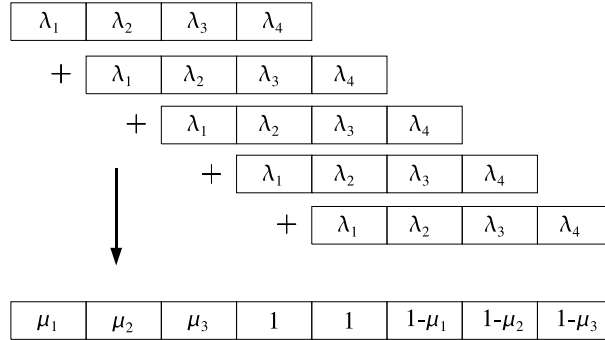


FIG. I.22: Exemple à une dimension de construction d'un environnement à partir de 5 cellules  $\mathcal{C}$  (dans le cas où  $p = 4$ ).

coefficients  $\mu_{i,s}$  définis par :

$$\mu_i(a_s) = \sum_{j=1}^i \lambda_j(a_s) \quad (\text{I.34})$$

qu'aux cellules bordant l'environnement. On voit par ailleurs qu'une augmentation de la taille de l'environnement revient à augmenter le nombre de cellules situées au centre de l'environnement, c'est-à-dire le nombre de cellules dont les charges ne sont pas modifiées. La figure I.23a représente la forme des coefficients  $\mu_i$  pour  $p$  compris entre 2 et 10. Comme on pouvait s'y attendre ces coefficients sont positifs,

inférieurs à 1 et continus. On peut remarquer que ces coefficients sont strictement croissants lorsque  $x$  augmente c'est à dire lorsque l'on se dirige vers le centre de l'environnement. Comme le montre la figure I.23b cette croissance est surtout très forte au voisinage de  $x = (p - 1)/2$  qui correspond à la limite effective de l'environnement. Tout comme dans le cas des coefficients  $\lambda_i$ , on peut définir une fonction  $\mu(x)$ , égale aux coefficients  $\mu_i$  pour les valeurs de  $x$  correspondant aux  $p - 1$  cellules situées sur le bord de l'environnement, et égale à 1 pour les valeurs de  $x$  intermédiaires. Cette fonction donne le coefficient de la charge partielle de tout les atomes de l'environnement, l'environnement est donc obtenu en multipliant le cristal par cette fonction  $\mu(x)$  dont les bords sont légèrement lissés.

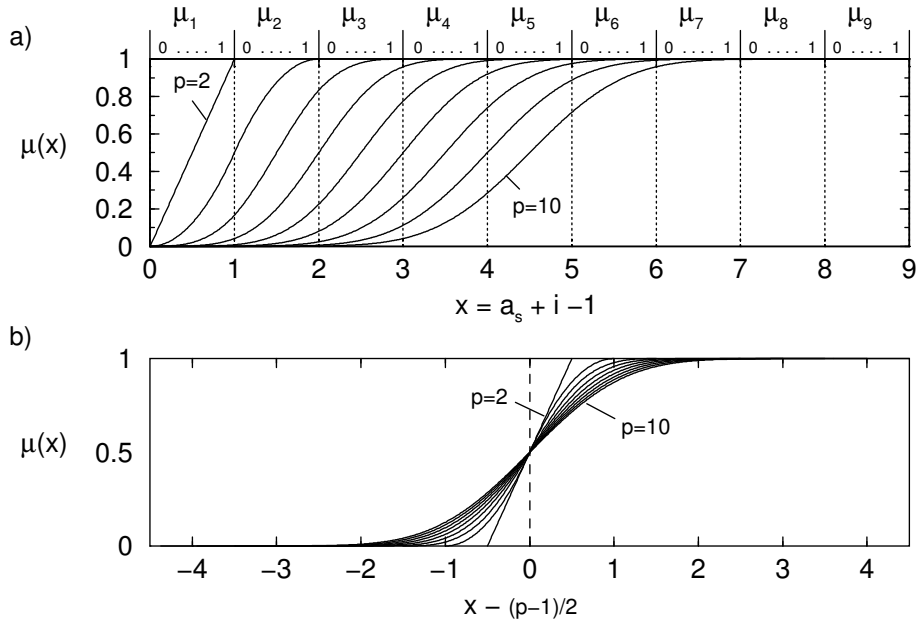


FIG. I.23: a) Représentation des coefficients  $\mu_i(a_s)$  des pour  $2 \leq p \leq 10$ . L'axe des abscisses situé sur le bord supérieur de la figure correspond à la valeur de  $a_s$ . La juxtaposition de ces fonctions définit les fonctions  $\mu(x)$ , où  $x$  est à la position d'un atome par rapport au bord de l'ensemble de charges, et correspond aux valeurs de l'axe des abscisses situé sur le bord inférieur de la figure. b) Représentation des même fonction  $\mu(x)$  centrées sur le bord effectif de l'ensemble de charge, c'est-à-dire le bord de l'environnement qui aurait été obtenu si l'on avait utilisé les cellules élémentaires.

Pour terminer, on peut s'intéresser au cas le plus simple où l'on ne cherche à annuler que le moment dipolaire, et en particulier le comparer avec la méthode définie par Evjen qui est généralement utilisée dans ce but. Pour annuler le moment dipolaire, il suffit de considérer une maille  $C_2$  constituée de  $2^3$  cellules élémentaires. Les charges partielles ne sont donc appliquées que sur la couche extérieure de cellules élémentaires qui composent l'environnement. La forme de la fonction  $\mu(x)$  est représentée sur la figure I.24. On voit que sur la limite effective de l'environnement, on retrouve les charges partielles utilisées par Evjen. La différence provient de la variation continue des coefficients, dans la méthode de Evjen, ceux-ci sont en effet discontinus, puisque qu'ils sont égaux à 0 à l'extérieur de l'environnement, à 1/2 sur les faces et 1 à l'intérieur. Finalement, cette simple variation linéaire des charges partielles à la surface de l'environnement permet d'assurer l'annulation du moment dipolaire, alors que dans la méthode de Evjen originale cette annulation n'est pas systématique et dépend des propriétés de symétrie du point sur lequel est centré l'environnement.

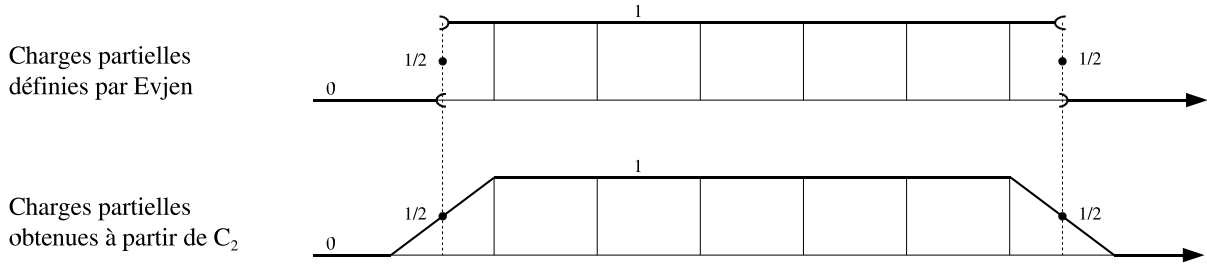


FIG. I.24: Comparaison des coefficients correspondant aux charges définies par Evjen et des coefficients  $\mu(x)$  obtenus à partir de la cellule de construction  $C_2$ .

### 3.3-b Test de la convergence

La méthode que nous venons de définir permet de construire très simplement des cellules dont un nombre choisi de moments multipolaires ont été annulés. On peut à l'aide de cette méthode, vérifier la vitesse de convergence de la somme que nous avons établie dans la section 3.2. Nous avons en effet montré que dans le cas du moment quadrupolaire pour le calcul du potentiel en un point, ou dans le cas du moment dipolaire pour le calcul des variations du potentiel, des termes de signes différents se compensaient. Il n'est pas exclu que se genre de compensation intervienne pour d'autres moments multipolaires et que la convergence soit plus rapide que ce que suggère les majorations que nous avons effectuées. En d'autre termes, nous allons vérifier que les majorations I.21 et I.27 établies dans la section 3.2 sont bien les meilleurs majorations que l'on pouvait obtenir. Il est par ailleurs important de savoir comment décroît l'erreur pour des petites valeurs de  $\mathcal{R}_n$ . Les majorations de l'erreur que nous avons établies, ne sont en effet valables que pour des valeurs de  $\mathcal{R}_n$  supérieures à dix fois la taille de la cellule utilisée pour construire l'environnement. S'il s'avère effectivement nécessaire d'utiliser des valeurs élevées de  $\mathcal{R}_n$ , et donc de grandes tailles d'environnement, pour avoir une décroissance significative de l'erreur, cela restreindrait l'intérêt de la méthode.

Afin de tester la vitesse de convergence, on considère des cristaux de type quelconques, c'est à dire de symétrie monoclinique. Nous avons engendré de manière aléatoire un certain nombre de cellules élémentaires qui vérifient les conditions suivantes :

- Les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  de ces cellules sont compris entre 1 et 8 Å.
- Les angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  des cellules sont compris entre  $\pi/4$  et  $\pi/2$  radians.
- Afin que les valeurs du potentiel soient réalistes, le nombre de charges  $n_c$  est choisi de telle sorte que le volume de la cellule divisé par le nombre de charges soit de l'ordre de 8 Å<sup>3</sup> (le nombre de charges obtenu varie entre 4 et 30).
- Finalement les valeurs des charges sont comprises entre  $-3$  et  $+3$ . La somme de ces charges étant bien évidemment nulle.

Le potentiel a été calculé en différents points d'une cellule élémentaire. Des ensembles de charges centrés sur cette cellule ont été engendrés en utilisant les cellules  $C_p$  que nous avons définies dans la section précédente, ce, pour différentes valeurs de  $p$  comprises entre 2 et 8. On rappelle que le premier moment non nul de ces cellules est le moment d'ordre  $p$ . Ces environnements comportent, selon une des directions du cristal,  $2n + 1$  cellules dont les charges n'ont pas été modifiés, et  $p - 1$  cellules, de chaque côté, contenant des charges partielles (voir figure I.25). Ces environnements contiennent donc  $(2n + 2p - 1)^3$  cellules élémentaires. Les résultats que nous présentons sont exprimés en fonction de la taille caractéristique  $\mathcal{R}_n$  que nous avons pris égale à  $n + p - 0.5$ .

Les résultats que nous avons obtenus pour les différents cristaux considérés sont quasiment identiques. Nous ne présenterons donc ici, que ceux obtenus pour le premier de ces cristaux.

La figure I.26 présente la valeur du potentiel calculé au centre de l'environnement, en fonction du rayon caractéristique de l'environnement, pour des valeurs de  $p$  comprises entre 2 et 8. La courbe correspondant

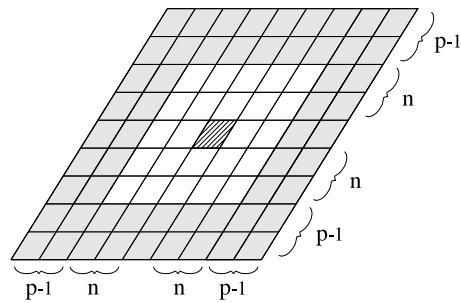


FIG. I.25: Ensemble de cellules utilisé pour tester la convergence du potentiel. Le potentiel est calculé dans la cellule élémentaire hachurée. Les cellules grisées correspondent aux cellules contenant des charges partielles. L'environnement a un rayon caractéristique  $\mathcal{R}_n = p+n-0.5$  et contient  $(2n + 2p - 1)^3$  cellules élémentaires.

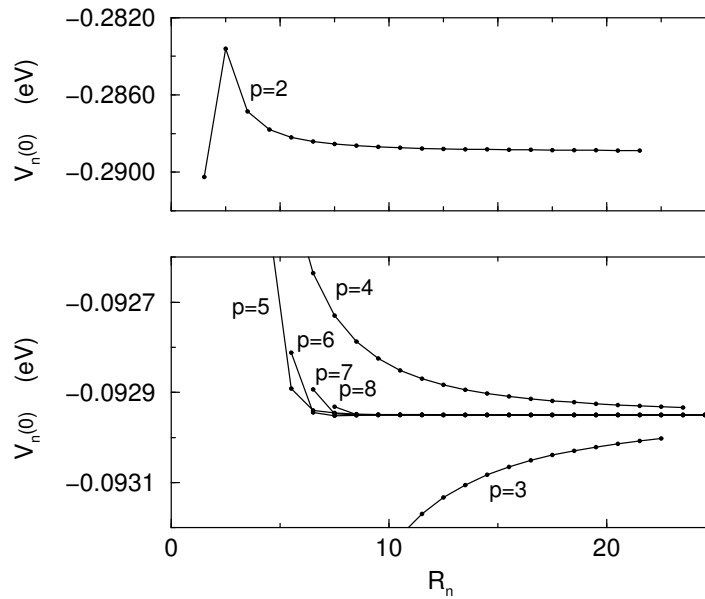


FIG. I.26: Valeur du potentiel calculé au centre de l'environnement en fonction du rayon de l'environnement. Les différentes courbes correspondent à différentes cellules  $C_p$  utilisées pour construire l'environnement (pour  $2 \leq p \leq 8$ ,  $p$  est égal à l'ordre du premier moment non nul de la cellule).

à  $p = 2$  est la seule pour laquelle le moment quadrupolaire de la cellule est non nul. Comme nous l'avons montré, ce moment est responsable d'un erreur constante. On peut voir que toutes les autres courbes convergent vers la même limite. La figure I.27 représente l'erreur commise sur le calcul du potentiel au

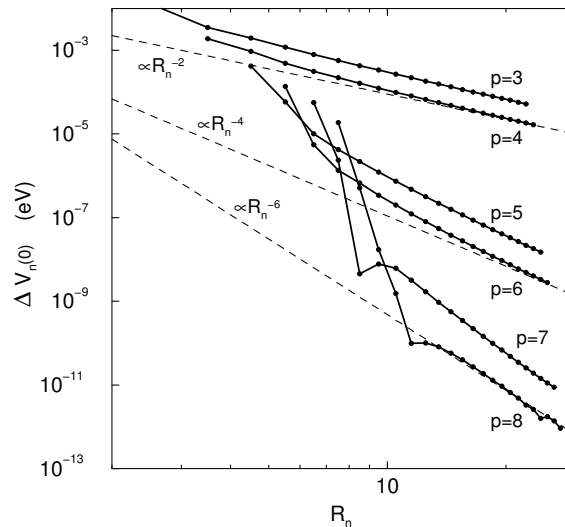


FIG. I.27: Erreur effectuée sur le calcul du potentiel au centre de l'environnement en fonction du rayon de l'environnement. Les courbes en trait plein correspondent à différentes cellules  $C_p$  utilisées pour construire l'environnement. Les courbes en tirets sont des guides pour les yeux et sont proportionnelles à une puissance de  $\mathcal{R}_n$ .

centre de l'environnement, c'est-à-dire la différence entre les précédentes courbes et la valeur limite du potentiel (la limite ayant été obtenue par un ajustement de la courbe correspondant à la valeur maximale de  $p$  par une fonction en loi de puissance). Cette erreur est représentée en échelle  $\log/\log$ . On observe bien que le premier moment multipolaire d'ordre  $p$  pair est responsable d'une décroissance de l'erreur en  $1/R^{p-2}$ . On peut voir, que lorsque l'on annule un moment d'ordre impair, la convergence n'est que très peu modifiée. Par ailleurs, la décroissance en loi de puissance s'établit de manière rapide, et n'est pas seulement valable pour  $\mathcal{R}_n$  supérieur à dix fois la taille de la cellule  $C_p$  (il ne faut pas oublier que les cellules  $C_p$ , ont des dimensions égales à  $p$  fois les paramètres de maille). On peut voir que si l'erreur ne décroît pas tout à fait en loi de puissance, pour les premières tailles d'environnement, l'erreur décroît cependant très rapidement, plus rapidement qu'une loi de puissance. Ces courbes montrent donc très clairement l'intérêt de la méthode que nous proposons. En effet, si seul le moment quadrupolaire est annulé, l'erreur est encore de l'ordre de  $10^{-5}$  eV pour les plus grandes tailles d'environnements que nous avons testés (qui ont un rayon de l'ordre de 20 cellules élémentaires), alors que lorsque les 7 premiers moments multipolaires de la cellule ont été annulés, on atteint une précision de l'ordre de  $10^{-13}$  eV.

La figure I.28 présente la valeur de la différence de potentiel calculée entre un point situé à l'extrémité de la cellule élémentaire centrale (dont la position fractionnaire dans la cellule est (1,1,1)) et le point situé au centre de la cellule. Le moment dipolaire étant dans tout les cas nul, on observe bien que les différents calculs de la différence de potentiel convergent vers la même limite. La figure I.29 représente l'erreur effectuée sur le calcul de cette différence de potentiel, dans une échelle  $\log/\log$ . Les résultats obtenus confirment, que c'est le premier moment multipolaire d'ordre impair qui détermine la vitesse de convergence. Tout comme pour le calcul du potentiel en un point, on voit que l'annulation des moments multipolaires de la cellule utilisée pour construire l'environnement permet d'atteindre une grande précision pour des tailles d'environnements relativement réduites. Dans le cas par exemple où  $p = 8$  on obtient une précision de l'ordre de  $10^{-13}$  eV pour une valeur du rayon  $\mathcal{R}_n$  correspondant à 13 cellules élémentaires.

Finalement, nous avons confirmé l'analyse de la convergence faite dans la section 3.2. Nous avons en particulier montré que la variation de l'erreur se comporte comme la majoration que nous avons établie, et ce, même pour des valeurs faibles du rayon de l'environnement. Enfin, ces résultats montrent concrètement

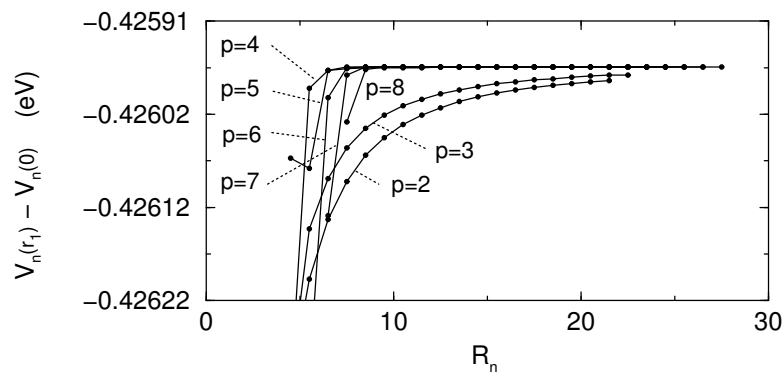


FIG. I.28: Différence de potentiel entre les points  $(1,1,1)$  et  $(1/2,1/2,1/2)$  de la cellule élémentaire centrale en fonction du rayon de l'environnement. Les différentes courbes correspondent à différentes cellules  $C_p$  utilisées pour construire l'environnement.

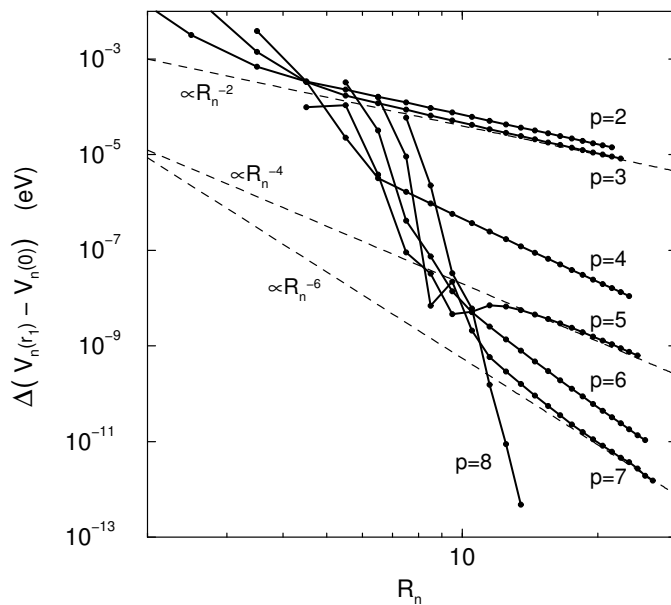


FIG. I.29: Erreur effectuée sur la différence de potentiel entre les points  $(1,1,1)$  et  $(1/2,1/2,1/2)$  de la cellule élémentaire centrale en fonction du rayon de l'environnement. Les courbes en trait plein correspondent à différentes cellules  $C_p$  utilisées pour construire l'environnement. Les courbes en tirets sont des guides pour les yeux et sont proportionnelles à une puissance de  $R_n$ .

l'intérêt d'annuler les moments multipolaires de la cellule utilisée pour construire l'environnement. En effet, l'annulation de ces moments multipolaires permet, pour une même taille de l'environnement, de réduire l'erreur de plusieurs ordres de grandeur.

### 3.3-c Convergence exponentielle

Nous avons montré dans la partie précédente que le potentiel convergeait d'autant plus vite qu'un grand nombre de moments multipolaires ont été annulés. Il apparaît, d'après les courbes que nous venons de présenter, qu'il n'est pas forcément intéressant de continuer à augmenter la taille de l'environnement, pour un type de cellule donné. Il est en effet souvent possible, pour une même taille d'environnement, d'obtenir un meilleur résultat si l'on utilise une autre cellule ayant d'avantage de moments nuls. Ainsi, au lieu de fixer le nombre  $p - 1$  de moments que l'on annule, et de faire croître le nombre  $n$  de cellules non modifiées contenues dans l'environnement, il apparaît plus judicieux de fixer ce nombre  $n$  de cellules intactes et faire croître le nombre de moments que l'on annule et par conséquent le nombre de cellules contenant des charges partielles.

Ainsi, si l'on fixe  $n$  et que l'on fait croître  $p$ , la taille caractéristique de l'environnement varie comme  $\mathcal{R}_n = p \mathcal{R}_0$ , (où  $\mathcal{R}_0$  est une constante). En tenant compte du fait que la dimension de la cellule est elle aussi proportionnelle à  $p$  on peut aisément réécrire la majoration de l'erreur effectuée sur le calcul du potentiel (équation I.21) sous la forme :

$$\Delta V_n(\vec{r}_0) < \frac{Q + \mathcal{R}_0^2}{\omega} C_p p^2 \left( \frac{10(a + r_0/p)}{\mathcal{R}_0} \right)^p \quad (\text{I.35})$$

où  $C_p$  est, on le rappelle, un polynôme en  $p$ . On voit, que si l'on choisit de faire croître le nombre de moment multipolaires nuls, on peut s'attendre à une convergence exponentielle du calcul du potentiel en un point. Il est aisé de vérifier, à partir de l'équation I.27, que le calcul d'une différence de potentiel devrait se comporter de la même façon.

Nous avons donc calculé le potentiel électrostatique pour les différents cristaux générés aléatoirement, en choisissant une valeur de  $n$  fixe (comprise entre 0 et 3), et en augmentant le nombre de moments multipolaires nuls. Comme nous nous intéressons maintenant aux variations du potentiel en fonction de  $p$ , nous noterons  $V_p$  la valeur du potentiel et  $\mathcal{R}_p$  la taille caractéristique de l'environnement, bien que la nature de ces grandeurs soit les mêmes. Les résultats que nous avons obtenus pour les différents cristaux sont là encore très similaires, nous ne présenterons donc que les résultats obtenu pour le premier de ces cristaux.

L'erreur effectuée sur le calcul du potentiel au centre de l'environnement est représenté en échelle logarithmique sur la figure I.30. On peut observer que l'erreur décroît effectivement de manière exponentielle. Si l'on compare les résultats obtenus pour les différentes valeurs de  $n$  considérées, on peut voir que la décroissance de l'erreur est très similaire. Il est important de noter que pour  $n = 0$  à l'exception de la cellule élémentaire centrale, toutes les cellules contiennent des charges partielles. Ainsi, la présence de ces charges partielles proches du centre de l'environnement ne perturbe pas la convergence du calcul. Ceci peut être compris si l'on considère la variation du coefficients  $\mu(x)$  relatif aux charges partielles. Celui-ci est en effet très proche de 1 pour les charges situées au centre de l'environnement. Finalement, on comprend que rajouter un petit nombre de cellules dont les charges ne sont pas altérées (c'est à dire en augmentant  $n$ ), ne change pas énormément les caractéristiques de l'environnement. Par ailleurs, il est important de noter, qu'une décroissance exponentielle du type  $(\alpha)^p$ , telle que celle que nous observons ici, n'est réellement intéressante que dans le cas où  $\alpha$  est suffisamment petit devant 1. Dans le cas contraire il peut être nécessaire d'augmenter considérablement la taille de l'environnement avant que l'erreur ne soit divisé par un coefficient significatif. On peut voir sur la figure I.30 que l'erreur est divisée par un facteur proche de 8 lorsque  $p$  augmente de 1. On gagne de donc presque un ordre de grandeur sur la précision du calcul, en ne rajoutant qu'une seule couche de cellules élémentaires à l'environnement.



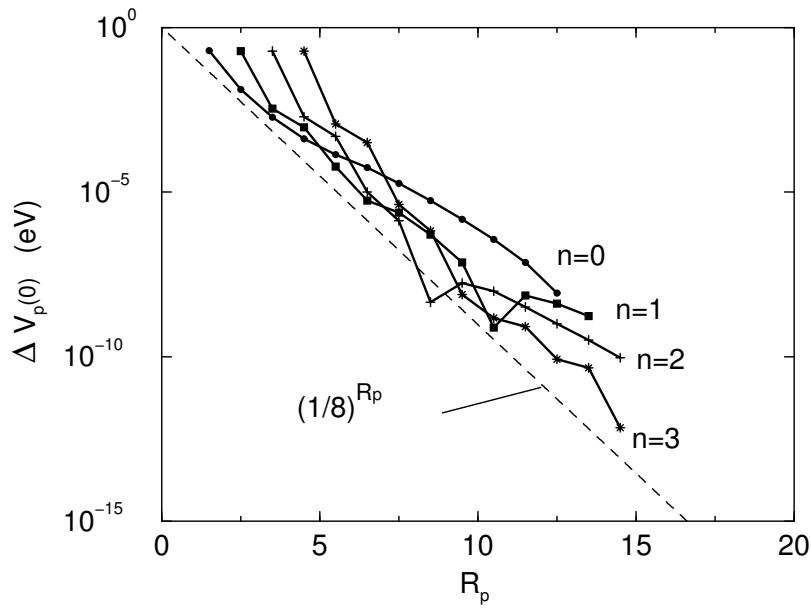


FIG. I.30: Erreur effectuée sur le calcul du potentiel au centre de l'environnement en fonction du rayon de l'environnement, le rayon de l'environnement variant en fonction du nombre  $p - 1$  de moments annulés. Les courbes en trait plein correspondent à différentes valeurs du nombre de cellules intactes  $n$ . La courbe en tirets est un guide pour les yeux et décroît comme  $(1/8)^{R_p}$ .

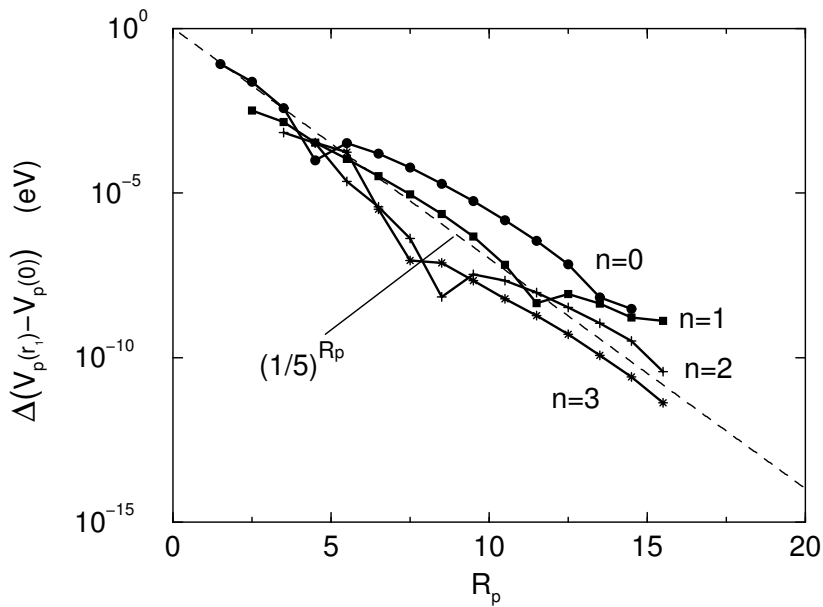


FIG. I.31: Erreur effectuée sur le calcul de la différence de potentiel entre les points  $(1,1,1)$  et  $(1/2,1/2,1/2)$  de la cellule élémentaire centrale en fonction du rayon de l'environnement, ce dernier variant en fonction du nombre  $p - 1$  de moments annulés. Les courbes en trait plein correspondent à différentes valeurs du nombre de cellules intactes  $n$ . La courbe en tirets est un guide pour les yeux et décroît comme  $(1/5)^{R_p}$ .

La courbe I.31 présente l'erreur effectuée sur le calcul d'une différence de potentiel en fonction du rayon de l'environnement. Tout comme pour le calcul du potentiel en un point, on observe bien une décroissance exponentielle de l'erreur. Il n'y a pas non plus une très grande différence entre les courbes obtenues pour différentes valeurs de  $n$ . On peut voir que l'erreur décroît un peu moins rapidement que dans le cas du potentiel électrostatique en un point, mais sa décroissance reste très importante puisque l'erreur est divisée par 5 lorsque l'on rajoute une couche de cellules élémentaires à l'environnement.

Finalement, nous avons établi une méthode, basée sur l'annulation des moments multipolaires de la cellule utilisée pour construire l'ensemble de charges. Cette annulation des moments est réalisée par l'utilisation de charges partielles dont les valeurs sont raisonnables d'un point de vue physique. Cette méthode permet d'obtenir une convergence exponentielle du potentiel ainsi que des variations spatiales du potentiel. Cette méthode respecte les conditions de convergence de la somme directe et tend donc systématiquement vers la valeur du potentiel créé par le cristal infini. On obtient finalement des valeurs très précises du potentiel pour un ensemble de charge relativement petit. En effet, un ensemble de charge ayant un rayon de l'ordre de 5 cellules élémentaires permet d'obtenir une précision de l'ordre du millivolt, et un rayon de l'ordre de 7 cellules réduit cette précision à quelques micro-volts. On peut noter que nous n'avons pas cherché à optimiser la forme de l'environnement, et que ceux-ci ont toujours été choisis de forme parallélépipédique de cotés proportionnels aux paramètres de maille. Une optimisation de la forme de ces environnements pourrait certainement améliorer un peu le calcul, mais devant la vitesse de convergence obtenue, une telle optimisation paraît quelque peu futile.

### 3.4 Cas des cristaux composites

Nous avons déjà montré l'importance des effets de l'environnement, et en particulier du potentiel électrostatique, pour l'étude d'un fragment de composé cristallin. Dans le cas d'un composé modulé ou composite l'effet de l'environnement sera d'autant plus important qu'il n'existe plus de sites équivalents. En effet, on peut raisonnablement supposer que le potentiel sera en grande partie responsable de cette différenciation des sites. Si l'on considère par exemple deux fragments d'une sous-structure du composé, de nature identique, mais situés à des positions différentes, les variations du potentiel sur ces deux fragments seront différentes. Il y a donc maintenant deux impératifs, premièrement reproduire correctement les variations du potentiel sur un fragments et deuxièmement reproduire correctement les différences qui peuvent apparaître entre deux fragments de même nature situés à des positions différentes.

La méthode que nous avons développée précédemment ne peut pas être utilisée pour traiter le potentiel électrostatique des composés modulés ou composites, puisqu'elle est basée sur l'utilisation des propriétés de symétrie de translation. L'analyse de la convergence de la somme directe, présentée dans la section 3.2, reste par contre valable. Nous présentons donc dans cette partie une méthode spécifique du traitement du potentiel dans le cas des composés modulés ou composites, qui s'appuie sur cette analyse.

Dans le cas des matériaux composites, la structure peut se diviser en deux sous-systèmes. Nous nous intéresserons dans un premier temps à la reproduction des variations du potentiel électrostatique sur l'une de ces sous-structures. Nous présenterons à la fin de cette section, les précautions supplémentaires à apporter afin de reproduire le potentiel sur les deux sous-structures à la fois. Ceci est notamment nécessaire lorsque l'on souhaite étudier les interactions entre les deux sous-systèmes, le fragment étant alors composé à la fois d'atomes des deux sous-systèmes.

Dans ces composés le potentiel présente donc, a priori, des modulations incommensurables. Ces modulations peuvent avoir deux origines physiques. La première est la présence d'un autre sous-système ionique dont la périodicité est incompatible, la seconde est la présence sur les deux sous-systèmes de modulations incommensurables. Nous nous intéresserons donc dans un premier temps au système considéré dans sa structure moyenne, nous étudierons ensuite l'influence des distortions structurales.

Par la suite, nous nous intéresserons plus précisément à la famille de composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ ,

et nous utiliserons à titre d'exemple la structure du composé pur ( $x = 0$ ). La démarche que nous développons est cependant tout à fait applicable à d'autres composés modulés ou périodiques. Elle ne sera, a priori, pas applicable dans le cas des quasi-cristaux, car, comme nous le verrons, elle s'appuie sur l'utilisation de la structure moyenne, et ces composés en sont dépourvus. Il est aussi important de noter, que nous ne présenterons ici qu'une approche méthodologique du traitement du potentiel dans les composés incommensurables, ainsi qu'une analyse de ses caractéristiques particulières. L'influence du potentiel sur la structure électronique de ces composés et ses conséquences sur les propriétés de basse énergie de ces matériaux seront, elles, détaillée dans le chapitre II.

### 3.4-a Calcul du potentiel créé par la structure moyenne

On considère donc, à titre d'exemple, le composé  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ . Ce matériaux contient des plans alternés de chaînes ( $CuO_2$ ) et d'échelles ( $Cu_2O_3$ ). Les paramètres de ces deux sous-systèmes dans la direction  $\vec{c}$  sont incommensurables (voir figure I.32). Ce composé est traité dans sa structure moyenne. Les sous-systèmes des chaînes et des échelles sont donc, indépendamment, parfaitement périodiques. On suppose que l'on veuille reproduire les effets du potentiel sur un fragment appartenant à l'un de ces sous-système. Afin d'illustrer cette analyse, on prendra l'exemple d'un fragment de chaîne constitué de deux cuivres consécutifs comme représenté sur la figure I.33.

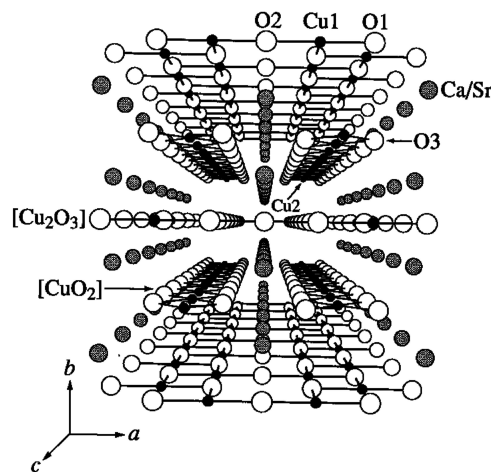


FIG. I.32: Structure moyenne des composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  représentée en perspective selon l'axe  $\vec{c}$  des chaînes ( $CuO_2$ ) et des échelles ( $Cu_2O_3$ ).

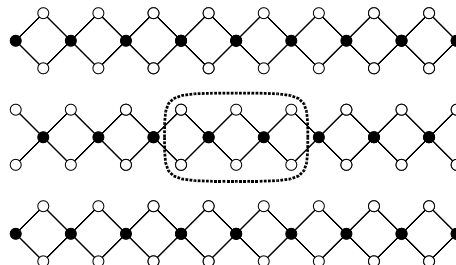


FIG. I.33: Fragment de chaîne contenant deux sites consécutifs de cuivres, considéré à titre d'exemple. Le composé étant incommensurable, le potentiel électrostatique sur le fragment dépend de la position du fragment le long de la chaîne.

Nous souhaitons, ici, calculer le potentiel par une somme directe, il nous faut donc définir un ensemble de charges centré sur le fragment. La taille de l'environnement dans la direction  $c$  pose ici un problème particulier puisque les paramètres de mailles des deux sous-systèmes dans cette direction sont incompatibles. Si l'on considère par exemple un ensemble de charges contenant 10 cellules de chaînes dans cette direction, la longueur de cet ensemble, égale à  $10c_2$  ( $c_2$  étant le paramètre des chaînes dans cette direction), correspond à un nombre de cellules d'échelles non-entier (égal à  $10c_2/c_1 \simeq 6.95$ ).

La démarche la plus simple consiste à prendre une taille d'environnement proportionnel à la cellule approchée du composé, cellule composée de 10 mailles de chaînes et 7 mailles d'échelles. Cependant, le fait que le rapport entre le nombre de cellules de chaînes et le nombre de cellules d'échelles soit différent de celui du composé réel pose un problème. En effet, les deux sous-systèmes étant chargés, la somme des charges contenues dans l'environnement ne sera pas nulle. On peut facilement corriger ce défaut en modifiant légèrement le nombre de trous. Dans l'environnement que nous avons défini, la condition de neutralité impose un nombre de trou égal à 6 pour 10 cellules d'échelles, alors que pour le composé réel ce nombre est égal à  $20(1 - c_2/c_1) \simeq 6.10$ . Il est important de noter que l'approximation que nous faisons ici ne constitue pas une approximation périodique. Les dimensions restent en effet celles du composé réel, et la correction du nombre de trous étant relativement faible on peut raisonnablement espérer que le potentiel électrostatique obtenu avec cet ensemble de charges sera très proche de celui créé par le cristal réel. Si l'on suppose, par exemple, que les trous sont localisés de manière homogène sur les oxygènes des chaînes, la charge formelle de ces atomes sera égale à  $-1.7$  dans l'environnement considéré au lieu de  $-1.694(\dots)$ .

On construit donc un environnement comportant, dans la direction  $c$ ,  $n$  fois 10 cellules de chaînes et  $n$  fois 7 cellules d'échelles. Les autres dimensions sont choisies afin d'obtenir une forme d'environnement à peu près cubique. Finalement, on applique les charges partielles définies par Evjen indépendamment aux deux sous-systèmes. Ceci permet d'augmenter les chances de convergence du calcul potentiel mais surtout de pouvoir bien centrer l'environnement sur le fragment.

La figure I.34 représente le moment dipolaire de l'ensemble de charge obtenu, ainsi que la différence de potentiel entre les deux sites de cuivre du fragment. Ces résultats ont été calculés pour un grand nombre de positions du fragment le long de la chaîne, et sont présentés en fonction de la quatrième coordonnée d'un des cuivres du fragment (la définition de la quatrième coordonnée est décrite au chapitre II section 2.2). On observe la présence d'un moment dipolaire dont la valeur dépend de la position du fragment. Nous avons vu que la présence d'un tel moment engendrait une variation artificielle du potentiel électrostatique. On observe effectivement, en parallèle, une augmentation de la différence de potentiel entre les deux sites de cuivre du fragment. On peut noter que normalement la variation du potentiel devrait être une fonction périodique de  $\tau$ , ce qui montre clairement que les variations obtenues sont un artefact.

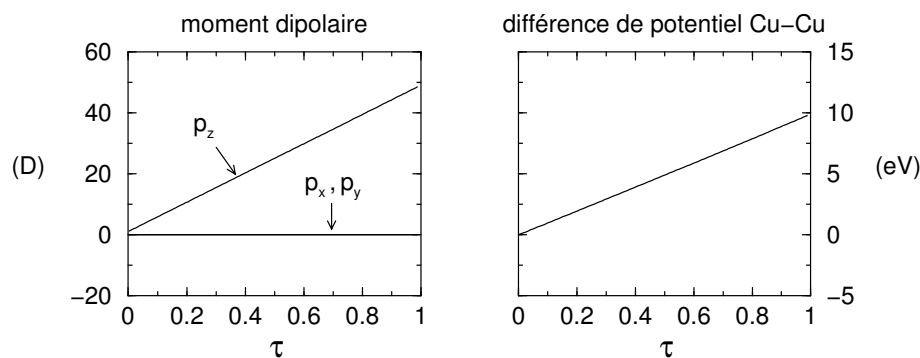


FIG. I.34: a) Moment dipolaire de l'ensemble de charge en fonction de la quatrième coordonnée  $\tau$  d'un des cuivres, cette coordonnée dépend de la position du fragment le long de la chaîne. b) Différence de potentiel entre les deux cuivres du fragment en fonction de  $\tau$ .

L'apparition de ce moment dipolaire est en fait lié à la non neutralité des deux sous-systèmes. Le sous-système des chaînes a une charge globale négative, et celui des échelles, une charge globale positive. Comme l'illustre la figure I.35, deux fragments situés à des positions différentes le long de la chaîne, voient des environnements de charges différents. Cette différence revient à un léger décalage du sous-système des échelles le long de l'axe  $c$ . Étant donné l'expression de la quatrième coordonnée, le décalage est en fait directement proportionnel à la coordonnée  $\tau$  que nous avons utilisée. Le sous-système des échelles étant globalement chargé, ce décalage provoque une accumulation de charges sur les faces de l'environnement. Tout comme dans le cas des composés périodiques, lorsque le moment dipolaire de la cellule de construction est non nul, on reproduit l'effet d'un condensateur. La densité surfacique de charge sur les deux faces est proportionnelle au décalage entre les deux sous-systèmes, il en va de même de l'erreur introduite dans le calcul du potentiel électrostatique. Cette erreur étant indépendante de la taille de l'environnement, on ne pourra pas la supprimer en augmentant le nombre de charges contenus dans l'environnement.

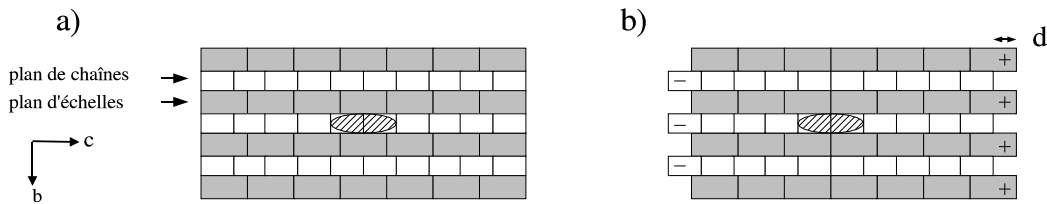


FIG. I.35: Exemple d'environnements entourant deux fragments de chaîne (ovale hachuré) situés à des positions différentes. Les environnements sont représentés en coupe dans le plan  $(b, c)$ ,  $c$  étant la direction des chaînes et des échelles, et  $b$  étant la direction perpendiculaire au plans des deux sous-systèmes. Les rectangles sombres figurent les cellules des échelles et les rectangles blancs celles des chaînes. L'ensemble de charges des échelles est décalé d'une distance  $d$  par rapport à l'ensemble des charges des chaînes.

Pour reproduire correctement les effets de l'environnement il convient donc d'annuler le moment dipolaire de l'ensemble de charges, ce qui revient à superposer le barycentre des charges des échelles et le barycentre des charges des chaînes. On place donc sur chacune des deux faces de l'environnement où apparaît une accumulation de charges, des mailles d'échelles auxquelles on applique un coefficients global  $\lambda_a$  ou  $\lambda_b$  (voir figure I.36). Les deux coefficients, sont choisis de manière à conserver le même nombre de cellules ( $\lambda_a + \lambda_b = 1$ ), et à annuler le moment dipolaire de l'ensemble de charge. On pourra aisément vérifier que les expressions :

$$\lambda_a = 1 - d/c_1 \quad \text{et} \quad \lambda_b = d/c_1$$

vérifient ces conditions,  $d$  étant égal au décalage entre le barycentres des charges des échelles et celui des chaînes.

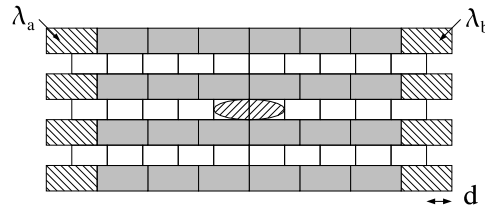


FIG. I.36: Environnement d'un fragment de chaîne permettant d'annuler le moment dipolaire. Les cellules hachurées sont les cellules des échelles dont les charges sont ajustées.

La figure I.37 représente la différence de potentiel entre les deux sites de cuivre du fragment, en fonction de la quatrième coordonnée  $\tau$ , obtenue lorsque l'on annule le moment dipolaire de l'ensemble de charges.

Les calculs ont été effectués pour trois taille différentes d'environnement contenant respectivement 10, 20 et 30 cellules de chaînes dans la direction  $c$ . On peut voir que l'erreur précédente, due au moment dipolaire et qui augmentait linéairement avec  $\tau$  a disparu. Par ailleurs on peut voir que les résultats obtenus pour les deux plus grands environnements sont très proches puisque la différence entre les deux n'excède pas  $2 \text{ meV}$ . On peut raisonnablement supposer que l'erreur restante est de l'ordre de quelques  $\text{meV}$ . Cette erreur est tout à fait satisfaisantes pour nos calculs, puisque des variations du potentiel de l'ordre du  $\text{meV}$  ne sont pas susceptibles de modifier les résultats de manière significative.

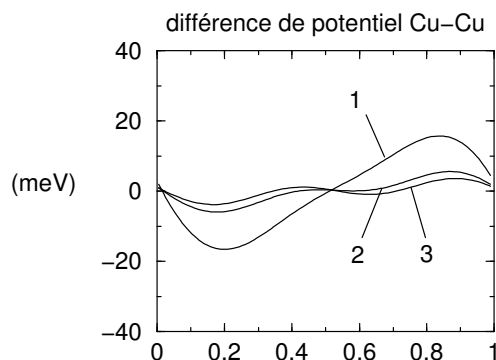


FIG. I.37: Différence de potentiel entre les deux sites des cuivres du fragment en fonction de la quatrième coordonnée  $\tau$  d'un des atomes de cuivres. Les trois courbes correspondent à trois tailles d'environnement contenant respectivement 10, 20 et 20 cellules de chaînes dans la direction  $c$  et constitués respectivement de 2600, 14800 et 44300 charges.

Il est intéressant de noter que, la différence de potentiel entre les deux cuivres est elle même très petite. Si l'on se réfère à la courbe correspondant au plus grand environnement, cette différence n'excède pas  $3.6 \text{ meV}$ . La présence des échelles ne crée donc pas de grandes modulations du potentiel le long des chaînes lorsque l'on ne considère que la structure moyenne du matériau. Ce résultat est quelque peu surprenant, nous avons en effet montré que chaque fragment de chaînes voyait un environnement de charges des échelles qui se décalait, on aurait pu penser que ce décalage des charges produirait une variation plus importante du potentiel d'autant plus que les contre ions, qui sont relativement proches des chaînes se déplacent avec les échelles. Le calcul du potentiel le long des échelles montre le même phénomène, à savoir des variations de potentiel de l'ordre de quelques  $\text{meV}$ . On peut raisonnablement penser que ces petites variations du potentiel obtenues dans le cas de la structure moyenne, n'aurons quasiment pas d'influence sur la structure électronique des deux sous-systèmes.

Ainsi, si la précision que nous obtenons n'est pas suffisante pour comparer deux fragments, les différences entre les fragment ne sont de toute manière pas significatives. Nous verrons par contre, que les modulations de la géométrie des deux sous-systèmes introduisent de très fortes variations du potentiel et que la précision que nous obtenons ici pour la structure moyenne sera tout à fait satisfaisante pour l'étude de la structure réelle.

Il est intéressant de noter que les charges partielles que nous avons définies permettent d'utiliser un nombre de cellules d'échelles qui ne soit pas entier, on peut donc choisir un nombre de cellules correspondant à la formulation exacte du composé  $(\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_{6.95(\dots)}(\text{CuO}_2)_{10}$ . Si le nombre de cellules des échelles est choisit proportionnel à  $6.95(\dots)$  il n'est plus nécessaire de modifier le nombre de trous et l'on obtient des charges correspondant au composé réel. L'expression des deux coefficients que nous avons définis doit être modifiée. On pourra vérifier que les expressions suivantes :

$$\lambda_a = \frac{10 c_2}{7 c_1} (1 - d/c_1) + \lambda_0 \quad \text{et} \quad \lambda_b = \frac{10 c_2}{7 c_1} d/c_1 + \lambda_0$$

où  $\lambda_0$  est une constante qui dépend de la taille de l'environnement, permettent d'annuler le moment dipolaire des ensembles de charges. La définition de ces coefficients pose cependant quelques problèmes.

En effet, pour certaines valeurs du décalage les coefficients deviennent négatifs. De plus, on peut voir que les environnements obtenus pour  $d = 0$  et  $d = c_1$  sont différents. Or ces deux valeurs du décalage correspondent en fait au même fragment, il serait préférable que les environnements que nous définissons soient identiques pour ces deux valeurs du décalage.

Ces problèmes peuvent être résolus en appliquant des charges partielles à une tranche supplémentaire de cellules des échelles, de chaque côté de l'environnement. On obtient alors 4 coefficients à ajuster. La figure I.38 représente cet environnement, pour deux valeurs du décalage égales à 0 et  $c_1$ . Il est en effet aisé de trouver la valeur des coefficients dans ces deux cas particuliers. Ces valeurs, comprises entre 0 et 1 sont choisies afin d'annuler le moment dipolaire, d'obtenir des environnements symétriques et identiques pour les deux fragments. Les variations des coefficients étant linéaire en fonction du décalage on peut facilement déduire leur expression :

$$\begin{aligned} \lambda_a &= (1 - \epsilon) (1 - d/c_1) & , & & \lambda'_a &= 1 - \epsilon d/c_1 & , \\ \lambda_b &= (1 - \epsilon) d/c_1 & \text{et} & & \lambda'_b &= 1 - \epsilon (1 - d/c_1) \end{aligned}$$

le choix de la valeur de  $\epsilon$  permet d'obtenir un nombre de cellules des échelles correspondant à la formule exacte du composé et par conséquent de permettre d'utiliser les charges formelles correctes des atomes.

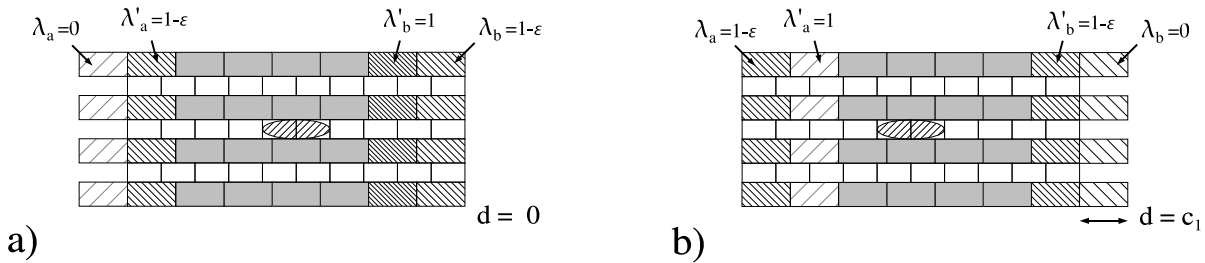


FIG. I.38: Environnement contenant un nombre total de cellules d'échelles non entier, correspondant à la formule exacte du composé. Les cellules hachurées sont les cellules dont les charges sont ajustées. a) environnement pour  $d = 0$ , b) environnement pour  $d = c_1$ . Ces deux environnements entourent le même fragment.

La figure I.39 compare la différence de potentiel entre les deux sites de cuivre du fragment obtenu en utilisant le premier environnement qui contient un nombre fini de cellules d'échelles et l'environnement que nous venons de définir. La différence entre les deux courbes n'excède pas  $0.4 \text{ meV}$ , l'approximation que nous avons faite pour définir le premier ensemble de charges était donc tout à fait valable. Cet ensemble étant plus simple à construire c'est celui que nous avons utilisé pour l'étude de la famille de composés qui sera présentée dans le chapitre II

### 3.4-b Effets des modulations incommensurables

Nous avons défini un environnement permettant de calculer le potentiel créé par le matériau composite dans sa structure moyenne, et il nous faut maintenant déterminer l'effet des distortions incommensurables de la géométrie de chacun des deux sous-systèmes. Autrement dit nous nous intéresserons ici, à la différence entre le potentiel créé par la structure moyenne et celui créé par la structure exacte.

Le passage de la première structure à la seconde, peut se faire en rajoutant, pour chaque ions, une charge de signe opposé sur la position moyenne de l'ion (qui viendra donc annuler la précédente charge) et une charge située sur la position réelle de l'ion. La différence entre les deux structures constitue donc un ensemble de dipôles. Les charges de ces dipôles sont égales, en valeur absolue, à la charge de l'ion et sont séparés par une distance correspondant à la modulation incommensurable de la position de l'atome.

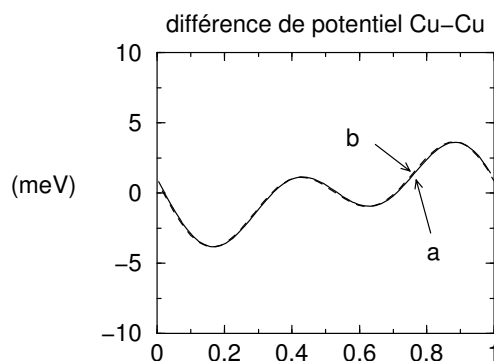


FIG. I.39: Différence de potentiel entre les deux sites de cuivre du fragment en fonction de la quatrième coordonnée  $\tau$  d'un des atomes de cuivre. Les deux courbes correspondent à deux environnements qui ont été définis, le premier contenant un nombre entier de cellules et ayant des charges formelles légèrement modifiées, le second comportant un nombre de cellules d'échelles et des charges formelles correspondant à la formule exacte du composé. Les deux ensembles de charges comportent 30 cellules de chaînes dans la direction  $c$ .

Les modulations de la position des atomes étant en moyenne nulles, la moyenne des dipôles sera elle-même nulle. On peut aisément vérifier que le calcul du potentiel électrostatique créé par cet ensemble de dipôles ne présente pas de problème de convergence lorsqu'il est effectué par une somme directe. En effet, dans le cas d'un cristal périodique, les moments multipolaires de chaque cellule étaient identiques et contribuaient de manière additive. Ici au contraire les moments multipolaires des dipôles ont des signes aléatoires et la somme converge dans tous les cas.

Nous nous contenterons juste ici, de vérifier que la somme des moments dipolaires de tous ces dipôles converge. Le signe de ces moments dipolaires étant crucial pour la convergence de la somme on ne pourra pas la majorer terme à terme, on peut cependant étudier la taille caractéristique de cette somme. On considère le volume contenu entre deux surfaces de rayon caractéristiques  $R$  et  $R + \delta$  (où  $\delta \ll R$ ), ce volume contient un nombre  $N$  de dipôles proportionnel à  $R^2$ . Les moments dipolaires de ces dipôles sont nuls en moyenne, on notera  $\sigma$  l'écart type de ces moments. L'écart type de la somme des moments dipolaires contenu dans ce volume est égal à  $N^{1/2} \sigma$ , cet écart type sera donc proportionnel à  $R$ . L'écart type du potentiel électrostatique créé par ces moments dipolaires décroît comme  $R \times 1/R^2 = 1/R$ . Finalement la contribution de tous les moments dipolaires peut être évaluée en considérant une suite de volumes contenus entre des sphères de tailles croissantes. Les contributions au potentiel électrostatique, des moments dipolaires contenus dans ces volumes ont des signes aléatoires et la valeur de ces contributions est globalement décroissante. Cette somme converge donc bien.

Ainsi on peut utiliser, pour calculer le potentiel électrostatique créé par la structure réelle, les mêmes types d'environnement que ceux que nous avons définis dans la section précédente, puisque le fait de rajouter les modulations ne pose pas de problème de convergence. La figure I.40 représente la différence de potentiel entre les deux sites de cuivre du fragment, calculée en utilisant le premier environnement défini dans la section précédente, qui contient un nombre fini de cellules. Ces valeurs ont été calculées pour trois tailles d'environnement. On peut voir que, contrairement aux résultats obtenus pour la structure moyenne, les modulations de la différence de potentiel sont très élevées et atteignent des valeurs de  $2.5 \text{ eV}$ . Les différences entre les résultats obtenus pour les différentes tailles d'environnement restent par contre du même ordre de grandeur que pour la structure moyenne. La différence entre les valeurs obtenues pour les environnements 2 et 3, est au maximum de  $3 \text{ meV}$ . On reproduit donc correctement à la fois le potentiel créé par la structure moyenne et celui induit par les modulations. Comme il avait été évoqué dans la section précédente, on obtient finalement une très bonne précision relative sur le calcul du potentiel pour la structure réelle puisque l'erreur est environ 1000 fois plus petite que l'amplitude de la différence de potentiel entre deux sites de cuivre consécutifs.

Nous avons comparé les résultats obtenus en utilisant le premier environnement défini qui contient



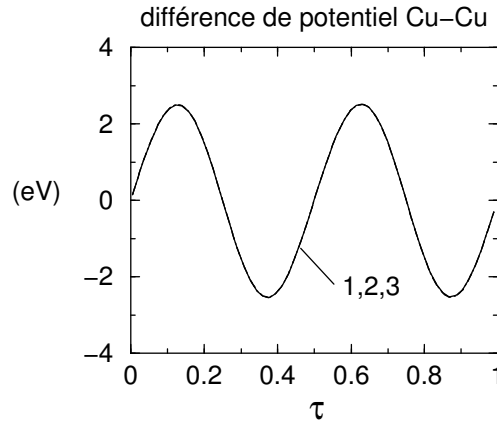


FIG. I.40: Différence de potentiel entre les deux sites de cuivre du fragment créée par la structure modulée, en fonction de la quatrième coordonnée  $\tau$  d'un des atomes de cuivre. Les trois courbes correspondent aux trois tailles d'environnement contenant respectivement 10, 20 et 30 cellules de chaînes dans la direction  $c$ . La différence entre les trois courbes n'excédant pas 16 meV, celles-ci apparaissent superposées sur la figure.

un nombre entier de cellules d'échelles et le second pour lequel le nombre de cellule d'échelles correspond à la formule exacte. Les résultats obtenus pour les deux types d'environnements sont sensiblement les mêmes. La différence entre les deux est inférieure à 1 meV. Les variations du potentiel électrostatique pourront donc être calculées en utilisant l'un ou l'autre des environnements que nous avons définis.

Finalement, nous avons défini deux méthodes qui permettent de calculer les variations du potentiel électrostatique dans le cas d'un matériau composite. Les résultats obtenus sur les variations du potentiel sont quelque peu surprenants. En effet la présence des échelles n'introduit pas de forte variations du potentiel lorsque l'on ne considère que la structure moyenne alors que les variations deviennent très élevées lorsque l'on introduit les modulations des deux sous-structures. Il est intéressant de voir quels sont ces déplacements de la positions des atomes qui provoquent de telles variations du potentiel.

La figure I.41 compare la différence de potentiel entre les deux sites de cuivre obtenu pour la structure moyenne, pour la structure exacte et lorsque les modulations structurales ne sont appliquées qu'à l'un des deux sous-systèmes. Afin de pouvoir mieux analyser l'influence des distortions sur le potentiel électrostatique, nous présentons conjointement les résultats obtenus pour la structure du composé fortement dopé  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$ . Pour ce composé, les modulations sont plus importantes que pour le composé pur en strontium. En effet, les ions calcium sont plus petits que les ions strontium et introduisent une pression chimique. On peut voir sur ces figures, que les variations incommensurables du potentiel sur les chaînes sont principalement dues à la modulation des chaînes elles-mêmes.

Aux vues de ces résultats on peut légitimement penser que les variations du potentiel sur les cuivres sont principalement dues aux variations de la position des oxygènes premiers voisins. Ceci expliquerait que les variations observées soient principalement dues aux modulations des chaînes elles-mêmes. Nous avons de plus montré que les modulations peuvent être vues comme l'effet de dipôles dont les valeurs sont en moyenne nulles, et l'on peut penser que l'influence de tous ces dipôles décroît très rapidement avec la distance. La figure I.42 présente la différence de potentiel entre les cuivres lorsque l'on ne prend en compte que l'effet des oxygènes premiers voisins. On peut voir que dans le cas du composé pur en strontium, où les distortion sont moindres, ce sont effectivement ces oxygènes qui sont responsables de l'essentiel des variations du potentiel. Par contre dans le cas du composé fortement dopé au calcium, les déplacements de ces oxygènes ne sont responsables que d'une partie des modulations du potentiel. Pour certaines valeurs de  $\tau$  on obtient même des différences de potentiels de signe opposé.

Nous avons déterminer l'influence sur le potentiel électrostatique du déplacement d'un atome par

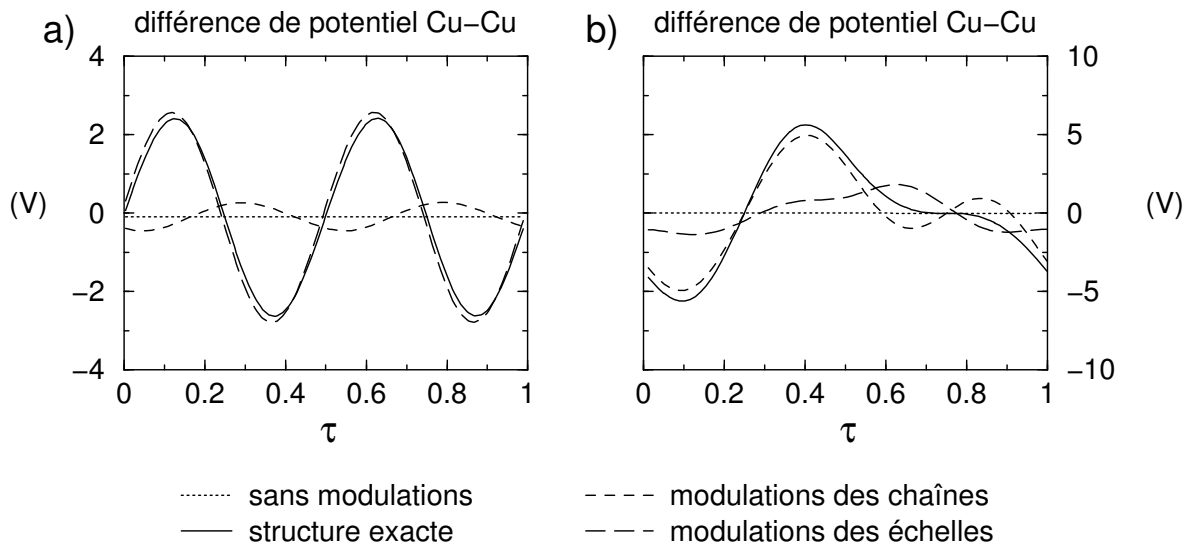


FIG. I.41: Différence de potentiel entre les deux sites de cuivre du fragment, lorsque les modulations ne sont pas prises en compte, lorsque les modulations ne sont appliquées qu'à une des deux sous-structures, ou aux deux sous-structures. a) dans le cas du composé pur  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , b) dans le cas d'un composé fortement dopé au calcium  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

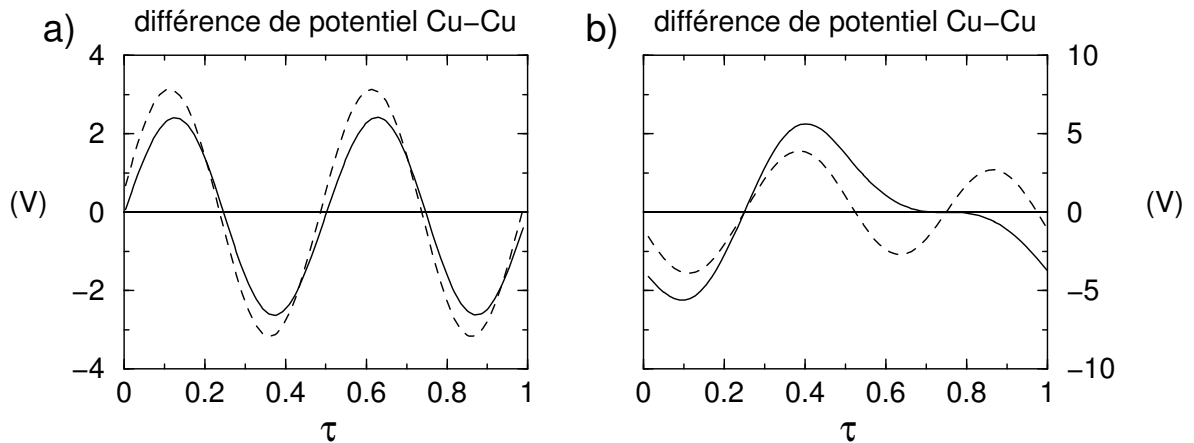


FIG. I.42: Différence de potentiel entre les deux sites de cuivre du fragment, lorsque l'on ne tient compte que des oxygènes premiers voisins (traits pointillés), lorsque l'on tient compte de toutes les charges (traits pleins). a) pour le composé pur en strontium, b) pour le composé fortement dopé en calcium

rapport à sa position moyenne, en fonction de la distance le séparant du fragment. Pour se faire nous avons calculé la différence entre le potentiel créé par un atome à sa position moyenne et le potentiel créé par cet atome à sa position réelle. La figure I.43 présente, pour un fragment, l'effet du déplacement des atomes sur la différence de potentiel entre les cuivres du fragment, en fonction de la distance séparant ces atomes au centre du fragment. On peut voir que dans le cas du composé pur, on atteint effectivement

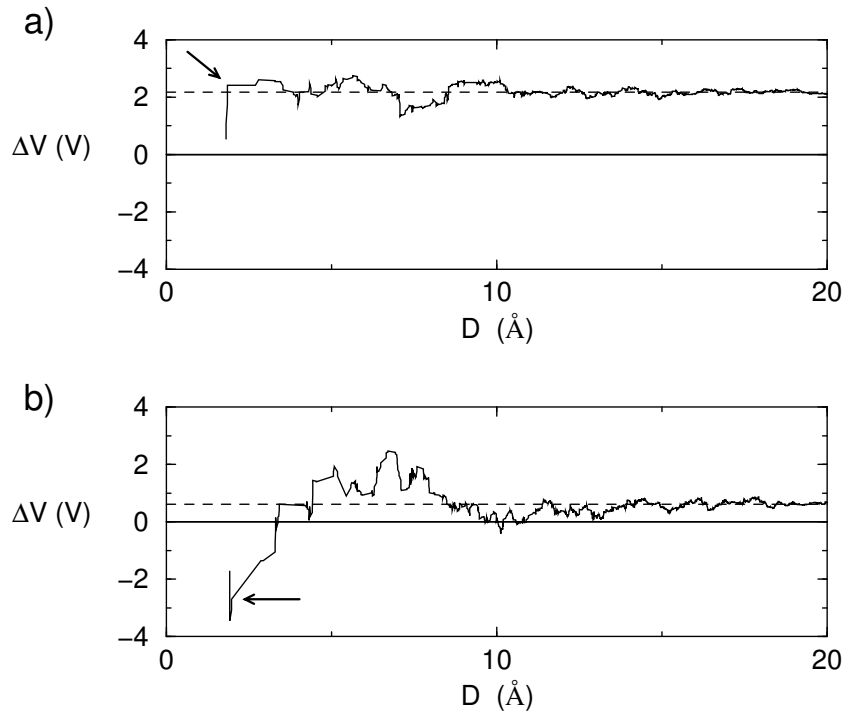


FIG. I.43: Effet du déplacement des atomes sur la différence de potentiel entre les cuivres du fragment en fonction de la distance séparant les atomes du fragment. Ces contributions sont ici cumulées. a) pour un fragment du composé  $x = 0$  correspondant à  $\tau = 0.668$ , b) pour un fragment du composé  $x = 13.6$  correspondant à  $\tau = 0.870$ . Les flèches indiquent le résultat obtenu en ne tenant compte que des 4 oxygènes premiers voisins. Les courbes en pointillés correspondent à la limite, c'est-à-dire à la différence de potentiel créée par la structure réelle moins celle créée par la structure moyenne (cette dernière étant presque nulle)

la valeur de la différence d'énergie lorsque l'on a pris en compte les 4 oxygènes premiers voisins. La courbe présente ensuite des fluctuations autour de la valeur limite. Ces fluctuations sont dues au fait que l'on considère ici les contributions des atomes de manière successive. Comme nous l'avons mentionné ce sont des contributions aléatoires dont l'effet est nul en moyenne. Pour le composé dopé en calcium, la limite n'est pas atteinte lorsque l'on ne tient compte que des 4 premiers voisins, et nous avons d'ailleurs choisi, comme exemple, un fragment pour lequel même le signe de la différence de potentiel n'est pas correct. Il est quelque peu difficile d'évaluer à quelle distance la limite est atteinte, c'est-à-dire de différencier les variations qui sont responsables de la différence d'énergie et les fluctuations qui sont nulles en moyennes. On peut cependant raisonnablement dire que la valeur de la différence de potentiel n'est pas atteinte avant 10 Å. Ceci montre que le potentiel électrostatique est sensible, dans ce composé fortement distordu, au déplacement des atomes situés des distances relativement importantes.

### 3.4-c Cas d'un fragment mixte

Nous avons vu comment reproduire le potentiel électrostatique sur un fragment appartenant à l'un des deux sous-systèmes d'un matériau composite. Nous nous intéressons maintenant au cas où le fragment comporte des atomes des deux sous-structures. Ce type de fragments est utile pour déterminer les interactions électroniques entre les deux sous-systèmes. À ce titre il est important de correctement reproduire les différences de potentiel entre les sites magnétiques des deux sous-systèmes, afin de bien positionner les différences d'énergie orbitale. Dans le cas des composés incommensurables  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  cette différence d'énergie aura une conséquence directe sur la répartition des trous entre les plans de chaînes et d'échelles.

La méthode que nous proposons ici n'est pas très différente de celle appliquée à un fragment d'un des sous-systèmes. La principale différence provient du fait que le centre du fragment ne correspond plus à un point de symétrie du composé. Nous apportons donc une attention particulière à bien centrer l'environnement sur le fragment, car comme nous l'avons montré, la convergence du potentiel est plus rapide au centre de l'ensemble de charges. De plus, si l'on centre l'environnement sur l'un des sous-systèmes, on risque de déstabiliser de manière systématique les atomes de l'autre sous-système.

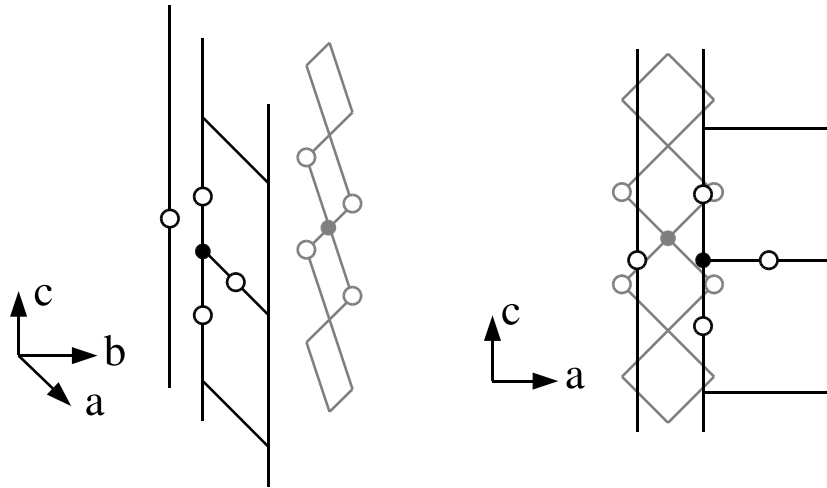


FIG. I.44: Exemple de fragment mixte contenant à la fois un atome de cuivre des échelles et un atome de cuivre des chaînes, ainsi que leurs 4 oxygènes voisins respectifs. À gauche : vue en perspective cavalière. À droite : vue en projection selon l'axe  $b$ .

La figure I.44 présente un exemple de fragment mixte contenant un centre magnétique des échelles et un centre magnétique des chaînes. Dans un premier temps il nous faut centrer correctement l'environnement dans la direction  $c$ . En effet, due à l'incommensurabilité, la position relative dans cette direction, des deux atomes de cuivre change selon la position du fragment. Pour ce faire on applique des charges partielles à la fois aux cellules des chaînes et des échelles situées aux extrémités de l'environnement dans cette direction. Comme représenté sur la figure I.45 on obtient quatre coefficients. Les expressions suivantes de ces coefficients permettent d'annuler le moment dipolaire de l'ensemble de charges et de centrer ce dernier sur le centre du fragment :

$$\lambda_a = 1 - \frac{1}{2} \frac{d}{c_1} \quad , \quad \mu_a = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{d}{c_2} \quad ,$$

$$\lambda_b = \frac{1}{2} \frac{d}{c_1} \quad \text{et} \quad \mu_b = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{d}{c_2}$$

La deuxième direction à laquelle on doit apporter une attention particulière est la direction  $b$ , perpendiculaire aux plans de chaînes et d'échelles. En effet les atomes du fragments appartenant aux deux

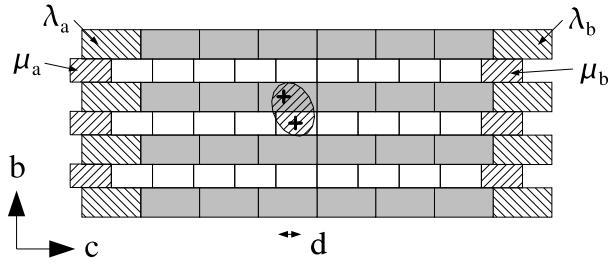


FIG. I.45: Environnement d'un fragment mixte chaîne-échelles. Les cellules hachurées correspondent aux cellules dont les charges sont ajustées.

sous-systèmes sont très éloignés dans cette direction. Lorsque le fragment était constitué uniquement d'atomes de l'un des deux sous-systèmes, l'ajustement des charges dans cette direction ne posait, pas de problème et pouvait être réalisé par la méthode de Evjen. Dans le cas où le fragment appartenait aux échelles on obtenait sur les bords de l'environnement des plans d'échelles ayant une charge partielle  $1/2$  et dans le cas où le fragment appartenait aux chaînes, des plans de strontium avec le même type de charge partielles. Dans le cas présent, pour le fragment mixte, le centre du fragment est situé entre les plans des chaînes et des échelles. Ce point ne possède pas de symétrie suffisante dans la direction  $b$  pour que l'on puisse utiliser des charges de type Evjen. Afin de bien centrer l'environnement, nous avons réalisé la moyenne entre un environnement centré sur la partie du fragment appartenant au échelles et un environnement centré sur la partie du fragment appartenant au chaînes. On obtient ainsi un ensemble de charge correctement centré dans la direction  $b$ , et qui ne possède pas dans cette direction de moment dipolaire. Cet ensemble présente sur ses bords des plans ayant des charges partielles  $1/4$  et  $3/4$ . On pourra noter une certaine ressemblance avec la méthode que nous avons développée pour les systèmes périodiques car ces charges partielles correspondent à l'application d'une fonction linéaire tout comme les charges partielles que nous avons définies pour annuler le moment dipolaire des cristaux.

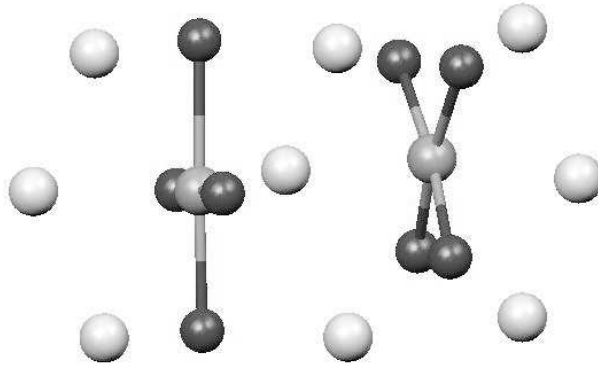


FIG. I.46: Fragment mixte formé d'un cuivre des échelles et d'un cuivre des chaînes (sphères grises), ainsi que leurs 4 oxygènes premiers voisins (sphère noires). Sont aussi représentés, les 9 contre ions de strontium (sphères blanches), qui entourent le fragment.

Afin de vérifier que le potentiel est correctement reproduit sur le fragment, on considère le cristal dans sa structure moyenne. En effet, nous avons montré que dans ce cas les modulations du potentiel sont très faible et l'on peut par conséquent identifier d'éventuels effets artefactuels. On ne peut cependant plus, ici, comparer les sites de cuivre car ceux-ci sont de nature différente. Ils n'ont donc a priori pas le même potentiel. Nous avons donc calculé le potentiel sur les 9 sites de strontium (ou de calcium) qui entourent le fragment (voir figure I.46). Ceux-ci sont en effet équivalents dans la structure des échelles et devraient par conséquent présenter des potentiels électrostatiques quasiment identiques tant que l'on ne considère que la structure moyenne.

La figure I.47 représente la variation du potentiel sur ces sites en fonction de la position du fragment. Ces variations ont été calculées pour un environnement centré, dans la direction  $b$ , sur le plan des échelles (figure I.47a) et pour l'environnement centré sur le milieu du fragment (figure I.47b). Comme le montre ces figures, le fait de bien centrer l'environnement permet de réduire les erreurs d'environ un facteur 2. Il est par ailleurs intéressant de noter que, les sites situés dans des plans symétriques par rapport au centre de l'ensemble de charge, présentent des potentiels très semblables. L'erreur effectuée sur ces sites est donc à peu près la même. Ceci s'explique simplement d'après l'étude de la convergence que nous avons présentée à la section 3.2 et qui montrait que lorsque seul le moment dipolaire était annulé, l'erreur augmentait de manière quadratique lorsque l'on s'éloigne du centre de l'environnement. Ainsi en centrant correctement l'environnement sur le fragment nous avons non seulement réduit l'erreur maximale effectuée sur ce dernier, mais nous avons aussi placé les deux sites deux cuivre à des positions symétriques par rapport au centre de l'environnement. Ce dernier point permet d'annuler le terme prépondérant de l'erreur, car celui-ci agit de la même façon sur les deux sites deux cuivres.

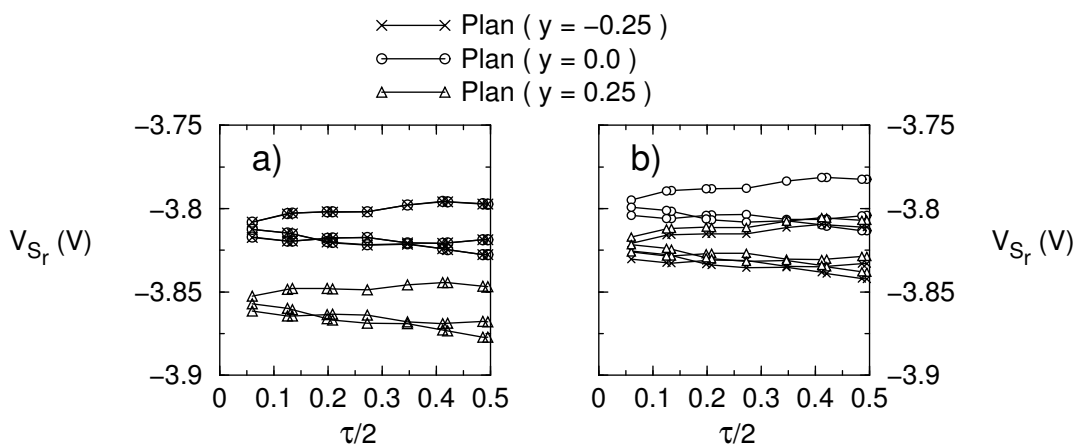


FIG. I.47: Potentiel sur les sites de Strontium entourant le fragment en fonction de  $\tau/2$ , a) pour un ensemble de charge centré dans la direction  $b$  sur un plan des échelles, b) pour un ensemble de charge centré sur le milieu du fragment. Les symboles indiquent l'appartenance des sites aux plans perpendiculaires à l'axe  $b$ , de positions  $y = -0.25$ ,  $y = 0$  et  $y = 0.25$  (les atomes des échelles et des chaînes sont respectivement situés dans les plans  $y = -0.125$  et  $y = 0.125$ ).

### 3.5 Conclusion

Nous avons présenté dans cette section les différentes méthodes de calcul du potentiel. L'intérêt de ces méthodes dépend en partie du type d'étude réalisée. Dans le cas de la spectroscopie de fragments, la méthode généralement utilisée est la méthode de calcul directe proposée par H. M. Evjen. Cette méthode de calcul présente l'avantage d'être très simple, mais converge lentement et de façon conditionnelle.

Nous avons proposée une étude détaillée des conditions de convergence du calcul direct du potentiel réalisé par un calcul direct. La convergence du calcul dépend des moments multipolaires des ensembles de charges utilisés pour calculer le potentiel. Dans le cas où l'on recherche la valeur du potentiel en un point, le calcul converge vers la valeur du potentiel créé par le cristal infini, à la condition que les moments dipolaires et quadrupolaires des ensembles de charges soient nuls. Si cette condition est vérifiée, le calcul du potentiel converge, pour un ensemble de charges symétrique, comme  $1/R^{p-2}$ , où  $R$  est le rayon de l'ensemble de charges et  $p$  l'ordre du premier moment multipolaire d'ordre pair non nul. Dans le cas

où seule la différence de potentiel entre deux points est recherchée, la limite du calcul est correcte, à la condition que le moment dipolaire des ensembles de charges soit nul. Si cette condition est vérifiée, le calcul de la différence de potentiel converge comme  $1/R^{p-1}$ , où  $p$  est l'ordre du premier moment multipolaire d'ordre impair non nul.

Dans la méthode proposée par Evjen, les ensembles de charges sont construits à partir d'une même cellule. Il est donc important de pouvoir définir des cellules ayant un grand nombre de moments multipolaires nuls. Dans le cas de composés cristallins, nous avons proposé une méthode permettant d'obtenir une cellule de construction ayant un nombre quelconque de moments multipolaires nuls. L'annulation des moments multipolaires de la cellule est obtenue par l'utilisation de charges partielles. Dans la méthode proposée, nous avons défini ces charges partielles afin que leurs valeurs soient physiquement sensées. Nous avons montré que l'utilisation de ces cellules de construction permettait d'obtenir une convergence exponentielle du potentiel en fonction de la taille de l'ensemble de charges.

Dans le cas des matériaux composites, l'incommensurabilité de l'ensemble de charge, ne permet pas d'utiliser cette méthode. Nous avons proposé une seconde méthode, dédiée à ce type de composés, qui permet d'annuler le moment dipolaire de l'ensemble des charges, et ainsi d'assurer la convergence du calcul de la différence de potentiel. Pour les études de spectroscopie de fragments, seules ces variations spatiales du potentiel interviennent. La méthode proposée permet d'obtenir une précision très satisfaisante pour ce type d'études

## 4 Calcul ab initio

### 4.1 Contexte

Le but des méthodes ab initio est de déterminer l'état d'un système en partant de l'équation de Schrödinger. On se place ici dans le cas où l'hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps, le problème consiste donc à trouver la solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

M. Born et R. Oppenheimer ont proposé une approche qui consiste à découpler le mouvement des électrons et des noyaux [80]. Cette approximation est basée sur le fait que les noyaux ont une masse très supérieure à celle des électrons. Si l'on considère l'équipartition de l'énergie, leur vitesse sera très inférieure à la vitesse des électrons. On peut donc considérer que ces derniers s'adaptent quasi-instantanément aux déplacements des noyaux. Ceci revient à considérer que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Cette approximation est aussi appelée approximation adiabatique, puisqu'elle interdit l'échange d'énergie entre les électrons et les noyaux.

L'approximation de M. Born et R. Oppenheimer permet donc d'écrire la fonction d'onde comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique. Dans l'approximation non relativiste, cette dernière est la solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps impliquant l'hamiltonien :

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{avec} \quad h_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

où  $i, j$  désignent les électrons et  $A$  les noyaux,  $N$  et  $N_A$  étant le nombre d'électrons et de noyaux. L'approximation relativiste est valable lorsque la vitesse des électrons est petite devant la vitesse de la lumière. Cette approximation sera valable dans le cas d'électrons liés, exception faite des électrons situés sur les couches profondes des atomes lourds. Ces électrons sont en effet très localisés, dû à la charge élevée du noyau, et ont par conséquent une grande énergie cinétique.

Le calcul de l'état électronique du système ne peut être résolu de manière analytique dès que le nombre d'électrons est supérieur à 1. Cet état peut cependant être approché de manière numérique. Différentes techniques basées sur différents degrés d'approximation ont été développées. Nous ne décrirons, dans la suite de cette section, que les techniques que nous avons utilisées pour l'étude présentée dans le chapitre II

### 4.2 Bases orbitales

La résolution numérique du problème ne peut se faire dans l'espace de Hilbert des fonctions de carré sommable, puisque cet espace est a priori infini. On considère donc la projection de l'hamiltonien sur un sous-espace de taille fini. La projection de l'équation de Schrödinger dans une base finie admet toujours une solution. Cette dernière sera, bien entendu, proche de la solution exacte, si l'espace de dimension finie a été correctement choisi. Cet espace est constitué des déterminants de Slater à  $n$  électrons formés à partir d'une base d'orbitales moléculaires finie.

Dans le cas d'atomes, J. C. Slater a proposé une formulation des orbitales qui s'inspire des orbitales de l'hydrogène. Ces orbitales STO (Slater Type orbitals) conservent les parties angulaires des orbitales



de l'hydrogène, mais différent par le terme exponentiel de la partie radiale. Les exposants  $\theta$  intervenant dans ces exponentielles étant spécifiques à chaque atome :

$$\chi_{n,l,m} = A_{n,l,m,\zeta} Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

où  $Y_{l,m}$  désigne une harmonique sphérique et  $A_{n,l,m,\zeta}$  est un facteur de renormalisation.

Les orbitales STO sont cependant très peu utilisées. On leur préfère en effet des orbitales dont la partie radiale est gaussienne. Si ce choix est moins bien justifié d'un point de vue physique, il l'est en revanche d'un point de vue numérique. En effet l'utilisation de fonctions gaussiennes permet de réduire considérablement le temps de calcul, en particulier pour le calcul des intégrales. Ces orbitales n'ont cependant pas une dépendance radiale satisfaisante puisque les gaussiennes décroissent trop rapidement lorsque  $r$  augmente. On utilise donc un jeu de plusieurs orbitales gaussiennes, d'exposants différents, afin de décrire une seule orbitale atomique :

$$\sum_{i=1}^p A_{n,l,m,\zeta_i} Y_{n,l}(\theta, \phi) e^{-\zeta_i r^2}$$

L'augmentation de la taille de la base d'orbitales, et donc de la taille du calcul, est largement compensée par la simplification des calculs, que l'utilisation des fonction gaussiennes autorise.

Dans le cas de molécules ou de fragments, les orbitales moléculaires sont généralement construites par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Cette méthode, introduite par E. Hückel [81], est appelée LCAO (Linear combination of atomic orbitals). Il semble raisonnable que des électrons proches d'un atome, soient surtout sensibles au potentiel de son noyau, et soient par conséquent décrits de manière correcte par des orbitales atomiques. Ceci est moins évident en se qui concerne les électrons de la couche de valence et en particulier les électrons impliqués dans des liaisons chimiques. De plus, la forme de ces orbitales aura une grande importance pour les interactions inter-sites, puisque ces derniers seront conditionnées par le fait que l'orbitale d'un site possède une valeur non négligeable au niveau des sites voisins. Afin que la dépendance radiale soit correctement reproduite, on utilise généralement un jeu de gaussiennes plus riche pour les orbitales susceptibles d'intervenir dans les couplages inter-sites. On utilise par ailleurs des orbitales de fonctions angulaires d'ordres plus élevés, afin de permettre aux orbitales atomiques de se déformer en fonction du potentiel créé par l'environnement. Ces dernières orbitales sont qualifiées d'orbitales de polarisation.

### 4.3 Méthode SCF et dérivées

La fonction d'onde électronique s'écrit a priori comme une combinaison linéaire de toutes les configurations possibles, formées à partir de la base orbitalaire choisie. Dans de nombreux cas cependant, l'état fondamental peut être essentiellement décrit par des électrons appariés sur des orbitales moléculaires, c'est-à-dire pas un seul déterminant.

La méthode Hartree-Fock consiste à écrire la fonction d'onde sous la forme d'un seul déterminant, et de chercher les orbitales qui minimisent l'énergie de ce déterminant. On définit donc la fonctionnelle de l'énergie :

$$E(\varphi_1 \cdots \varphi_n) = \langle \varphi_1 \cdots \varphi_n | H | \varphi_1 \cdots \varphi_n \rangle - \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \leq j}}^n \lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij})$$

où le second terme est une somme de multiplicateurs de Lagrange qui assure l'orthonormalisation du jeu d'orbitales. L'énergie minimale  $E_0$  est obtenue pour le jeu d'orbitales qui vérifie le système d'équation :

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_i} E(\varphi_1 \cdots \varphi_n) = 0 \quad \text{pour } 1 \leq i \leq n$$

Ces équations ne sont pas résolues directement. On les réécrit sous la forme d'une équation aux valeurs propres :

$$F |\varphi_i\rangle = \lambda_{ii} |\varphi_i\rangle$$

où l'on a utilisé le fait que la fonction d'onde était invariante par rotation des  $n$  orbitales qui compose son unique déterminant, afin de ne faire apparaître qu'un seul des coefficients de Lagrange. Ces équations sont appelées équations canoniques. L'opérateur  $F$  qui dépend des orbitales  $\varphi_1 \cdots \varphi_n$  est appelé opérateur de Fock. À partir de ces équations, le problème peut être résolu de façon auto-cohérente. On considère un premier jeu d'orbitales afin de calculer l'opérateur de Fock, qui une fois diagonalisé, conduit à un nouveau jeu d'orbitales. Cette méthode est appelée méthode SCF (Self Consistent Field). La méthode SCF a été simplifiée par C. C. J. Roothaan, qui a projeté ces équations sur les fonctions de bases. Le système s'exprime alors comme un jeu d'équations algébriques qui admettent une résolution matricielle.

Il existe trois variantes de la méthode Hartree-Fock. La première proposée par C. C. J. Roothaan [82], impose aux électrons de spin  $\alpha$  et  $\beta$  d'être portés par le même jeu d'orbitales, et est appelée méthode RHF (Restricted Hartree Fock). La deuxième, introduite par J. A. Pople et R. K. Nesbet [83], traite indépendamment les orbitales des électrons de spins  $\alpha$  et de spin  $\beta$ . Cette deuxième méthode, appelée méthode UHF (Unrestricted Hartree Fock), permet d'augmenter le nombre de degrés de liberté, mais augmente la taille du calcul, puisque le nombre d'orbitales est doublé. Par ailleurs les solutions de la méthode UHF ne sont pas des fonctions propres de l'opérateur de spin. Une troisième méthode, proposée par C. C. J. Roothaan [82] consiste à optimiser l'énergie, non plus d'un déterminant, mais d'un ensemble de déterminants, exprimés en fonction d'un même jeu d'orbitales. Ces déterminants ne diffèrent que par le nombre d'occupation d'un petit nombre de ces orbitales. Le nombre d'occupation de ces orbitales dans chaque déterminant, ainsi que les coefficients des déterminants dans la fonction d'onde ne sont pas déterminés par le calcul, et doivent donc pouvoir être déterminés en fonction des symétries de spin et d'espace du système. Cette dernière méthode est appelée méthode ROHF.

L'approximation Hartree Fock remplace le problème à  $n$  électrons par  $n$  problèmes à un électron. Un électron n'est sensible, à travers l'opérateur de Fock, qu'au champ moyen créé par les autres électrons. Les méthodes RHF et UHF reproduisent correctement le trou de Fermi, puisque deux électrons de même spin ne peuvent être au même endroit. En revanche, les électrons n'étant sensibles qu'au champ moyen créé par les autres électrons, et non à la répulsion instantanée entre ses électrons, ces méthodes ne reproduisent pas correctement le trou de Coulomb, en particulier en ce qui concerne les électrons de spins opposés, qui peuvent être positionnés sur la même orbitale.

Les méthodes SCF sont peu coûteuses et permettent de traiter un grand nombre de systèmes. Elles sont cependant mise en défaut lorsque le système ne peut pas être décrit, même qualitativement, par une fonction d'onde mono-déterminantale. C'est en général les états à plusieurs couches ouvertes et/ou les à forte corrélation électronique. Différentes méthodes ont donc été développées pour rendre compte de ces effets au moindre coût, dont certaines seront décrites dans les sections suivantes.

L'une de ces méthodes est directement dérivée de la méthode HF et consiste à exprimer la fonction d'onde, non plus comme un seul déterminant, mais comme une combinaison linéaire de quelques déterminants :

$$|\psi\rangle = \sum_{I=1}^{N_{det}} C_I |\psi_I\rangle$$

où  $C_I$  sont des coefficients qu'il faut déterminer. On cherche donc les orbitales et les coefficients  $C_I$  qui minimisent l'énergie de la fonction d'onde  $|\psi\rangle$ . Cette fonction d'onde peut alors contenir des orbitales ayant une occupation différente de 2. Elle peut aussi avoir une fonction de spin différente de la fonction singulet. Le choix des déterminants contenus dans la fonction d'onde doit être fixé a priori. L'espace choisi est souvent un espace complet, c'est à dire l'ensemble des configurations accessibles à un nombre choisi d'électrons dans un sous ensemble d'orbitales, la méthode est alors appelée méthode CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field). Dans le cas général elle porte le nom de MCSCF (Multiconfiguration Self Consistent Field).

## 4.4 Méthode d'interaction de configurations

### 4.4-a Principe

Les méthodes d'interactions de configurations consistent à rechercher la fonction d'onde d'un état dans une base de configurations choisie. L'utilisation de fonctions d'onde multi-références permet de tenir compte des effets de corrélation dynamique, absents dans les méthodes Hartree Fock. On ne cherche plus ici à déterminer les orbitales moléculaires, mais seulement à déterminer le poids de chaque déterminant dans la fonction d'onde. Ceci est effectué en diagonalisant l'hamiltonien exact, projeté sur la base constitué par l'ensemble des configurations considérées. Dans la pratique on ne recherche pas tous les vecteurs propres, ce qui s'avèrerait très rapidement irréalisable, on se limite à l'état fondamental, ou à un ensemble d'états de plus basse énergie.

Dans le cas le plus général, l'ensemble des configurations est constitué de tout les déterminants de Slater qui peuvent être formés par  $n$  électrons, sur l'ensemble des orbitales. On parle alors de calcul d'interaction de configuration complet (ou Full-CI). Ce calcul permet d'obtenir la solution exacte de l'hamiltonien (dans la l'approximation que constitue le choix d'un nombre fini d'orbitales). Il est bien évident que le nombre de déterminants, ainsi générés, est considérable, et croit exponentiellement avec la taille du système. Cette méthode n'est dans la pratique pas réalisable pour tout les systèmes d'intérêt actuel.

Différentes méthodes dérivées rendent le calcul possible, tout simplement en tronquant l'espace des configurations. Ces réductions de l'espace de configurations sont basées sur la décomposition des orbitales en trois groupes. Cette décomposition est très similaire, voir, dans la plupart des cas identique, à celle que nous avons faite pour l'analyse des hamiltonien effectifs (voir section 1.2). Ces trois groupes d'orbitales sont :

- les orbitales occupées, dont les occupations restent essentiellement égales à 2 dans les fonctions d'onde recherchées.
- les orbitales actives, qui portent les électrons responsables des propriétés physique de basse énergie et dont le nombre d'occupation ou les spin fluctue fortement dans les fonctions d'onde recherchées.
- les orbitales virtuelles, dont les occupations sont essentiellement nulles.

L'espace des configurations de référence est l'espace CAS, formé à partir des orbitales et des électrons actifs. Les espaces de configurations plus étendus sont construits en ajoutant des déterminants, obtenus par excitations sur les déterminants du CAS.

Il est important de noter que, dans le cas de la méthode Full-CI, le calcul est indépendant du choix de la base orbitalaire, puisque l'on tient compte de l'ensemble des configurations. Lorsque l'espace de configurations est tronqué, il devient dépendant de la base orbitalaire ayant servie à construire les déterminants. Les orbitales doivent donc être optimisées par un calcul préalable. Cette étape est importante puisqu'elle conditionne directement la qualité de l'espace des configurations tronqué. Les orbitales utilisées sont généralement des orbitales issues d'un calcul CASSCF. Ce calcul permet en effet d'obtenir une bonne répartition des orbitales entre, orbitales occupées, actives, ou virtuelles. Dans le cas où l'on recherche des états de différentes multiplicités de spin, on optimise généralement les orbitales pour l'état de plus haute multiplicité. En effet, les fonctions d'ondes CASSCF des autres états contiennent généralement des déterminants ioniques, où des orbitales actives sont doublement occupées. Ces déterminants, sont contenus dans le CAS, mais correspondent souvent à des excitations de très hautes énergies. Leur présence dans la fonction d'onde sur laquelle on optimise le calcul CASSCF conduit généralement à une mauvaise répartition des orbitales moléculaires.

## 4.4-b CAS plus MONO

L'IC des mono-excitations consiste, comme son nom l'indique, à utiliser un espace de configurations constitué des déterminants du CAS et de tous les déterminants obtenus par mono-excitation sur l'ensemble des déterminants du CAS. Ces excitations sont représentées schématiquement sur la figure I.48. En fait, on inclut dans l'espace utilisé pour l'IC des mono, des excitations supplémentaires correspondant à des doubles excitations, afin d'assurer que les fonctions d'ondes obtenues soit fonctions propres de spin. Ces configurations correspondent au schéma de droite de la figure I.48. Ces déterminants ne peuvent être obtenus par une mono-excitation d'une orbitale occupée vers une orbitale virtuelle, puisque le spin d'un électron actif a été inversé. D'une manière générale, on peut définir l'espace de configurations de CAS plus mono, par l'ensemble des déterminants contenant au maximum un trou dans les orbitales occupées, et une particule dans les orbitales virtuelles.

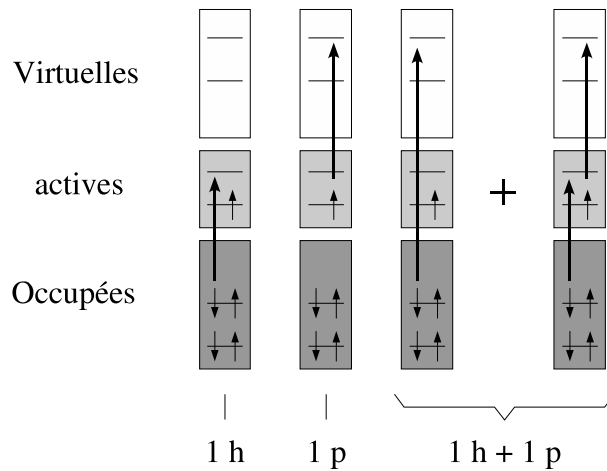


FIG. I.48: Représentation schématique des mono-excitations sur les déterminants du CAS. L'excitation située sur la droite n'est pas une mono-excitation puisque le spin de l'électron du CAS a changé. Elle correspond en fait à une double excitation. Les labels indiquent le type d'orbitales.

D'après le théorème de Brillouin, l'état choisi pour le calcul CASSCF qui a engendré les orbitales, n'est pas couplé aux mono-excitations. Les mono-excitations n'auront donc de couplage direct qu'avec les autres états du CAS. Leur effet principal est la repolarisation dynamique des états du CAS.

Dans le cas d'interactions magnétiques, un des effets les plus importants dû aux mono-excitations des états du CAS est de renormaliser le terme de super-échange de Anderson. En effet ce mécanisme, fait intervenir un état ionique du CAS, dont l'énergie (correspondant au terme diagonal de l'hamiltonien) est très élevée. Les mono-excitations vont permettre d'abaisser de manière effective cette énergie et de conduire à une valeur raisonnable du terme de super-échange de Anderson.

En règle générale le nombre  $n_{\text{CAS}}$  d'orbitales du CAS est très inférieur au nombre  $n_{\text{occ}}$  d'orbitales occupées lui-même inférieur au nombre  $n_{\text{virt}}$  d'orbitales virtuelles. La taille de l'espace de configurations croît donc approximativement comme :

$$N_{\text{CAS}} \times n_{\text{occ}} \times n_{\text{virt}}$$

où  $N_{\text{CAS}}$  est le nombre de déterminants du CAS.

4.4-c DDCI

La méthode DDCI [84, 85] est une méthode dédiée à la spectroscopie de systèmes finis. Cette méthode tente d'éliminer du calcul les effets de corrélation ne participant pas à la différence d'énergie entre les états recherchés. Elle est basée sur une sélection des configurations de l'IC des mono et di-excitations. Cette sélection des configurations s'appuie sur une analyse par la théorie des perturbations quasi-dégénérées. En fait, il existe deux méthodes.

La première, appelée DDCI2, comporte tous les déterminants intervenant au deuxième ordre de théorie de perturbation dans la différence d'énergie des états du CAS, qui ne diffèrent que par leur fonction de spin, c'est à dire qui correspondent à une occupation identique des orbitales. L'espace DDCI2 (voir figure I.49) correspond à l'espace de l'IC des mono, plus les configurations ayant deux trous ou deux particules. Le calcul DDCI2 permet donc en compte tout les mécanismes au second ordre de perturbation qui participent aux excitations de spin. Si l'on considère, par exemple, un CAS contenant deux orbitales  $a$  et  $b$  et deux électrons, l'espace DDCI2 permet de tenir compte de tous les termes du deuxième ordre de perturbation intervenant dans le couplage des déterminants  $|a\bar{b}\rangle$  et  $|b\bar{a}\rangle$ , ce terme correspondant à la moitié de l'excitation singulet  $\rightarrow$  triplet. Il est bien entendu que le calcul prend en compte de nombreuses autres excitations, puisque l'on réalise la diagonalisation de l'hamiltonien projeté sur ce sous-espace, et non un calcul de théorie des perturbations. On tient donc compte de toutes les termes d'ordres supérieurs qui ne font intervenir que les configurations de l'espace DDCI2. La taille de l'espace de configurations DDCI2 est approximativement égal à :

$$N_{\text{CAS}} \times n_{\text{T}} \times n_{\text{virt}}$$

où  $n_{\text{T}}$  est le nombre total d'orbitales.

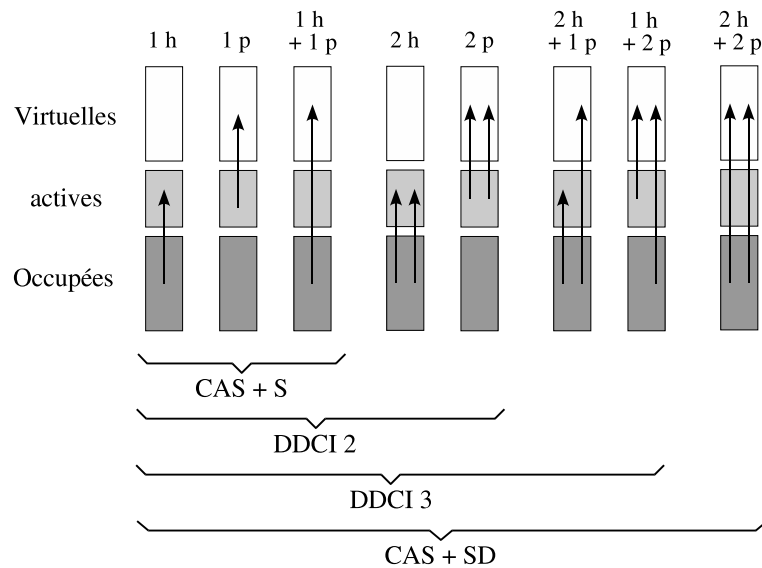


FIG. I.49: Représentation schématique des excitations contenus dans les espaces CAS+S , DDCI2, DDCI3 et CAS+SD (où DDCI1 est l'espace de l'IC des mono et CAS+SD l'espace de l'IC des mono et di-excitations). Les excitations d'un électron des orbitales occupées vers les orbitales virtuelles peuvent s'accompagner d'un échange de spin avec les électrons du CAS, et correspondent alors à une double excitation. Nous n'avons pas représenté ces dernières excitations, elles sont implicites pour chaque excitation d'un électron des orbitales occupées vers les orbitales virtuelles. Les valeurs  $nh$  et  $np$  indiquent respectivement le nombre de trous (holes) dans les orbitales occupées et le nombre de particules dans les orbitales virtuelles.

La méthode DDCI3 (ou simplement DDCI) est plus générale, puisque l'espace de configurations comprend tout les déterminants intervenant au deuxième ordre de perturbation dans les différences d'énergie

entre tous les états du CAS. L'espace DDCI contient les excitations ayant au maximum un trou et deux particules ou deux trous et une particule (voir figure I.49). L'espace DDCI permet donc de tenir compte des termes du second ordre intervenant dans la différence d'énergie entre deux états du CAS ayant des répartitions spatiales différentes des électrons. Cela correspond, par exemple, au cas d'un CAS contenant deux orbitales  $a$  et  $b$ , et un électron, où l'interaction des déterminants  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  est égale à l'interaction de saut entre les deux orbitales. La taille de l'espace de configuration DDCI est approximativement égale à :

$$N_{\text{CAS}} \times n_{\text{T}} \times n_{\text{virt}} \times n_{\text{occ}}$$

L'intérêt de la méthode DDCI est de proposer un calcul intermédiaire entre les calcul CAS+S et CAS+SD (CAS plus mono et di-excitations), mais traitant toute la physique incluse dans le CAS+SD utile pour les observables recherchées, c'est-à-dire principalement pour les différences d'énergie. Par rapport à l'espace de configuration CAS+SD, l'espace DDCI ne contient pas les configurations ayant deux trous et deux particules. Ceci est particulièrement intéressant puisque ces excitations sont de loin les plus nombreuses, leur nombre étant égal à :

$$N_{\text{CAS}} \times n_{\text{virt}}^2 \times n_{\text{occ}}^2$$

La méthode DDCI2 permet donc de ne prendre en compte toutes les configurations qui interviennent dans l'approximation perturbative à l'ordre 2 des couplages magnétiques. Il s'avère que, dans le cas de système magnétiques pontés, la méthode ne reproduit pas correctement les couplages magnétiques. C. J. Calzado et collaborateurs [86, 87] ont montré que, dans ce cas, la méthode DDCI permettait d'obtenir des valeurs des couplages magnétiques correctes. Les auteurs ont montré que cette différence pouvait provenir de la présence dans l'espace DDCI de configurations permettant de repolariser les excitations de transfert de charge Ligand→métal. La section suivante, qui présente une analyse systématique d'une méthode alternative au calcul DDCI, dans le cas de systèmes pontés, reprend plus en détail l'analyse de ces mécanismes.

#### 4.4-d Extension de l'espace actif aux orbitales des ligands

Cette section présente une méthode alternative au calcul DDCI pour le calcul des interactions magnétiques dans les systèmes pontés. Cette méthode permet, lorsque les orbitales des ligands sont clairement identifiées de réduire considérablement la taille du calcul.

Le texte qui suit a été publié dans la revue "Physical Review B", volume 68, page 125103, le 8 septembre 2003. Il est aussi disponible sur support électronique [209], sous la référence arXiv :Cond-Mat/312370.

##### Titre original :

##### "Role of dynamical polarization of the ligand-to-metal charge transfer excitations in ab initio determination of effective exchange parameters"

Alain Gellé <sup>1</sup>, Marketa L. Munzarová <sup>2</sup>, Marie-Bernadette Lepetit <sup>1</sup>, Francesc Illas <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Physique Quantique, IRSAMC / UMR 5626, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 4, France

<sup>2</sup>National Center for Biomolecular Research, Masaryk University, Faculty of Sciences, Kotlarska 2, CZ- 611 37 Brno, Czech Republic

<sup>3</sup>Departament de Química Física & Centre especial de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona & Parc Científic de Barcelona, C/ Martí i Franqués 1, 08028 Barcelona, Spain

**Abstract :** The role of the bridging ligand on the effective Heisenberg coupling parameters is analyzed in detail. This analysis strongly suggests that the ligand-to-metal charge transfer excitations are responsible for a large part of the final value of the magnetic coupling constant. This permits to suggest a new variant of the difference dedicated configuration interaction (DDCI) method, presently one of the most accurate and reliable for the evaluation of magnetic effective interactions. This method treats the bridging ligand orbitals mediating the interaction at the same level than the magnetic orbitals and preserves the high quality of the DDCI results while being much less computationally demanding. The numerical accuracy of the new approach is illustrated on various systems with one or two magnetic electrons per magnetic center. The fact that accurate results can be obtained using a rather reduced configuration interaction space opens the possibility to study more complex systems with many magnetic centers and/or many electrons per center.

#### Introduction

Strongly correlated systems have attracted a lot of attention in the last decade. Indeed, chemists have synthesized a large number of materials and new families of molecular systems which present unusual and fascinating properties directly related to the strongly correlated character of their electronic structure. One can cite as examples the high- $T_c$  superconducting copper oxides [1, 2], colossal magnetoresistant manganite oxides [19], photo-magnetic polycyanides molecules [88] and materials [20], molecular magnets [89], etc.

In all these materials a few electrons (per unit

cell) are responsible for their spectacular properties. These electrons are usually unpaired and localized both spatially and energetically near the Fermi level (from now on we will refer to them as magnetically active electrons). Consequently, the electronic wave function of these systems is essentially multiconfigurational and cannot be correctly treated by single-reference based methods such as Hartree-Fock plus perturbation theory or even density functional theory [21]. The description and rationalization of the physical properties of these systems is usually carried out in terms of effective valence-bond (VB) type Hamiltonians describing the interactions between the above defined magnetically active electrons [15, 90]. Among the most widely used effective

models we quote the Heisenberg [9–11] model — which describes the effective exchange between unpaired electrons — or the  $t-J$  [8,22] model — which treats in addition to the exchange phenomenon the hole or electron hopping. Clearly, properties such as the metallic versus insulating character of a given compound, the total magnetization or the magnetic order, depend on the relative amplitudes of the different effective integrals. Therefore, it is of crucial importance to be able to quantify the different effective terms of these models. Unfortunately, experimental data are often unable to determine these effective parameters and, for this purpose, it is necessary to rely on accurate *ab initio* quantum-chemical calculations [23].

Here, it is worth to mention that in the recent years a large amount of the quantum chemical calculations has been carried out within the framework of density functional theory (DFT). However, it is well known that these methods badly fail in the treatment of such strongly correlated systems. For instance, DFT fails even to predict the insulating character of NiO [91]. Also, one needs to recall that DFT methods tend to largely overestimate the singlet triplet local excitation energy associated with the magnetic coupling in the high- $T_c$  cuprate superconductors [92]. For the  $La_2CuO_4$  compound, the local density approximation (LDA) estimates of the local magnetic exchange range from 600 to 800 *meV* according to the functional used. The experimental measurements [93] yield  $135 \pm 6$  *meV*. For such problems it is therefore necessary to rely on wave-function, multireference, *ab initio*, spectroscopy methods such as the difference dedicated configurations interaction [211] (DDCI) which has proved to be able to quantitatively reproduce the magnetic coupling constant of a large family of magnetic systems [23]. The DDCI method uses a configurations interaction expansion of the electronic wave function which is specially designed for the calculation of excitation energies involving essentially open-shell states. This configuration interaction (CI) method is based on the choice of the so-called valence complete active space (CAS), on which a CI expansion is constructed including all possible Slater determinants belonging to the CAS, plus a selection of the single and double excitations out the CAS determinants. This selection is done in order to eliminate from the Hamiltonian matrix all configurations that do not contribute to the considered energy difference at the second order of perturbation theory, that is all double excitations from two inactive orbitals toward two virtual ones.

The DDCI based approaches have been proved to yield very accurate results for the calculation of excitation energies in magnetic systems, both for molecular spectroscopy and local excitations in solids. On top of the results already mentioned [23], one can cite the remarkable accuracy of the calculation of the singlet triplet excitation energy in oxalato-bridged  $Cu(II)$  binuclear complexes, where the error of the DDCI method is smaller than  $5\text{ cm}^{-1}$  compared to the experimental data [94], the prediction of the magnetic exchange in superconductor copper oxides [24] or the on-rung doublet-doublet excitation on the famous  $\alpha'NaV_2O_5$  [25].

While the DDCI method offers the possibility of accurate determinations of effective parameters for strongly correlated systems it has a rather serious drawback. This is the dimension of the Hamiltonian matrix to be diagonalized with a concomitant huge numerical cost. This problem may even render the calculation unfeasible for systems with too many open shells arising from several magnetic atoms, several open-shell orbitals per center or too large ligands. Indeed, the dimension of the CI space scales as  $n_{CAS} \times n_{\text{norb}}^2 \times n_{\text{occ}}$  where  $n_{CAS}$  is the number of determinants in the complete active space, CAS, used as reference space,  $n_{\text{norb}}$  and  $n_{\text{occ}}$  refer respectively to the total number of orbitals and the number of inactive orbitals. It would therefore be highly desirable to determine the key contributions to the energy difference within the DDCI space and hence be able to restrict the diagonalization space to these configurations without significant loss of accuracy. It is clear that such an analysis may be system-type and excitation-type dependent. Nevertheless, a detailed analysis of the different physical contributions strongly suggests that some general rules exists. In this paper we will describe these rules by examining the magnetic coupling parameters of various bridged bimetallic systems, either molecular or embedded cluster models of magnetic materials with localized magnetic moments.

The next section analyzes the physics of the through-bridge effective magnetic exchange related to the singlet-triplet excitation. In view of this analysis, section 4.4-c describes the physical content of the DDCI wave function, as well as some simplified versions such as DDCI2 and CAS+single and proposes an alternative method to DDCI. Section 4.4-c proposes a numerical criterion for the selection of the pertinent ligand orbitals to be included in the alternative method and will present a systematic numerical study of both methods on a series of copper- and nickel-based compounds. Finally sec-



tion 4.4-c reports the conclusions and perspectives.

### On the bridging ligand role

The locality of the effective magnetic exchange integrals has been largely discussed in the literature [15, 23, 95, 96]. It has been shown, both theoretically and numerically, that it can be described within a system fragment involving only (i) the two centers supporting the magnetically active electrons (from now on denoted as the magnetic centers), (ii) the bridging ligands, and (iii) the first shell of neighboring closed-shell chemical entities responsible for the screening of the interaction. It is clear that for an analysis of the interactions within the valence shell, only the magnetic centers, associated with their magnetic orbitals supporting the magnetically active electrons, and the bridging ligands need to be considered.

Let us first suppose that each magnetic center supports one unpaired electron. The effective exchange  $\mathcal{J}_{ab}$  between these magnetically active electrons can be analyzed using quasi-degenerated perturbation theory [16, 90]. The magnetically active electrons being strongly correlated the most natural model space is composed of the two neutral determinants  $|\left(\prod_i \varphi_i^2\right) a\bar{b}\rangle$  and  $|\left(\prod_i \varphi_i^2\right) b\bar{a}\rangle$ , where  $a$  and  $b$  are the two magnetic orbitals respectively associated with the two magnetic centers  $A$  and  $B$ , and  $\varphi_i$  stands for any of the doubly occupied orbitals. Clearly, the strongly correlated character of this problem necessitates that correlation effects be accounted for in the zeroth-order Hamiltonian, while the delocalization can be described in the perturbative part. For this reason we will assume an Epstein-Nesbet [17] partition of the Hamiltonian and a zeroth-order wave function written in terms of the localized above cited determinants. In addition, the two magnetic centers, being bridged by closed-shell ligands, are separated by a rather large distance. Therefore, the direct interaction between them, such as the direct exchange integral  $K_{ab}$  and the through-space hopping integral  $t_{ab}$  can be considered as negligible in front of the through-bridge interactions. As a consequence the through-space Anderson's superexchange mechanism, that scales as  $4t_{ab}^2/U$  is negligible in such bridged systems. We will consequently consider only the through-bridge interactions in the forthcoming analysis. The leading term of the effective exchange integral thus results from the fourth perturbative order (see fig. I.50) and can be expressed

as a function of a bridging-ligand orbital  $l$ ,

$$\mathcal{J}_{ab} = -2 \left( F_{al}^{(al)} \right)^2 \frac{\left( F_{al}^{(l)} \right)^2}{(\Delta_1)^2} U - 4 \frac{\left( F_{al}^{(al)} \right)^2 \left( F_{al}^{(b)} \right)^2}{(\Delta_1)^2 \Delta_2} \quad (\text{I.36})$$

where  $F$  stands for the appropriate Fock operator and  $H$  for the Hamiltonian. If  $C$  symbolizes the remaining doubly occupied orbitals  $\left(\prod_{i \neq l} \varphi_i^2\right)$  and  $a$  and  $b$  are supposed symmetry related, one has

$$\begin{aligned} F_{al}^{(al)} &= \langle C a l \bar{l} b | F | C a l \bar{a} \bar{b} \rangle \\ F_{al}^{(l)} &= \langle C b \bar{b} l \bar{l} | F | C b \bar{b} l \bar{a} \rangle \\ F_{al}^{(b)} &= \langle C b \bar{b} a \bar{l} | F | C b \bar{b} a \bar{a} \rangle \\ \Delta_1 &= \langle C a \bar{a} l \bar{b} | H | C a \bar{a} l \bar{b} \rangle - \langle C a l \bar{l} b | H | C a l \bar{l} b \rangle \\ U &= \langle C a \bar{a} l \bar{l} | H | C a \bar{a} l \bar{l} \rangle - \langle C a l \bar{l} b | H | C a l \bar{l} b \rangle \\ \Delta_2 &= \langle C a \bar{a} b \bar{b} | H | C a \bar{a} b \bar{b} \rangle - \langle C a l \bar{l} b | H | C a l \bar{l} b \rangle \end{aligned}$$

In the case of  $S = 1$  atoms, such as  $Ni^{2+}$ , the two (quasi-)degenerated  $e_g$ -like orbitals support two ferromagnetically coupled unpaired electrons. The exchange integral then involves the  $|S_z(A) = 1; S_z(B) = 0\rangle$  and  $|S_z(A) = 0; S_z(B) = 1\rangle$  configurations. In this case two ligand orbitals have to be involved, respectively coupling the two types of  $e_g$  orbitals [let us say  $e_g(1)$  and  $e_g(2)$ ]. It can be simply shown that (i) the effective exchange integral is still equal to the singlet triplet excitation energy, (ii) the above mechanism is still valid for each of the  $e_g$  orbitals, and (iii) the total exchange can be expressed as  $\mathcal{J}_{ab} = 1/2 \mathcal{J}_{ab}[e_g(1)] + 1/2 \mathcal{J}_{ab}[e_g(2)]$ .

From the above expressions it results that the first order correction to the singlet  $|\psi_0(Sg)\rangle = (|C l^2 a \bar{b}\rangle + |C l^2 b \bar{a}\rangle) / \sqrt{2}$  state is due to the ligand to metal charge transfer configurations, the second order correction resulting from the double ligand-to-metal charge-transfer and the metal-to-metal charge transfer configurations. These first and second order corrections are highly related to the perturbative evaluation of the above effective exchange since

$$\begin{aligned} |\psi_1(Sg)\rangle &= \\ &- \frac{\sqrt{2} F_{al}^{(al)}}{\Delta_1} \frac{|C a^2 l \bar{b}\rangle + |C a^2 b \bar{l}\rangle + |C b^2 l \bar{a}\rangle + |C b^2 a \bar{l}\rangle}{2}, \\ |\psi_2(Sg)\rangle &= -2 \frac{F_{al}^{(al)} F_{al}^{(l)}}{\Delta_1 U} \frac{|C l^2 a^2\rangle + |C l^2 b^2\rangle}{\sqrt{2}} \\ &- 2\sqrt{2} \frac{F_{al}^{(al)} F_{al}^{(b)}}{\Delta_1 \Delta_2} |C a^2 b^2\rangle \end{aligned}$$

The quality of the description of the effective exchange  $\mathcal{J}_{ab}$  will therefore be conditioned by the nu-

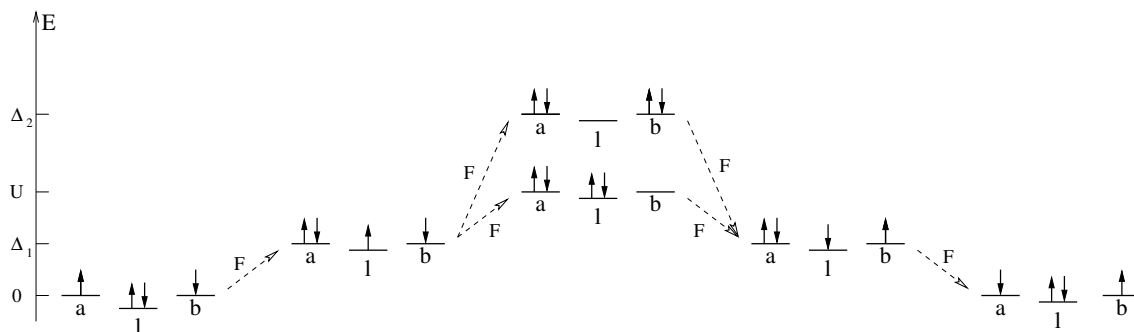


Figure I.50: Through-bridge effective exchange mechanism.

merical accuracy of the above effective first and then second order wave-function coefficients. It is well known that renormalization of these coefficients due to the dynamical polarization and correlation effects are dominated by the screening effects; this is the dynamical repolarization of the different above configurations [97]. One can therefore expect that the dynamical repolarization of ligand-to-metal charge-transfer configurations will be crucial for the accuracy of the effective exchange.

### On the dynamical repolarization of the ligand-to-metal charge-transfer configurations

The difference dedicated configurations interaction method have been very successful in accurately predicting the effective magnetic exchange integrals. In order to propose a computationally less demanding but equally accurate method, it is of great interest to analyze how the above cited ligand-to-metal charge-transfer and how their corresponding dynamical polarization contributions are accounted for in the DDCI method.

Let us now briefly recall the main principles of the DDCI or DDCI3 and of the DDCI1 and DDCI2 simplified versions. The DDCI starts from a multireference configuration interaction (CI) wave functions containing all single and double excitations that can be constructed from all determinants defining a minimal complete active space (CAS). This minimal CAS does only contains the magnetically active orbitals and electrons and therefore while it includes the superexchange mechanisms it does not account for the through bridge interactions. The DDCI method is based on the restriction of the CI space to all single and double excitations on the CAS determinants which do contribute to the effective exchange integral (or equivalently singlet-

triplet excitation energy) at the second order of perturbation (see fig. I.51).

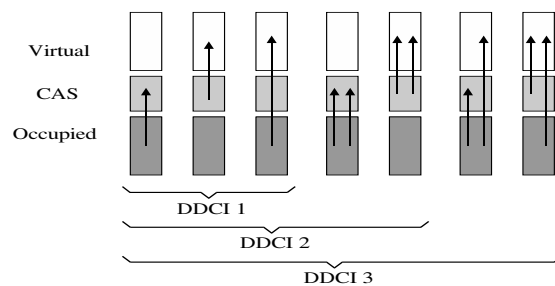


Figure I.51: Schematic representation of the DDCI1, DDCI2, and DDCI3 or DDCI configurations.

The DDCI (often referred to as DDCI3) space therefore include all double-excitations on the CAS determinants — complemented by the necessary determinants to have spin- and symmetry-adapted configurations — except the two-holes two-particles determinants. Hence, the double excitations from two doubly-occupied orbitals toward two virtual ones are not included in the DDCI space. The DDCI2 space excludes in addition all two-holes one-particle and one-particle two-holes excitations (see fig. I.51). Finally the DDCI1 space is the configuration space of all single excitations on the CAS — of course, again completed for spin and space symmetry. One immediately sees that the reference determinants involved in  $|\Psi_0(Sg)\rangle$  and  $|\Psi_0(Tp)\rangle$  are included in the CAS, as well as the metal ionic configurations. The ligand-to-metal charge transfer configurations already appear in the DDCI1 space, while the double ligand-to-metal charge-transfers appear in the DDCI2 space. The dynamical polarization effects on these configurations correspond precisely to the single excitations. Therefore these effects enter at the DDCI1 level for the reference determinants as well as for the metal ionic deter-

minants. The dynamical polarization of the ligand-to-metal charge-transfer configurations are spread over the DDCI1, DDCI2, and DDCI3 (the most numerous) spaces (see Appendix B page 93). Finally, the dynamical polarization of the double ligand-to-metal charge-transfer configurations are not taken into account in the DDCI space. The very good results of the DDCI method, despite the lack of the double transfers screening effects, can be attributed to the fact that these double transfers have usually a negligible contribution to the effective exchange process (their weight is, for instance smaller, than  $2.1 \times 10^{-2}$  in the triplet or singlet wave function in the case of the copper oxide compounds).

Table I.3 details the effective exchange integral on a few copper oxide and nickel fluoride systems as computed using the DDCI2 and DDCI3 methods (see Appendix A page 93 for computational details). The difference between the DDCI2 and DDCI3 results range between 30 to 40% of the nominal value of the exchange integral on the copper oxides and around 20% on the nickel fluorides. These large differences are in agreement with the above analysis on the crucial role of the ligand-to-metal charge-transfer repolarization which largest contributions are treated at the DDCI3 level only (see Appendix B page 93).

Compound	DDCI1	DDCI2	DDCI3	Exp.
<i>La</i> <sub>2</sub> <i>CuO</i> <sub>4</sub>	-91.1	-96.3	-145.5	-135. [93]
<i>HgBa</i> <sub>2</sub> <i>CuO</i> <sub>4</sub>	-87.3	-92.5	-153.7	
<i>Sr</i> <sub>2</sub> <i>CuO</i> <sub>2</sub> <i>Cl</i> <sub>2</sub>	-69.3	-73.3	-131.0	-125 [98]
<i>TlBa</i> <sub>2</sub> <i>CuO</i> <sub>5</sub>	-95.6	-101.4	-166.7	
<i>KNiF</i> <sub>3</sub>	-5.09	-5.38	-6.82	-8.2 [99]
	-5.03	-5.30	-6.64	
<i>K</i> <sub>2</sub> <i>NiF</i> <sub>4</sub>	-5.52	-5.84	-7.34	-8.6 [100]
	-5.46	-5.76	-7.18	

Table I.3: DDCI2 versus DDCI3 evaluation of the effective exchange integrals between copper or nickel atoms (in meV). In the copper compounds the exchange integral as been computed as the singlet-triplet local excitation energy, while for the nickel compounds, due to the spin 1 character of the nickel atoms, the exchange integral has been computed both from the triplet-quintet excitation energy (first line) and from the singlet-triplet excitation energy (second line). It can be noted that both methods yield equivalent results.

One can therefore suggest to include the ligand-to-metal charge-transfer configurations already in the CAS. This is simply achieved by adding the bridging ligand orbital to the CAS. In this way the

repolarization of the ligand-to-metal charge transfers configurations as well as the repolarization of the ligand-to-metal double charge transfers would be accounted for at the DDCI1 level.

Looking at the CI space sizes, the size of the DDCI1 space scales as  $n_{\text{CAS}} \times n_{\text{occ}} \times n_{\text{virt}}$ , while the DDCI space scales as  $n_{\text{CAS}} \times n_{\text{orb}} \times n_{\text{occ}} \times n_{\text{virt}}$  where  $n_{\text{CAS}}$ ,  $n_{\text{orb}}$  and  $n_{\text{occ}}$  have the same meaning as in the Introduction and  $n_{\text{virt}}$  is the number of virtual orbitals. It immediately follows that in addition to a better treatment of the ligand-to-metal charge transfer excitations, the DDCI1 method built up on an extended CAS will be less computationally demanding despite the increase of the CAS size.

## Results

The key question is now how to determine a systematic procedure to select, within the doubly occupied orbitals, the pertinent ligand orbital(s) that mediate the effective exchange interactions. This is not an easy task because, although the line of reasoning in the previous section follows a localized orbital scheme, the actual calculations are carried out in a delocalized basis as usual in ab initio calculations.

In the DDCI procedure the orbitals are usually defined using a minimal CASSCF procedure for the high spin state. We will stick on this point and extract from the minimal CAS inactive orbitals the pertinent ligand ones. The magnetically active orbitals are essentially of atomic nature (*nd* orbitals of the metal atoms) and thus the ligand orbitals optimally mediating the exchange interaction should (i) exhibit a large overlap with these *nd* atomic orbitals [this ensures a large numerator in Eq. I.36], (ii) be close enough to the Fermi level in order to preserve the perturbative expression [small denominators also in Eq. I.36].

Table I.4 shows the overlap between the copper  $3d_{x^2-y^2}$  (respectively nickel  $3d_{z^2}$  and  $3d_{x^2-y^2}$ ) atomic orbitals and the highest energy doubly occupied orbitals, those located immediately below the Fermi level.

One immediately notices that in most cases, except for the *TlBa*<sub>2</sub>*CuO*<sub>5</sub> compound, there is one ligand orbital per symmetry that exhibits a non-negligible overlap with each of the considered  $3d$  atomic orbitals. The choice of the bridging ligand orbital to add to the CAS appears thus to be quite unambiguous (two orbitals for the copper

Compound	AO	Overlap square $\times 10^3$							
		$a_g$ irrep.				$b_{2u}$ irrep.			
$La_2CuO_4$	$d_{x^2-y^2}$	1	<b>18</b>	3	2	1	<b>31</b>	1	
$HgBa_2CuO_4$	$d_{x^2-y^2}$	2	<b>28</b>	3	1	2	<b>46</b>	1	
$Sr_2CuO_2Cl_2$	$d_{x^2-y^2}$	2	<b>23</b>	4	2	2	<b>43</b>	1	
$TlBa_2CuO_5$	$d_{x^2-y^2}$	5	<b>29</b>	4	3	19	<b>41</b>	0	
$KNiF_3$	$d_{x^2-y^2}$	0	<b>4</b>	<b>3</b>	1	0	<b>11</b>	<b>3</b>	0 0
	$d_{z^2}$	0	<b>1</b>	<b>8</b>	0	0	<b>4</b>	<b>9</b>	0 0
$K_2NiF_4$	$d_{x^2-y^2}$	1	<b>6</b>	<b>1</b>	0	0	<b>13</b>	<b>0</b>	0 0
	$d_{z^2}$	0	<b>0</b>	<b>13</b>	1	0	<b>0</b>	<b>17</b>	0 0

Table I.4:  $10^3$  the square of the overlap between the atomic 3d orbital of the magnetic atoms as specified in the second column and the first doubly-occupied orbitals below the Fermi level. Only orbitals belonging to the same irreducible representation as the magnetically active orbitals, namely,  $a_g$  and  $b_{2u}$ , have been considered. The orbitals are ordered in increasing energetic order from left to right within each irreducible representation.

compounds and four for the nickel ones). At this point one should notice that, unlike the usual description of the mediated effective exchange, there is not only one bridging orbital that contribute (two for  $S = 1$  magnetic atoms) but one per magnetic orbital. For the case of the  $La_2CuO_4$  copper oxide compound, these orbitals are represented in Fig. I.52. While the  $b_{2u}$  orbital has a large coefficient of the bridging oxygen  $p_x$  orbital, this is not the case for the  $a_g$  orbital that does not have any significant weight on any orbital of the bridging oxygen. Yet, this  $a_g$  orbital has to be considered, since, according to our results, the antiferromagnetism is otherwise strongly overestimated. Indeed, a DDCI2 calculation on the minimal CAS yields an effective exchange integral of  $-86$  meV. The DDCI2 result improves to  $-141$  meV when both ligand  $a_g$  and  $b_{2u}$  orbitals are included in the active space, but deteriorates to  $-196$  meV when solely the ligand  $b_{2u}$  orbital is added and to  $-39$  meV when solely the ligand  $a_g$  orbital is added.

Consequently, DDCI1 calculations have been performed using CAS spaces enlarged to the two ligand orbitals for the copper oxides and the four ligand orbitals for the nickel fluoride (see Appendix A page 93 for computational details). Results are reported in Table I.5 and compared with the DDCI3 reference calculations using the minimal CAS.

From the results in Table I.5, it is clear that DDCI3 using minimal CAS as reference for single and double excitations and the DDCI1 based on the extended CAS reference essentially yield the same results, except for the  $TlBa_2CuO_5$  compound. Indeed, in the other copper oxides, the relative error between the two methods is always smaller than 6%, being as weak as 1.3% for the  $HgBa_2CuO_4$  com-

Compound	min. CAS DDCI 3	ext. CAS DDCI 1	exp.
$La_2CuO_4$	-145.5	-148.9	-135.5
$HgBa_2CuO_4$	-153.7	-155.8	
$Sr_2CuO_2Cl_2$	-131.0	-138.7	-125
$TlBa_2CuO_5$	-166.7	-125.2	
$KNiF_3$	-6.82	-7.20	-8.2
	-6.64	-7.08	
$K_2NiF_4$	-7.34	-7.62	-8.6
	-7.18	-7.51	

Table I.5: Extended CAS DDCI1 in meV and minimal CAS DDCI3 evaluations of the effective exchange integrals. For the nickel compound the first line corresponds to the effective exchange evaluated from the triplet-quintet excitation energy, while the second line corresponds to the evaluation from the singlet-triplet excitation energy.

pound. These results therefore confirm the previous analysis that the crucial physical effect to be accounted for in the DDCI3 wave function is the dynamical repolarization of the ligand-to-metal charge transfer configurations. Nevertheless, it is noticeable that the only case giving lesser quality results is the case for which it was not possible to clearly identify the bridging ligand orbitals.

In the nickel compounds the relative error between the two methods is somewhat larger due to the weakness of the exchange. The absolute error is however only of about half a meV with the DDCI1 results being slightly closer to the experimental values. The improvement can be understood by the fact that the repolarization of the double ligand-to-metal charge transfer is accounted for in

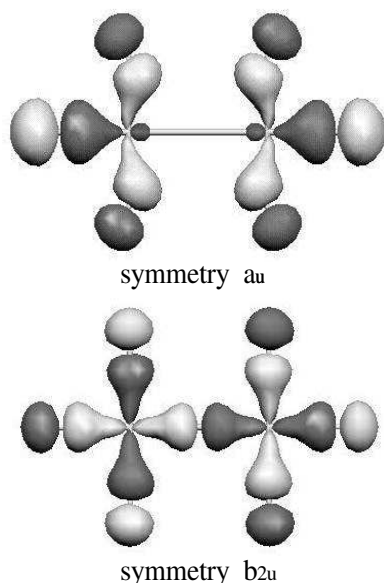


Figure I.52: Ligand orbitals of the copper oxide compounds having a non-negligible overlap with the 3d atomic orbitals of the copper. These orbitals are composed of atomic 2p orbitals of the oxygens, pointing toward the copper atoms

the extended-CAS-DDCI1 calculation while it is not in the minimal-CAS-DDCI3 one. It is worth pointing out that in the nickel compounds the fact that four magnetic orbitals and four ligand orbitals are involved increases considerably the number and importance of double ligand-to-metal charge transfer.

## Conclusion

From a careful analysis of the mechanism of the through-bridge effective exchange interactions between two magnetic atoms, we have shown that one of the crucial effects in the effective exchange mechanism is the ligand to metal charge transfer. From this analysis, it appears that an accurate evaluation of the effective exchange integral (or equivalently of the singlet-triplet excitation energy) requires a proper treatment of the dynamical repolarization on these charge transfer configurations. To this end a method has been proposed for the determination of the bridging ligand orbitals involved in these charge transfer excitations. It is therefore proposed to include these mechanisms already in the zeroth-order wave function. To this end it is enough to include the bridging ligand orbitals in the complete active space (CAS). It is noticeable, that

on a rather large series of compounds the evaluation of the effective exchange using the traditional minimal-CAS-DDCI3 method and using the present enlarged-CAS-DDCI1 approach yield almost identical results provided that the bridging ligand orbitals can be determined without ambiguity.

There is a very important practical consequence of the present study. The final dimension of the configuration interaction space in the enlarged-CAS-DDCI1 strategy is considerably smaller than the one corresponding to the traditional minimal-CAS-DDCI3. This permits us to lift the bottleneck encountered in the DDCI method when applied to systems with more magnetic centers or more magnetic orbital and electrons per center, i.e., the very large dimension of the CI space leading to almost intractable diagonalization problems. Indeed, in most systems, the number of single excitations out of the extended CAS are much less numerous than the DDCI space on the minimal CAS. In cases where the double ligand-to-metal charge transfers are non negligible, one can even expect the enlarged-CAS-DDCI1 method to yield better results than the minimal-CAS-DDCI3. Indeed, the repolarization of these double transfer excitations is properly taken into account in the former method while they are totally omitted in the latter.

To conclude, the present study points out the crucial importance of the repolarization of the charge transfer and double charge transfer excitations, in order to accurately determine the effective exchange (or magnetic coupling) constants, and it proposes a simple yet efficient method to include these effects. It is suggested that this new procedure will permit the study of systems with a larger number of magnetic electrons and orbitals such as the technologically relevant  $LaMnO_3$  related compounds.

## acknowledgments

This research has been supported by the Spanish DGICYT Grant No. BQU2002-04029-CO2-01 and, in part, by Generalitat de Catalunya Grant No. 2001SGR-00043. The authors are indebted to Dr. D. Maynau for providing us with the last version of the CASDI set of programs used in most of the presented calculations. Computer time was provided by the Centre de Supercomputació de Catalunya, CESCA, and Centre Europeu de Paral·lelisme de Barcelona, CEPBA, through IHP, program under Contract No. HPRI-CT-1999-00071 held by the CESCA/CEBPA. A.G. is grateful to

the European Community and the Université Paul Sabatier for financing his stay in Barcelona through the abovementioned IHP program and ATUPS programs. M.L.M. gratefully acknowledges Grant No. LN00A016 from the Ministry of Education of the Czech Republic and financial support from the French government that enabled her stay in Toulouse.

## Appendix A

The  $La_2CuO_4$ ,  $HgBa_2CuO_4$ ,  $TlBa_2CuO_5$ ,  $Sr_2CuO_2Cl_2$  compounds are of perovskite geometry. The copper atoms are localized in  $CuO_2$  planes, responsible for the conduction and superconduction properties of the systems. These compounds are essentially ionic crystals, the copper being in the  $Cu^{2+}$  oxidation state with a  $3d^9 4s^0$  configuration. The ligand field splitting results in a magnetic nondegenerated  $3d_{x^2-y^2}$  orbital.

The nickel-based compounds exhibit similar perovskite structure. The nickel atoms exhibit a  $Ni^{2+}$  oxidation state with a high-spin ( $S = 1$ )  $3d^8$  atomic configuration. In this case the magnetic orbitals are the two  $e_g$  orbitals of the  $O_h$  symmetry group.

The geometry of the systems computed here have been extracted from x-ray experimental data [101]. The embedding have been derived in order to account for the major effects of the rest of the crystal on the cluster under consideration, namely the electrostatic potential, the exclusion effects of the electrons of the rest of the crystal on the computed fragment orbitals.

The metal atoms are treated using core pseudo-potentials and valence  $3 - \zeta$  quality basis set [102]. The bridging atoms are treated using large ANO basis set [103] and the other ligands using effective core potentials and valence  $3 - \zeta$  quality basis set [104].

The CASSCF calculations have been performed using the MOLCAS Version 5.2 package [105].

## Appendix B

Figure I.53 displays the different configurations involved in the enlarged CAS DDCI1, DDCI2, and DDCI3 spaces as a function of the minimal CAS DDCI1, DDCI2, and DDCI3 spaces.

*(Les références du texte sont incluses dans les références reportées à la fin de cet ouvrage.)*

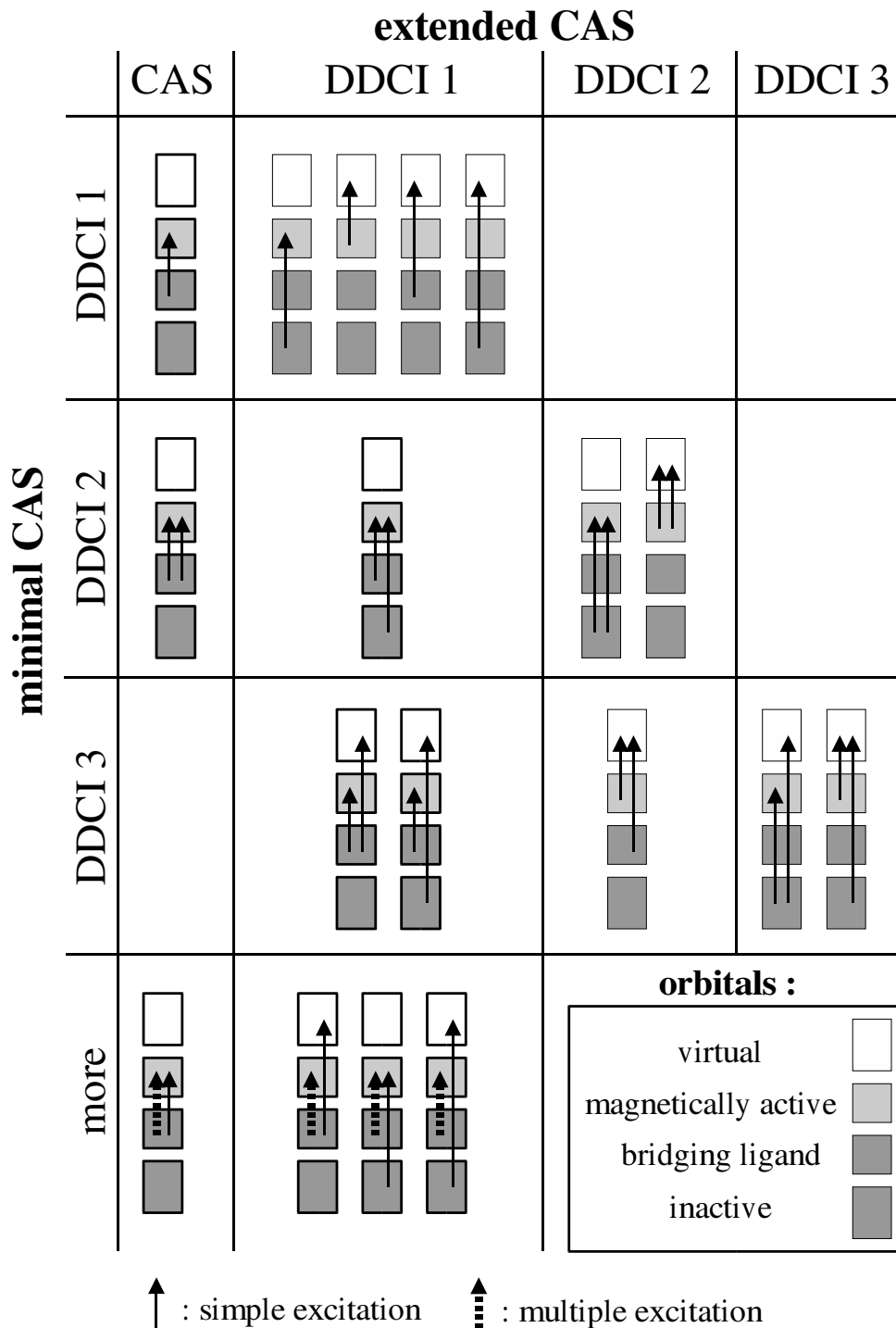


Figure I.53: Decomposition of the enlarged CAS DDCI1, DDCI2, and DDCI3 spaces on their minimal CAS counterparts.

## 5 Extraction de paramètres

### 5.1 Extraire l'information

La calcul *ab initio* permet d'obtenir les fonctions d'ondes de certains états du fragment ainsi que leurs différences d'énergie. Dans nombre de cas, les fonctions d'ondes des états propres de l'hamiltonien modèle sont entièrement déterminées par la symétrie du problème, et seules les différences d'énergie des états du fragment sont nécessaires pour obtenir les valeurs effectives des paramètres de l'hamiltonien modèle. C'est le cas par exemple lorsque l'on s'intéresse au couplage magnétiques entre deux sites portant des spins 1/2. Ce couplage peut être obtenu par la différence d'énergie entre les états triplet et singulet. C'est aussi le cas lorsque l'on recherche l'intégrale de saut d'un électron entre deux sites équivalents. Celle-ci est donnée par la demi différence d'énergie entre les deux états doublets du fragment contenant deux sites et un seul électron actif.

Dans d'autres cas cependant, on doit avoir recours à la fonction d'onde pour extraire les paramètres. C'est en particulier nécessaire pour déterminer la valeur de l'intégrale de saut entre deux sites non-équivalents. Dans ce cas on ne considère bien entendu pas toute la fonction d'onde, qui pour un calcul *ab initio* d'interaction de configurations comporte quelques centaines de milliers de déterminants, mais juste sa projection sur l'espace modèle que l'on notera  $|\tilde{\psi}\rangle$  :

$$|\tilde{\psi}\rangle = \frac{P|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P|\psi\rangle}}$$

où  $|\psi\rangle$  est la fonction d'onde calculée d'un des états du fragment, et  $P$  le projecteur sur l'espace modèle. Les paramètres sont donc calculés en fonction des différences d'énergie et de ces fonctions d'onde projetées sur l'espace modèle.

Dans certains cas le nombre de conditions du problème est supérieur au nombre de paramètres à ajuster. On peut alors se demander, si l'on doit ne tenir compte que d'une partie choisie des conditions, ou s'il l'on doit ajuster les paramètres afin de satisfaire au mieux, l'ensemble des conditions. Afin d'illustrer ce problème, considérons l'exemple d'un fragment de deux sites non-équivalents  $a$  et  $b$ , contenant un seul électron actif. L'intégrale de saut et la différence d'énergie entre les sites, sont obtenues à partir du calcul des états doublets du fragment. Ce calcul conduit à l'obtention de la différence d'énergie entre les états ainsi qu'aux deux fonctions d'onde, lesquelles une fois projetées sur l'espace modèle, peuvent se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}_1\rangle &= \sin(\theta_1) |a\rangle + \cos(\theta_1) |b\rangle \\ |\tilde{\psi}_2\rangle &= -\cos(\theta_2) |a\rangle + \sin(\theta_2) |b\rangle \end{aligned}$$

Dans le cas idéal, les angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont égaux. Les fonctions d'onde projetées sont alors orthogonales, et les conditions posées par ces fonctions d'ondes sont identiques. La différence d'énergie entre les sites et l'intégrale de saut sont alors uniquement déterminées. Dans la pratique les deux fonctions ne sont pas compatibles ( $\theta_1 \neq \theta_2$ ), et l'on doit choisir une démarche à adopter. On peut raisonnablement différencier trois cas.

1. Les états sont proches en énergie, et les conditions du problème sont relativement compatibles (dans l'exemple présenté cela correspond à  $\theta_1 \sim \theta_2$ ). Dans ce cas on détermine les valeurs des paramètres effectifs qui reproduisent aux mieux toutes les conditions par une méthode des moindres carrés.
2. Les états ont de grandes différences d'énergie et les conditions sont relativement incompatibles. Dans ce cas il est raisonnable de supprimer l'information relative aux états de plus haute énergie (dans l'exemple présenté on ne conservera que la fonction d'onde du doublet fondamental). L'hamiltonien effectif ne décrira donc que les états de plus basse énergie, la présence des autres états dans l'espace modèle n'étant dans ces cas là nécessaire que pour compléter l'espace.



3. Les états sont proches en énergie et les conditions sont incompatibles. Dans ce cas il y a un réel problème lié au choix même de l'espace modèle ou du type d'interactions. On peut devoir élargir l'espace modèle si le problème provient de la non-orthogonalité des fonctions d'onde projetées. On rappelle en effet que cette non orthogonalité ne peut survenir que si la norme de la projection des fonction d'onde calculées sur l'espace modèle est très différente de un. Si la cause n'est pas la non-orthogonalité des fonctions d'onde projetées, l'incompatibilité des conditions peut provenir d'un nombre trop restreint de degrés de libertés de l'hamiltonien. Dans ce cas, il faut analyser quelles sont les interactions qui ont pu être négligées à tort.

Dans la suite de cette section, nous nous intéresserons au premier de ces trois cas, et en particulier à la méthode utilisée pour ajuster les paramètres effectifs afin de reproduire au mieux les fonctions d'onde projetées et les différences d'énergie.

## 5.2 Première méthode

Nous présentons ici une première méthode d'ajustement des paramètres effectifs, réalisée par une méthode de moindres carrés. Nous noterons  $x_p$  la valeur de ces paramètres et  $\tilde{H}_p$  les opérateurs associés. Par exemple, dans le cas d'une intégrale de saut  $t_{ab}$  entre deux orbitales  $a$  et  $b$ ,  $\tilde{H}_{t_{ab}}$  sera égal à

$$\tilde{H}_{t_{ab}} = \sum_{\sigma} (c_{a,\sigma}^{\dagger} c_{b,\sigma} + c_{b,\sigma}^{\dagger} c_{a,\sigma})$$

L'hamiltonien effectif  $\tilde{H}$  dépend linéairement de la valeur des paramètres :

$$\tilde{H} = \sum_{p=1}^{n_p} x_p \tilde{H}_p$$

où  $n_p$  est le nombre de paramètres. Le problème consiste donc à trouver la valeur de ces paramètres afin que cet hamiltonien reproduise les  $n_v$  vecteurs propres calculés, et les différences d'énergies entre ces vecteurs.

Lorsque l'on connaît les énergies des états propres, et non pas seulement leurs différences d'énergie, le problème revient à chercher l'hamiltonien effectif qui vérifie les équations :

$$\tilde{H} |\tilde{\psi}_i\rangle = \varepsilon_i |\tilde{\psi}_i\rangle \quad \text{avec } 1 < i < n_v \quad (\text{I.37})$$

Il est alors assez naturel de choisir comme valeurs des paramètres, celles qui minimisent le  $\chi^2$  suivant :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n_v} \left| \tilde{H} |\tilde{\psi}_i\rangle - \varepsilon_i |\tilde{\psi}_i\rangle \right|^2$$

Une méthode similaire peut être dérivée, pour le cas qui nous intéresse, où seules les différence d'énergie sont connues. On considère la projection des équations aux valeurs propres I.37 sur une base  $(|\varphi_k\rangle; 1 < k < n)$  de l'espace modèle :

$$\langle \varphi_k | \tilde{H} | \tilde{\psi}_i \rangle = \varepsilon_i \langle \varphi_k | \tilde{\psi}_i \rangle \quad \text{avec } 1 < i < n_v \quad \text{et } 1 < k < n \quad (\text{I.38})$$

Pour simplifier les équations, nous nous intéresserons à partir de maintenant, uniquement à deux des vecteurs calculés,  $|\tilde{\psi}_i\rangle$  et  $|\tilde{\psi}_j\rangle$ . Il est possible de faire apparaître la différence d'énergie entre ces états, en calculant la différence pondérée entre, une équation obtenue pour le vecteur  $|\tilde{\psi}_i\rangle$ , et une équation obtenue pour le vecteur  $|\tilde{\psi}_j\rangle$  :

$$\langle \varphi_l | \tilde{H} | \tilde{\psi}_j \rangle \langle \varphi_k | \tilde{\psi}_i \rangle - \langle \varphi_k | \tilde{H} | \tilde{\psi}_i \rangle \langle \varphi_l | \tilde{\psi}_j \rangle = \Delta_{ij} \langle \varphi_k | \tilde{\psi}_i \rangle \langle \varphi_l | \tilde{\psi}_j \rangle \quad \text{avec } \Delta_{ij} = \varepsilon_j - \varepsilon_i$$

où nous avons multiplié les deux équations respectivement par  $\langle \varphi_l | \tilde{\psi}_j \rangle$  et  $\langle \varphi_k | \tilde{\psi}_i \rangle$ . La valeur du  $\chi^2$  est alors obtenue en tenant compte de toutes les valeurs possibles de  $k$  et  $l$  :

$$\chi_1^2 = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \left( \langle \varphi_l | \tilde{H} | \tilde{\psi}_j \rangle \langle \varphi_k | \tilde{\psi}_i \rangle - \langle \varphi_k | \tilde{H} | \tilde{\psi}_i \rangle \langle \varphi_l | \tilde{\psi}_j \rangle - \delta_{ij} \langle \varphi_k | \tilde{\psi}_i \rangle \langle \varphi_l | \tilde{\psi}_j \rangle \right)^2 \quad (\text{I.39})$$

Il est important de noter que le résultat obtenu dépend de la pondération de la différence que nous avons choisie. En particulier, un résultat similaire aurait pu être obtenu en divisant chacune des deux équations par  $\langle \varphi_k | \tilde{\psi}_i \rangle$  et  $\langle \varphi_l | \tilde{\psi}_j \rangle$ . Cependant cette dernière méthode conduit à diviser des équations par des termes pouvant être très petits. Ceci pose un réel problème, puisque nous n'avons justement pas une bonne précision relative sur les petits coefficients des fonctions d'onde. Au contraire, dans le  $\chi_1^2$  que nous avons défini, un terme de la somme aura d'autant plus de poids, que les coefficients  $\langle \varphi_l | \tilde{\psi}_j \rangle$  et  $\langle \varphi_k | \tilde{\psi}_i \rangle$  seront importants, ce qui est plus raisonnable d'un point de vu physique.

L'expression du  $\chi_1^2$  peut se mettre sous une forme un peu plus lisible. En développant le terme quadratique et en sommant sur  $k$  et  $l$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \chi_1^2 &= \langle \tilde{\psi}_j | \tilde{H}^2 | \tilde{\psi}_j \rangle + \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H}^2 | \tilde{\psi}_i \rangle \\ &\quad + \Delta_{ij}^2 - 2 \langle \tilde{\psi}_j | \tilde{H} | \tilde{\psi}_j \rangle \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H} | \tilde{\psi}_i \rangle - 2 \Delta_{ij} \left( \langle \tilde{\psi}_j | \tilde{H} | \tilde{\psi}_j \rangle - \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H} | \tilde{\psi}_i \rangle \right) \end{aligned}$$

En retranchant  $\langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H} | \tilde{\psi}_i \rangle^2 + \langle \tilde{\psi}_j | \tilde{H} | \tilde{\psi}_j \rangle^2$  à la première ligne de cette dernière équation, et en l'ajoutant à la seconde, l'expression de  $\chi_1^2$  peut se factoriser sous la forme :

$$\begin{aligned} \chi_1^2 &= \left( \langle \tilde{\psi}_j | \tilde{H}^2 | \tilde{\psi}_j \rangle - \langle \tilde{\psi}_j | \tilde{H} | \tilde{\psi}_j \rangle^2 \right) + \left( \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H}^2 | \tilde{\psi}_i \rangle - \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H} | \tilde{\psi}_i \rangle^2 \right) \\ &\quad + \left( \langle \tilde{\psi}_j | \tilde{H} | \tilde{\psi}_j \rangle - \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H} | \tilde{\psi}_i \rangle - \Delta_{ij} \right)^2 \end{aligned}$$

Cette formulation permet de mettre en évidence les conditions imposées à l'hamiltonien effectif. En effet, le dernier terme impose à l'hamiltonien effectif de reproduire correctement la différence d'énergie  $\Delta_{ij}$  calculée, quand aux deux premiers termes, ils imposent que  $|\tilde{\psi}_i\rangle$  et  $|\tilde{\psi}_j\rangle$  soient des vecteurs propres de l'hamiltonien effectif.

Pour généraliser le  $\chi_1^2$  à un nombre quelconque  $n_v$  d'états  $|\tilde{\psi}_i\rangle$ , il faut choisir les différences d'énergies que l'on souhaite faire apparaître dans le  $\chi_1^2$ . Nous avons pris en compte dans l'expression du  $\chi_1^2$ , les différences d'énergie entre états successifs, ceux ci étant classés par énergie croissante. Le  $\chi_1^2$  est alors égal à :

$$\chi_1^2 = \sum_{i=1}^{n_v} \left( \langle \tilde{\psi}_{i+1} | \tilde{H} | \tilde{\psi}_{i+1} \rangle - \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H} | \tilde{\psi}_i \rangle - \Delta_{i,i+1} \right)^2 + \sum_{i=1}^{n_v} 2 \left( \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H}^2 | \tilde{\psi}_i \rangle - \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H} | \tilde{\psi}_i \rangle^2 \right) \quad (\text{I.40})$$

où par convention  $i+1$  est égal à 1 pour  $i = n_v$ . La différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état de plus haute énergie a été rajoutée afin que tout les états jouent un rôle équivalent dans le  $\chi_1^2$ .

L'avantage que présente ce  $\chi_1^2$ , est qu'il dépend quadratiquement de l'hamiltonien, et donc des paramètres  $x_p$ . Il n'existe donc qu'un seul minimum du  $\chi_1^2$ , et les valeurs des paramètres correspondant à ce minimum, peuvent être calculées en résolvant un simple système d'équations linéaires. Ce jeux d'équations

$$\sum_{q=1}^{n_p} A_{pq} x_q = B_p$$

est obtenus en imposant aux dérivées de  $\chi_1^2$  par rapport aux paramètres  $x_p$ , d'être nulles. Les matrices

$A$  et  $B$  sont définies par :

$$\begin{aligned}
 A_{pq} &= 2 \sum_{i=1}^{n_v} \left( \langle \tilde{\psi}_{i+1} | \tilde{H}_p | \tilde{\psi}_{i+1} \rangle - \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H}_p | \tilde{\psi}_i \rangle \right) \left( \langle \tilde{\psi}_{i+1} | \tilde{H}_q | \tilde{\psi}_{i+1} \rangle - \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H}_q | \tilde{\psi}_i \rangle \right) \\
 &+ 2 \sum_{i=1}^{n_v} \left( \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H}_p \tilde{H}_q + \tilde{H}_q \tilde{H}_p | \tilde{\psi}_i \rangle - 2 \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H}_p | \tilde{\psi}_i \rangle \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H}_q | \tilde{\psi}_i \rangle \right)
 \end{aligned} \tag{I.41}$$

$$B_p = 2 \sum_{i=1}^{n_v} \left( \delta_{ij} \langle \tilde{\psi}_{i+1} | \tilde{H}_p | \tilde{\psi}_{i+1} \rangle - \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{H}_p | \tilde{\psi}_i \rangle \right) \tag{I.42}$$

D'un point de vue pratique, on peut très simplement résoudre ce système d'équations en inversant numériquement la matrice  $A$ , les paramètres sont alors donnés par :

$$x_q = \sum_{p=1}^{n_p} (A^{-1})_{qp} B_p$$

La validité de l'hamiltonien effectif, c'est-à-dire sa capacité à reproduire correctement les différences d'énergies et les fonctions d'onde, peut être évaluée en calculant la valeur minimale du  $\chi_1^2$  obtenue. En effet, les termes des sommes contenues dans l'expression du  $\chi_1^2$  doivent être proches de 0, ou plus précisément, doivent être petits devant la différence d'énergie caractéristique  $\bar{\Delta}$  du problème au carré. La valeur du  $\chi_1^2$  doit donc être petite devant  $2n_v \bar{\Delta}^2$ .

Il est, par ailleurs, intéressant de déterminer les vecteurs propres de la matrice  $A$  et les valeurs propres associées. Ces vecteurs propres, que l'on notera  $x'_p$ , sont des combinaisons linéaires des paramètres  $x_p$ . Si l'on note  $A'$  et  $B'$  les matrices  $A$  et  $B$  exprimées dans la base de ces vecteurs propres, alors le  $\chi_1^2$  peut se mettre sous la forme :

$$\chi_1^2 = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{n_p} A'_{pp} \left( x'_p - \frac{B'_p}{A'_{pp}} \right)^2$$

Si l'on modifie la valeur de l'un de ces paramètres, on peut voir qu'il n'est pas possible de réduire l'augmentation du  $\chi_1^2$  en modifiant les autres paramètres. La valeur du  $\chi_1^2$  dépend de chacun de ces paramètres indépendamment. On peut aussi remarquer que si la valeur propre  $A'_{pp}$  est faible, le  $\chi_1^2$  ne sera que peu sensible aux variations de la variable  $x'_p$  associée. Par conséquent il y aura une grande imprécision sur la valeur de cette variable. L'analyse des valeurs propres de la matrice  $A$  permet donc de déterminer les combinaisons linéaires de paramètres, pour lesquelles la précision du calcul est mauvaise. Ce genre de problèmes peut en particulier survenir dans le cas où un paramètre, ou une combinaison linéaire de paramètres dépend de coefficients des fonctions d'onde ayant des valeurs très faibles, et pour lesquelles la précision relative est faible. Il est parfois possible de mettre en évidence ce genre de problème par une simple analyse de l'hamiltonien effectif en ne prenant en compte que les ordres de grandeur du problème. Cependant lorsque l'hamiltonien effectif est compliqué, et que ce genre d'analyse est difficile, l'analyse des vecteurs propres et des valeurs propres de la matrice  $A$  peut alors s'avérer un outil simple et pratique.

### 5.3 Seconde méthode

On peut remarquer que dans l'expression du  $\chi_1^2$  de la méthode établie dans la section précédente (voir équation I.40), on impose aux différences d'énergie moyennes des états de départ  $|\tilde{\psi}_i\rangle$  d'être égales aux différences d'énergie calculées. En fait, la condition recherchée est que les différences d'énergies propres de l'hamiltonien effectif soient égales aux différences d'énergies calculées. Or ces deux propositions ne sont pas tout à fait équivalentes dans la mesure où les vecteurs de départ  $|\tilde{\psi}_i\rangle$  ne sont pas tout à fait identiques aux vecteurs propres  $|\varphi_i^*\rangle$  de l'hamiltonien effectif. Nous avons donc développé une seconde

méthode, quelque peu plus compliquée d'un point de vue technique, qui impose explicitement la seconde condition, afin de voir dans quelle mesure, cette différence peut influencer les résultats. On choisit donc pour la valeur du  $\chi_2^2$  l'expression suivante :

$$\chi_2^2 = \sum_{i=1}^{n_v} \mu_i (\varepsilon_{i+1}^* - \varepsilon_i^* - \Delta_{ij})^2 + \sum_{i=1}^{n_v} \lambda_i \sum_{j=1}^n (\delta_{ij} - \langle \varphi_i^* | \psi_j \rangle)^2 \quad (\text{I.43})$$

où  $\varepsilon_i^*$  sont les énergies propres de l'hamiltonien effectif ordonnées par énergie croissantes, et  $|\varphi_i^*\rangle$  les vecteurs propres associés.  $\mu_i$  et  $\lambda_i$  sont les poids affectés aux différentes conditions et sont égaux respectivement à l'inverse du carré de l'incertitude sur les différences d'énergie et à l'inverse du carré de l'incertitude sur les coefficients des fonctions d'ondes. L'expression du  $\chi_2^2$  peut se mettre sous la forme :

$$\chi_2^2 = \sum_{i=1}^{n_v} \mu_i (\varepsilon_{i+1}^* - \varepsilon_i^* - \Delta_{ij})^2 + \sum_{i=1}^{n_v} \lambda_i 2 (1 - \langle \varphi_i^* | \psi_i \rangle) \quad (\text{I.44})$$

On peut noter que, contrairement à la première méthode, on impose ici explicitement aux les états  $|\varphi_i^*\rangle$  de correspondre aux  $n_v$  états propres  $|\psi_i\rangle$  de l'hamiltonien effectif de plus basse énergie. Par ailleurs, cette méthode nécessite l'évaluation des incertitudes effectuées sur le calcul des différences d'énergies et sur le calcul des coefficients des fonction d'ondes  $|\psi_i\rangle$ . Ceci n'est pas toujours évident, mais permet néanmoins de pouvoir ajuster le poids relatif donné aux conditions sur les différences d'énergie et aux conditions sur les fonctions d'onde.

La minimisation du  $\chi_2^2$  est plus délicate que celle rencontrée dans la section précédente, puisque celui-ci ne dépend pas des paramètres  $x_p$  de manière quadratique. Les valeurs des fonctions propres  $|\varphi_i^*\rangle$  et des valeurs propres associées  $\varepsilon_i^*$  sont en effet dépendantes de la valeur des paramètres. On recherche donc la valeur minimale du  $\chi_2^2$  par une méthode itérative. On choisi une valeur de départ des paramètres  $x_p$ , qui dans la pratique sera donnée par la méthode précédente. On linéarise les dérivées partielles du  $\chi_2^2$  afin de se ramener à un jeu d'équations linéaires qui permet de déterminer un nouveau jeu de paramètres.

On considère donc un premier jeu de paramètres, que l'on notera  $x_p^\circ$ . L'hamiltonien effectif correspondant à ces valeurs, ses vecteurs propres et ses valeurs propres étant notés respectivement  $H^\circ$ ,  $|\varphi_i^\circ\rangle$  et  $\varepsilon_i^\circ$ . Le développement de Taylor à l'ordre 2 des vecteurs propres et des valeurs propres, en fonction des variations  $\delta x_p$  des paramètres s'écrit :

$$\varepsilon_i^* = \varepsilon_i^\circ + \sum_{p=1}^{n_p} \delta x_p \langle H_p \rangle_{ii} - \sum_{p,q=1}^{n_p} \delta x_p \delta x_q \sum_{j=1 (\neq i)}^n \frac{\langle H_p \rangle_{ij} \langle H_q \rangle_{ji}}{(\varepsilon_j^\circ - \varepsilon_i^\circ)} \quad (\text{I.45})$$

$$\begin{aligned} |\varphi_i^*\rangle &= \left( 1 - \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{n_p} \delta x_p \delta x_q \sum_{j=1 (\neq i)}^n \frac{\langle H_p \rangle_{ij} \langle H_q \rangle_{ji}}{(\varepsilon_j^\circ - \varepsilon_i^\circ)^2} \right) |\varphi_i^\circ\rangle \\ &- \sum_{p=1}^{n_p} \delta x_p \sum_{j=1 (\neq i)}^n \frac{\langle H_p \rangle_{ji}}{(\varepsilon_j^\circ - \varepsilon_i^\circ)} |\varphi_j^\circ\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{n_p} \delta x_p \delta x_q \sum_{j,k=1 (\neq i)}^n \frac{\langle H_p \rangle_{jk} \langle H_q \rangle_{ki} + \langle H_q \rangle_{jk} \langle H_p \rangle_{ki}}{(\varepsilon_k^\circ - \varepsilon_i^\circ)(\varepsilon_j^\circ - \varepsilon_i^\circ)} |\varphi_j^\circ\rangle \\ &- \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{n_p} \delta x_p \delta x_q \sum_{j=1 (\neq i)}^n \frac{\langle H_p \rangle_{ii} \langle H_q \rangle_{ji} + \langle H_q \rangle_{ii} \langle H_p \rangle_{ji}}{(\varepsilon_j^\circ - \varepsilon_i^\circ)^2} |\varphi_j^\circ\rangle \end{aligned} \quad (\text{I.46})$$

où nous avons adopté les notations suivantes :

$$\langle H_p \rangle_{ji} = \langle \varphi_j^\circ | H_p | \varphi_i^\circ \rangle$$

Ce résultat correspond à un développement perturbatif à l'ordre 2, à une exception près. Le développement perturbatif est généralement réalisé en normalisation intermédiaire ( $\langle \varphi_i^* | | \varphi_i^\circ \rangle = 1$ ). Les vecteurs propres ne sont alors plus normés lorsque les variations  $\delta x_p$  sont non nulles. Dans le cas présent, cette non-normalisation des vecteurs propres risquerait de faire diverger le second terme du  $\chi_2^2$ . Nous avons donc adopté un développement en normalisation "exacte", ce qui explique notamment la présence d'un second terme à l'ordre deux devant le déterminant  $| \varphi_i^\circ \rangle$  (équation I.46).

On reporte ce développement des énergies propres et vecteurs propres dans l'expression du  $\chi_2^2$  (équation I.43). On dérive ensuite ces équation par rapport aux variations des paramètres  $\delta x_p$ . En ne conservant que les termes du premiers ordre en  $\delta x_p$ , on obtient le jeux d'équations linéaires :

$$\sum_{q=1}^{n_p} A_{pq} x_q = B_p$$

où les matrices  $A$  et  $B$  sont maintenant définies par :

$$\begin{aligned} A_{pq} = & 2 \sum_{i=1}^{n_v} \mu_i \left( \langle H_p \rangle_{i+1,i+1} - \langle H_p \rangle_{ii} \right) \left( \langle H_q \rangle_{i+1,i+1} - \langle H_q \rangle_{ii} \right) \\ & - 2 \sum_{i=1}^{n_v} \mu_i \sum_{k=1 (\neq i)}^n \left( \frac{\langle H_p \rangle_{i+1,k} \langle H_q \rangle_{k,i+1}}{(\varepsilon_k^\circ - \varepsilon_{i+1}^\circ)} - \frac{\langle H_p \rangle_{i,k} \langle H_q \rangle_{k,i}}{(\varepsilon_k^\circ - \varepsilon_i^\circ)} \right) (\varepsilon_{i+1}^\circ - \varepsilon_i^\circ - \Delta_{i,i+1}) \\ & - \sum_{i=1}^{n_v} \lambda_i \sum_{j,k=1 (\neq i)}^n \frac{\langle H_p \rangle_{jk} \langle H_q \rangle_{ki} + \langle H_q \rangle_{jk} \langle H_p \rangle_{ki}}{(\varepsilon_k^\circ - \varepsilon_i^\circ) (\varepsilon_j^\circ - \varepsilon_i^\circ)} \langle \varphi_j^\circ | \psi_i \rangle \\ & + \sum_{i=1}^{n_v} \lambda_i \sum_{j=1 (\neq i)}^n \frac{\langle H_p \rangle_{ii} \langle H_q \rangle_{ji} + \langle H_q \rangle_{ii} \langle H_p \rangle_{ji}}{(\varepsilon_j^\circ - \varepsilon_i^\circ)^2} \langle \varphi_j^\circ | \psi_i \rangle \\ & - \sum_{i=1}^{n_v} \lambda_i \sum_{k=1 (\neq i)}^n \frac{\langle H_p \rangle_{ik} \langle H_q \rangle_{ki}}{(\varepsilon_k^\circ - \varepsilon_i^\circ)^2} \langle \varphi_i^\circ | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.47})$$

$$\begin{aligned} B_p = & -2 \sum_{i=1}^{n_v} \mu_i \left( \langle H_p \rangle_{i+1,i+1} - \langle H_p \rangle_{ii} \right) (\varepsilon_{i+1}^\circ - \varepsilon_i^\circ - \Delta_{i,i+1}) \\ & - 2 \sum_{i=1}^{n_v} \lambda_i \sum_{j=1 (\neq i)}^n \frac{\langle H_p \rangle_{ji}}{(\varepsilon_j^\circ - \varepsilon_i^\circ)} \langle \varphi_j^\circ | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.48})$$

La résolution du système d'équations linéaires permet d'obtenir un nouveau jeu de paramètres  $x_p^\circ$ . Le processus est répété jusqu'à convergence, c'est-à-dire jusqu'à ce que les variations relatives de  $\chi_2^2$  soient très petites. On peut vérifier que l'hamiltonien modèle reproduit correctement les valeurs des différences d'énergie et les fonctions d'onde en regardant la valeur finale du  $\chi_2^2$ . Celle-ci doit être de l'ordre de  $n_v (n + 1)$ , c'est-à-dire de l'ordre du nombre de conditions contenues dans le  $\chi_2^2$  (voir équation I.43). En effet, la valeur finale du numérateur de chaque condition contenue dans le  $\chi_2^2$  doit être petite, plus précisément, de l'ordre du carré de l'incertitude sur le paramètre associée, qui justement, apparaît au dénominateur.

## 5.4 Exemple

Nous présentons, dans cette section, un exemple d'extraction de paramètres tiré de l'étude présentée dans le chapitre II. Cet exemple permet de montrer les difficultés qui peuvent se présenter lors de l'extraction des paramètres effectifs, et permet de tester les deux méthodes que nous venons d'établir. Nous ne justifierons pas ici le choix de l'espace modèle ou de l'hamiltonien effectif.

Nous considérons donc l'exemple d'un fragment comportant trois sites magnétiques  $a$ ,  $b$  et  $c$ , portant chacun une orbitale active. Nous nous limiterons à l'analyse des résultats obtenus pour les trois états triplets et les trois états singulets, lorsque le fragment contient deux électrons actifs. L'espace modèle de ce système est uniquement composé des formes neutres :

$$\begin{aligned} |T_1\rangle &= \frac{|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}} \quad , \quad |T_2\rangle = \frac{|b\bar{c}\rangle - |c\bar{b}\rangle}{\sqrt{2}} \quad , \quad |T_3\rangle = \frac{|a\bar{c}\rangle - |c\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}} \\ |S_1\rangle &= \frac{|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}} \quad , \quad |S_2\rangle = \frac{|b\bar{c}\rangle + |c\bar{b}\rangle}{\sqrt{2}} \quad , \quad |S_3\rangle = \frac{|a\bar{c}\rangle + |c\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

L'hamiltonien effectif projeté sur l'espace modèle de ce système contient (voir figure I.54) :

- les paramètres de saut  $t_{ab}$ ,  $t_{bc}$  et  $t'_{ac}$ ,
- les couplages magnétiques  $J_{ab}$ ,  $J_{bc}$  et  $J'_{ac}$ ,
- les différences d'énergies  $\Delta\varepsilon_{ba} = \varepsilon_b - \varepsilon_a$  et  $\Delta\varepsilon_{bc} = \varepsilon_b - \varepsilon_c$ ,
- et la répulsion Coulombienne entre site premiers voisins  $V_{ab}$  et  $V_{bc}$

Les apostrophes indiquent les interactions second voisins. L'expression matricielle de l'hamiltonien effectif

8

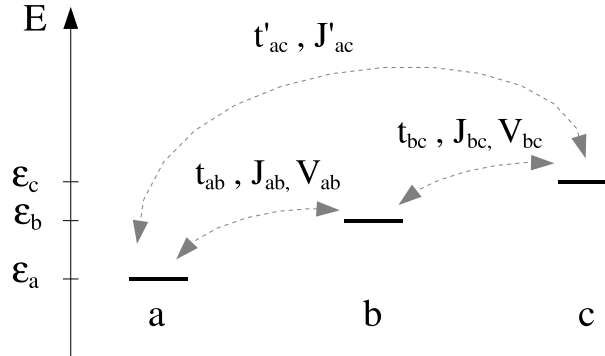


FIG. I.54: Schémas énergétique des orbitales des trois sites du fragment, et interactions effectives entre ces orbitales.

dans la base des formes neutres  $|T_i\rangle$  et  $|S_i\rangle$  est donnée par :

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} |T_1\rangle & |T_2\rangle & |T_3\rangle & |S_1\rangle & |S_2\rangle & |S_3\rangle \\ \Delta\varepsilon_{bc} + V_{ab} & -t'_{ac} & t_{bc} & 0 & 0 & 0 \\ -t'_{ac} & \Delta\varepsilon_{ba} + V_{bc} & t_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ t_{bc} & t_{ab} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_{ab} + \delta\varepsilon_{bc} + V_{ab} & t'_{ac} & t_{bc} \\ 0 & 0 & 0 & t'_{ac} & J_{bc} + \delta\varepsilon_{ba} + V_{bc} & t_{ab} \\ 0 & 0 & 0 & t_{bc} & t_{ab} & J'_{ac} \end{pmatrix}$$

On peut tout de suite voir qu'il ne sera pas possible d'extraire, et les différences d'énergie, et les termes de répulsion Coulombienne, de manière indépendante. On redéfinit donc, pour simplifier les notations, des différences d'énergie, corrigées par des termes de répulsion :

$$\delta_{ab} = \delta\varepsilon_{bc} + V_{ab} \quad \text{et} \quad \Delta_{bc} = \delta\varepsilon_{ba} + V_{bc}$$

On peut aussi voir que les valeurs des couplages magnétiques seront obtenues en comparant les différences d'énergie des états singulets et les différences d'énergie des états triplets. Or dans cet exemple (ce sera d'ailleurs le cas pour tous les systèmes équivalents présentés dans le chapitre II), les couplage magnétiques sont deux ordre de grandeur plus petits que les différences d'énergie orbitale. On comprend alors qu'il ne sera pas possible d'obtenir les valeurs des couplages magnétiques par l'étude des états que nous considérons ici. Ces couplages étant négligeables devant les différences d'énergies, nous les considérerons nuls. Finalement l'hamiltonien effectif ne contient plus que 5 paramètres :

$$\tilde{H} = t_{ab} \tilde{H}_{t_{ab}} + t_{bc} \tilde{H}_{t_{bc}} + t'_{ac} \tilde{H}_{t'_{ac}} + \Delta_{ab} \tilde{H}_{\Delta_{ab}} + \Delta_{bc} \tilde{H}_{\Delta_{bc}}$$

où  $\tilde{H}_p$  est l'opérateur associé au paramètre  $p$ .

La suppression des termes de couplages magnétiques peut parfois poser un problème. Il arrive en effet que ce terme ne soit pas tout à fait négligeable dans la différence d'énergie entre un état triplet et un état singulet. C'est en particulier le cas lorsque les termes de répulsions sont très grands devant les autres paramètres, ou si l'un des site est très haut en énergie. Dans ces deux cas, la localisation spatiale des électrons est quasiment identique pour le singulet et le triplet de plus basse énergie. La différence d'énergie entre ces deux états est alors essentiellement due à l'un des couplages magnétiques. L'hamiltonien simplifié que nous avons définie, ne pourra pas reproduire correctement cette différence d'énergie et la méthode risque de conduire à une solution physiquement déraisonnable. Afin d'éviter ce problème, nous considérerons un  $\chi^2$  constitué de la somme des deux  $\chi^2$  obtenus séparément pour les triplets et pour les singulets. On ne fait alors intervenir que les différences d'énergie entre les états singulets et les différences d'énergie entre les états triplets. On considère donc séparément l'hamiltonien effectif agissant sur les états triplets et celui agissant sur les états singulets :

$$\begin{array}{ccc} |T_1\rangle & |T_2\rangle & |T_3\rangle \\ \hline \tilde{H}(T) = \begin{pmatrix} \Delta_{ab} & -t'_{ac} & t_{bc} \\ -t'_{ac} & \Delta_{bc} & t_{ab} \\ t_{bc} & t_{ab} & 0 \end{pmatrix} & & \begin{array}{ccc} |S_1\rangle & |S_2\rangle & |S_3\rangle \\ \hline \tilde{H}(S) = \begin{pmatrix} \Delta_{ab} & t'_{ac} & t_{bc} \\ t'_{ac} & \Delta_{bc} & t_{ab} \\ t_{bc} & t_{ab} & 0 \end{pmatrix} \end{array} \end{array}$$

Nous présentons ici un exemple numérique, tiré de l'étude présentée dans le chapitre II. La projection renormalisée des fonctions d'onde calculées pour les 3 triplets ( $|\tilde{\psi}_{Ti}\rangle$ ) et les 3 singulets ( $|\tilde{\psi}_{Si}\rangle$ ), ainsi que les énergies  $E_{Ti}$  et  $E_{Si}$  associées sont reportés sur le tableau I.6. En règle générale, les vecteurs d'onde projetés sont, dans une bonne approximation, orthogonaux. On peut s'en assurer dans l'exemple présenté ici, en calculant la matrice de recouvrement des états triplet et celle des états singulet (voir tableau I.7). On peut effectivement voir que le produit scalaire entre deux états différents, ne dépasse pas 1 %.

La première méthode d'ajustement des paramètres, conduit à une valeur du  $\chi_1^2$  égale à :

$$\sqrt{\frac{\chi_{1T}^2 + \chi_{1S}^2}{2 \times 2 \times 3}} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

où  $\chi_{1T}^2$  et  $\chi_{1S}^2$  sont les  $\chi_1^2$  obtenus pour les triplets et pour les singulets,  $2 \times 2 \times 3$  étant le nombre total de conditions. On peut voir que la valeur obtenue est très petite devant la valeur caractéristique des différences d'énergie, qui est ici de l'ordre de l'électron Volt. Ceci montre que l'hamiltonien effectif  $\tilde{H}_1$ , obtenu à partir de la première méthode, reproduit correctement les valeurs calculées.

$ \tilde{\psi}_{T1}\rangle$	$ \tilde{\psi}_{T2}\rangle$	$ \tilde{\psi}_{T3}\rangle$		$ \tilde{\psi}_{S1}\rangle$	$ \tilde{\psi}_{S2}\rangle$	$ \tilde{\psi}_{S3}\rangle$	
$ T_1\rangle$	$\begin{pmatrix} 0.465 & 0.880 & -0.131 \\ 0.080 & 0.104 & 0.991 \\ -0.882 & 0.463 & 0.024 \end{pmatrix}$			$ S_1\rangle$	$\begin{pmatrix} -0.440 & -0.890 & 0.153 \\ 0.013 & 0.161 & 0.987 \\ 0.898 & -0.427 & 0.058 \end{pmatrix}$		
$ T_2\rangle$				$ S_2\rangle$			
$ T_3\rangle$				$ S_3\rangle$			
$E_{Ti}$ (eV)	0.000	0.522	1.854	$E_{Si}$ (eV)	0.000	0.516	1.881

TABLE I.6: Projections renormalisées des états du fragments sur l'espace modèle, et énergies associées. Les énergie des états triplets sont données par rapport à l'énergie de l'état triplet fondamental, et celles des états singulets par rapport à l'énergie de l'état singulet fondamental.

$ \tilde{\psi}_{T1}\rangle$	$ \tilde{\psi}_{T2}\rangle$	$ \tilde{\psi}_{T3}\rangle$		$ \tilde{\psi}_{S1}\rangle$	$ \tilde{\psi}_{S2}\rangle$	$ \tilde{\psi}_{S3}\rangle$	
$S_T =$	$\begin{pmatrix} 1.000 & 0.010 & -0.003 \\ 0.010 & 1.000 & -0.001 \\ -0.003 & -0.001 & 1.000 \end{pmatrix}$			$S_S =$	$\begin{pmatrix} 1.000 & 0.010 & -0.002 \\ 0.010 & 1.000 & -0.001 \\ -0.002 & -0.001 & 1.000 \end{pmatrix}$		

TABLE I.7: Matrices de recouvrement des états  $|\tilde{\psi}_{Xi}\rangle$ .

Pour la seconde méthode, les incertitudes sur les différences d'énergie ont été fixées à 5 % + 1 meV, les incertitudes sur les coefficients des fonctions d'ondes ont été fixées à 0.01. La valeur finale du  $\chi_2^2$  est égale à :

$$\sqrt{\frac{\chi_{2T}^2 + \chi_{2S}^2}{2 \times 3 \times 4}} = 0.50$$

On peut voir que la valeur du  $\chi_2^2$  est, là aussi, correcte, puisque cette valeur est proche de 1. Cela veut donc dire que l'hamiltonien effectif  $\tilde{H}_2$  obtenu, reproduit correctement les données, c'est à dire avec une erreur de l'ordre de grandeur des incertitudes utilisées dans la formule du  $\chi_2^2$ .

Les tableaux I.8 comparent les différences d'énergie des états propres des deux hamiltoniens effectifs  $\tilde{H}_1$  et  $\tilde{H}_2$ , avec les différences d'énergie du fragment. Dans le cas de la première méthode, le tableau I.8 reporte aussi les valeurs moyenne des états  $|\tilde{\psi}_{Xi}\rangle$  données par l'hamiltonien effectif  $\tilde{H}_1$ , puisque, comme nous l'avons vu, les conditions contenues dans le  $\chi_1^2$  portent sur ces grandeurs. On peut tout de suite voir que les différences d'énergie sont correctement reproduites, puisque l'écart entre les différences d'énergies du fragment et les différences d'énergie propre des deux hamiltoniens effectifs est d'environ 1.5 %. Par ailleurs, le fait que les conditions du  $\chi_1^2$  portent sur les énergies moyennes des vecteurs de départ, et non sur les énergies propres, ne pose pas de problème, puisque ces deux grandeurs sont quasiment identiques. Par ailleurs les différences d'énergie données par les deux hamiltoniens effectifs sont sensiblement les mêmes.

Les tableaux I.9 présentent la projection des états  $|\tilde{\psi}_{Xi}\rangle$  sur les vecteurs propres des hamiltoniens effectifs  $\tilde{H}_1$  et  $\tilde{H}_2$ . On peut voir que les vecteurs propres sont très bien reproduits. La différence entre les coefficients des vecteurs  $|\tilde{\psi}_{Xi}\rangle$  et ceux des vecteurs propres n'excède pas 1 %. Tout comme pour les différences d'énergie, les vecteurs propres des hamiltonien effectifs issus des deux méthodes sont quasiment identiques.

Finalement le tableau I.10 reporte la valeur des paramètres donnés par les deux méthodes. Comme on pouvait s'y attendre à la vue des résultats déjà présentés, ces valeurs sont très similaires. Le seul paramètres pour lequel les valeurs sont un peu différentes (de l'ordre de 10 %), est le paramètre de saut



	$T_2$	$T_3$		$S_2$	$S_3$
$E$	0.52192	1.8540	$E$	0.51584	1.8813
$\varepsilon_1^*$	0.53395	1.8714	$\varepsilon_1^*$	0.50109	1.8640
$\langle \tilde{H}_1 \rangle$	0.53388	1.8713	$\langle \tilde{H}_1 \rangle$	0.50507	1.8639
$\varepsilon_2^*$	0.53426	1.8712	$\varepsilon_2^*$	0.50318	1.8631

TAB. I.8: Énergies d'excitation des états triplets et singulets excités par rapport à l'énergie de l'état fondamental de même fonction de spin. Les énergies  $E$  sont les énergies d'excitation calculées, les énergies  $\varepsilon_1^*$  et  $\varepsilon_2^*$  sont les énergies des états propres des hamiltoniens effectifs  $\tilde{H}_1$  et  $\tilde{H}_2$  et les énergies  $\langle \tilde{H}_1 \rangle$  sont les énergies moyennes des vecteurs  $|\tilde{\psi}_{Xi}\rangle$ , données par l'hamiltonien effectif  $\tilde{H}_1$ .

	$ \tilde{\psi}_{T1}\rangle$	$ \tilde{\psi}_{T2}\rangle$	$ \tilde{\psi}_{T3}\rangle$		$ \tilde{\psi}_{S1}\rangle$	$ \tilde{\psi}_{S2}\rangle$	$ \tilde{\psi}_{S3}\rangle$
$\langle \varphi_{1,T1}^*  $	$\begin{pmatrix} 1.000 & -0.001 & 0.001 \\ 0.011 & 1.000 & 0.004 \\ -0.004 & -0.005 & 1.000 \end{pmatrix}$			$\langle \varphi_{1,S1}^*  $	$\begin{pmatrix} 1.000 & 0.012 & -0.002 \\ -0.002 & 1.000 & -0.007 \\ 0.000 & 0.005 & 1.000 \end{pmatrix}$		
$\langle \varphi_{1,T2}^*  $				$\langle \varphi_{1,S2}^*  $			
$\langle \varphi_{1,T3}^*  $				$\langle \varphi_{1,S3}^*  $			
$\langle \varphi_{2,T1}^*  $	$\begin{pmatrix} 1.000 & -0.001 & 0.004 \\ 0.010 & 1.000 & 0.003 \\ -0.007 & -0.004 & 1.000 \end{pmatrix}$			$\langle \varphi_{2,S1}^*  $	$\begin{pmatrix} 1.000 & 0.010 & -0.004 \\ 0.000 & 1.000 & -0.004 \\ 0.002 & 0.003 & 1.000 \end{pmatrix}$		
$\langle \varphi_{2,T2}^*  $				$\langle \varphi_{2,S2}^*  $			
$\langle \varphi_{2,T3}^*  $				$\langle \varphi_{2,S3}^*  $			

TAB. I.9: Projections des états  $|\tilde{\psi}_{Xi}\rangle$  sur les vecteurs propres  $|\varphi_{n,Xi}^*\rangle$  de l'hamiltonien effectif obtenu à partir des deux méthodes d'ajustement (l'indice  $n$  correspond ici à la méthode d'ajustement).

$t_{bc}$ . Cette différence est due à la faible valeur de ce paramètre comparée aux autres termes de saut.

	$\Delta_{ab}$	$\Delta_{bc}$	$t_{ab}$	$t_{bc}$	$t'_{ac}$
$\chi_1^2$	1.726	1.395	0.2112	0.06973	0.1992
$\chi_2^2$	1.727	1.394	0.2108	0.07490	0.1999

TAB. I.10: Comparaison des valeurs des paramètres, obtenus à partir de la minimisation du  $\chi_1^2$  et à partir de la minimisation du  $\chi_2^2$ . Ces valeurs sont données en eV.

Les valeurs numériques de cet exemple, sont en fait significatives de tous les résultats présentés au chapitre II. En effet, la valeur du  $\chi_1$ , divisée par la racine carré du nombre de conditions, s'est avéré être toujours deux ordres de grandeur plus petite que les différences d'énergie caractéristiques des systèmes étudiés, et la valeur du  $\chi_2$ , divisée par la racine carré du nombre de conditions, de l'ordre de l'unité. Les deux méthodes ont toujours conduit à des valeurs similaires des paramètres. En fait, les seuls cas observés, où ces deux méthodes conduisent à des résultats différents, sont les cas où l'on cherche à extraire un paramètre sur lequel la précision est mauvaise. C'est en particulier ce qui arrive, dans l'exemple que nous venons de présenter, si l'on cherche à extraire les intégrales d'échange à partir des résultats obtenus pour les états singulets et triplets. La comparaison des deux méthodes fournit donc un outil supplémentaire pour identifier les paramètres sur lesquels la précision est mauvaise.

Il est important de noter que les intégrales d'échange peuvent être obtenues en étudiant d'autres états du fragment. Si l'on considère trois électrons magnétiques sur le fragment, les états de plus basse

énergie sont des états où chaque orbitale magnétique est simplement occupée, et correspondent à un état triplet et deux états doublets. Les différences d'énergie entre ces états ne dépendent que des couplages magnétiques, et permettent directement d'obtenir ces interactions effectives.

## 5.5 Conclusion

Dans les études de spectroscopie de fragment, les paramètres des modèles effectifs sont choisis de manière à reproduire les différences d'énergie des états calculés des fragments ainsi que la projection de leur fonction d'onde sur l'espace modèle. Dans cette section nous avons décrit les méthodes qui permettent d'obtenir les valeurs des paramètres effectifs satisfaisant ces conditions. Dans le cas où le nombre de conditions imposées est supérieur au nombre de paramètres effectifs, ces valeurs peuvent être obtenues par un ajustement aux moindres carrés.

Nous avons formalisé deux méthodes d'ajustement aux moindres carrés des paramètres effectifs. La première de ces méthodes présente l'avantage d'être relativement simple. La seconde est quelque peu plus compliquée, mais de manière plus rigoureuse les conditions imposées aux paramètres effectifs. Ces deux méthodes ont été utilisées dans l'étude présentée au chapitre II. Il s'avère que lorsque les résultats du calcul *ab initio* permettent d'obtenir avec une précision raisonnable tout les paramètres considérés, les deux méthodes conduisent à des valeurs très similaires des paramètres effectifs.

## 6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté la description de la structure électronique des composés fortement corrélés. Dans ces systèmes, seul un petit nombre d'électrons, localisés spatialement et énergétiquement est responsable des propriétés physiques de basse énergie. Ces systèmes sont décrits à partir d'hamiltoniens modèles, ne traitant explicitement que ces électrons, et les interactions effectives entre ces électrons. La méthode de spectroscopie de fragment, associée à un calcul *ab initio* multi-références, permet de déterminer de manière précise ces hamiltonien modèles.

Pour ce type d'étude, nous avons montré qu'il était crucial de bien reproduire les effets du reste du cristal sur le fragment étudié. Si les effets d'écrantage des interactions sont essentiellement locaux (et décroissent au minimum comme  $1/r^4$ ), les effets électrostatiques de la distribution moyenne des charges du reste du cristal ont un effet à longue portée. La répartition de ces charges peut avoir un effet, sur les énergies effectives des orbitales magnétiques ainsi que sur les interactions effectives. Nous avons montré que la qualité du bain choisit pour reproduire les effets de l'environnement pouvait être testée, au niveau champ moyen, en comparant la densité des états du fragment avec celle obtenue pour un calcul périodique.

Afin de reproduire correctement les effets électrostatiques, nous avons proposé une méthode de calcul du potentiel, dérivée de la méthode de Evjen. En nous appuyant sur une étude détaillée de la convergence des méthode directe de calcul du potentiel, nous avons proposé deux méthodes mono qui, par l'utilisation de charges partielles, permettent d'annuler les moments multipolaires de la cellule utilisée pour construire l'environnement. La première méthode, élaborée pour les systèmes cristallins, permet d'obtenir une convergence du potentiel exponentielle en fonction du nombre de charges utilisées. La seconde, élaborée pour les matériaux composites, ne permet pas une convergence aussi rapide, mais permet néanmoins d'assurer la convergence du calcul du potentiel.

Dans le cas des systèmes magnétiques pontés, nous avons testé de manière systématique, une méthode de calcul d'interactions de configurations, permettant de réduire le coût du calcul tout en conservant sa précision. Cette méthode consiste à traiter les orbitales pontantes au même niveau que les orbitales magnétiques. Les principaux effets de corrélation dynamique peuvent alors être obtenus en ne considérant dans l'espace de diagonalisation que les mono excitations. Nous avons montré que cette méthode était performante dans le cas où les orbitales pontantes pouvaient être clairement identifiées. Ceci n'est malheureusement le cas pour les composés étudiés dans le chapitre suivant, d'où le fait que cette méthode à coût réduit ne sera pas utilisée.

## Chapitre II

# Étude des composés $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$

Les oxydes de cuivre occupent une place importante dans l'étude et dans la compréhension des systèmes à une dimension. Ces composés présentent en effet, de nombreuses structures quasi unidimensionnelles, telles que les chaînes et les échelles de spins  $1/2$ . Parmi ces composés, figure la famille de matériaux composites  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ , qui présentent à la fois des plans de chaînes et des plans d'échelles. Ces matériaux sont particuliers puisque les deux sous-systèmes qu'ils contiennent, ont un paramètre de maille incompatible. Cette incommensurabilité entraîne une forte modulation de la géométrie des deux sous-systèmes.

Dans ce chapitre, nous déterminerons dans quelle mesure, ces modulations structurales peuvent modifier les paramètres des modèles effectifs homogènes, généralement utilisés pour décrire le sous-système des chaînes et celui des échelles. Cette étude nous permettra d'étudier l'influence des modulations structurales sur la structure électronique, et par conséquent, leur rôle dans les propriétés particulières de ces matériaux. Pour chacun des deux sous-systèmes, un modèle effectif sera déterminé par la méthode de calcul que nous avons présentée dans le chapitre précédent. Ces modèles tiennent explicitement compte du caractère incommensurable des matériaux. Nous avons plus particulièrement étudié deux des composés, le composé pur en strontium et le composé fortement dopé en calcium pour lequel une phase supraconductrice a été observée sous forte pression.

Dans la première section, nous présenterons les propriétés générales des oxydes de cuivre unidimensionnels. Nous présenterons tout d'abord les propriétés des composés homogènes, puis celles particulières de la famille de matériaux composites  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ . Dans la section 2, nous présenterons les différents composés quasi périodiques ainsi que leur description cristallographique en dimension  $(3+n)$ . Cette description sera utilisée par la suite, afin de définir un hamiltonien modèle pour les composés incommensurables. Nous déterminerons, dans la section 3, un modèle effectif incommensurable pour les chaînes. À partir de ce modèle, nous montrerons l'influence des modulations sur la structure électronique de ce sous-système. Dans la section 4, nous présenterons l'étude du modèle effectif pour les échelles et nous analyserons les interactions entre les deux sous-systèmes.

# 1 Oxydes de cuivre quasi unidimensionnels

## 1.1 Présentation

Les oxydes de cuivre sont des composés ioniques de type  $A_xCu_yO_z$ , où l'oxygène et le cuivre forment des sous-structures espacées par les contre-ions  $A$ . Ces contre ions sont principalement des alcalino-terreux ( $Sr, Ca \dots$ ) ou des alcalins ( $Li, Na \dots$ ), mais de nombreux composés ont été synthétisés où ces anions sont partiellement ou entièrement substitués par une grande diversité d'espèces chimiques. Selon la nature des contre ions, la concentration en oxygène, ou selon les conditions de synthèse, on obtient différentes structures des plans cuivre-oxygène. Ces différentes structures peuvent être conçues comme des arrangements différents d'une brique de base  $CuO_4$ , constituée d'un atome de cuivre et de 4 oxygènes premiers voisins formant un carré.

Dans ces composés, le magnétisme est principalement dû aux électrons célibataires de la couche  $d$  des atomes de cuivre. La théorie du champ des ligands [125] permet d'identifier l'état de spin des cuivres, ainsi que les orbitales sur lesquelles sont situés les électrons célibataires. L'état de spin de l'atome résulte de la compétition entre le couplage magnétique de Hund et la dégénérescence orbitalaire créé par le champ cristallin. Le couplage magnétique de Hund est ferromagnétique et tend à aligner le spin d'un maximum d'électrons. Le champ cristallin crée une dégénérescence des orbitales  $d$ , et donc, tend à appairer les électrons sur les orbitales de basse énergie. En règle générale, cette dégénérescence des orbitales est principalement due à la position des atomes premiers voisins, et donc de la géométrie du site occupé par l'atome magnétique.

Dans le cas des oxydes de cuivre, le champ est fort, ce qui correspond au cas où la différence d'énergie entre les orbitales dégénérées est grande devant le couplage de Hund. Les atomes de cuivre occupent généralement des sites plan-carrés (voir figure II.1c), formés par la brique élémentaire  $CuO_4$ , ou des sites octaédriques étirés (voir figure II.1b) lorsque des oxygènes apicaux sont présents. La dégénérescence des orbitales  $d$  du cuivre est représentée sur la figure II.2. Les atomes de cuivre sont oxydés en  $Cu II$  ou  $Cu III$ , ils possèdent donc 8 ou 9 électrons sur la couche  $d$ . Dans le cas où le cuivre est  $d^9$ , il possède un électron célibataire sur l'orbitale  $d$  la plus déstabilisée, toutes les autres orbitales  $d$  étant doublement occupées. L'atome de cuivre possède donc un spin total  $1/2$ . Dans le cas où le cuivre est  $d^8$ , la configuration ne diffère que par le fait que l'orbitale  $d$  magnétique est vide. Le spin total de l'atome est alors nul. Le fait que seule l'occupation de l'orbitale  $d$  magnétique change, et le fait que seule cette orbitale puisse porter un électron célibataire, justifient le modèle à une bande, généralement utilisé pour décrire ces composés.

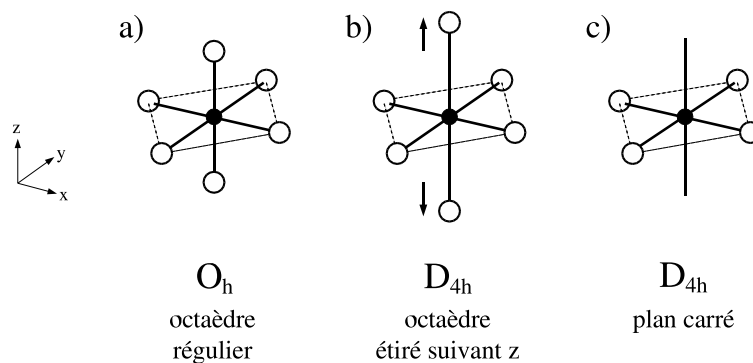


FIG. II.1: Différents types d'environnement, et groupes de symétrie associés.

Les oxydes de cuivre sont donc composés de plaquettes  $CuO_4$ , dont l'atome de cuivre porte éventuellement un électron célibataire sur l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ , c'est-à-dire sur l'orbitale  $d$  dont les lobes pointent

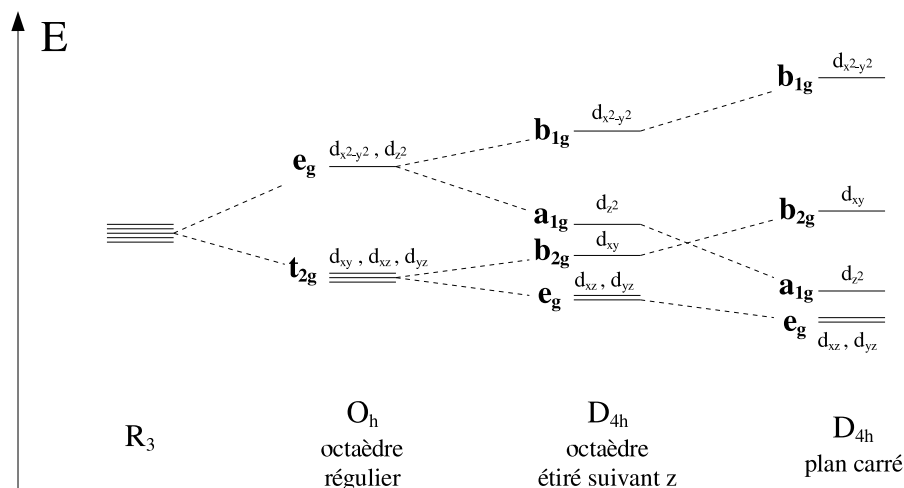


FIG. II.2: Dégénérescence des orbitales  $d$  en fonction du champ des ligands, et symétries associées à chaque groupe d'orbitales.

dans la direction des 4 oxygènes. Pour comprendre pourquoi ces arrangements peuvent conduire à des composés de basse dimensionnalité, il est important de noter que les plaquettes de base  $\text{CuO}_4$  peuvent être connectées de deux façons différentes. Soit ces plaquettes partagent un sommet, soit elles partagent un côté. Dans ces deux cas, les interactions entre les sites sont très différentes. En effet, les intégrales de saut ou d'échange entre les orbitales magnétiques  $d_{x^2-y^2}$  sont pontées par les orbitales  $p$  des atomes d'oxygène situés entre les deux atomes de cuivre. Les interactions effectives entre les deux sites vont donc dépendre des termes de saut  $t_{dp}$  entre les orbitales  $d$  des cuivres et les orbitales  $p$  des oxygènes. Au deuxième ordre de perturbation, ces interactions effectives sont (voir chapitre I section 1.2) :

$$t_{d_1 d_2}^{\text{eff}} = t_{d_1 d_2} + \frac{t_{d_1 p_i} t_{d_2 p_i}}{\Delta'_1} \quad J_{d_1 d_2}^{\text{eff}} = J_{d_1 d_2} - 4 \frac{t_{d_1 p_i} t_{d_2 p_i}}{(\Delta_1)^2 U} - 8 \frac{t_{d_1 p_i} t_{d_2 p_i}}{(\Delta_1)^2 \Delta_2}$$

où  $\Delta_1$  et  $\Delta'_1$  sont les énergies d'excitation correspondant à des simples transferts de charge ligand-métal et  $\Delta_2$  à un double transfert, et où  $U$  est la répulsion Coulombienne sur site.

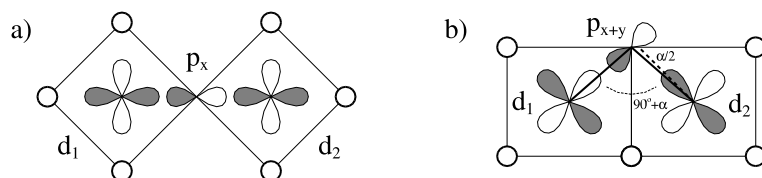


FIG. II.3: Deux principaux types de connexion des plaquettes  $\text{CuO}_4$  : a) connexion par un sommet, b) connexion par un côté. Sont représentées, les orbitales magnétiques  $d$  des cuivres, et les orbitales  $p$  des oxygènes susceptibles de ponter les interactions entre les orbitales magnétiques.

Dans le cas où les plaquettes  $\text{CuO}_4$  sont connectées par un sommet (voir figure II.3a), les deux orbitales  $d$  des cuivres pointent vers les lobes de l'orbitale  $p$  de l'oxygène pontant. Dans ce cas, les interactions effectives sont importantes. L'interaction magnétique est anti-ferromagnétique puisque le terme effectif qu'elle contient est toujours négatif.

Dans le cas où les plaquettes sont connectées par un côté (voir figure II.3b), les termes effectifs sont au contraire très petits. Considérons l'orbitale  $p_{x+y}$  de l'atome d'oxygène pontant (le raisonnement sera identique pour l'orbitale  $p_{x-y}$ ). L'orbitale du premier cuivre pointe vers un lobe de cette orbitale  $p$ , mais

si l'angle  $Cu-O-Cu$  est égal à  $90^\circ$ , l'orbitale  $d$  du second cuivre pointe vers un noeud de l'orbitale  $p_{x+y}$ . Le terme de saut  $t_{d_2p_{x+y}}$  est dans ce cas rigoureusement nul. Les interactions entre les orbitales magnétiques ne seront donc pas pontées par les orbitales  $p$  des oxygènes et seront donc beaucoup plus faibles que dans le cas où les plaquettes sont reliées par un sommet. L'interaction magnétique sera principalement due au terme d'échange direct et, par conséquent, ferromagnétique. Dans la plupart des cas, l'angle  $Cu-O-Cu$  n'est pas exactement égal à  $90^\circ$ , mais est égal à  $90^\circ + \alpha$  où  $\alpha$  est généralement de l'ordre de quelques degrés. Dans ce cas l'intégrale de saut  $t_{d_2p_{x+y}}$  n'est plus strictement nulle. En première approximation, cette intégrale varie linéairement en fonction de l'angle  $\alpha$ . Si les interactions restent a priori faibles, la valeur de l'intégrale d'échange est incertaine puisque le terme direct ferromagnétique est en compétition avec le terme effectif anti-ferromagnétique.

La variation du couplage magnétique en fonction de la géométrie est appelée loi GKA, en référence à J. B. Goodenough, J. Kanamori et P. W. Anderson qui, les premiers, ont introduit cette analyse [106–108].

## 1.2 De la phase infinie aux systèmes quasi-1D

La phase infinie peut être considérée comme l'arrangement le plus simple de ces briques élémentaires  $CuO_4$ . Les briques sont connectées par les sommets et forment des plans de composition  $CuO_2$  (voir figure II.4a). De nombreux composés de ce type ont été synthétisés. La principale raison étant que certains de ces composés sont des supraconducteurs à haute température critique. Dans la plupart de ces composés, un atome d'oxygène est présent en position apicale des atomes de cuivre. Certains d'entre eux, sont cependant constitués exclusivement de plans de plaquettes  $CuO_4$ , espacés par des plans de contre-ions. Ces derniers sont beaucoup moins nombreux, mais certains d'entre eux présentent aussi des phases supraconductrices.

Les figures II.4b,c et d représentent différentes structures de chaînes formées des plaquettes  $CuO_4$ . Dans la première structure, ces plaquettes sont connectées par un sommet. Comme nous l'avons présenté dans la section précédente, les interactions dans ce type de chaînes sont grandes et le couplage d'échange est anti-ferromagnétique. Au contraire, dans la chaîne représentée sur la figure II.4d, les plaquettes sont connectées par les côtés, et les interactions sont, par conséquent, faibles. Le signe des interactions magnétiques dans ce type de chaîne varie d'un composé à l'autre. La structure représentée sur la figure II.4c, correspond à une double chaîne, c'est à dire à deux chaînes de plaquettes connectées par le sommet, connectées entre elles par les côtés. Les interactions entre ces chaînes se font via des angles  $Cu-O-Cu$  proches de  $90^\circ$ , et sont donc faibles devant les interactions le long des chaînes qui sont pontées via des angles à  $180^\circ$ .

Les échelles sont obtenues lorsque deux chaînes (ou plus), pontées par des angles à  $180^\circ$  sont reliées par les sommets. Les figures II.4 représentent la structure d'échelles ayant respectivement 2 et 3 montants. Les interactions entre les échelles sont faibles par rapport aux interactions intra-échelle, puisque celles-ci sont reliées via des angles  $Cu-O-Cu$  à  $90^\circ$ . On peut noter que, dans certains composés, les échelles ne sont pas accolées mais réellement séparées spatialement.

Le tableau II.1 reporte des exemples de composés possédant une des structures que nous venons de présenter. Il est bien évident que cette liste ne saurait être exhaustive, mais donne un éventail des divers composés de basse dimensionnalité qui ont été synthétisés.

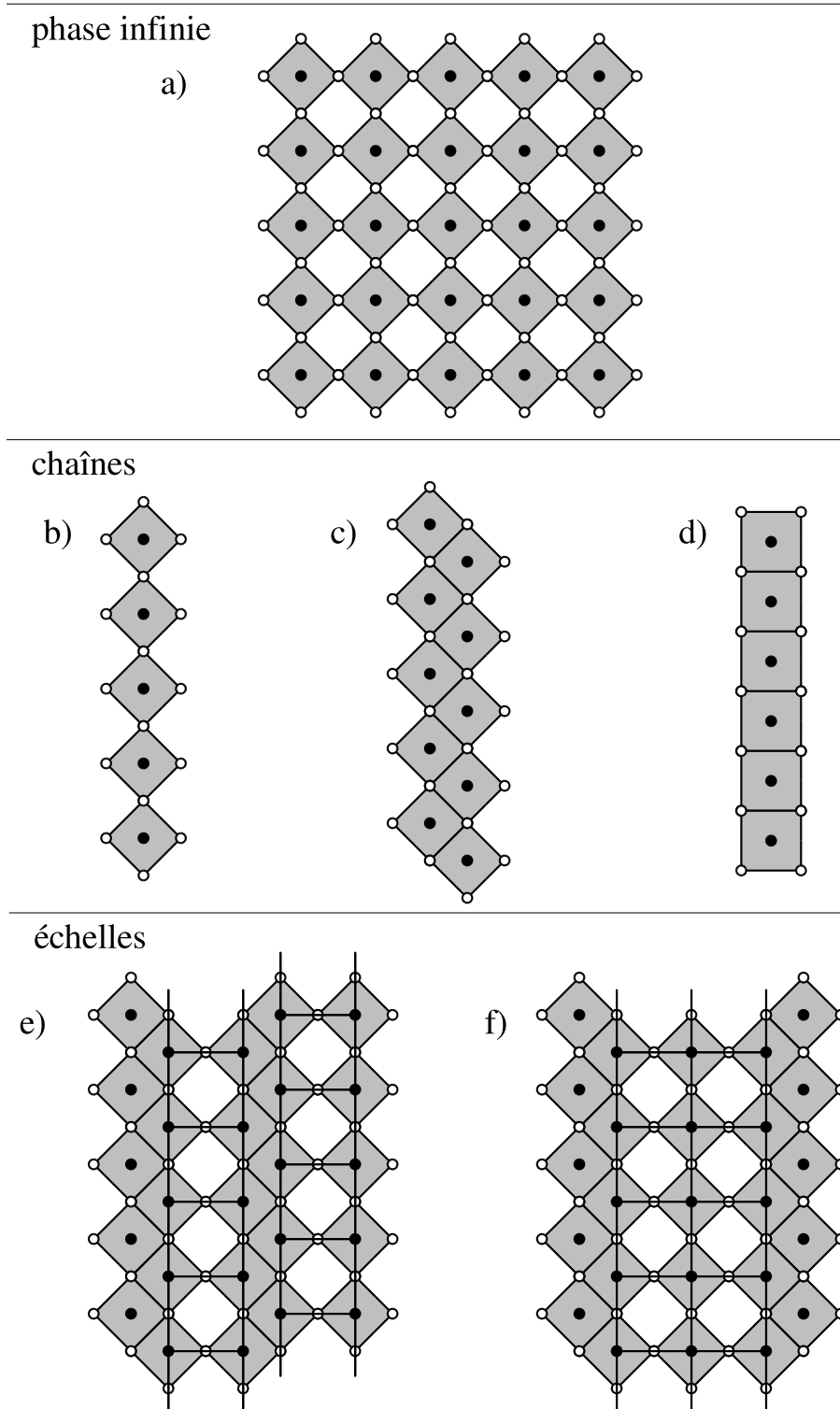


FIG. II.4: Principales structures des oxydes de cuivre de basse dimensionnalité, formés de plaquettes  $\text{CuO}_4$ . Les atomes de cuivre sont représentés en noir et les atomes d'oxygène en blanc. a) phase infinie (structure bi-dimensionnelle), b) et c) simple et double chaînes de plaquettes connectées par un sommet, e) chaînes de plaquettes connectées par un côté, e) et f) échelles à 2 et 3 montants (formées des chaînes b) et c) connectées entre elles par un sommet).



phase infinie	$La_2CuO_4$ [109]
	$CaCuO_2$ [110]
	$A_2CuO_2X_2$ ( $A = Ca, Sr$ et $X = F, Cl$ )
chaînes couplées à $180^\circ$	$(Sr, Ca)_2CuO_3$ [112]
doubles chaînes	$SrCuO_2$ [113] $LiCu_2O_2$
chaînes couplées à $90^\circ$	$NaCuO_2$ [115]
	$Li_{(1,1.5,2)}CuO_2$ [116–118]
	$Ca_{2+x}A_{2-x}Cu_5O_{10}$ [119] ( $A = Y, Nd, Gd$ )
	$CuGeO_3$ [120]
	$Sr_{0.73}CuO_2^*$ [121], $Ca_{0.82}CuO_2^*$ [122]
	$A_{14}Cu_{24}O_{41}^*$ [123] ( $A = Sr, Ca, Y, La, Bi$ )
échelles	$Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ [3]
	$La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5}$ [124]
	$A_{14}Cu_{24}O_{41}^*$ [123] ( $A = Sr, Ca, Y, La, Bi$ )

TAB. II.1: Exemples de composés d'oxydes de cuivre de basse dimensionnalité. Les structures de ces composés correspondent à celles représentées sur la figure II.4 (excepté pour le composé  $La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5}$ , qui comporte des échelles à deux montants séparées spatialement). Pour la phase infinie, seuls les composés formés exclusivement de plans de plaquettes  $CuO_4$  (sans oxygènes apicaux) ont été mentionnés. Les étoiles indiquent les matériaux incommensurables.

## 1.3 Chaînes de spins

### 1.3-a Aspects théoriques

De nombreuses études théoriques ont été réalisées pour comprendre et modéliser les propriétés des chaînes de spins anti-ferromagnétiques.

L'état fondamental d'une chaîne anti-ferromagnétique de spin  $1/2$  a été établie par H. A. Bethe [126], il correspond à un état singulet qui ne présente pas de gap de spin. Cet état ne présente pas non plus d'ordre à longue distance, et les corrélations spin-spin décroissent en loi de puissance. R. B. Griffiths a évalué la susceptibilité de ces chaînes à 0 Kelvin [127], à partir de l'ansatz de Bethe. Due à l'absence de gap, la susceptibilité présente à  $t = 0$  K, une valeur finie non nulle.

J. C. Bonner et M. E. Fisher ont réalisé une étude de diagonalisation exacte sur des fragments de chaînes de spins  $1/2$ , qui leur a permis d'évaluer la susceptibilité de ces chaînes à haute température [128]. M. Takahashi and M. Yamada ont proposé une valeur plus précise de la susceptibilité à température non

nulle, en utilisant l'ansatz de Bethe [129]. Cependant, lorsque  $T$  se rapproche de 0, la difficulté de ce calcul augmente considérablement. S. Eggert, I. Affleck, et M. Takahashi, ont récemment proposé une formule pour la susceptibilité des chaînes anti-ferromagnétiques de spins  $1/2$  à basse température, obtenue en utilisant la théorie des champs conformes [130]. Les figures II.5a et b représentent respectivement, la susceptibilité obtenue à partir de l'ansatz de Bethe et une comparaison à basse température de cette même susceptibilité et de celle obtenue par S. Eggert et collaborateurs. On peut voir que la susceptibilité présente un pic à  $T/J = 0.64$ . Le résultat obtenu par S. Eggert et collaborateurs montre que la pente de la susceptibilité tend vers l'infini, lorsque  $T$  tend vers 0.

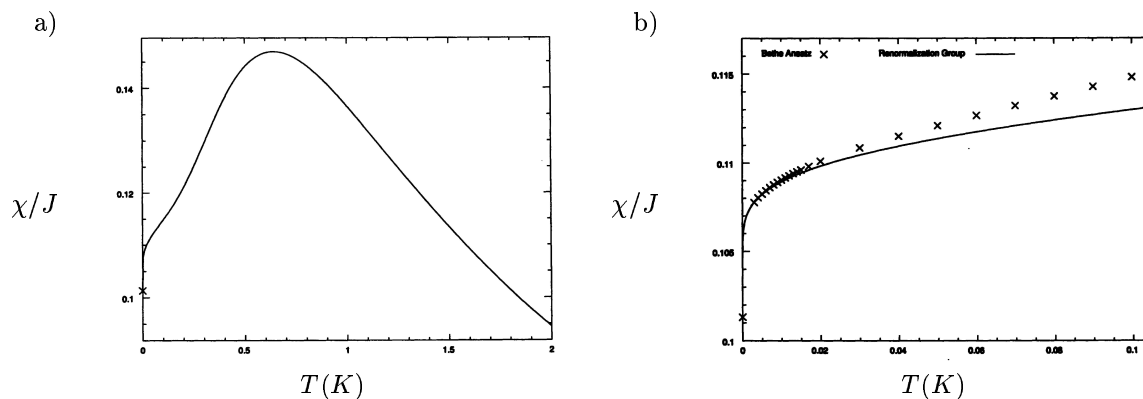


FIG. II.5: Susceptibilité des échelles anti-ferromagnétiques de spin  $1/2$  à deux montants. a) susceptibilité calculée à partir de l'ansatz de Bethe, b) comparaison, à basse température, entre la susceptibilité calculée à partir de l'ansatz de Bethe, et celle calculée par S. Eggert et collaborateurs à partir de la théorie des champs. (figures extraites de la référence [130])

Certains composés d'oxydes de cuivre présentent une structure de chaînes de spins. Selon la géométrie des chaînes, les couplages le long de la chaîne peuvent être ferromagnétiques ou anti-ferromagnétiques. Cependant, ces composés ne permettent pas d'observer les propriétés des chaînes de spins à  $T = 0$  K. En effet, dans ces composés, les couplages magnétiques inter-chaînes ne peuvent être négligés à basse température. Ces couplages induisent un ordre magnétique tri-dimensionnel. On peut noter que généralement, les couplages intra-chaîne sont anti-ferromagnétiques, quels que soient les couplages inter-chaînes, il en résulte donc un ordre anti-ferromagnétique. La susceptibilité tend vers 0 en dessous d'une température de Néel qui est de l'ordre de grandeur de ces couplages inter-chaînes, c'est-à-dire de l'ordre de quelques Kelvin. C'est seulement au dessus de cette température, que les composés peuvent être considérés unidimensionnels.

### 1.3-b Chaînes couplées à $180^\circ$

Les composés  $Sr_2CuO_3$  et  $Ca_2CuO_3$  sont des matériaux privilégiés pour étudier le comportement magnétique des chaînes de spins  $1/2$ . Ces matériaux sont en effet composés de chaînes de spins dont les interactions magnétiques sont pontées par des oxygènes formant des angles  $Cu-O-Cu$  de  $180^\circ$  (voir figure II.6). Ces interactions magnétiques intra-chaîne sont donc très fortes, en particulier beaucoup plus fortes que les interactions inter-chaînes. Ces composés ont donc un très fort caractère unidimensionnel.

Dans le cas du composé  $Sr_2CuO_3$ , on observe en effet, à basse température, un ordre anti-ferromagnétique tridimensionnel dont la température de Néel est de l'ordre de  $T_N \sim 5$  K [131]. Cette température de Néel est très petite, comparée aux interactions magnétiques intra-chaîne qui sont de l'ordre du millier de Kelvins. Il existe donc, au dessus de cette température, une large gamme de températures où ces composés ont un comportement  $1D$ .

Le comportement des matériaux contenant des doubles chaînes de spins, tel que  $SrCuO_2$  (voir figure II.6), est assez similaire puisque ces doubles chaînes sont couplées par des angles  $Cu-O-Cu$  de  $90^\circ$ . Les couplages magnétiques entre les deux chaînes sont très faibles devant les interactions magnétiques le long des chaînes.

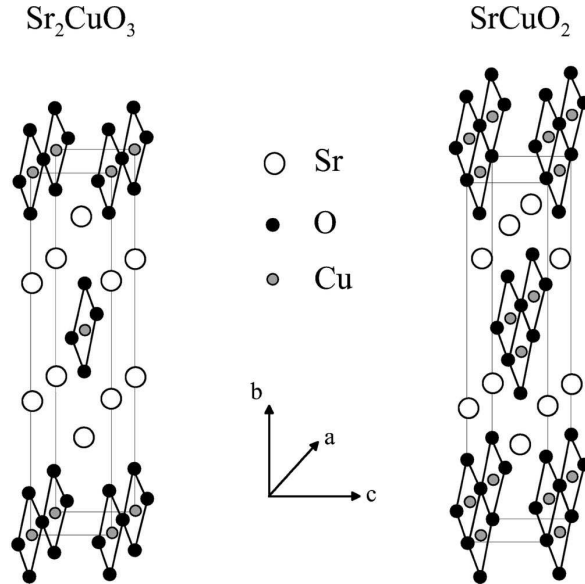


FIG. II.6: Structure des composés  $Sr_2CuO_3$  et  $SrCuO_2$  (figures extraites de la référence [133]).

N. Motoyama, H. Eisaki, et S. Uchida ont montré que la formule de susceptibilité obtenue par S. Eggert et collaborateurs reproduisait correctement la susceptibilité des composés  $Sr_2CuO_3$  et  $SrCuO_2$  [132] (voir figure II.7). Ces auteurs ont obtenu une évaluation du couplage magnétique, de  $2200 K$  ( $190 meV$ ) pour  $Sr_2CuO_3$  et  $2100$  ( $181 meV$ ) pour  $SrCuO_2$ . Il faut cependant noter, que les valeurs du couplage obtenues, pour le composé  $SrCuO_2$ , par d'autres techniques ne sont pas toujours en bon accord et varient entre  $-146 meV$  et  $-260 meV$  (voir valeurs reportées dans la référence [35]). En particulier, C. de Graaf et F. Illas ont obtenu, par un calcul ab initio multi-références (méthode DDCI), une valeur plus importante du couplage magnétique intra-chaîne dans  $Sr_2CuO_3$ , égale à  $246 meV$ . Malgré la dispersion des valeurs obtenues pour le couplage magnétique, on peut remarquer que celui-ci est très important. Ces valeurs sont supérieures à celle du couplage magnétique dans la phase infinie (de l'ordre de  $140 meV$ ), qui correspond pourtant aussi à des angles  $Cu-O-Cu$  de  $180^\circ$ .

### 1.3-c Chaînes couplées à $90^\circ$

Dans le cas de chaînes dont les angles  $Cu-O-Cu$  sont proches de  $90^\circ$ , les lois GKA prédisent des interactions magnétiques ferromagnétiques. Ces interactions sont a priori faibles, ce qui laisse penser que d'autres interactions magnétiques peuvent être d'amplitude comparable. Ces interactions peuvent être, soit les interactions seconds voisins le long des chaînes, soit les interactions inter-chaînes. On s'attend donc à ce que, dans ce type de composé, ces dernières interactions entrent en compétition.

Les composés d'oxyde de cuivre formés de chaînes de plaquettes  $CuO_4$  connectées par un côté, sont dits de structure de type  $NaCuO_2$ , ce composé étant le premier de ce type à avoir été synthétisé. Cependant, l'intérêt de ce matériau, pour l'étude des chaînes de spins est assez limité, puisqu'il ne contient que des cuivres oxydés  $Cu III$  qui ne portent pas d'électron célibataire. Ce composé est cependant intéressant pour

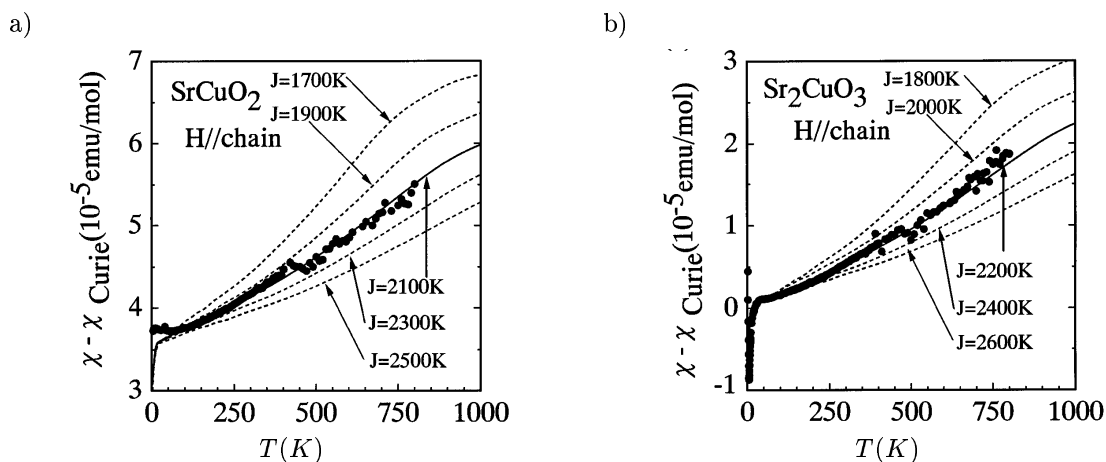


FIG. II.7: Susceptibilité magnétique, a) du composé  $\text{SrCuO}_2$ , b) du composé  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , en fonction de la température (points noirs). Les courbes en pointillés représentent la susceptibilité calculée à partir de la méthode proposée par S. Eggert et collaborateurs, pour différentes valeurs du couplage magnétique le long des chaînes. (figures extraites de la référence [132]).

l'étude des transferts de charge ligand  $\rightarrow$  métal, puisque ces excitations sont les principales responsables de ses propriétés de basse énergie (voir par exemple référence [134]).

Le composé  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  présente une structure de chaînes  $\text{CuO}_3$  similaire (voir figure II.8a), mais les cuivres des chaînes sont oxydés en  $\text{Cu II}$  et portent donc tous un spin  $1/2$ . Ce composé est considéré comme une réalisation typique de ce type de chaîne de spins couplée par des angles  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$  proches de  $90^\circ$  ( $94^\circ$  précisément dans le cas de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ). Beaucoup d'études ont donc été réalisées pour comprendre son comportement magnétique. On peut noter que ce composé suscite un autre type d'intérêt, relié à la nature des contre-ions. Ce matériau fait en effet partie de la famille de composés  $\text{LiMO}_2$ , où  $M$  est un métal de transition, susceptible d'être utilisé comme électrode dans les batteries au Lithium. Actuellement, seul l'oxyde de Cobalt  $\text{LiCoO}_2$  est utilisé industriellement, mais le composé  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  est un candidat potentiel [135].

Le composé  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  présente un ordre anti-ferromagnétique en dessous de  $T_N \sim 9\text{ K}$  (voir figure II.8b). Des expériences de diffraction inélastique de neutrons ont montré que les spins étaient ordonnés de manière ferromagnétique le long des chaînes, le couplage entre ces chaînes étant anti-ferromagnétique dans les directions  $\vec{a} + \vec{c}$  et  $\vec{a} - \vec{c}$  [138]. Cet ordre magnétique tridimensionnel est donc dû aux interactions inter-chaînes, et de ce point de vue est comparable à celui observé dans le composé  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  qui comporte des chaînes de spins couplées à  $180^\circ$ .

Ce qui a paru étonnant, dans les propriétés magnétiques du composé  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , est le comportement de la susceptibilité au dessus de  $T_N$ , qui suit une loi de Curie dont la température de Weiss est négative (de l'ordre de  $40\text{ K}$  [136, 137]). Il a donc semblé que toutes les principales interactions d'échange étaient anti-ferromagnétiques. Y. Mizuno et collaborateurs ont cependant montré qu'au dessus de  $T_N$ , les courbes de susceptibilité étaient compatibles avec un modèle de chaînes comportant des interactions premiers voisins  $J_1$  ferromagnétiques et des interactions seconds voisins  $J_2$  plus faibles, anti-ferromagnétiques [139]. Les courbes de susceptibilité sont en bon accord avec leurs résultats, obtenus par diagonalisation exacte sur des fragments, pour  $J_1 = 100\text{ K}$  et  $J_2 = -62\text{ K}$ . Ces valeurs se sont avérées être peu modifiées, lorsque l'on rajoute dans le modèle une interaction inter-chaînes  $J_c$  (dans les directions  $\vec{c} \pm \vec{a}$ ) [140], les valeurs alors obtenues étant  $J_1 = 100\text{ K}$ ,  $J_2 = -40\text{ K}$  et  $J_c = -16\text{ K}$ .

C. de Graaf et collaborateurs ont fourni une étude ab initio détaillée de ce composé, comprenant l'étude des interactions magnétiques premiers et seconds voisins le long de chaînes, et toutes les interactions inter-chaînes a priori importantes [141]. Ces auteurs ont vérifié, par une simulation Monté Carlo, que les valeurs des paramètres obtenues reproduisaient correctement le comportement magnétique, en particulier

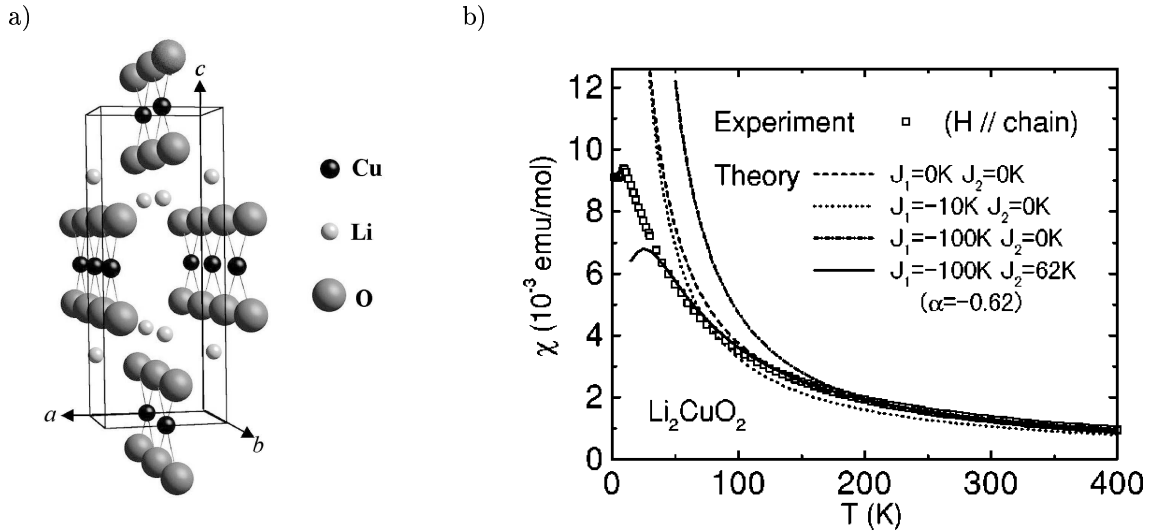


FIG. II.8: a) structure du composé  $Li_2CuO_2$ . b) susceptibilité de ce composé en fonction de la température (carrés blancs). Les courbes en pointillés représentent la susceptibilité calculée par diagonalisation exacte sur un cluster  $Cu_4O_{10}$ , à partir d'un hamiltonien Hubbard étendu. Les paramètres  $J_1$  et  $J_2$  correspondent respectivement à la plus faible excitation singulet→triplet sur un cluster  $Cu_2O_6$  contenant deux cuivres premiers voisins et sur un cluster  $Cu_2O_8$  contenant deux cuivres seconds voisins. (figures extraites respectivement, des références [142] et [139])

la température de Néel qui dépend directement des interactions inter-chaînes. Les valeurs obtenues pour les interactions intra-chaîne,  $J_1 = 142 K$  et  $J_2 = -22 K$  sont cohérentes avec celles obtenues par Y. Mizuno et collaborateurs, même si le rapport  $J_2/J_1$  obtenu est plus faible. Les valeurs obtenues pour les interactions inter-chaînes se sont avérées très faibles, de l'ordre de  $-3.6 K$  dans la direction  $\vec{c} \pm \vec{a}$ , et de l'ordre de  $-1.4 K$  dans la direction  $a$ .

En résumé, à basse température on observe un ordre anti-ferromagnétique tridimensionnel, dû, comme dans le cas de composés couplés à  $180^\circ$ , aux interactions inter-chaînes. Au dessus de  $T_N$ , le comportement du composé peut être considéré unidimensionnel, les interactions intra-chaîne sont en effet un ordre de grandeur plus élevé que les interactions inter-chaînes. Par rapport aux cas des chaînes couplées à  $180^\circ$ , les interactions intra-chaîne premiers voisins sont plus faibles et il est nécessaire de tenir compte des interactions seconds voisins.

Dans le cas du composé  $Li_2CuO_2$  les couplages premiers voisins sont ferromagnétiques pour un angle  $Cu-O-Cu$  de  $90^\circ$ , ce qui est en accord avec les lois GKA. Ces lois prédisent par ailleurs, que, pour un angle suffisamment grand, les termes de super-échange vont devenir prépondérants, et que l'interaction va devenir anti-ferromagnétique. Si l'on considère le cas du composé  $CuGeO_4$  qui présente des interactions anti-ferromagnétiques pour un angle  $Cu-O-Cu$  de  $98^\circ$ , il semble que la limite se situe entre  $94^\circ$  et  $98^\circ$ . Cependant, on ne sait pas très bien dans quelle mesure ces lois sont valides pour ce type de composé. Le couplage magnétique résulte en effet de la compétition entre deux termes, il est par conséquent très sensible aux variations de l'un ou de l'autre. Il est donc vraisemblable que le couplage magnétique soit sensible à d'autres paramètres que l'angle  $Cu-O-Cu$  (comme nous le verrons dans l'étude du composé  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$ ).

## 1.3-d Effet Spin-Peierls

L'effet Spin-Peierls intervient dans les chaînes de spins  $1/2$  qui présentent des interactions antiferromagnétiques. Cet effet est dû au couplage magnéto-élastique. Le système ne vérifie donc plus l'approximation de Born-Oppenheimer. Pour ce type de chaîne, l'état fondamental est à priori un état singulet qui ne présente pas de gap de spin. La transition Spin-Peierls, correspond à une brisure de symétrie de la chaîne, les atomes se rapprochent par paire, ce qui induit deux couplages magnétiques premiers voisins alternés. L'état fondamental correspond à un ensemble de dimères couplés. Il reste donc singulet, mais la transition induit un gap de spin correspondant approximativement à l'excitation singulet→triplet d'un des dimères.

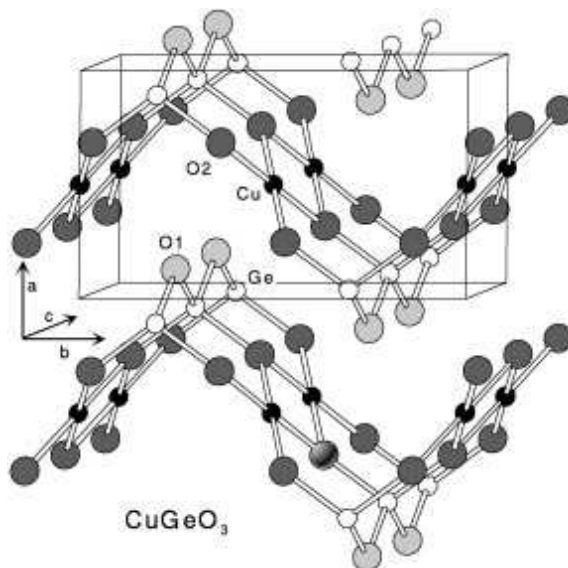


FIG. II.9: Structure du composé  $\text{CuGeO}_3$ . (figure extraite de la référence [143]).

Les premiers composés Spin-Peierls découverts étaient des cristaux moléculaires [144], dont les molécules organiques qui les composent ont une structure complexe. Aussi lorsque M. Hase et collaborateurs ont observé une transition Spin-Peierls dans le composé d'oxyde de cuivre  $\text{CuGeO}_3$  [145], dont la structure est relativement simple (voir figure II.9), ce dernier a suscité un certain engouement. Ces auteurs ont mis en évidence une chute brutale de la susceptibilité, due à une transition Spin-Peierls, en dessous de  $T_S \sim 14.2 \text{ K}$  (voir figure II.10a). Cette transition Spin-Peierls a été confirmée par l'observation de pics de super-structure sur les clichés de diffraction de rayons X [147] et d'électrons [148]. O. Fujita et collaborateur ont par ailleurs montré que l'excitation de spin observée en diffusion inélastique de neutrons correspondait effectivement à l'excitation singulet→triplet attendue [146]. Ces auteurs ont montré que cette excitation se divisait en trois branches sous l'effet d'un champ magnétique (voir figure II.10b).

Comme dans le cas de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , J. Riera et collaborateurs, ainsi que G. Castilla et collaborateurs ont montré que l'interaction seconds voisins le long des chaînes n'était pas négligeable dans le composé  $\text{CuGeO}_3$ . Ces auteurs ont montré que les propriétés magnétiques au dessus de  $T_{SP}$ , et en particulier la susceptibilité, ne pouvaient être correctement reproduites que si l'on considérait un modèle de chaîne contenant des interactions magnétiques premiers et seconds voisins. Ces auteurs trouvent respectivement une valeur de  $J_1$  de 160 et 150 K et un rapport  $J_2/J_1$  de 0.36 et 0.24.

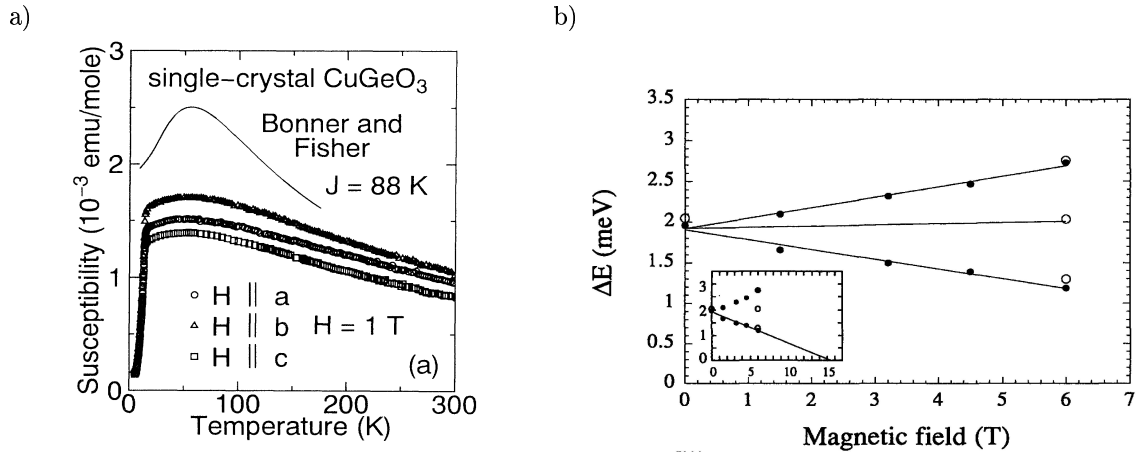


FIG. II.10: a) susceptibilité magnétique du composé  $CuGeO_3$  en fonction de la température pour trois orientations du champ magnétique. La courbe en trait plein représente la susceptibilité calculée à partir de la méthode de J. C. Bonner et M. E. Fisher. b) Énergies des excitations observées en diffraction de neutrons aux points  $(0, 1, 1/2)$  (cercles pleins) et  $(0, 3, 1/2)$  (cercles blancs) de l'espace réciproque, en fonction du champ magnétique. L'encart représente une extrapolation de l'excitation de plus basse énergie pour des valeurs du champ magnétique plus élevées. (figures extraites des références [145] et [146]).

## 1.4 Échelles de spins

### 1.4-a Aspects théoriques

Les échelles de spins correspondent au cas où plusieurs chaînes de spins sont couplées par des interactions fortes, les chaînes formant les montants des échelles. Ces systèmes présentent donc deux interactions magnétiques différentes, le couplage  $J_{\parallel}$  le long des montants et le couplage  $J_{\perp}$  sur les barreaux qui relient ces montants. On peut considérer ces systèmes comme des étapes intermédiaires entre les chaînes de spins et la phase infinie. Ces échelles de spins ont fait l'objet de nombreuses études théoriques (pour une revue, voir référence [151]), car il s'avère que leurs comportements n'évoluent pas de manière régulière lorsque le nombre de leurs montants augmente. En particulier, les échelles anti-ferromagnétiques de spins  $1/2$  comportant un nombre pair de montants et celles comportant un nombre impair, ont des propriétés magnétiques très différentes [152].

Dans le cas d'échelles de spins  $1/2$  composées de deux montants, on peut comprendre les propriétés magnétiques en considérant dans un premier temps la limite d'un fort couplage, c'est-à-dire le cas où  $J_{\perp}$  est très grand devant  $J_{\parallel}$ . On comprend que dans ce cas, les spins vont former des dimères sur les barreaux des échelles. Un tel système va donc présenter un gap de spin non nul [153, 154], correspondant approximativement à l'excitation singulet  $\rightarrow$  triplet sur un barreau (si  $J_{\parallel}$  est non nul, cette excitation singulet  $\rightarrow$  triplet acquiert un moment égal à  $\pi$  le long des montants [155]). Lorsque  $J_{\perp}$  est grand devant  $J_{\parallel}$ , il n'y a pas de réel ordre de spin le long des montants, les corrélations spin-spin décroissent exponentiellement dans cette direction. On appelle généralement cet état, liquide de spins. Lorsque  $J_{\perp}$  diminue, et tend finalement vers 0, on obtient deux chaînes de spins découplées, dont nous avons vu qu'elles ne présentent pas de gap de spin. T. Barnes, et collaborateurs ont montré que le gap de spin apparaît dès que  $J_{\perp}$  est non nul [155].

Lorsque le nombre de montants des échelles augmente, mais reste pair, l'état fondamental sur un barreau reste un état singulet. L'excitation singulet  $\rightarrow$  triplet est toujours finie, mais sa valeur décroît. De manière similaire, le gap de spin sur les échelles ayant un nombre  $2n$  de montants, a une valeur non nulle, mais décroît avec  $n$  [153, 156, 157].

Le comportement magnétique change énormément lorsque le nombre de montants devient impair. En effet, l'état de spin fondamental pour un barreau est l'état doublet. Pour comprendre la différence que cela implique, on considère le cas où  $J_{\perp}$  est grand devant  $J_{\parallel}$ . Le système va se comporter comme un ensemble de spins  $1/2$  couplés le long de l'échelle, ce qui correspond à une chaîne anti-ferromagnétique de spins  $1/2$ . Les composés ayant un nombre de montants impair présentent donc un gap de spin nul [152, 156].

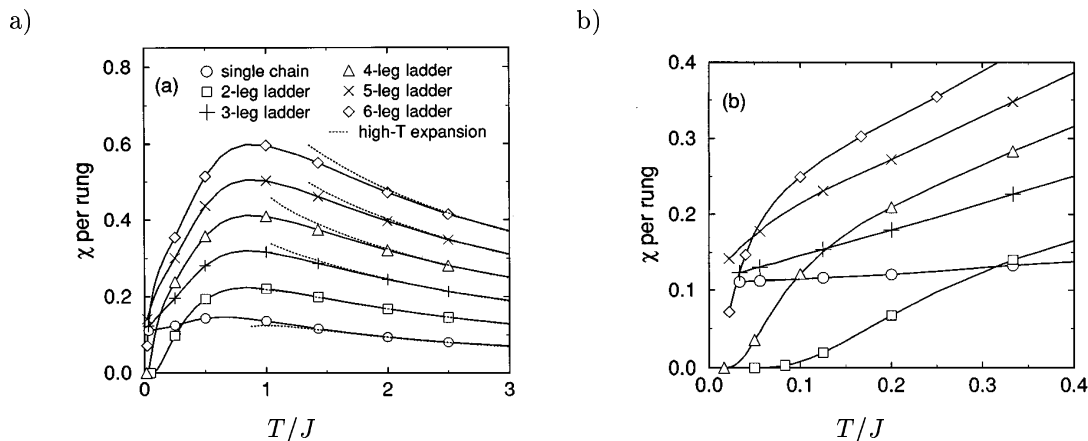


FIG. II.11: Susceptibilité magnétique des échelles anti-ferromagnétiques de spins  $1/2$   $n$  montants, en fonction de la température (dans le cas isotrope :  $J = J_{\parallel} = J_{\perp}$ ). Les susceptibilités ont été calculées par une méthode Monté-Carlo. Les deux figures représentent ces susceptibilités pour deux échelles de température différentes. (figures extraites de la référence [158]).

B. Frischmuth et collaborateurs ont évalué, à partir d'une méthode Monte Carlo, la susceptibilité magnétique des échelles anti-ferromagnétiques de spin  $1/2$  ayant un nombre de montants compris entre 1 et 6. Leurs résultats, obtenus dans le cas isotrope ( $J_{\parallel} = J_{\perp}$ ), sont reportés sur la figure II.11. Pour les échelles ayant un nombre de montants pair, la décroissance exponentielle de la susceptibilité à basse température, est en accord avec la prédiction d'un gap de spin non nul. À partir de ce comportement à basse température, les auteurs ont évalué le gap de spin pour ce type d'échelles. Les valeurs du gap obtenues, respectivement  $0.51 J$ ,  $0.17 J$  et  $0.05 J$  pour 2, 4 et 6 montants, montrent une décroissance très rapide du gap en fonction du nombre de montants. La susceptibilité obtenue pour les chaînes ayant un nombre impair de montants montre clairement une absence de gap de spin, avec une valeur non nulle de la susceptibilité à  $T = 0$ .

L'intérêt pour les échelles de spins  $1/2$  anti-ferromagnétiques s'est accru lorsque Dagotto et collaborateurs ont montré que lorsque les échelles à deux montants étaient faiblement dopées en trous, ces derniers avaient tendance à s'apparier sur les barreaux. Cette corrélation entre la position des trous, montre en effet une tendance de ces matériaux à la supraconductivité. La figure II.12 décrit le mécanisme d'appariement des trous. Lorsqu'un trou est introduit sur les échelles, il brise 3 couplages magnétiques (2 interactions  $J_{\parallel}$  et une interaction  $J_{\perp}$ ). Si deux trous sont introduits dans le système et qu'ils restent éloignés, ils brisent 6 couplages. Alors que si ces deux trous sont sur le même barreau, ils détruisent un couplage de moins, le système gagne l'énergie  $J_{\perp}$  de l'interaction correspondante. La possibilité d'une phase supraconductrice, supportée par des modes collectifs ayant une symétrie  $d$ , similaire aux supraconducteurs à Haute température critique, a suscité beaucoup d'études théoriques [4–6, 159, 160]. Parmi les résultats les plus intéressants, il semble que l'appariement des trous soit un phénomène très robuste. En particulier, C. Gazza et collaborateurs ont montré que si l'on ajoutait une répulsion entre sites premiers voisins, dans le modèle  $t - J$  à une bande, généralement utilisé pour décrire ces échelles, l'appariement des trous persiste jusqu'à une valeur élevée de la répulsion, de l'ordre de  $4 J$  [160].



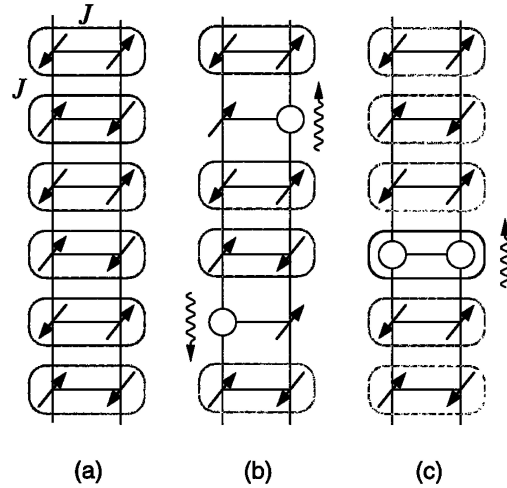


FIG. II.12: a) Représentation schématique d'échelles anti-ferromagnétiques de spins  $1/2$ , pour lesquelles l'état fondamental correspond de manière approchée à des dimères de spins localisés sur les barreaux. b) deux trous ayant un mouvement décorrélé le long de ces échelles c) deux trous restant sur le même barreau. (figures extraites de la référence [166]).

#### 1.4-b La famille de composés $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$

La famille de cuprates  $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$  ( $n = 3, 5 \dots$ ) a été synthétisée pour la première fois en 1991 par Z. Hiroi et collaborateurs [3]. Ces composés sont formés de plans d'échelles. L'intérêt de ces composés est que le nombre de montants des échelles varie selon la composition. Ce nombre est égal à  $(n + 1)/2$  (on peut noter que la formule établie par Z. Hiroi et collaborateurs peut s'écrire sous la forme plus simple  $Sr_{n'-1}Cu_{n'}O_{2n'-1}$ , pour  $n'$  quelconque, au lieu de  $n$  impair,  $n'$  est alors le nombre de montants).

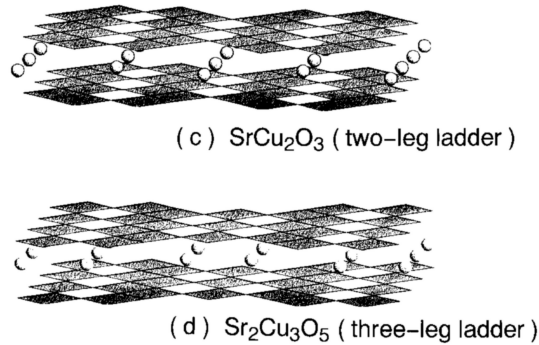


FIG. II.13: Structures des matériaux  $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ , pour  $n = 3$  et  $n = 5$ , composés respectivement d'échelles à 2 et 3 montants. (figures extraites de la référence [162]).

M. Azuma et collaborateurs ont montré que la susceptibilité magnétique des composés  $SrCu_2O_3$  et  $Sr_2Cu_3O_5$ , comportant respectivement des échelles à 2 et 3 montants, ont bien le comportement attendu. Leurs résultats sont reportés sur la figure II.14a et II.14b. Les courbes obtenues en soustrayant la composante paramagnétique due aux impuretés, montre que le premier composé présente un gap de spin et non le second.

L'ajustement de la susceptibilité du composé  $SrCu_2O_3$  en fonction de la température, conduit à une valeur du gap de spin de  $420 K$ . Si l'on considère une valeur isotrope du couplage magnétique

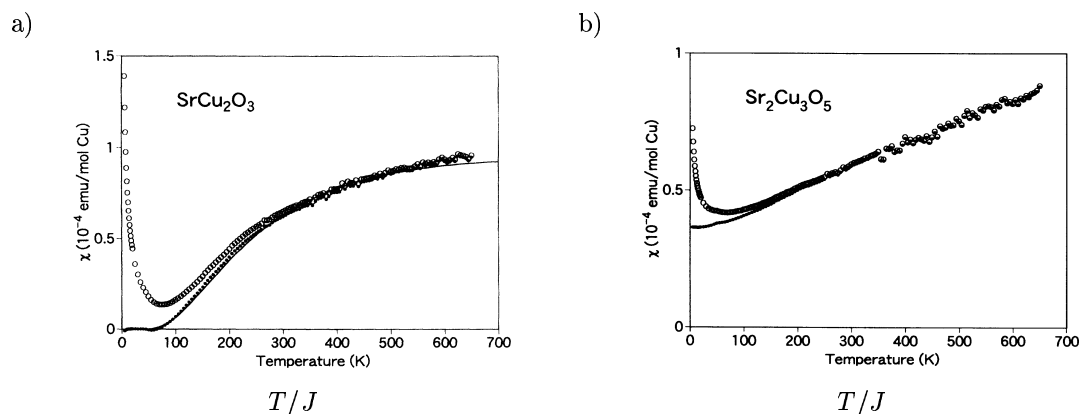


FIG. II.14: Susceptibilité magnétique en fonction de la température (cercles blancs), a) pour le composé  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ , b) pour le composé  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ . Les cercles noirs correspondent à la susceptibilité obtenue après soustraction de la composante paramagnétique. La courbe en trait plein sur la figure a), correspond à la susceptibilité calculée à partir du modèle obtenu par M. Troyer et collaborateurs [164] pour un gap de spin de 450 K. (figures extraites de la référence [163]).

( $J = J_{\parallel} = J_{\perp}$ ), la valeur du couplage obtenue, égale à deux fois le gap [155], est sensiblement inférieure à la valeur du couplage observée dans les oxydes de cuivre bidimensionnels (de l'ordre de 1500 K). D. C. Johnston a montré que les courbes de susceptibilité pouvaient être mieux reproduites en considérant un couplage sur les barreaux plus petit que sur les montants, de l'ordre de  $J_{\perp} \sim 0.5 J_{\parallel}$ . La valeur obtenue pour le couplage magnétique sur les montants est alors plus importante ( $J_{\parallel} \sim -1000$  K). D'autres expériences semblent confirmer cette hypothèse, mais les valeurs des couplages obtenues ne sont pas toujours en bon accord (voir valeurs reportées référence [36]). C. de Graaf et collaborateurs ont calculé les couplages magnétiques  $J_{\perp}$  et  $J_{\parallel}$  par une méthode ab initio d'interaction de configurations (méthode DDCI). Ces auteurs trouvent des valeurs proches des deux couplages, respectivement  $J_{\parallel} = -1870$  K et  $J_{\perp} = -1670$  K ( $J_{\perp}/J_{\parallel} \sim 0.9$ ). Ils ont, par ailleurs, mis en évidence un couplage inter-échelles ferromagnétique non négligeable, de l'ordre de 177 K.

#### 1.4-c Transition isolant → métal dans les composés $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5}$

En 1995, Z. Hiroi et M Takano ont obtenu une nouvelle famille de composés d'échelles de spins  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5}$  à deux montants [3]. Dans ces composés, les échelles sont découplées spatialement les unes des autres (voir figure II.15), alors que dans le composé  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ , elles étaient juxtaposées.

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique du composé non dopé  $\text{LaCuO}_{2.5}$  [166], est très proche de celle du composé  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  (voir figure II.16a). Le fit de la susceptibilité, conduit à une valeur du gap de spin de 494 K, proche de celle obtenue pour le composé  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ .

L'intérêt de ces composés, est qu'il peuvent être dopés en trous, en substituant le Lanthane par du Strontium. Z. Hiroi a montré que la résistivité décroissait rapidement avec le dopage (voir figure II.16b), et que le système passait d'un état isolant à un état conducteur pour  $x = 0.2$ . Ce qui est quelque peu surprenant (voire décevant), est que la supraconductivité qui avait été prédite n'est pas observée lorsque l'on dope ce système d'échelles avec des trous. Ce qui est aussi surprenant est que, comme nous le verrons, cette supraconductivité est observée sous pression dans les composés  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (pour  $x$  élevé), qui contiennent des plans d'échelles qui ne sont pas fondamentalement différents.

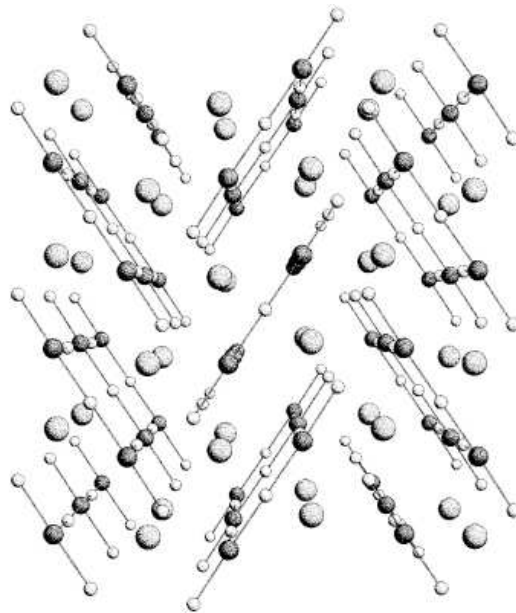


FIG. II.15: Structure des composés  $La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5}$ . Cu : sphères foncées, O : petites sphères claires, La ou Sr : grandes sphères claires. (figure extraite de la référence [124])

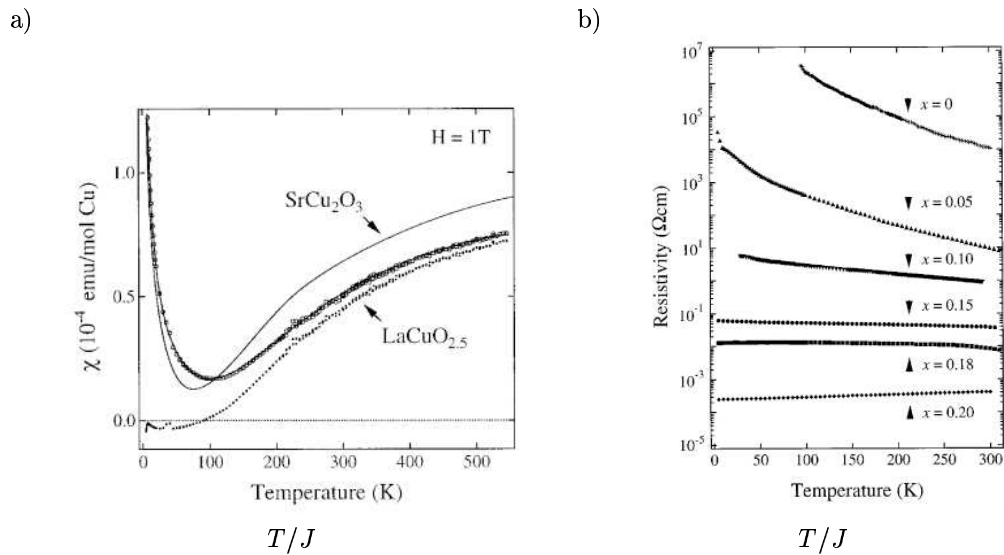


FIG. II.16: a) susceptibilité du composé  $LaCuO_{2.5}$  en fonction de la température (carrés blancs). Même susceptibilité après soustraction de la composante paramagnétique (points noirs). Susceptibilité du composé parent d'échelles de spins à deux montants  $SrCu_2O_3$  (trait plein). b) résistivité des composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  en fonction de la température pour différentes valeurs de  $x$ . (figures extraites de la référence [166]).

## 1.5 Composés $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$

### 1.5-a Présentation

Les composés de type  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  sont des composés d'oxyde de cuivre qui possèdent à la fois, des plans d'échelles de spins à deux montants, et des plans de chaînes de spins, formées de plaquettes  $CuO_4$  connectées par les sommets [123] (voir figure II.17). Ces plans de chaînes et d'échelles s'empilent de manière alternée dans la direction  $\vec{b}$  et sont séparés par des plans de strontium. Les chaînes et les échelles sont orientées dans la même direction  $\vec{c}$ , mais leurs paramètres de maille respectifs, dans cette direction, sont différents. On notera,  $c_1$  le paramètre de maille des échelles dans cette direction et  $c_2$  celui des chaînes. Comme ces paramètres de maille sont dans un rapport irrationnel, ces composés ne sont pas périodiques dans la direction  $\vec{c}$ . Même considérés indépendamment, les deux sous-systèmes ne sont pas périodiques dans cette direction. En effet, dû leur influence mutuelle, ils présentent des distorsions géométriques incommensurables (qui ont la périodicité de l'autre sous-système).

On peut considérer pour ces composés une périodicité approchée dans la direction  $\vec{c}$ , correspondant à 10 mailles élémentaires des chaînes et 7 mailles élémentaires des échelles ( $10 c_2 \simeq 7 c_1$ ). Cette approximation périodique correspond à la formule chimique donnée pour ces composés, que nous considérerons par la suite comme l'unité de formule (uf).

Si l'on fait une analyse des charges formelles (en considérant le cuivre oxydé en  $Cu$  II), on peut voir que le composé  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  est intrinsèquement dopé par 6 trous par uf. Le strontium, peut être substitué par différentes espèces chimiques :  $Ca$ ,  $La$ ,  $Y$  [123, 167, 168]. Dans le cas d'une substitution par du calcium qui a le même degré d'oxydation que le strontium (+II), le dopage n'est pas modifié. Au contraire, dans le cas d'une substitution par de l'yttrium ou du lanthane qui ont un degré d'oxydation plus élevé (+III), le nombre de trous est réduit. Les compositions  $Sr_8(La, Y)_6Cu_{24}O_{41}$  correspondent aux composés non dopés en trous.

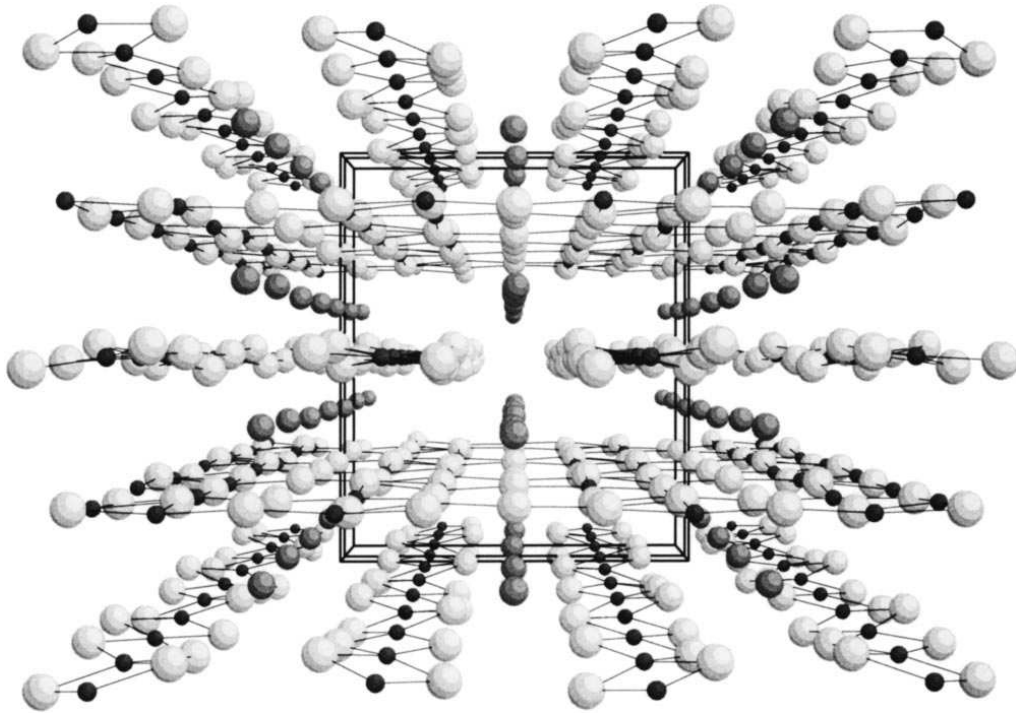
Parmi les oxydes de cuivre quasi-unidimensionnels, les composés de la famille de  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ , ont été les plus étudiés depuis une quinzaine d'années. Si ces composés ont suscité autant d'intérêt, c'est que les différentes phases ont des propriétés très différentes. En particulier, les propriétés des composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  dépendent fortement de la valeur de  $x$ , alors que la substitution du strontium par le calcium est isovalente. Parmi ces propriétés intéressantes, qui seront décrites plus en détail dans les sections suivantes, on peut citer, la formation de dimères de spins sur les chaînes pour les composés faiblement dopés en Calcium [170], et une transition isolant  $\rightarrow$  supraconducteur pour les composés fortement dopés en calcium, lorsque l'on applique une forte pression [7, 171]

Dans la suite de ce chapitre, nous nous limiterons à l'étude des composés dopés en Calcium  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ .

### 1.5-b Transfert de charges chaînes $\rightarrow$ échelles

Comme nous l'avons introduit, les composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  sont intrinsèquement dopés par 6 trous par unité de formule. Par analogie avec les supraconducteurs à haute  $T_c$ , ces trous sont supposés être localisés sur les atomes d'oxygène, et former un singulet de Zhang et Rice [8] (ZR). La question qui se pose, est de savoir comment se répartissent ces trous entre les chaînes et les échelles. Cette question est d'importance, puisque l'on suppose généralement que c'est le changement de cette répartition des trous, qui est à l'origine de la modification des propriétés observées lorsque l'on dope le composé en calcium. Cette répartition des trous n'est pas facile à déterminer expérimentalement. Nous présentons ici, les principales études de la littérature traitant cette question, ainsi que les différentes valeurs de la

a)



b)

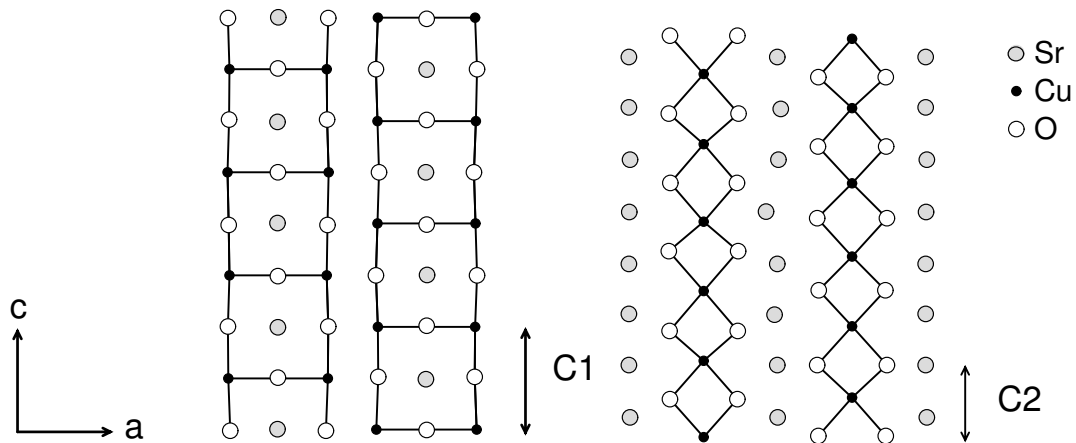


FIG. II.17: a) Structure en perspective selon l'axe  $\vec{c}$  du composé  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ . (figure extraite de la référence [169]). b) projections du sous-système des échelles et du sous-système des chaînes dans le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  (les strontiums ont été représentés dans les deux cas, mais appartiennent réellement au sous-système des échelles).

a)

$x(\text{Ca})$	valence du $\text{Cu}$ des chaînes	valence du $\text{Cu}$ des échelles
0	+2.38	+2.04
6	+2.26	+2.07

b)

$x(\text{Ca})$	nombre de trous par uf :		
	dans les chaînes	dans les échelles	total
0	3.8	0.56	4.36
6	2.6	0.98	3.58

TABLE II.2: a) Valences des atomes de cuivre des chaînes et des atomes de cuivre des échelles obtenues par M. Kato et collaborateurs à partir d'un calcul Bond Valence Sum (BVS) [172]. b) nombres de trous par uf et par sous-système, calculés à partir des valences obtenues par ces auteurs.

répartition des trous obtenues. Nous rediscuterons cette question dans la section 4 au vu des résultats de l'étude ab initio de la structure électronique de ces composés que nous avons effectuée.

Ce qui semble certain, dans la famille de composés  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , c'est qu'un certain nombre de trous sont transférés des chaînes vers les échelles, lorsque  $x$  augmente. Cette idée a été introduite afin d'expliquer la raison pour laquelle la conductivité de ces composés augmente avec  $x$  [172]. La conductivité est, en effet, supposée avoir lieu préférentiellement dans le sous-système des échelles. M. Mizumo et collaborateurs ont étudié le potentiel électrostatique, à partir de la structure moyenne (c'est-à-dire sans les modulations structurales des deux sous-systèmes), en fonction de  $x$  [173]. Ils ont observé que le potentiel sur les oxygènes des chaînes, était toujours plus faible que celui sur les oxygènes des échelles. Ce résultat est difficilement exploitable puisqu'il ne tient pas compte des effets de covalence entre les cuivres et les oxygènes qui peuvent être différents pour les deux sous-systèmes. Cette étude montre cependant que le potentiel sur les oxygènes des chaînes augmente notablement avec  $x$ . Cette variation du potentiel électrostatique pourrait induire un transfert de trous vers les échelles en déstabilisant les sites des chaînes.

M. Kato et collaborateurs ont réalisé un calcul de Bond Valence Sum (BVS) afin d'évaluer le degré d'oxydation des cuivres sur les chaînes et sur les échelles [172]. La méthode BVS est une formule empirique qui relie la valence d'un atome aux distances entre cet atome et les atomes voisins [174]. Les résultats obtenus pour les atomes de cuivre de chacun des deux sous-systèmes, dans leur structure moyenne, sont reportés dans le tableau II.2a. Le calcul BVS ne permet pas d'obtenir le nombre total de trous par uf attendus (voir tableau II.2b). Il semble cependant indiquer que la plupart des trous sont localisés sur les chaînes, et que le nombre de trous sur les échelles augmente légèrement avec  $x$ .

T. Osafune et collaborateurs ont évalué la valeur du transfert de trous des chaînes vers les échelles pour différents dopages à partir de l'étude de la conductivité optique mesurée à température ambiante. Les auteurs attribuent le signal de conductivité optique obtenu pour les basses énergies ( $< 1 \text{ eV}$ ), aux trous situés dans le sous-système des échelles. L'intégration de la conductivité optique en fonction de l'énergie permet d'évaluer le nombre effectif de charges contribuant au signal en dessous d'une certaine énergie (voir figure II.18). Des études théoriques ont montré que, dans les systèmes  $1D$  et pour un faible dopage en trous, ce nombre effectif de charges était proportionnel à la densité des trous [176]. Le coefficient de proportionnalité n'est cependant pas connu. Afin de calculer la valeur absolue du nombre de trous, T. Osafune et collaborateurs ont supposé que pour le composé pur en strontium, le sous-système des échelles contient un trou par uf. Ceci leur a permis de calculer le nombre de trous contenus dans les échelles pour les autres dopages en calcium. Ces résultats montrent une augmentation importante du transfert de trous vers les échelles, qui atteint 2.8 trous par uf pour  $x = 11$ .

K. Magishi et collaborateurs ont évalué le nombre de trous contenus dans les échelles à partir d'une étude de résonance magnétique nucléaire (RMN) du cuivre  $^{63}\text{Cu}$  [177]. Ces auteurs ont étudié le taux de

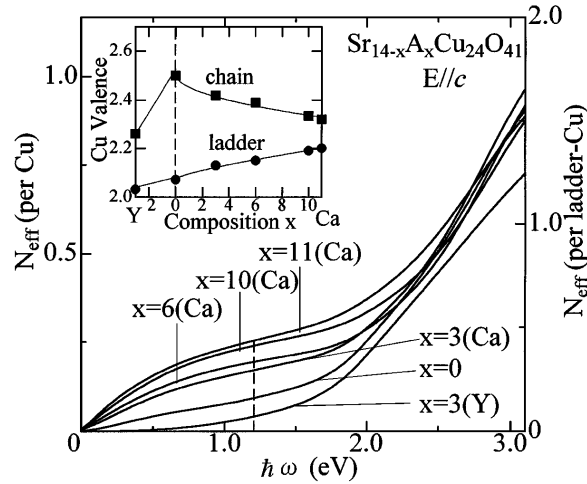


FIG. II.18: Conductivité thermique des composés  $Sr_{14-x-y}Ca_xLa_yCu_{24}O_{41}$  intégrée entre 0 et  $\hbar\omega$  (valeur associée à un nombre effectif  $N_{\text{eff}}$  d'électrons intervenant dans la conductivité optique en dessous de l'énergie  $\hbar\omega$ ). L'encart représente les valences des cuivres des chaînes et des échelles en fonction du dopage en calcium. Ces valences sont obtenues en supposant un trou par uf sur les échelles pour le composé pur. Les valences des cuivres des échelles des autres composés sont ensuite considérées proportionnelles à  $N_{\text{eff}}(1.2 \text{ eV})$ . (figure extraite de la référence [175]).

décroissance de l'écho de spin. La composante gaussienne de ce taux de décroissance est principalement due aux couplages indirects entre les spins nucléaires, via les excitations électroniques. Les auteurs relient ce taux de décroissance à la longueur de corrélation spin-spin, des électrons magnétiques des échelles. En assumant que cette longueur de corrélation soit égale, à température nulle, à la distance moyenne entre les trous le long des montants des échelles, les auteurs ont évalué cette distance pour différents dopages en calcium. La distance entre les trous leur a permis d'obtenir le nombre de trous par uf sur les échelles. Les valeurs obtenues, de 2.0, 2.3 et 3.4 trous par uf sur les échelles pour  $x = 6, 9$  et  $11.5$ , sont relativement élevées, mais en bon accord avec les valeurs obtenues à partir de la conduction optique.

N. Nücker et collaborateurs ont obtenu une valeur beaucoup plus faible du nombre de trous transférés vers les échelles [178]. Leurs valeurs sont issues d'une étude d'absorption de rayons X dépendante de la polarisation, à température ambiante. La gamme d'énergie utilisée correspond à l'excitation des électrons  $1s$  des atomes d'oxygène. L'orientation de la polarisation permet de sonder les différentes orbitales  $O 2p$ , afin d'étudier la distribution des trous. Ces auteurs ont identifié un signal anisotrope (dans le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ ) dans le spectral d'absorption, qu'ils attribuent aux trous localisés sur les oxygènes des échelles. Le poids spectral de ce signal, leur permet d'évaluer le nombre de trous situés sur les échelles, égal à 0.8 pour le composé  $x = 0$ , et 1.1 pour le composé  $x = 12$ . Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles obtenues par RMN et à partir de la conductivité optique. Les auteurs notent, que ces deux dernières expériences mesurent plutôt le nombre de trous "mobiles", qui ne correspond pas nécessairement au nombre de trous situés sur les échelles.

La figure II.19 reprend les différentes valeurs obtenues pour le nombre  $n_h$  de trous par uf situés sur les échelles, en fonction de la composition. On peut voir que les différentes valeurs s'accordent sur le fait que ce nombre augmente avec  $x$ , même si l'écart entre les expériences est relativement grand. Pour le composé pur, nous avons aussi reporté le nombre  $n_h = 0$ , correspondant au modèle magnétique supposé pour les chaînes. Comme nous le verrons dans la section 1.5-e, ce modèle de dimères de spins suppose que tous les trous soient localisés sur les chaînes.

Un article récent de RMN revient sur le nombre de trous porté par les échelles pour le composé pur ( $x = 0$ ) [179]. Ses auteurs étudient plus particulièrement le tenseur d'interaction quadrupolaire, sensible au gradient du champ électrostatique. Ils montrent que le comportement de ce tenseur change

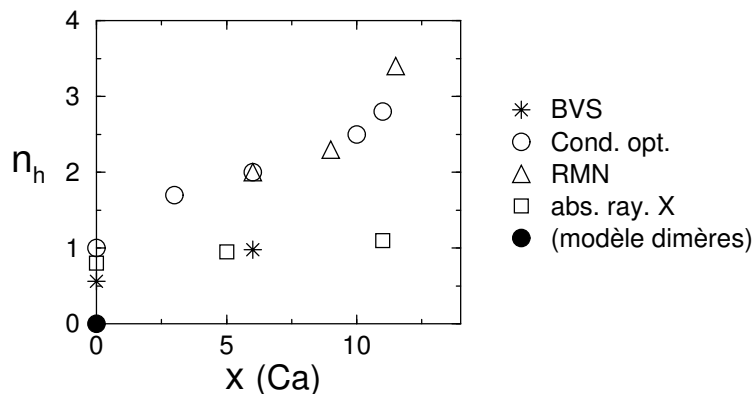


FIG. II.19: Nombre  $n_h$  de trous situés sur les échelles en fonction de  $x$ , obtenus à partir de : l'étude de la susceptibilité magnétique [172], d'expérience de conduction optique [176], de RMN [177], et d'absorption de rayon X [178]

à la température d'ordre de charge  $T^*$  (voir section 1.5-d). Les auteurs expliquent ce changement par le fait que tous les trous sont localisés sur les chaînes à basse température, et qu'ils commencent à être transférés vers les échelles à partir de la température  $T^*$ . Leurs calculs permettent d'évaluer  $n_h$  égal à 0.6 à  $T = 500 K$ . Cette étude soulève le problème de la dépendance de  $n_h$  en fonction de la température. On peut noter que les expériences de conductivité optique et d'absorption de rayons X, que nous avons présentées, ont été effectuées à température ambiante. Quand à la précédente étude de RMN, elle est basée sur un ajustement des valeurs obtenues pour  $150 K < T < 300 K$ .

En résumé de cette section, nous avons présenté les différentes études expérimentales qui ont permis d'évaluer le nombre de trous transférés vers les échelles dans les composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ . Ces méthodes sont généralement des méthodes indirectes, dans le sens où la localisation des trous est évaluée par le biais d'une autre observable. Nous avons pu voir que ces différentes expériences ne sont pas en très bon accord. Elles s'accordent cependant sur deux points.

- Pour le composé pur, les trous sont presque tous localisés sur les chaînes ( $n_h \simeq 0$ ).
- Un certain nombre de trous est transféré des chaînes vers les échelles lorsque la concentration en calcium augmente, ce nombre étant compris entre 1 et 3 trous par uf pour les composés les plus fortement dopés.

### 1.5-c Propriétés de conduction

L'étude de la conduction, effectuée par S. A. Carter et collaborateurs a montré que les composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  étaient des matériaux semi-conducteurs (voir figure II.20). La résistivité diminue fortement lorsque la concentration en calcium augmente. Comme nous l'avons déjà évoqué, ce comportement peut s'expliquer par le transfert d'une partie des trous, des chaînes vers les échelles. S. A. Carter et collaborateurs ont évalué un gap de charge, pour le composé pur, égal à 0.2 eV et égal à 0.023 eV pour le composé  $x = 10$ .

La figure II.21 montre la résistivité mesurée par K. M. Kojima et collaborateurs, parallèlement aux axes  $\vec{c}$  et  $\vec{a}$ . On peut voir que les composés sont anisotropes, la conductivité étant, comme on pouvait s'y attendre, plus faible dans la direction des échelles. Ces mesures montrent par ailleurs que, pour les composés fortement dopés, la conduction dans la direction des échelles présente un comportement métallique à haute température. À basse température le comportement reste semi-conducteur et la résistivité diverge.



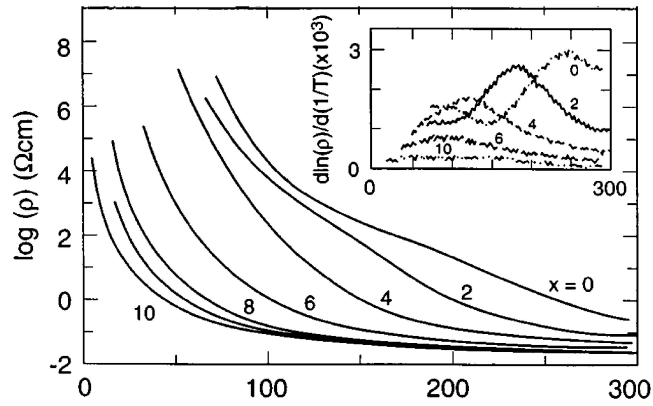


FIG. II.20: Résistivité des composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  en fonction de la température, représentées en échelles linéaire-log. L'encart représente la dérivée du logarithme de la résistivité en fonction de  $1/T$ . (figure extraite de la référence [170]).

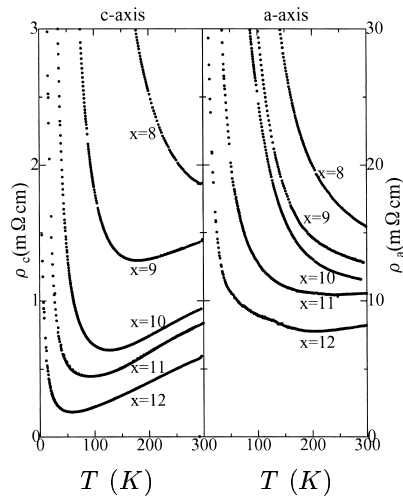


FIG. II.21: Résistivité selon les axes  $\vec{c}$  et  $\vec{a}$ , des composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  fortement dopés en calcium, en fonction de la température. (figures extraites de la référence [180]).

La conduction change notablement lorsque l'on applique une forte pression sur ces composés. M. Uehara et collaborateurs ont observé une transition semi-conducteur→supraconducteur en appliquant une forte pression sur le composé  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$  [7] (voir figure II.22). Cette phase supraconductrice présente une température critique maximale d'environ 12 K pour une pression de 3 GPa. Cette transition a été observée pour d'autres composés fortement dopés au calcium [171], pour  $x$  supérieur à 11. Le rôle que joue la pression dans l'apparition de la supraconductivité n'est pas clairement élucidé. La pression physique appliquée peut avoir un effet similaire à la pression chimique (dopage au calcium), à savoir le transfert d'un nombre plus important de trous des chaînes vers les échelles. Il a aussi été suggéré qu'à pression ambiante, les paires de trous soient déjà présentes à basse température, mais localisées par le désordre [177]. Cette hypothèse s'appuie notamment sur le comportement de la conductivité dans la direction des échelles, qui présente pour les composés fortement dopés en calcium, un comportement métallique au dessus d'une certaine température et une divergence basse température (voir figure II.21). Dans cette hypothèse, on ne sait cependant pas si l'effet de la température serait de rendre les paires mobiles dans la direction  $\vec{c}$ , ou de leur permettre de se déplacer aussi dans la direction  $\vec{a}$  perpendiculaire. Enfin, nous rappelons, que dans le cas des composés  $La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5}$ , qui comportent des échelles de spins semblables, dopées en trous, il existe une phase métallique mais pas de phase supraconductrice.

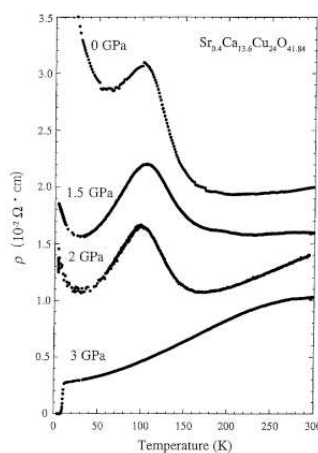


FIG. II.22: Résistivité du composé  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$  en fonction de la température, pour différentes pressions. (figure extraite de la référence [7]).

#### 1.5-d Ordre de charge

S. A. Carter et collaborateurs ont mis en évidence une anomalie dans le comportement de la résistivité en fonction de la température pour les composés faiblement dopés en calcium [170] (voir encart dans la figure II.20). Cette anomalie, qui apparaît à une température  $T^*$ , correspond à une transition entre un état semi-conducteur et un état semi-conducteur de gap plus faible. Pour le composé pur ( $x = 0$ ), le comportement semi-conducteur de la résistivité correspond, en dessous de  $T^*$  à un gap de charge de 0.2 eV, et au dessus de  $T^*$ , à un gap de charge d'environ 0.08 eV [181]. La température  $T^*$ , à laquelle intervient cette transition est égale à 250 K pour le composé pur, décroît progressivement lorsque  $x$  augmente, et disparaît finalement pour  $x > 6$ .

Cette anomalie dans le comportement des composés faiblement dopés a été observée par d'autres techniques expérimentales. U. Ammerahl et collaborateurs ont étudié les courbes d'expansion thermique des composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  [182]. Les courbes obtenues pour les composés faiblement dopés, présentent un minimum local à une température proche de celle où les anomalies apparaissent dans les courbes de résistivité. La présence d'un minimum local peut s'expliquer par la mise en place à  $T^*$  d'un ordre de

charge. Ce phénomène apparaissant sur les courbes d'expansion thermique dans les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ , il semble que cet ordre de charge soit bidimensionnel.

Une anomalie a aussi été observée dans l'étude RMN du cuivre  $^{63}Cu$  du composé pur, effectuée par M. Takigawa et collaborateurs [183]. Le taux de relaxation du spin nucléaire sur les atomes de cuivre des chaînes portant un singulet de Zhang et Rice présente, en effet, un changement de comportement à 200 K, avec une croissance beaucoup plus rapide au dessus de cette température. Ce phénomène pourrait s'expliquer par un changement de la dynamique des trous, compatible avec l'hypothèse d'une mise en ordre de charge.

Enfin, V. Kataev et collaborateurs ont effectué une étude de Résonance Électronique de Spin (ESR) [184]. La largeur du signal obtenu pour les composés faiblement dopés, est constante jusqu'à une température correspondant à  $T^*$ , et augmente rapidement ensuite. Cette augmentation est compatible avec une augmentation de la mobilité des trous, qui induirait une décroissance du temps de relaxation des spins et donc un élargissement du signal.

En résumé, même si l'origine de l'ordre de charge n'apparaît pas clairement au vu de ces résultats, on peut cependant remarquer que ces différentes expériences sont en bon accord. Il est raisonnable de penser que pour les composés faiblement dopés, les charges sont localisées sur les chaînes, en dessous de  $T^*$ , ce qui explique le changement de comportement de la conductivité. Les températures  $T^*$  obtenues par ces différentes techniques sont reportées sur la figure II.23.

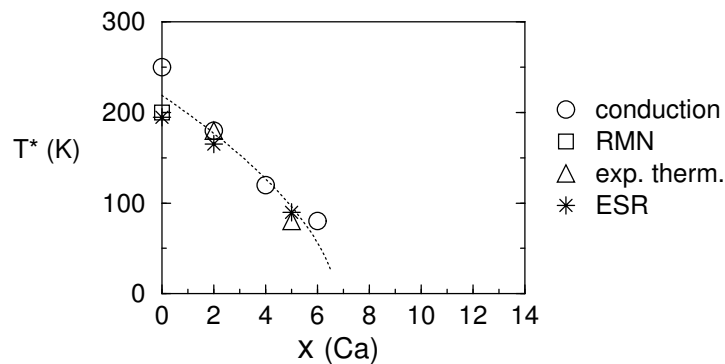


FIG. II.23: Température  $T^*$ , associée à la mise en ordre de charge, en fonction du dopage en calcium. Les valeurs ont été obtenues à partir : de l'étude de la résistivité [170], des courbes d'expansion thermique [182], d'expériences de RMN [183] et de ESR [184].

### 1.5-e Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  à basse température (en dessous de 300 K) ont été attribuées aux spins des échelles. Il était en effet attendu que les échelles présentent un gap de spin élevé, de l'ordre de 300 K, conformément aux prédictions des études théoriques et au comportement des composés d'échelles de spins  $SrCuO_2$  (voir section 1.4). Ce gap de spin a été observé par des études de RMN [177, 183] et de diffraction inélastique de neutrons [185, 186, 188], qui trouvent effectivement des valeurs du gap comprises entre 400 et 600 K (selon les expériences).

Pour le composé pur, la susceptibilité présente une divergence en  $1/T$  à 0 K. Cette composante paramagnétique de la susceptibilité est associée à la présence de spins libres. Une fois que cette composante est extraite, S. A. Carter et collaborateurs ont montré que la susceptibilité de ce composé présentait un pic à 80 K, et une rapide décroissance en dessous de cette température [170] (voir figure II.24). Ce

comportement de la susceptibilité a été associé à la présence de dimères de spins. En ajustant la courbe de susceptibilité par un modèle de dimères et de spins libres, ces auteurs obtiennent un nombre de dimères égal à 1.47 par uf, et un nombre de spins libre égal à 0.5 par uf. On peut remarquer que le nombre total de spins est égal à 3.5, c'est-à-dire légèrement inférieur au nombre minimal de 4 spins par uf, obtenu si tous les trous sont localisés sur les chaînes.

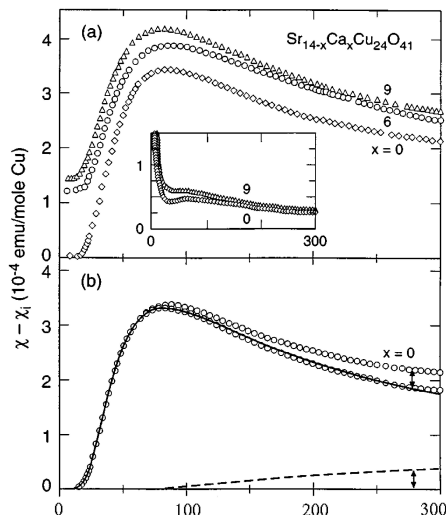


FIG. II.24: a) susceptibilité magnétique des composés  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  obtenue après soustraction de la composante magnétique, en fonction de la température. L'encart représente la susceptibilité d'origine. b) susceptibilité du composé pur obtenue en soustrayant la composante due aux échelles de spins (supposée proportionnelle à celle du composé  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ , et représentée en pointillés). La ligne en trait plein correspond à la susceptibilité d'un système de dimères de spins non couplés. (figures extraites de la référence [170])

La présence de dimères sur les chaînes permet d'expliquer le gap de spin de l'ordre de  $11 \text{ meV}$  observé pour ce sous-système, par des études de RMN [185] ou de diffraction inélastique de Neutrons [186,187]. Des chaînes homogènes de spins ne sont en effet pas sensées présenter un tel gap (voir section 1.3).

Si la présence de dimères a tout de suite été identifiée, l'arrangement de spins correspondant à ces dimères a été plus difficile à établir. Les premières expériences de diffraction inélastique de neutrons ont mis en évidence une longueur caractéristique de l'arrangement magnétique, égale à 2 fois le paramètre de maille  $c_2$  des chaînes [187]. M. Takigawa et collaborateurs ont identifié l'arrangement de spins, correspondant à des dimères seconds voisins espacés par deux singulets de Zhang et Rice (ZR), à partir de l'étude de la RMN du cuivre [183]. Les auteurs ont identifié le spectre correspondant aux cuivres des chaînes portant les singulets de ZR. Les figures II.25a et II.25b montrent l'évolution du pic principal de ce spectre en fonction de la température, lorsque le champ magnétique est orienté dans les directions  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . On peut voir que les pics se scindent principalement en deux parties, notées  $A$  et  $B$ , lorsque la température diminue. Les auteurs ont identifié à partir du déplacement de ces pics en fonction de la température, à quel type de site correspondaient les pics  $A$  et  $B$ . On peut, en effet, voir sur les figures II.25c et II.25d qui représentent ces décalages, que le décalage du pic  $A$  suit le comportement de la susceptibilité magnétique associée aux dimères. Ce pic est donc associé aux singulets de ZR situés entre les deux spins d'un dimère. Ils sont fortement soumis au champ magnétique créé par ce dernier. Les sites  $B$  sont associés aux sites situés entre les dimères. Le rapport des intensités des pics  $A$  et  $B$  obtenu par les auteurs, est proche de celui correspondant à l'arrangement de dimères de spins seconds voisins espacés de deux singulets de ZR ( $I_A/I_B = 0.65 \sim 0.5$ , voir figure II.26). On peut noter que le pic correspondant aux sites  $B$  se subdivise en deux pics en dessous de  $150 \text{ K}$ . Nous proposerons une explication pour cette division dans la section 3.2, au vu de l'étude *ab initio* que nous avons effectuée.

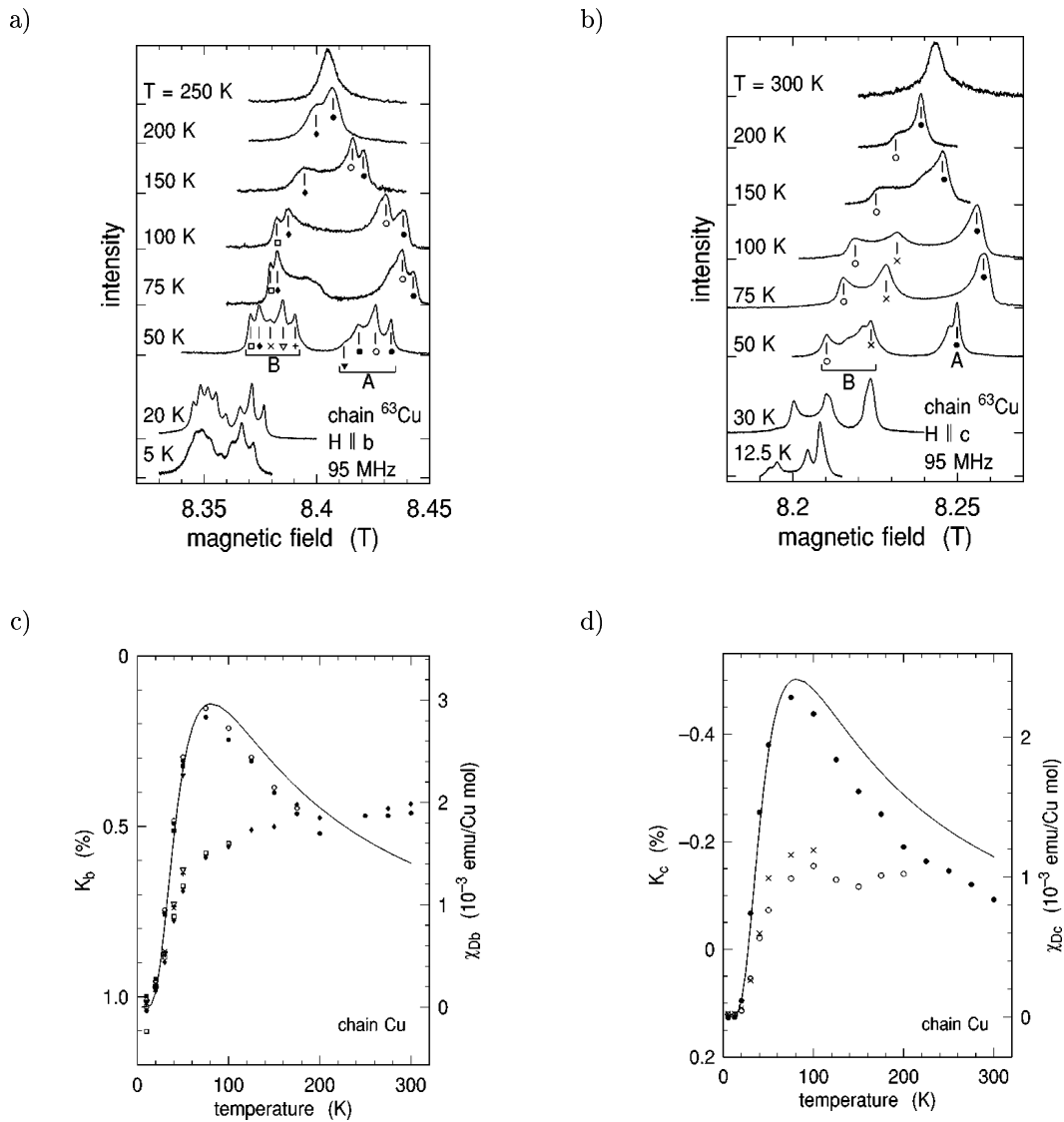


FIG. II.25: Évolution du pic principal du spectre RMN du cuivre des chaînes, en fonction de la température et pour deux orientations du champ magnétique : a) selon  $\vec{b}$ , b) selon  $\vec{c}$ . c) et d) shift des différentes parties du pic en fonction de la température, les différents symboles correspondent aux sous-structures des pics, ils sont indiqués sur les figures a) et b). (figures extraites de la référence [183]).

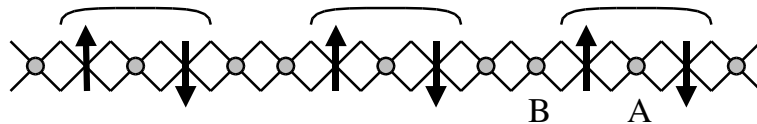


FIG. II.26: Modèle de dimères de spins des chaînes, identifié par M. Takigawa et collaborateurs. Les sites A et B correspondent aux deux sites de cuivre différents portant un trou, que ces auteurs ont identifiés dans le spectre RMN.

L'arrangement de spins proposé par M. Takigawa et collaborateurs, a été confirmé par des études plus détaillées de diffraction inélastique de neutrons [188]. Les résultats sont correctement ajustés par un modèle de dimères de spins second voisins, ayant une périodicité égale à 5 fois le paramètre de maille  $C_2$  des chaînes. Les auteurs obtiennent une valeur du couplage magnétique intra-dimère de l'ordre de  $J_D = -11 \text{ meV}$  (cohérente avec les valeurs du gap de spin, ou des valeurs du couplage magnétique obtenues à partir de l'étude de la susceptibilité), et des interactions inter-dimères de l'ordre du milli-electron-Volt dans les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{c}'$  (voir aussi les références [189, 190]).

Une dimérisation de spins a donc été clairement observée dans le cas du composé pur, et l'arrangement de spins correspondant a été identifié. Cependant, les différents résultats expérimentaux que nous venons de présenter, n'ont pas permis d'établir clairement quelle était l'origine physique de cette dimérisation. Un effet de type spin Peierls est peu probable. La structure des chaînes est, en effet, déjà fortement distordue, et les énergies en jeu sont vraisemblablement plus grandes que celles ayant trait à un éventuel couplage magnéto-élastique. Il a été proposé que cette dimérisation soit due à une frustration entre les interactions magnétiques entre spins premiers et second voisins. F. D. M. Haldane a en effet montré, que pour une chaîne de spins où ces deux interactions étaient anti-ferromagnétiques, le système se dimérise lorsque  $J_2/J_1 > 1/6$ . Dans le cas du composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , l'interaction inter-dimères est trop faible (de l'ordre de  $1 \text{ meV}$  pour une interaction intra-dimère de  $-11 \text{ meV}$ ), et ferromagnétique. Le système est, de plus, fortement dopé en trous, et ce scénario semble peu vraisemblable.

Lorsque le composé est dopé en calcium, les études de diffraction de neutrons montrent que les dimères deviennent instables, bien que les couplages magnétiques ne semblent pas modifiés [190]. D'un autre côté, les courbes de susceptibilité présentent toujours un pic à  $80 \text{ K}$  lorsque  $x$  augmente. Il n'est pas clairement déterminé si le dopage détruit la dimérisation ou non. Si le dopage s'accompagne d'un transfert de trous, des chaînes vers les échelles, on peut supposer que les électrons supplémentaires sur les chaînes vont se coupler magnétiquement aux dimères.

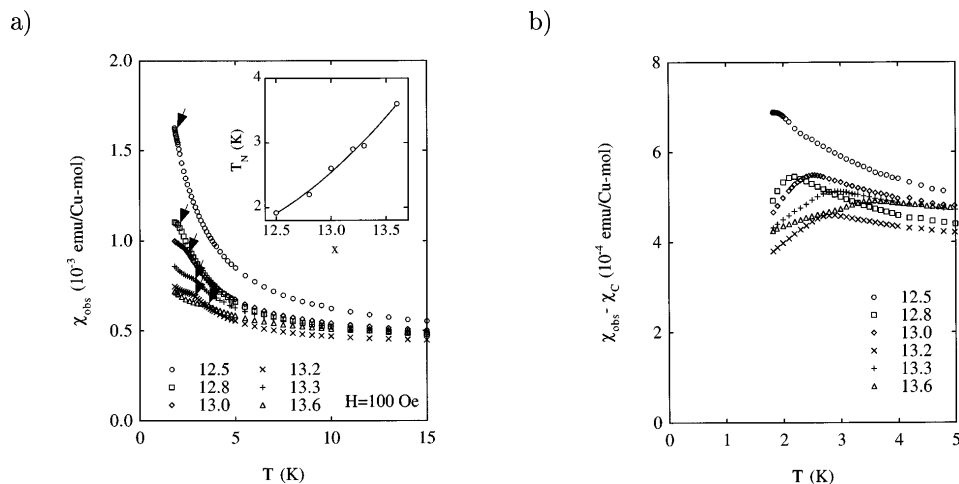


FIG. II.27: a) Susceptibilité magnétique des composés  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  fortement dopés en fonction de la température. Les flèches indiquent les températures de Néel, et l'encart reporte ces températures en fonction de  $x$ . b) susceptibilité obtenue après soustraction de la composante paramagnétique. (figures extraites de la référence [191]).

Finalement, les composés fortement dopés en calcium présentent un ordre anti-ferromagnétique à très basse température. Ce phénomène a été observé par M. Isobe et collaborateurs qui ont mis en évidence une chute de la susceptibilité en dessous d'une température de Néel de quelques Kelvins [191] (voir figure II.27). L'existence de cet ordre anti-ferromagnétique pour  $X \geq 11$  a été confirmé par des expériences de RMN [192] et de ESR [184].

## 1.6 Conclusion

Nous avons présenté dans cette section, les propriétés des composés d'oxyde de cuivre quasi-unidimensionnels périodiques, et dans un deuxième temps celles des composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ . Ces derniers présentent certaines propriétés que l'on peut difficilement décrire à partir des modèles utilisés pour décrire la physique des chaînes ou des échelles de spins homogènes. En particulier, les composés faiblement dopés en calcium présentent une dimérisation de spins dont l'origine était inconnue.

Notons que les deux sous-systèmes dans les composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  sont fortement distordus (ces modulations structurales seront décrites en détail dans la section suivante). On peut aussi remarquer que le spectre RMN du cuivre effectué par M. Takigawa et collaborateurs (voir figure II.25a et II.25b, présente à basse température une sous-structure très complexe. Cela montre qu'il existe de nombreux sites non-équivalents sur les chaînes, et on peut se demander dans quelle mesure un modèle effectif homogène est valide pour décrire la structure électronique de ces composés.

## 2 Les composés quasi-périodiques

### 2.1 Présentation

Dans la matière condensée, la position des atomes est déterminée par la compétition entre les différentes interactions mises en jeu (interactions covalentes, ioniques, stériques etc...). Le composé adopte généralement une structure périodique qui lui permet de minimiser son énergie libre. Les distances interatomiques résultent en quelque sorte d'un compromis entre les différentes interactions. Dans certains cas cependant, le minimum d'énergie libre ne correspond pas à une structure périodique, et le système adopte une structure ordonnée incommensurable dans une ou plusieurs directions. Dans les directions concernées, les atomes n'adoptent jamais deux fois le même arrangement, ce qui n'empêche cependant pas cet état d'être ordonné à longue distance. Comme nous le verrons dans la section suivante, ces composés peuvent être décrits par une structure périodique dans un espace de dimension plus élevée ( $> 3$ ).

Les composés  $\text{NaCuO}_2$ ,  $\text{LiCuO}_2$ ,  $\text{Ca}_{0.82}\text{CuO}_2$  et  $\text{Sr}_{0.73}\text{CuO}_2$  constituent des exemples intéressants. Ils présentent, en effet, des structures très similaires, composées de chaînes  $\text{CuO}_2$  couplées à  $90^\circ$ , bien que les deux premiers de ces composés soient périodiques et les deux derniers incommensurables. Dans le composé  $\text{NaCuO}_2$  (voir figure II.28a), les atomes de sodium occupent tous les sites octaédriques formés par les oxygènes des chaînes. Ces atomes sont donc espacés dans la direction  $\vec{a}$  des chaînes par une distance correspondant au paramètre de maille des chaînes, égal à  $2.75 \text{ \AA}$  [122]. Le calcium et le strontium ont un rayon ionique voisin de celui du sodium, on peut donc imaginer substituer ce dernier, par un de ces deux atomes. Cependant, les ions calcium ou strontium sont généralement oxydés  $+II$ , leur charge formelle sera donc plus élevée que celle du calcium (oxydé  $Ca +I$ ), et par conséquent leur répulsion plus grande. Si l'on considère les composés d'oxyde de cuivre périodiques contenant du calcium, tels que  $\text{CaCuO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  ou  $\text{CaCuO}_3$ , la distance minimale entre les atomes de calcium varie entre  $3.2$  et  $3.5 \text{ \AA}$  [110, 112, 113]. La structure incommensurable du composé  $\text{Ca}_{0.82}\text{CuO}_2$ , permet aux chaînes de conserver, en moyenne, le même paramètre de maille dans la direction  $\vec{a}$  ( $2.80 \text{ \AA}$ ), tout en permettant aux atomes de calcium d'être espacés, en moyenne, d'une distance plus grande, égale à  $3.4 \text{ \AA}$  [195] (voir figure II.28b et II.28c).

On peut noter que les composés  $\text{Ca}_{0.82}\text{CuO}_2$  et  $\text{Sr}_{0.73}\text{CuO}_2$  font en quelque sorte partie de la famille des composés  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Ces composés ne contiennent plus que les plans d'oxyde de cuivre formant les chaînes, et les plans de contre ions. Les paramètres de maille de ces deux sous-systèmes restent incommensurables.

Cette introduction ne concerne en fait qu'une partie des composés quasi-périodiques, à savoir les matériaux composites. Il existe en effet trois types de matériaux quasi-périodiques :

1. les matériaux modulés : ces matériaux possèdent une structure cristallographique moyenne. Les positions des atomes présentent des modulations incommensurables.
2. les matériaux composites, ou matériaux mis-fit : ces matériaux sont formés de deux sous-systèmes ayant chacun une structure moyenne, et des modulations incommensurables. Chacune de ces sous-structures correspond donc à une structure modulée.
3. les quasi-cristaux : ces matériaux ne présentent pas de structure moyenne. Ils peuvent par conséquent présenter des symétries globales non cristallines (axe de rotation d'ordre 5, par exemple)

On peut remarquer que les matériaux modulés, et composites présentent des caractéristiques très proches. En fait, il n'est pas clairement établi si ces matériaux sont réellement différents ou non, d'un point de vue cristallographique. Les quasi-cristaux ont des propriétés très particulières, notamment en ce qui concerne leurs propriétés thermodynamiques, et constituent presque un domaine de la physique à part entière.

Les composés modulés ont été les premiers de ces matériaux à être observés. Ils ont été découverts en 1929 par Dehlinger [196]. Les matériaux composites et les quasi-cristaux ont été découverts beaucoup plus tard, respectivement en 1981 par E. Makovicky et collaborateurs [197], et en 1984 par D. Shechtman



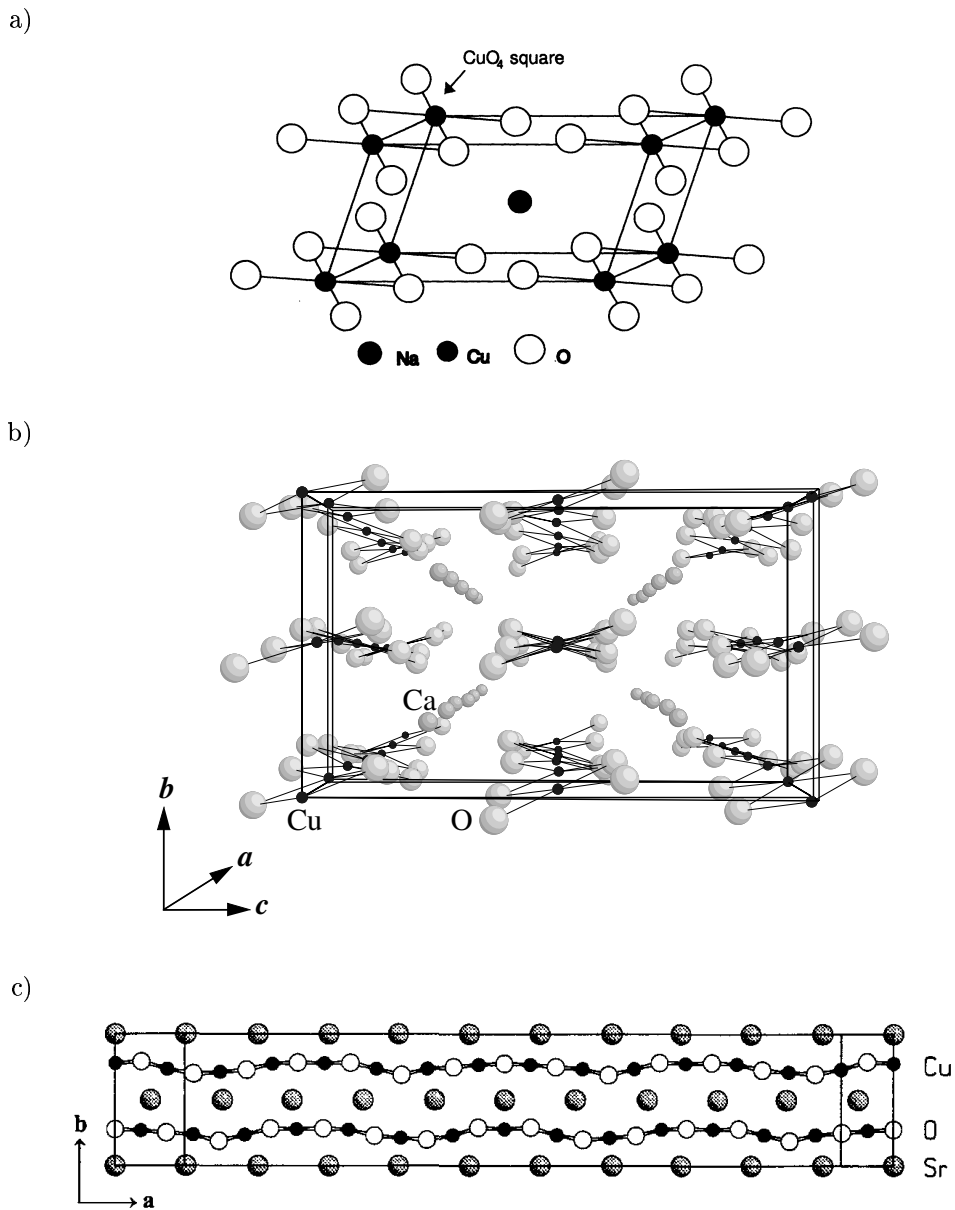


FIG. II.28: a) structure du composé  $NaCuO_2$ . L'atome de sodium, au centre, est dans un environnement octaédrique, avec 6 oxygènes premiers voisins (la structure du composé est monoclinique avec un angle  $\beta = 117.62^\circ$ ). b) Structure du matériau composite  $Ca_{0.82}CuO_2$ , vue en perspective selon l'axe  $\vec{a}$  des chaînes. b) structure du composé  $Sr_{0.73}CuO_2$  (très similaire à celle du composé  $Ca_{0.82}CuO_2$ ), en projection sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Cette figure fait apparaître clairement la différence entre le paramètre de maille moyen des chaînes, selon  $\vec{a}$ , et la distance moyenne, selon  $\vec{a}$ , entre atomes de Sr (sphères grises). (Ces trois figures sont extraites respectivement des références [134], [195] et [121])

et collaborateurs [198]. La découverte des quasi-cristaux est celle qui a eu le plus grand impact, étant donné qu'elle correspond à la découverte de clichés de diffraction qui semblaient impossibles auparavant.

Il existe de nombreux matériaux qui présentent des structures quasi-périodiques. Il n'est pas question ici d'essayer de les répertorier. On pourra trouver de nombreux exemples de ces composés dans l'article rédigé par A. Yamamoto, sur la cristallographie des cristaux quasi-périodique [196], ou dans la base de données établie par R. Caracas [199]. On peut néanmoins citer, à titre d'exemple, quelques matériaux proches des composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ , c'est-à-dire des matériaux composites d'oxyde de cuivre :

- les composés  $Ca_{0.82}CuO_2$  [122] et  $Sr_{0.73}CuO_2$  [121], que nous venons de présenter.
- le composé  $Ba_{1.32}(Pt, Cu)O_3$  [200], où le premier sous-système est formé de chaînes d'atomes de cuivre (ou de platine) pontés par trois oxygènes, et où le second correspond aux atomes de baryum.
- le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  [201], où le premier sous-système  $Sr_2CaCu_2O_6$  a une structure de type perovskite, et où le second est formé de plans  $Bi_2O_2$ . On peut noter que ce dernier composé, aussi nommé *Bi* - 2212, fait partie de la famille des cuprates supraconducteurs à haute  $T_c$ .

## 2.2 Description cristallographique

Si les premiers composés quasi-périodiques ont été observés dès la fin des années 30, la description cristallographique de ces composés est, elle, beaucoup plus récente. Les premières caractérisations des structures des composés incommensurables, étaient effectuées en utilisant une approximation périodique. La maille obtenue comportait plusieurs fois la maille élémentaire dans la direction incommensurable.

P. M. de Wolff a montré en 1974, que la structure de certains composés modulés pouvait être décrite comme l'intersection d'une structure périodique à 4 dimensions par un espace à 3 dimensions [202]. D'un point de vue cristallographique, les clichés de diffraction sont eux même décrits comme l'intersection d'un réseau réciproque à  $4D$  par un espace à 3 dimensions. H. Brown et collaborateurs ont calculé l'ensemble des groupes de symétrie dans l'espace à  $4D$ . Cependant, tous ces groupes d'espace ne sont pas utiles pour décrire les matériaux modulés. Sur les clichés de diffraction, il apparaît en effet une structure principale plus intense qui correspond à une structure périodique tridimensionnelle. En d'autres termes, ces composés présentent une structure moyenne périodique, et de faibles perturbations par rapport à cette structure. A. Janner et T. Janssen ont introduit la notion de groupe de super-espace pour décrire les composés modulés [204]. Les matériaux composites sont décrits par les mêmes groupes d'espace, que les composés modulés. La structure de ces composés est, en effet, composée de deux sous-structures correspondant à des structures modulées. Nous ne parlerons pas ici de la description cristallographique des quasi-cristaux (pour plus de détails, voir l'article de A. Yamamoto [196] dont s'inspire très largement cette section).

Les espaces de dimension 4 ne permettent de décrire que les composés modulés ou composites, incommensurables dans une seule dimension. Les composés incommensurables, dans deux ou trois directions de l'espace réel, peuvent être décrits par une structure périodique dans un espace de dimension 5 ou 6.

Afin d'introduire de manière simple, la description des composés modulés (ou composites) par une structure périodique de dimension supérieure, nous traiterons dans un premier temps, le cas d'un composé unidimensionnel, décrit par une structure périodique de dimension 2. La figure II.29a représente une structure à deux dimensions, constituée de traits verticaux et horizontaux formant une grille. Une structure périodique de dimension 1 peut être obtenue, par exemple, si l'on considère l'intersection de cette grille par une droite horizontale (axe  $\vec{z}$ ). Les positions des noeuds de ce réseau sont données par l'intersection des traits verticaux de la grille avec l'axe  $\vec{z}$ , et sont espacées périodiquement.

Si l'on considère l'intersection de cette grille avec une droite oblique, on obtient une structure unidimensionnelle formée de deux sous-structures. La première est constituée des noeuds obtenus par l'intersection de l'axe  $\vec{z}$  avec les lignes verticales de la grille, et la seconde de l'intersection avec les lignes horizontales. Ces deux sous-structures n'ont, a priori, pas la même périodicité (voir figure II.29b). On

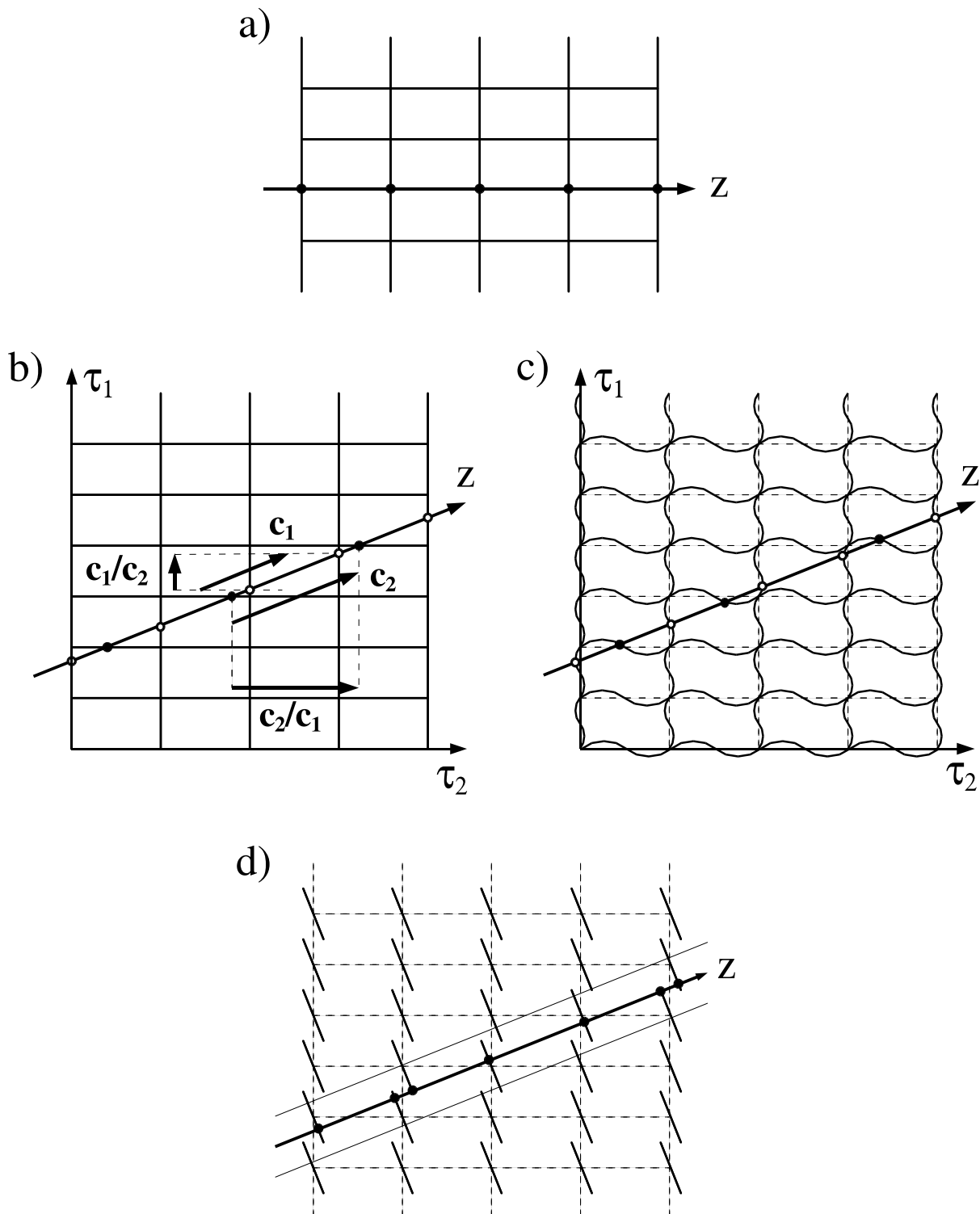


FIG. II.29: Intersection de différentes structures périodiques à deux dimensions, avec un espace à une dimension (axe  $\bar{z}$ ). Les structures unidimensionnelles obtenues correspondent à : a) une structure périodique, b) deux sous-structures périodiques, qui, dans le cas où  $c_1/c_2$  est irrationnel, conduisent à une structure globale incommensurable, correspondant à la structure moyenne d'un matériau composite, c) une structure composite, et d) une structure de quasi-cristal.

note  $c_1$  et  $c_2$  leurs paramètres de maille respectifs. Dans le cas où la pente de l'axe  $vecz$  ( $c_1/c_2$ ) est irrationnelle, la structure obtenue est incommensurable. Cette structure correspond à la structure moyenne des matériaux composites, c'est-à-dire lorsque l'on ne tient pas compte des modulations incommensurables de chacune des deux sous-structures. Comme nous considérons ici un espace à une dimension, les deux sous-structures sont nécessairement sur le même axe. Dans l'espace réel, ces deux sous-structures peuvent être espacées spatialement dans les directions  $\vec{x}$  et/ou  $\vec{y}$ .

La structure des composés modulés ou composites est obtenue lorsque l'on rajoute des modulations aux axes de la grille (notés  $\vec{\tau}_1$  et  $\vec{\tau}_2$ ). Ces modulations sont choisies de manière à respecter le caractère périodique de la grille dans l'espace à deux dimensions (voir figure II.29c). Dans ce cas, l'intersection de l'axe  $\vec{z}$  avec la grille conduit toujours à l'obtention de deux sous-structures. Cependant, même considérées séparément, ces deux sous-structures ne sont plus périodiques. Considérons, par exemple, la sous-structure correspondant aux intersections avec les axes verticaux de la grille (points blancs sur les figures II.29b et II.29c). Cette sous-structure a une périodicité moyenne égale à  $c_1$ . Le déplacement d'un noeud par rapport à sa position moyenne, est due aux modulations des axes verticaux de la grille. Il dépend donc de la position verticale du noeud (position par rapport l'axe  $\vec{\tau}_1$ ). On peut donc exprimer le déplacement d'un noeud  $k$ , en fonction de sa position moyenne le long de l'axe  $\tau_1(k)$  et d'une fonction périodique  $f_z$  :

$$z_{1,k} = z_{1,k}^0 + f_z(\tau_1(k))$$

où  $z_{1,k}$  est la position du noeud, et  $z_{1,k}^0$  sa position moyenne (selon l'axe  $\vec{z}$ ). On peut voir, sur la figure II.29b, que les noeuds sont espacés en moyenne, selon la direction  $\vec{\tau}_1$ , d'une distance égale à  $c_1/c_2$ . Ainsi, la position du  $k^{\text{me}}$  noeud est donnée par :

$$z_{1,k} = k c_1 + f_z(\tau_1(k)) \quad \text{avec} \quad \tau_1(k) = k \frac{c_1}{c_2}$$

Cette sous-structure correspond à la structure d'un matériau modulé à 1 dimension. Dans le cas d'un matériau modulé à 3 dimensions, incommensurable uniquement dans la direction  $\vec{z}$ , les positions des atomes dans les deux autres directions sont, elles aussi, modulées. Ces modulations peuvent s'exprimer en fonction de deux fonctions périodiques  $f_x$  et  $f_y$  :

$$x_{1,ijk} = i a + f_x(\tau_1(k))$$

$$y_{1,ijk} = j b + f_y(\tau_1(k))$$

où  $a$  et  $b$  sont les paramètres de maille du composé dans les directions  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ , et  $(i, j, k)$ , les indices du noeud considéré. Les modulations dépendent toujours de la position moyenne du noeud dans la direction  $\vec{z}$ , tous les noeuds situés dans un plan correspondant à  $i$  constant, auront donc les mêmes modulations. Le composé est donc bien périodique dans ces directions.

On obtient finalement, une description de ces composés au moyen de 4 dimensions, la quatrième correspondant à l'axe  $\vec{\tau}_1$ . En cristallographie, la quatrième coordonnée est notée  $t$ , nous l'avons appelée  $\tau$  dans cette ouvrage afin de ne pas la confondre avec la notation de l'intégrale de saut, désignée elle aussi par la lettre  $t$ . Dans le cas des cristaux composites ou modulés, on parle généralement de cristaux à  $(3 + 1)D$ , pour spécifier que les trois premières dimensions sont des dimensions réelles, et que l'on a affaire à un groupe de super-espace. Les fonctions de modulation  $f_x$ ,  $f_y$  et  $f_z$  pour chaque atome peuvent être déterminées expérimentalement à partir des clichés de diffraction du cristal. Ces fonctions étant périodiques, elles sont ajustées au moyen d'une série de Fourier, qui comprend généralement deux harmoniques.

Un matériau composite contient les deux sous-structures modulées. Pour la seconde sous-structure, la dimension supplémentaire est celle relative à l'axe  $\vec{\tau}_2$ . Les axes  $\vec{\tau}_1$ ,  $\vec{\tau}_2$  et les paramètres  $c_1$  et  $c_2$  jouant des rôles symétriques pour les deux sous-structures, la quatrième coordonnée du  $k^{\text{me}}$  atome de la seconde sous-structure sera donnée par :

$$\tau_{2,k} = k \frac{c_2}{c_1}$$

La figure II.29d représente la structure périodique bi-dimensionnelle correspondant au quasi-cristal de dimension 1. Le réseau est pavé par des segments perpendiculaires à l'axe  $\vec{z}$ . Les positions des atomes sont données par l'intersection de ces segments avec l'axe en question. On peut noter que cela revient à projeter perpendiculairement sur l'axe  $\vec{z}$ , les noeuds du réseau bi-dimensionnel contenus dans une bande (délimitée par les traits fins sur la figure II.29d). Contrairement aux cristaux modulés, les quasi-cristaux ne présentent pas de périodicité moyenne. On peut voir, sur la figure II.29d, qu'il n'existe qu'un nombre fini de distances inter-atomiques (il n'en n'existe que trois différentes dans l'exemple proposé) qui se succèdent de manière aperiodique.

### 2.3 Structure incommensurables des composés $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$

Nous avons déjà eu l'occasion, dans cet ouvrage, de présenter la structure globale des composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ . Dans cette section, nous détaillons plus précisément les modulations incommensurables, à partir de la description à  $(3 + 1)D$ .

Les premières structures effectuées en 1988, par M. McCarron et collaborateurs pour le composé pur [123], et par K. Kato et collaborateurs pour un composé dopé en bismuth et en calcium [206], ont été réalisées dans l'approximation périodique. Pour le composé pur, cela revient à considérer une grande maille, égale, dans la direction incommensurable, à 10 fois la maille des chaînes et 7 fois la maille des échelles. Nous présentons ici, des structures obtenues plus récemment, qui utilisent la description à  $(3 + 1)D$ . Nous présentons, plus particulièrement les deux composés qui seront étudiés dans les sections suivantes, à savoir le composé pur et un composé fortement dopé en calcium ( $x = 13.6$ ), pour lequel une phase supraconductrice a été observée sous pression. Les structures, que nous présentons ici, correspondent à celles obtenues à basse température (respectivement à 7 et 5 K), par J. Etrillard et collaborateurs pour le composé pur [207], et par M. Isobe et collaborateurs pour le composé fortement dopé en calcium [208].

Le tableau II.3, reporte les paramètres de maille des deux composés. Les paramètres  $c_1$  et  $c_2$  sont respectivement les paramètres des échelles et des chaînes dans la direction incommensurable. On peut voir que les paramètres de maille sont plus petits en moyenne, pour le composé fortement dopé en calcium. Les ions calcium ont en effet un rayon ionique plus faible ( $\sim 1.12 \text{ \AA}$ ) que le strontium ( $\sim 1.26 \text{ \AA}$ ). La substitution du strontium par le calcium peut donc être considérée comme une pression chimique. Le paramètre qui est le plus sensible à cette pression chimique, est le paramètre  $b$  perpendiculaire aux plans des échelles et des chaînes. Les deux types de plans sont donc plus proches dans le composé fortement dopé en calcium, et, comme nous le verrons, cela accroît les distorsions des deux sous-systèmes. On peut noter que ce paramètre est aussi le plus sensible à l'application d'une pression physique.

		$a$	$b$	$c_1$	$c_2$
$x = 0$	(7 K)	11.4698	13.3527	3.9235	2.7268
$x = 13.6$	(5 K)	11.2565	12.3820	3.90136	2.73607

Tab. II.3: Paramètres de maille des composés  $x = 0$  [207], et  $x = 13.6$  [208]. Les composés sont incommensurables dans la direction  $\vec{c}$ . Le paramètre  $c_1$  est le paramètre de maille des échelles dans cette direction, et  $c_2$  celui des chaînes.

On peut remarquer que les paramètres de maille dans les directions  $a$  et  $b$  sont très grands. Dans la direction  $\vec{a}$ , les échelles juxtaposées sont décalées de 1/2 fois le paramètre de maille des échelles dans la direction parallèle aux montants. La maille élémentaire comprend donc deux échelles dans la direction  $\vec{a}$ . La maille comprend aussi, dans cette direction, deux chaînes voisines. Ces deux chaînes sont décalées dans la direction  $\vec{c}$ , mais ce décalage est différent pour le composé pur et pour le composé fortement dopé. Pour le composé fortement dopé, ce décalage est égal à 0.5 fois le paramètre  $c_2$  des chaînes, alors que pour le composé pur, il vaut 0.244 fois le paramètre  $c_2$ . Pour le composé pur, la valeur de ce décalage varie en fonction de la température [207]. On peut noter que cette différence de décalage entre les chaînes,

constitue la principale différence entre les structures des composés  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  et  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$ . Hormis cela, les deux structures sont vraiment très similaires. Dans la direction  $\vec{b}$ , la maille élémentaire correspond à deux plans de chaînes et deux plans d'échelles. Pour les deux composés, les plans successifs d'échelles sont décalés de  $1/2 \times c_1$  dans la direction  $\vec{c}$  et les plans successifs de chaînes, de  $1/2 \times c_2$ .

Les deux sous-systèmes présentent des modulations incommensurables. Nous ne reportons pas, ici les modulations de la position de chaque atome (qui sont disponibles dans les articles de référence), nous décrivons la modulation des différents paramètres géométriques susceptibles d'avoir une influence sur la structure électronique de ces composés.

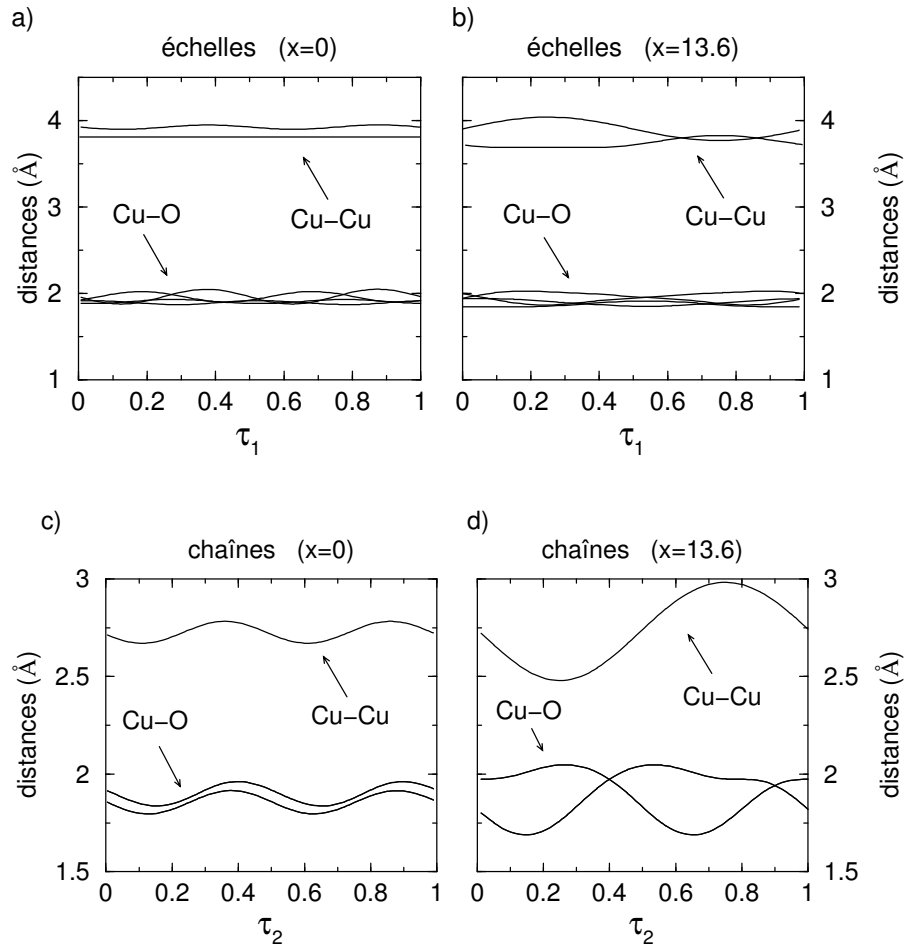


FIG. II.30: Modulations des distances Cu-Cu et Cu-O en fonction de la quatrième coordonnée de l'atome de cuivre. a) et b) modulations de ces distances le long des échelles (la quatrième coordonnée des atomes de cuivre des échelles est notée  $\tau_1$ ). c) et d) modulations de ces distances le long des chaînes (la quatrième coordonnée des atomes de cuivre des chaînes est notée  $\tau_2$ ).

La figure II.30 reporte les variations des distances Cu-Cu et Cu-O pour les sous-systèmes des chaînes et des échelles. On peut voir que, d'une manière générale, les échelles sont moins distordues que les chaînes. Ceci peut s'expliquer par le fait que les contre-ions sont solidaires du sous-système des échelles. Par ailleurs, les chaînes sont, en quelque sorte, plus souples, notamment, parce que contrairement aux échelles, elles ne sont pas connectées dans la direction  $\vec{a}$ .

On peut voir sur ces figures que les deux sous-systèmes sont effectivement plus distordus pour le composé fortement dopé en calcium que pour le composé pur. Dans le cas du composé fortement dopé, la

modulation de la distance  $Cu-Cu$  le long des chaînes, a une amplitude de  $0.50 \text{ \AA}$ , ce qui représente 18 % de la valeur moyenne de cette distance. La modulation des distances  $Cu-O$  le long des chaînes atteint,  $0.36 \text{ \AA}$ , ce qui représente une variation de 19 %.

En ce qui concerne les chaînes, ces modulations se traduisent par une forte variation des angles formés par les différents atomes. La figure II.31 reporte la variation des angles  $Cu-O-Cu$  le long des chaînes, et de l'angle de rotation des axes  $O-O$  autour de l'axe  $\vec{c}$ . Les angles  $Cu-O-Cu$  varient entre  $90^\circ$  et  $96^\circ$  pour le composé pur, et entre  $89^\circ$  et  $98^\circ$  pour le composé dopé. De telles variations des angles sont susceptibles d'influencer fortement les interactions effectives entre sites seconds voisins. Les angles de rotation des axes  $O-O$  varient considérablement. Les chaînes n'étant plus parfaitement planes, ces angles traduisent la torsion des chaînes (voir figure II.31). Pour le composé pur, l'angle entre deux couples  $O-O$  successifs peut atteindre  $19^\circ$ , et pour le composé fortement dopé en calcium, cet angle peut atteindre  $30^\circ$ .

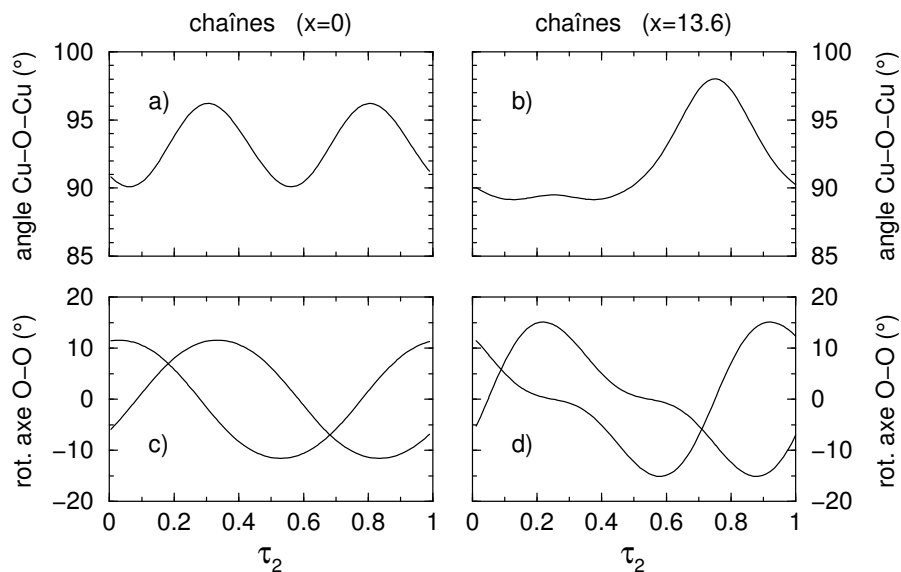


FIG. II.31: a) et b) variations de l'angle  $Cu-O-Cu$  le long des chaînes, respectivement pour les composés  $x = 0$  et  $x = 13.6$ . c) et d) angle de rotation de l'axe  $O-O$  autour de l'axe  $\vec{c}$  (l'angle nul correspond à l'axe  $\vec{a}$ , c'est-à-dire au cas où les oxygènes sont dans le plan moyen des chaînes, voir figure II.32). Les deux courbes correspondent à cet angle pour deux couples  $O-O$  successifs. La différence entre ces courbes correspond à l'angle de torsion de la chaîne.

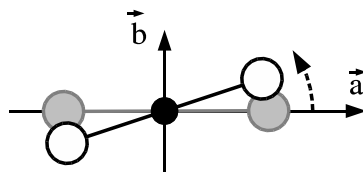


FIG. II.32: Représentation, en projection suivant l'axe  $\vec{c}$ , de l'angle de rotation des couples d'oxygène  $O-O$  autour de l'axe  $\vec{c}$ .

Les modulations géométriques des deux sous-systèmes, et en particulier des chaînes, sont donc importantes. Certains auteurs ont, par ailleurs, fait remarquer que les oxygènes des chaînes arrivaient parfois en position apicale des cuivres des échelles. Les modulations des chaînes ont, de plus, pour effet de rapprocher ces deux atomes. La figure II.33 représente la distance  $Cu(e)-O(c)$ , entre un cuivre des échelles et l'oxygène des chaînes le plus proche, en fonction de la différence entre les coordonnées de ces deux atomes suivant l'axe  $\vec{c}$ . On peut effectivement voir que pour le composé  $x = 13.6$ , l'oxygène se rapproche plus du cuivre des échelles. La distance minimale ( $2.73 \text{ \AA}$ ) reste cependant très supérieure à la distance

$Cu-O$  le long des chaînes (1.9 Å). Il est possible néanmoins que la variation de la distance  $Cu(e)-O(c)$  ait une influence sur le couplage entre les deux sous-systèmes.

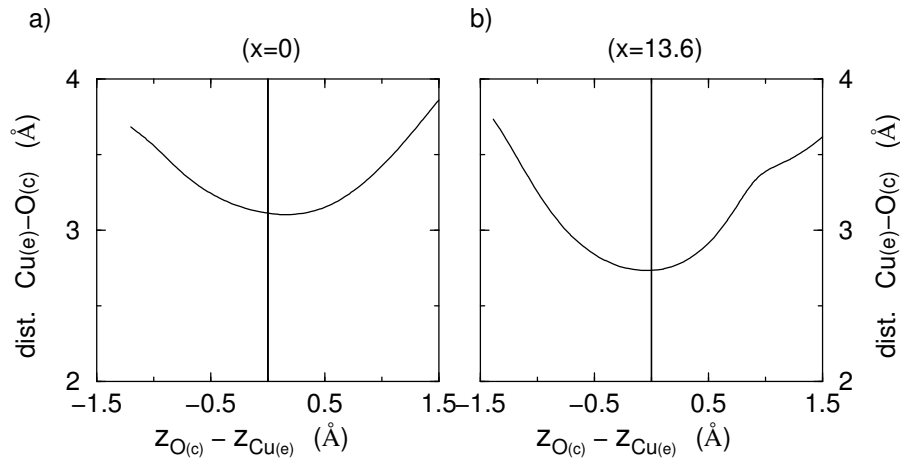


FIG. II.33: Distance entre un atome de cuivre des échelles et l'atome d'oxygène des chaînes le plus proche, en fonction de cette même distance projetée sur l'axe  $z$ . a) pour le composé  $x = 0$ , b) pour le composé  $x = 13.6$ .

## 2.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, les différents types de composés quasi-périodiques ainsi que leur description cristallographique, qui est basée sur l'utilisation d'une structure périodique dans un espace de dimension supérieure. La structure des matériaux composites  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ , peut être décrite dans un espace à  $(3 + 1)D$ . L'utilisation d'une 4<sup>ème</sup> coordonnée permet de décrire les distorsions structurales de chacun des deux sous-systèmes.

Dans le cas de matériaux composites, l'incommensurabilité intervient à deux niveaux. Tout d'abord, le système dans sa structure moyenne est incommensurable, ceci est dû à l'incompatibilité des paramètres de maille des deux sous-systèmes. De plus, chacun des deux sous-systèmes présente des modulations incommensurables. Du point de vue de la structure électronique, ces deux points sont susceptibles de modifier le caractère homogène généralement attribué à chacun des deux sous-systèmes. En particulier, on s'attend à ce que les interactions premiers voisins le long des chaînes soient sensibles aux fortes distorsions des angles  $Cu-O-Cu$ .



## 3 Étude de la structure électronique des chaînes

### 3.1 Importance des modulations structurales

Dans cette section, nous montrons l'influence des modulations géométriques incommensurables, sur les propriétés physiques de basse énergie des chaînes.

Le texte qui suit a été publié dans la revue "Physical Review Letters", volume 92, page 236402, le 11 juin 2004. Il est aussi disponible sur support électronique [209], sous la référence arXiv :Cond-Mat/0312369.

**Titre original :**

**"Influence of the incommensurability in  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  family compounds"**

Alain Gellé <sup>1</sup>, Marie-Bernadette Lepetit <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Physique Quantique, IRSAMC / UMR 5626, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 4, France

**Abstract :** The present paper studies the influence of the structural modulation on the low energy physics of the  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  oxides, using ab-initio determination of the on-site and nearest neighbor effective parameters. The structural modulations appears to be the key degree of freedom, responsible for the low energy properties, such as the electron localization, the formation of dimers in the  $x = 0$  compound or the anti-ferromagnetic order in the  $x = 13.6$  compound.

The family of  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  transition metal oxides has attracted a lot of attention in the last decade. Indeed, the superconducting state observed in the  $x > 11.5$  compounds under high pressure [7,171], is supposed to be the realization of the remarkable theoretical prediction of superconductivity in two-legs doped spin ladders [4–6]. Moreover, this family of compounds exhibits a large diversity in electric and/or magnetic properties when chemical — isovalent substitution of  $Sr$  by  $Ca$  — and physical pressure are applied. For instance, under applied pressure, the compounds change from semi-conductor to conductor and finally to superconductor.

This family of compounds possesses a complex layered structure of two alternating subsystems [123]. The layers of the first subsystem are composed of weakly-coupled  $CuO_2$ , spin-1/2 chains along the  $c$  direction. The spins, supported by  $3d$  orbitals of the  $Cu^{2+}$  ions, are coupled via two  $90^\circ$   $Cu-O-Cu$  bonds. The layers of the second subsys-

tem are composed of weakly-coupled, two-leg spin-1/2 ladders also along the  $c$  direction. The spins are strongly antiferromagnetically coupled on both legs and rungs, due to the  $180^\circ$   $Cu-O-Cu$  bonds. The cell parameters of the two subsystems, in the direction of both chains and ladders, are incommensurate. The compounds have a pseudo-periodicity of 10 chain units for 7 ladder units.

Electro-neutrality analysis shows that these systems are intrinsically doped with six holes by formula unit (f.u.). Similar to high- $T_c$  superconductors, the holes are expected to be mainly supported by the oxygen  $2p$  orbitals and to form Zhang-Rice singlets [8] with the associated-copper hole. NEX-AFS experiments [178] have later supported this assumption. A calculation of the Madelung potential [173] on the concerned oxygen sites suggests that for the undoped compound,  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ , the chains exhibit a larger electro-negativity than the ladders, resulting in a localization of all the holes on the former. Different experiments [175,178], how-

ever suggest that about one hole per f.u. is located on the ladders. Under *Ca* substitution, the same experiments, as well as *Cu* NMR [177], show a transfer of part of the holes to the ladders. However the precise number of transferred holes is still under debate. X-ray data [178] suggest a small hole transfer to the ladders (1.1 for  $x = 12$ ), while optical conductivity [175] and  $^{63}\text{Cu}$  NMR studies [177] show a larger hole transfer, of respectively 2.8 ( $x = 11$ ) and 3.5 ( $x = 11.5$ ).

Let us first focus on the undoped system,  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . This is a semiconductor with a 0.18 eV gap. The spin ladders have a singlet ground state with a spin gap of about 35 – 47 meV [177, 185, 186]. Surprisingly the spin chains also exhibit a singlet ground state with a spin gap of 11 – 12 meV [170, 182, 183, 185, 188]. Since homogeneous spin chains are known to be gap-less in the spin channel, the existence of a gap witnesses their strongly inhomogeneous character. In fact, the electronic structure of the  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  chains is usually understood as formed by weakly interacting dimers [170, 172, 187, 210]. It is now well established that these dimers are formed by second-neighbor spins separated by a Zhang-Rice singlet (ZRS), and order [183, 184, 188–190] according to a pseudo periodicity of 5 sites (one dimer followed by two ZRS).

When *Sr* is substituted by *Ca* the system becomes more metallic. The doped compound with  $x = 10$  shows a gap of only 0.023 eV [170]. This increased conductivity, as a function of the *Ca* doping, is usually understood as a consequence of the hole transfer from the chains to the ladders, in which the conduction is supposed to occur. However, a possible enhancement of the holes mobility within the chains is also evoked [178, 184]. Neutron scattering experiments [190] showed that the dimerization becomes unstable with *Ca* substitution and disappears for  $x > 8$ , although the magnetic interactions within and between the dimers remain unchanged. In parallel, both ESR [184] and thermal expansion data [182] witness a progressive disappearance of the charge order with increasing doping. Finally, at large doping ( $x \geq 11$ ) and very low temperatures ( $< 2.5\text{K}$ ) an anti-ferromagnetic phase is observed [184, 191].

An important aspect of these compounds, which is most of the time neglected, is the modulation of the two subsystems. Indeed, the mutual influence of the two subsystems results in a modulation of each of them with the periodicity of the other. These distortions are particularly large on the chains. In-

deed, in the highly doped systems, the *Cu–O–Cu* angle varies between  $89^\circ$  and  $99^\circ$ , while the *Cu–O* distance varies with an amplitude of 19%. The magnetic interactions being very sensitive to both bond angles and distances between the magnetic sites and the bridging ligands, one can expect that the modulations will be of importance for the low energy physics of the compounds. In the ladder subsystem, the structural distortions are of weaker amplitude since the alkaline-earth counter-ions are attached to it. In addition, the *Cu–O–Cu* angle varies around  $\theta = 180^\circ$  and therefore super-exchange mechanism (that scales as  $\cos^4 \theta \simeq 1 - 2\theta^2$ ) should be dominant. Thus, while the effect of the structural modulations on the ladders may be of importance, it can be expected to be much weaker than on the chains sub-system.

The aim of this paper is to study to which extent the modulations influence the chains electronic structure. For this purpose, we performed ab-initio calculations so that to accurately evaluate the influence of the modulations on the magnetic orbital energies (OE) and nearest neighbors (NN) interactions. We choose for these calculations the  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  and  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  compounds in their low temperature phase [207].

As the interactions between magnetic sites are essentially local, they can be accurately determined using an embedded fragment ab-initio spectroscopy method [15]. The fragment includes the magnetic centers, the bridging oxygens mediating the interactions, and their first coordination shell. Short-range crystal effects are thus treated explicitly while the long-range crystal effects, such as the Madelung potential, are treated within an appropriate bath. The calculations have been performed using the DDCI method [211], a selected multi-reference single and double configuration interaction that properly treats (i) the strongly correlated character of the system, (ii) the mediation of the interaction via the bridging ligands and (iii) the screening effects on these processes [212, 213]. The reference space has been chosen to be composed by the copper magnetic orbitals. The basis sets are of valence  $3\zeta$  [214] quality for *Cu* and  $2\zeta + p$  for *O*. This method has proved to be very accurate in the determination of the the local effective interactions as well as local electronic structures. One can cite, for instance, the remarkable results obtained on the effective exchange and hopping determination in high- $T_c$  parent compounds [24], copper chains [35] and ladder [36] systems, where the computed values are within experimental accuracy, as well as on the charge ordering

in the sodium vanadate low temperature phase [26].

Singlet-triplet excitation energies on embedded  $Cu_2O_6$  fragments will thus yield the effective exchange integrals, while the first doublet-doublet excitation energies and associated wave functions yield both magnetic (hole) OE and hopping effective integrals. In order to study the influence of the incommensurability on these parameters, we performed calculations on 11 fragments associated to successive cells of the chain sub-system.

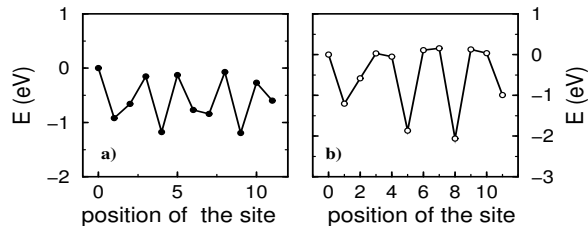


Figure II.34: Energy of the hole orbital as a function of its position along the chain. a) for  $x = 0$ , b) for  $x = 13.6$ .

Let us first look at the hole OE (fig. II.34). One sees immediately that their modulations are very large. Indeed, in the non-doped system, the OE vary within a range of  $1.2 eV$ . In the  $Ca$  doped system, the variation is even much larger and spans a  $2.2 eV$  range. Let us notice, that in both systems, the OE variation is larger than the hopping and exchange energy scales (respectively of  $150 meV$  and  $20 meV$ , see below). Thus, this is the OE that will dominate the low energy physics through the localization of the magnetic electrons (holes) on the low (high) energy sites. One should notice that the variations of the OE are due to the crystal distortions. Indeed, when using the average crystal structure — where the subsystems distortions have been omitted — the OE exhibit only very small variations [215] ( $< 30 meV$  for the undoped compound).

Before studying the electrons (holes) localization along the chain, let us take a look at the variations of the NN hopping and exchange interactions.

The effective exchange integrals, obtained for the 11 fragments, are reported in fig. II.35. As expected the NN effective exchange for the  $x = 0$  compound is ferromagnetic and exhibits small modulations around an average value of  $21.3 meV$ , the standard deviation being  $2.5 meV$ . On the contrary, the  $x = 13.6$  compound does not follow the expectations. Indeed, the effective exchange varies greatly, going from ferromagnetic values ( $20 meV$ ) up to anti-ferromagnetic interactions as large as

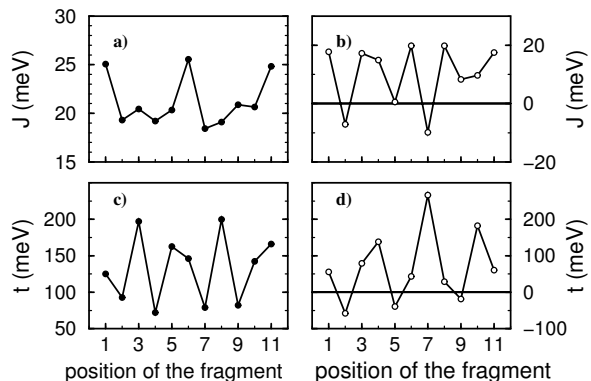


Figure II.35: Exchange  $J$  and hopping  $t$  integrals as a function of the position of the fragment along the chain. a)  $J$  for  $x = 0$ , b)  $J$  for  $x = 13.6$ , c)  $t$  for  $x = 0$ , d)  $t$  for  $x = 13.6$ .

$-10 meV$ . These anti-ferromagnetic interactions are observed either for large  $Cu-O-Cu$  angles ( $\simeq 98^\circ$ ) or for large angles between the two magnetic orbitals ( $> 10^\circ$ ) associated with short  $Cu-Cu$  distances. In both cases, these strong distortions allow super-exchange mechanism to take place.

The effective hopping integrals between NN copper atoms are expected to be quite small, since the nearly  $90^\circ Cu-O-Cu$  angles forbid the through-bridge contribution via the oxygen orbitals. However, this is not what is observed in our calculations (see fig. II.35) since the hopping integrals present very large modulations and can reach values as large as  $208 meV$  for  $x = 0$  and  $266 meV$  for  $x = 13.6$ . These amplitudes are as large as  $1/3$  of the hopping observed in systems with  $180^\circ Cu-O-Cu$  angles, such as high- $T_c$  superconductors [24] or  $CuO_3$  corner-sharing chains [35].

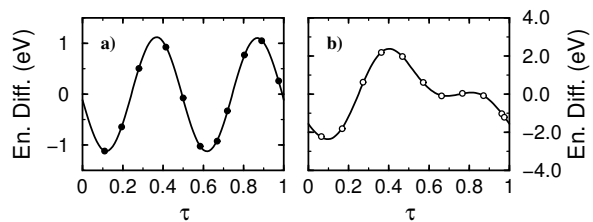


Figure II.36: Orbital-energy differences as a function of the fourth coordinate  $\tau$ , a) for  $x = 0$ , b) for  $x = 13.6$ . Solid line represent the fit.

At this point it is clear that, the systems modulations, and the variations of these modulations according to the  $Ca$  doping, are crucial for the low en-

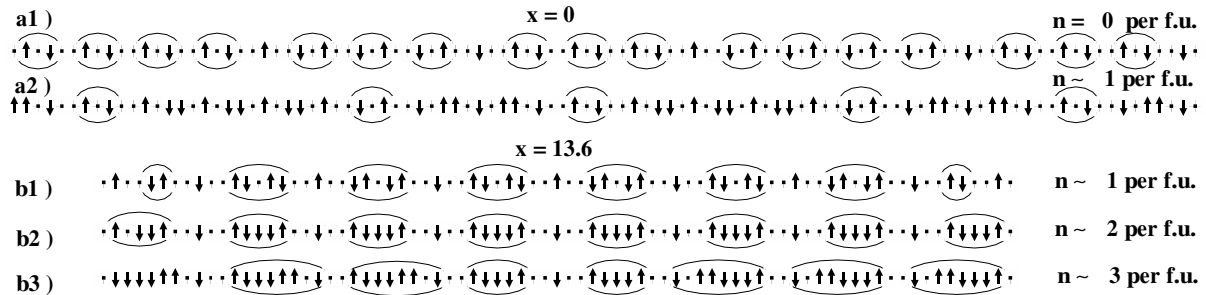


Figure II.37: Localization of the magnetic electrons along the chain, as a function of the number  $n$  of holes transferred to the ladders. a) for  $x = 0$ , b) for  $x = 13.6$ . The number of sites considered in both cases corresponds to a better approximation of the compounds unit cells than the  $10/7$  ratio, that is  $c_{ch}/c_{la} = 3.9235/2.7268 \simeq 100/69.5$  for  $x = 0$ , and  $c_{ch}/c_{la} = 3.90136/2.73607 \simeq 77/54$  for  $x = 13.6$ . Dots stand for ZR singlets, and the ellipsoids delimit spin clusters, which are magnetically very stable (with at most one second neighbor frustrated interaction).

ergy properties of this family of iso-electronic compounds. We will now study whether they can explain the existence of the dimerization that is observed in the weakly doped compounds but not in the highly doped ones. For this purpose we need to extrapolate the values of the OE over the whole chain. It is usual to do so using a Bond Valence Sum (BVS) analysis, that analyzes the distances between the metal atom and its first coordination shell. However, for the  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$  system, the BVS analysis yields quite different results from the OE. A further analysis discloses that, in these systems, the Madelung potential on the magnetic centers, and thus the OE, is sensitive to the atomic displacements not only of the first coordination shell, but up to the 8<sup>th</sup> shell of neighbors. This is for this reason that the BVS analysis fails to correctly reproduce the copper valence for this type of compounds.

In order to extrapolate the OE over the whole chain, we used the crystallographic description of the incommensurate structure in a four dimensional space. Each subsystem is thus described by the three  $a$ ,  $b$  and  $c$  usual spatial dimensions and a fourth coordinate  $\tau$  that has the periodicity of the other subsystem and describes the modulations [202]. We fitted the computed values using a Fourier analysis as a function of  $\tau$  (see fig. II.36). One can note that the doped and undoped compounds present very different OE curves as a function of  $\tau$ . Let us notice on fig. II.36a the half periodicity of the magnetic cell for the  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  compound, observed in neutrons scattering experiments [188–190].

Figure II.37 reports the electrons (holes) localization along the chain as derived from the extrap-

olated on-site orbital energies. In the  $x = 13.6$  case, a Fourier analysis has also been done on the effective NN exchange in order to predict the sign of the NN interactions for the different positions along the chain. The second neighbor exchange has been considered to be anti-ferromagnetic in agreement with experimental results.

For the undoped  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  system we studied the two types of filling considered in the literature, namely with all the holes on the chains (fig. II.37a1) and with one hole transfer per f.u. (fig. II.37a2). When all the holes are on the chains, we retrieve a spin arrangement consistent with the experimental observations [177, 188, 189], that is dimeric units formed of two second neighbors spins, separated by two ZR singlets. These dimers are clustered by three or four units separated by a free spin, that is a spin with neither first nor second neighbor spin. We found 5 free spins for 100 sites (0.5 per f.u.) to be compared with the magnetic susceptibility measurements of 0.55 free spins per f.u. [170]. The number of dimers is 17 (1.7 per f.u.) to be compared with the magnetic susceptibility finding of 1.47 per f.u.. When one hole per f.u. is transferred to the ladders, the picture is totally modified. Indeed, the free spins totally vanish and first neighbor ferromagnetically coupled spins appear. At the same time the number of (isolated) dimers is strongly reduced, with only 5 for 100 sites, that is 0.5 per f.u. From this analysis it is clear that if there are holes transferred to the ladders (at low temperature) in the undoped compound, this number is much smaller than 1 per f.u..

For the  $x = 13.6$  doped system we studied three types of filling where  $n = 1, 2$ , or 3 holes have been transferred to the ladders. For all fillings, we re-

trieve arrangements with nearest neighbors spins and no second neighbors dimeric units. The chains are essentially composed of low-spin clusters (either in a singlet or doublet state), with spin arrangements that present weak exchange frustration. Such fillings are thus expected to be specially stable, and should be put into perspective with the anti-ferromagnetic ordering seen in magnetic susceptibility and ESR measurements. For  $n = 1, 2$  one still observes a large number of free spins, while for  $n = 3$  they have essentially disappeared, in agreement with magnetic susceptibility experiments [191].

In summary, we have studied the importance of the structural modulations on the low energy physics of the  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  family. Surprisingly these distortions are not simply responsible for parameters modulations around their average value (except for the NN effective exchange on the undoped compound), but induce very large variations of the orbital energies, NN effective hopping and exchange. This is the variation of the OE (which spans a range of 1.2 eV for  $x = 0$  and 2.2 eV for  $x = 13.6$ ) that is responsible for the low energy properties of the compounds, through the localization of the magnetic electrons. It is in particular responsible of the formation of dimers in the undoped compound. In view of these results one can also suppose that the stabilization of part of the chains sites by larger structural modulations, is responsible for the hole transfer toward the ladders in the doped compounds. In the  $x = 13.6$  compound, the structural modulation is so large that it even reverse the sign of the NN effective exchange on part of bonds, lifting the exchange frustration that would arise for the large chain filling. In conclusion, one can say that the structural modulation is the key parameter, responsible for the large variation of the low energy properties in this family of compounds.

**Acknowledgment :** the authors thank Dr. D. Maynau for providing us with the CASDI suite of programs.

*(Les références du texte sont incluses dans les références reportées à la fin de cet ouvrage.)*

### 3.2 Étude du modèle pour le composé pur ( $x = 0$ )

Dans cette section, nous présentons un modèle complet pour les chaînes de spins dans le composé pur. Ce modèle comprend les interactions magnétiques premiers et seconds voisins. Malgré le caractère non-périodique de ce composé, nous montrons qu'il est possible de décrire l'intégralité de la structure électronique des chaînes (à  $T = 0K$ ).

Le texte qui suit a été soumis à la revue "Physical Review B". Il est disponible sur support électronique [209] sous la référence arXiv :Cond-Mat/0410203.

**Titre original :**

**" $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  : a complete model for the chain sub-system"**

Alain Gellé <sup>1</sup>, Marie-Bernadette Lepetit <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Physique Quantique, IRSAMC / UMR 5626, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 4, France

**Abstract :** A second neighbor  $t - J + V$  model for the chain subsystem of the  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  has been extracted from ab-initio calculations. This model does not use periodic approximation but describes the entire chain through the use of the four-dimensional crystallographic description. The link between the parameters variations and the structural distortions have been discussed. This model allowed us to understand the origin of the chain dimerization and predicts correctly the relative occurrence of dimers and free spins. The orbitals respectively supporting the magnetic electrons and the holes have been found to be essentially supported by the copper  $3d$  orbitals (spins) and the surrounding oxygen  $2p$  orbitals (holes), thus giving a strong footing to the existence of Zhang-Rice singlets.

#### 3.2-a Introduction

One-dimensional quantum systems have attracted a lot of attention in the past decade due to the large diversity of their low energy physics. In particular, spin-chains and spin-ladders systems have been extensively studied. The characteristic of the  $Sr_{14-x}A_xCu_{24}O_{41}$  ( $A = Ca, Ba, Y, Bi$ , etc.) family of transition-metal oxides is that they are composed of both spin-chains and spin-ladders subsystems. The compounds are formed of alternated layers (in the  $(a, c)$  plane) of each of the two subsystems [123]. Both ladder and chains are in the  $c$  direction. However their respective translation vectors ( $\mathbf{c}_c$  and  $\mathbf{c}_1$ ) are incommensurate. In the pure compound,  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ , the layers are largely separated ( $\simeq 3.3 \text{ \AA}$ ) and considered as electronically non interacting. Nevertheless, the low energy properties of  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  agree neither with those of spin-chains, nor with the properties of spin-ladders.

$Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  is a semiconductor with a 0.18 eV gap [170] at  $T < T^* = 250K$ . The spin ladders have a singlet ground state with a spin gap of about 35 – 47 meV [177, 185, 186]. Surprisingly the spin chains also exhibit a singlet ground state with a spin gap of 11 – 12 meV [170, 182, 183, 185, 188] while homogeneous spin chains are known to be gap-less in the spin-channel. Susceptibility and ESR measurement [170, 172] suggested that the spin gap in the chains is due to the formation of weakly interacting spin dimers. Neutron scattering experiments [187] have latter confirmed their existence.

The spins are supported in the chain subsystem by the  $3d_{ac}$  orbitals of the  $Cu^{2+}$  ions, and in the ladder subsystem by the  $3d_{a^2-c^2}$  orbitals of the  $Cu^{2+}$  ions. In the chain subsystem the magnetic orbitals are coupled via two nearly  $90^\circ$   $Cu-O-Cu$  bonds. Let us note at this point that, in such geometries, the super-exchange paths through the oxygen orbitals interact destructively and therefore nearest-

neighbor (NN) exchange interactions are expected to be small and ferromagnetic. In the ladder subsystem, the picture of the NN interactions is very different since there are mediated via nearly  $180^\circ$   $Cu-O-Cu$  angles. Such geometries are known to produce strong super-exchange mechanism via the bridging ligands and thus large anti-ferromagnetic interactions.

Formal charge analysis shows that the  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  compound is intrinsically doped with six holes by formula unit (f.u.). Similar to high- $T_c$  superconductors, the holes were expected to be mainly supported by the oxygen  $2p$  orbitals and to form Zhang-Rice [8] singlets with the associated-copper hole. NEXAFS (Near Edge Xray Absorption Fine Structure) experiments [178] have later supported this assumption.

It has been established, from neutron scattering [187] and X ray spectroscopy [216] experiments, that the chain dimeric units are formed by next-nearest-neighbor (NNN) spins separated by a Zhang-Rice singlet (ZRS).  $Cu$  NMR measurements exhibited the presence of two kinds of ZRS on the chains [177], namely with intra- and inter-dimer localization. The relative occurrence of the two types of ZRS ( $0.65 \simeq 1/2$ ) led the authors to propose a charge-order model with dimers separated by two ZRS. This assumption has been confirmed by neutron scattering experiments [188–190] that have shown to be consistent with a five units periodicity. Such a picture leads to a chain filling of 6 holes per f.u., that is with all the holes located on the chains. The question of the holes repartition between the chain and ladder subsystems is however still under debate. Indeed, NEXAFS experiments [178] evaluated to 0.8 the number of holes on the ladders legs oxygens. On the contrary, magnetic susceptibility measurements [170] exhibit a filling of 3.5 spins per f.u., that is 0.5 more holes than the maximum number given by the formal charge analysis.

The origin of the chain electronic dimerization has only recently being elucidated. The hypothesis of a spin-Peierls transition have been rapidly eliminated since the expected signatures in the magnetic susceptibility and specific heat were not found. It thus has long been supposed that the dimerization originated from the competition between first and second-neighbor spin interactions as predicted by Majumdar and Gosh [193] and Haldane [194]. Recent ab initio calculations [217] have however shown that the origin of the dimerized state is of structural origin, even if not of spin-Peierls one. Indeed, this

is the structural incommensurate modulation of the chain subsystem, with the periodicity of the ladder one, that strongly modulates the spin/hole orbital energy and localizes the spins in a dimer pattern.

These incommensurate structural modulations, that are most of the time neglected, have thus proved to be crucial for the low energy properties of this system. Independently to the orbital energy modulations, the structural distortions of the chain subsystem can be expected to strongly influence both effective exchange and hopping integrals. The present work thus aims at giving a complete description of the chain subsystem within a second neighbor  $t - J + V$  model, taking explicitly into account the structural incommensurate modulations. The incommensurate character of the problem will be treated within the four-dimensional representation and we will describe the electronic structure without the use of a periodic approximation. The next section will describe the ab-initio methods used in the present calculations. Section III will present ab-initio evidence of the Zhang-Rice singlets. Section IV will give the second neighbor  $t - J + V$  model as a function of the fourth crystallographic coordinate  $\tau$ . Section V will detail the filling analysis resulting from the proposed model. Finally section VI will focus on the conclusion.

### 3.2-b The ab-initio method

It is well known that magnetic and transfer interactions are essentially local in strongly correlated systems and can thus be accurately evaluated using embedded fragment ab-initio spectroscopy methods [15]. The long range electrostatic effects are treated within a bath composed of total-ion pseudopotentials [32] and charges. The open-shell character of the magnetic/hole orbitals, the strong electronic correlation as well as the screening effects are efficiently treated using quantum-chemistry ab-initio spectroscopy methods. The present calculations have been performed using the Difference-Dedicated Configuration Interaction method [211] that have proved to be very efficient on copper and vanadium compounds such as high  $T_c$  copper oxides [24] or the famous  $\alpha'NaV_2O_5$  compound [26].

The quantum fragments are defined so that to include (i) the magnetic centers, (ii) the bridging oxygens mediating the interactions, and (iii) the first coordination shell of the preceding atoms which is responsible for the essential part of the

screening effects. First neighbor interactions are thus determined using  $\text{Cu}_2\text{O}_6$  fragments (see figure II.38a), while second-neighbor ones are computed using  $\text{Cu}_3\text{O}_8$  fragments (see figure II.38b). NN exchange,  $J_1$ , is directly given by the singlet-triplet excitation energy when two magnetic electrons are considered in the small fragment. NN hopping,  $t_1$ , and magnetic electron/hole orbital energy differences  $\delta\varepsilon$  are extracted from the first two doublet states of the same fragment with one electron less. NNN exchange interactions  $J_2$  are extracted from the doublet-quartet excitations energies from the three-centers fragment with 3 magnetic electrons. NNN hopping and first neighbor bi-electronic Coulomb repulsion are obtained from the 3 singlets and 3 triplets of same fragment with one magnetic electron less. Let us point out that the 3 centers calculations also yield the NN interactions. The comparison between the evaluations of the first-neighbor integrals obtained from the 2 centers and 3 centers fragments allows us to verify the relevance of the chosen model and the fragment size dependence of our calculations. A least-square fit method is used in order to extract the effective parameters from the ab-initio calculations. The conditions imposed for this purpose are that the effective model should reproduce

- the computed excitations energies,
- the projection of the computed wave-functions within the configuration space generated by the magnetic orbitals.

Let us note that the norm of the later projection gives us a measure of the model validity. Indeed, the ab-initio wave-functions (which is expanded over several millions of configurations) projects over the model configuration space based only on the magnetic orbitals (typically of the order of 10 configurations) with a norm as large as 0.8. One can thus assume that this model space is appropriate to describe the low energy physics of the system.

Let us now address the embedding problem for incommensurate systems. The usual embedding technique consists of reproducing the Madelung potential using a set of point charges, located at the crystallographic positions over a box of at least 15 to 20 Å around the fragment [207, 208]. These charges are adjusted on the bath borders according to an Evjen procedure [31]. In the case of a periodic ionic crystal this method insures the nullity of both the system charge and dipole moment, both conditions are necessary to insure a good representation

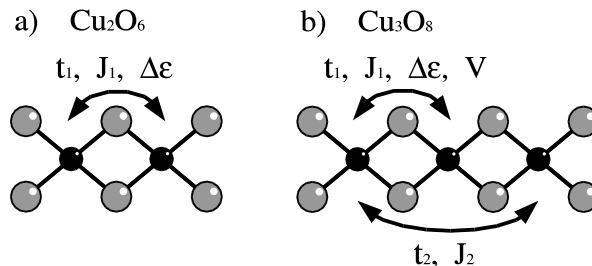


Figure II.38: a) Schematic representation of the computed fragments. a) two centers b) three centers. The gray circles represent oxygen atoms, while the black circles represent the copper atoms.

of the Madelung potential. In the present incommensurate case, however, the Evjen procedure fails to suppress the dipole moment. This is due to the fact that the chain and ladder subsystems are not electrostatically neutral. The relative displacement of one compared to the other thus induces a dipole moment in the chain/ladder direction. In order to solve this problem, and to cancel out the dipole moment contribution, we adjusted the charges of the outermost unit cells of each subsystem, in the  $c$  direction, using a global scaling factor for each adjusted cell [218].

The type of calculations have been done on 11 equivalent fragments located at 11 successive positions in the chain direction. These 11 fragments give a quite good representation of the different distortions occurring on the chain subsystem. In order to fully represent the whole chain subsystem, these 11 sets of results have been extrapolated, using Fourier's series analysis, as a function of the crystallographic fourth coordinate  $\tau$ , associated with the system incommensurate modulations.

Let us notice that in a complete crystallographic description [202], each atom possesses a fourth fractional coordinate  $\tau_i = \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{k} = z_i c_c / c_l$ , where  $\mathbf{r}_i$  is the atom position,  $\mathbf{k} = \mathbf{c}_c^* c_c / c_l$  is the modulation vector,  $z_i$  is the fractional coordinate of the atom in the  $\mathbf{c}$  direction. In the model Hamiltonian used in present work,  $\tau$  corresponds to the fourth coordinate of the chain unit-cell copper atom. It is defined except for a constant.

### 3.2-c The Zhang-Rice singlets

As previously noticed, it has been supposed in the literature that the holes (both in the chain and



ladder subsystems) are not located on the copper atoms but rather on the surrounding oxygens. This assumption has been done by analogy with the high  $T_c$  copper oxides and has later been comforted by NEXAFS experiments [178] as far as ladder holes are concerned. We have thus derived from our ab-initio calculations the nature and composition of both the magnetic (supporting the spins) and hole orbitals.

The magnetic orbitals have been obtained, from the 2 centers fragment calculations, as the triplet natural orbitals (eigenfunctions of the one-electron density matrix) with an occupation number close to 1. In order to locate the hole orbitals we compared two calculations on the same fragment with one electron difference. The hole orbitals have been extracted from the difference between twice the triplet density-matrix and the sum of the two doublet ones. The hole orbitals are thus the two eigenfunctions of the resulting matrix associated with eigenvalues close to 1.

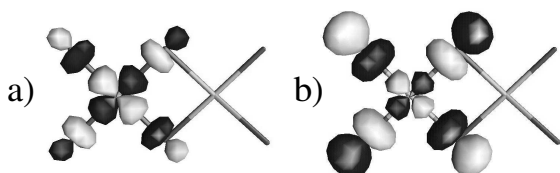


Figure II.39: a) Example of magnetic orbital supporting the spin, b) associated hole orbital.

Figure II.39 represents a typical example of both the magnetic (a) and hole (b) orbitals on a site. It clearly appears that while the magnetic orbital is essentially supported by the  $3d_{ac}$  copper orbital with a delocalization tail on the surrounding  $2p$  oxygens orbitals, the hole orbital is essentially supported by the  $2p$  oxygen orbitals with a small tail on the  $3d_{ac}$  orbital of the copper atom. The average repartition between copper and oxygens — over the 11 calculations — are as follow :

- for the magnetic orbital : 67% on the copper and 33% on the oxygens,
- for the hole orbital : 15% on the copper and 85% on the oxygens.

The fluctuation of the above repartition on the 11 computed fragments is very small with a standard deviation of only 1.3%.

The present results showing the existence of different orbitals, respectively supporting the spins

and the holes, constitute a direct evidence of the ZR singlets in the system.

### 3.2-d The $t - J + V$ model

The model Hamiltonian describing physics of the chain subsystem has been chosen as currently accepted in the literature, that is as a second-neighbor  $t - J + V$  model. Let us recall the justifications of this model.

- The strongly correlated character of the  $3d$  copper orbitals, as well as the low filling of the system, justify the exclusion of an explicit reference to the configurations where the magnetic orbitals are doubly occupied, and thus a  $t - J$  type of Hamiltonian.
- The nearly  $90^\circ$   $Cu-O-Cu$  angle is responsible for weak first neighbor interactions. Second neighbor interactions are thus competitive with the NN ones and must be taken explicitly into account.

The computed results have been fitted, as a function of the fourth crystallographic coordinate  $\tau$ , using a Fourier series, according to the following expression

$$a_0 + \sum_n a_n \cos(2\pi n\tau - \varphi_n) \quad (\text{II.1})$$

Only terms with a non negligible contribution to the series have been retained. It results that the orbital energies, hopping integrals and NN repulsion terms can accurately be obtained from a unique cosine. Exchange integrals, however, necessitate two components to be reliably reproduced, as can be expected from the quadratic dependence of the latter to the hopping integrals.

The results are summarized in table II.4. Let us notice that only terms with even frequencies have a non negligible contribution ( $n = 2$  and  $n = 4$  in eq. II.1). This can be interpreted as a doubling of the modulation vector  $\mathbf{k}$ . The fourth coordinate of a unit cell is thus given by

$$\tau = z \times 2 c_c / c_l \simeq z \times 2 \times 7/10$$

where  $z$  is the fractional coordinate in the  $\mathbf{c}$  direction of the unit cell copper atom. It thus clearly appears that the model Hamiltonian presents a 5 unit cell quasi-periodicity. This point is in agreement

	$\varepsilon$ (eV)	$V$ (eV)	$t_1$ (meV)	$1 ct_2$ (meV)	$J_1$ (meV)	$1 cJ_2$ (meV)
$a_0$	0	0.661	132.0	214.3	20.88	-6.81
$a_2$	0.600	-0.063	-67.2	-45.3	-2.63	1.80
$\varphi_2$	0	-0.353	-0.401	-0.442	-0.329	-0.450
$a_4$				4.2	-2.29	0.26
$\varphi_4$				0.521	-0.411	-0.368

 Table II.4: Analytic fit of the  $t - J + V$  second neighbor model.

with the neutron scattering experiments [188–190] that sees a pseudo periodicity of the spin arrangement corresponding to five chain unit cells.

### The orbital energies

Figure II.40 displays the orbital energy differences between two neighboring sites as a function of  $\tau$  as well as the hole orbital energies deduced from them. One sees immediately that the orbital en-

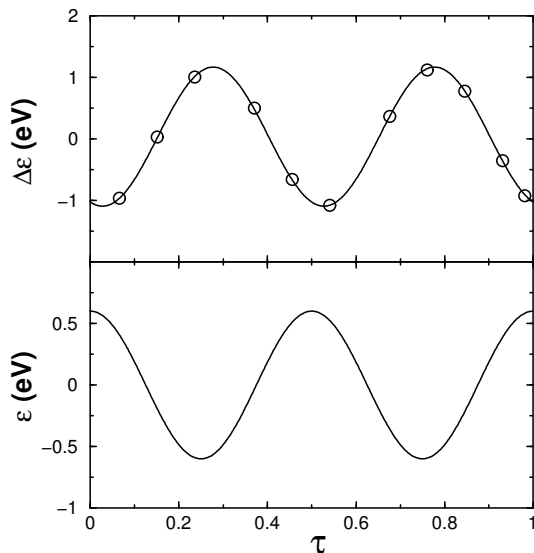


Figure II.40: a) Energy difference between NN hole orbitals as a function of  $\tau$ . The circles correspond to the computed values, the solid line to the Fourier fit. b) Resulting hole orbital energies, the energy zero have been chosen to be the average value.

ergy modulations are very large and spans a 1.2 eV range. In fact, these variations are larger (see table II.4) than any of the other parameters of the system, except for the NN electron-electron repulsion. As we already showed in reference [217] this parameter is responsible for the electron localization and ordering.

The orbital energies are dependant on different parameters. The most important are (i) the

amount of delocalization toward the neighboring atoms (strongly affects the kinetic energy), (ii) the electrostatic potential from the rest of the crystal. In the present cas, we have seen that the delocalization of the spin and hole orbitals on the oxygen atoms is nearly constant. The variation of the orbital energy can thus be expected to be induced by the variation of the Madelung potential. Figure II.41 reports the variation of the orbital energy differences between NN sites as a function of the related Madelung potential energy differences on the copper sites (centroid of the orbitals). One notice

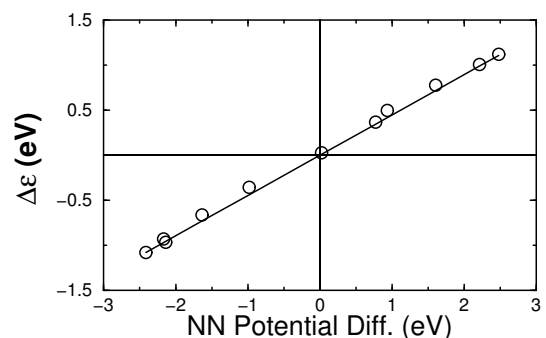


Figure II.41: Orbital energy differences between NN sites as a function of the associated Madelung potential energy differences computed on the orbital centroid (copper sites).

immediately the nearly perfect scaling between the Madelung potential and the orbital energy, thus confirming the above analysis. Let us point out that this scaling does not appear as clearly if one plots the orbital energy differences as a function of the Madelung potential differences, averaged on the four oxygen atoms.

Let us now analyse the origin of such large Madelung potential variations. These modulations can originate from three terms.

- The relative displacement of the ladders and the chain subsystems in the average structure (due to incommensurate  $c_l$  and  $c_c$  parameters).

- The ladder subsystem modulation.
- The chain subsystem modulation.

Figure II.42 reports the Madelung potential differences between NN copper sites taking into account independantly these three effects. One notice im-

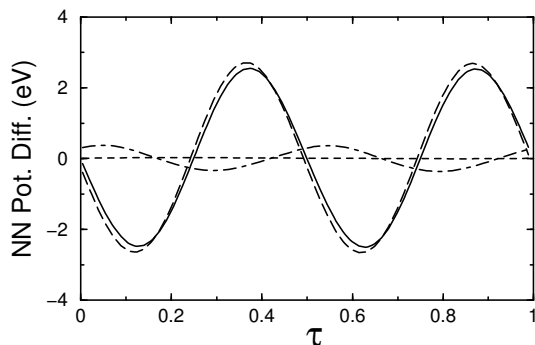


Figure II.42: Madelung potential differences between NN copper sites, dashed : computed only from the average crystallographic structure, dot-dashed : with added ladder modulations, long-dashed : with added chain modulations, solid-line : with both chain and ladder modulations (exact structure).

mediately that the influence of the incommensurability alone has a nearly negligible effect on the Madelung potential variations. Indeed, its amplitude is of only 30 meV. One could however have expected it to strongly contribute since the strontium ions are attached to the ladders and are located close to the chains. The ladder subsystem influence is quite small even if non negligible, with a range of 0.73 eV. In fact, the origin of the chain potential variations comes mainly from the chain modulation itself. Indeed, it accounts for more than 95% of the potential modulation.

### The NN hopping and exchange effective integrals

Figure II.43 reports the NN effective hopping and exchange integrals as a function of the fourth crystallographic coordinate  $\tau$ . These integrals have been evaluated both from the two-centers and three-centers fragments. The three-centers fragments used in the calculations have been chosen in successive positions along the chain. Thus, each NN integral appears in two successive fragments yielding independant evaluations. One should first notice that the three independant evaluations of the the NN hopping,  $t_1$ , and exchange,  $J_1$ , integrals yield

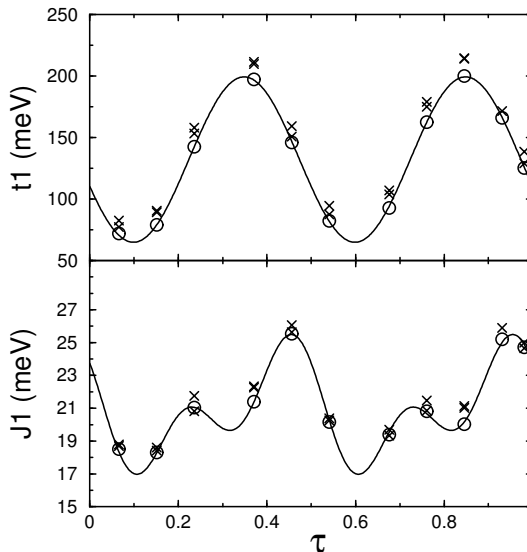


Figure II.43: Nearest-neighbor effective hopping (a) and exchange (b) integrals as a function of  $\tau$ . The circles correspond to the two-coppers fragment calculations, the cross to the three-coppers calculations and the solid line to the Fourier fit.

the same values, thus validating the second neighbor  $t - J + V$  model used in the present work. Indeed, whether other interactions or orbitals would have been of importance, the two-centers and three-centers calculations would have given different evaluations of the integrals so that to compensate the inability for the model to reproduce the low-energy local physics.

The hopping integrals vary over a large range of values, namely from 65 meV to 200 meV. This can be understood by the fact that the hopping is strongly mediated through the oxygens bridge as soon as the  $Cu-O-Cu$  angles are different from  $90^\circ$ . Indeed, the  $Cu-O-Cu$  angle modulations range between  $90^\circ$  and  $96^\circ$ . The exchange integral is, as expected, ferromagnetic. Its amplitude of relative variation is much weaker than the hopping one. Namely, it ranges between 17 meV and 26 meV. This smaller amplitude of the variation is due to the fact that the dominating term is the direct exchange term, responsible for the ferromagnetic character of the integral. The super-exchange term, antiferromagnetic in nature and mediated by the bridging oxygens, is smaller than the direct one. It is anyway responsible for most of the observed exchange modulations through the variation of the  $Cu-O-Cu$  angle.

### The NNN hopping and exchange effective integrals

Figure II.44 reports the NNN effective hopping and exchange integrals as a function of the fourth crystallographic coordinate  $\tau$ . The first thing one

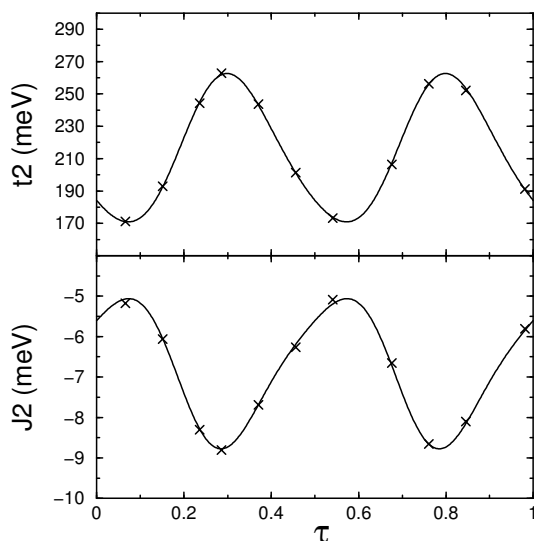


Figure II.44: Next nearest neighbor effective hopping (a) and exchange (b) integrals as a function of  $\tau$ . Crosses correspond to the computed points, solid line to the Fourier fit.

notices is that the second neighbor hopping integrals are larger in amplitude than the first neighbor ones. Eventhough surprising, because of the large  $Cu-Cu$  distances ( $\simeq 5.4 \text{ \AA}$ ), this large NNN hopping is due to the fact that on the contrary to the NN interactions, the oxygen mediation of the integral is very strong. Indeed, while the NN hole orbitals are nearly orthogonal, the NNN hole orbitals strongly overlap (see figure II.39b). The NNN direct exchange term, ferromagnetic in nature, can be considered as negligible, due to the large copper-copper distance. The NNN exchange is thus dominated by the super-exchange mechanism mediated through the bridging oxygens. It results a weak, antiferromagnetic integral, in agreement with the experimental findings. Indeed, these results are to be compared with the experimental evaluations [170] of the intra-dimer exchange integrals of  $-11 \text{ meV}$ .

### The NN bielectronic repulsion

Figure II.45 reports the NN effective repulsion as a function of the fourth crystallographic coordinate  $\tau$ . The repulsion integral,  $V$ , can be evaluated independantly from two successive three-centers frag-

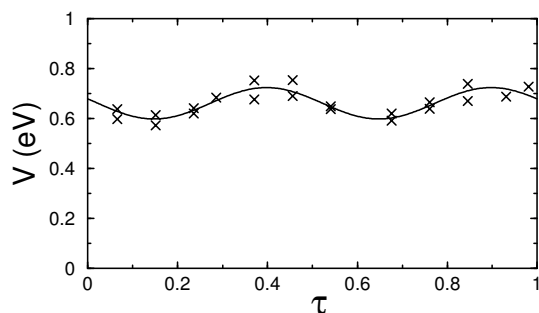


Figure II.45: Nearest neighbor effective bi-electronic repulsion as a function of  $\tau$ . Crosses correspond to the computed points, solid line to the Fourier fit.

ments. One sees that  $V$  is much less sensitive than the other parameters to the structural modulations. Indeed, its variation range accounts for only 19% of its nominal value,  $0.66 \text{ eV}$ . Let us notice, that the two independant evaluations are again in good agreement.

### 3.2-e Filling analysis

As mentioned above, the large orbital energy variations induce a localization of the spins (holes) along the chain. The above model can be used to determine the spins arrangement over a region of the chain. Figure II.46 shows the spins localization over 41 consecutive sites. All the holes have been supposed to be localized on the chains since it has been shown in reference [217] that this filling agrees with the experimental data. Indeed, one sees that the following experimentally-observed properties are correctly reproduced : i) the presence of a small proportion of free spins, as seen in magnetic susceptibility measurements, and ii) the formation of second-neighbor dimers separated by two Zhang-Rice singlets, as seen in neutron scattering experiments. Nevertheless, the above fragment represent

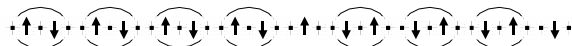


Figure II.46: Localization of the spins (holes) on 41 consecutive sites along the chain.

only a small fraction of the chain and, due to the incommensurate character of the crystallographic structure, there is no warranty that the properties observed on figure II.46 are characteristic of the whole chain. In order to validate the present electron localization model, we need to make a study

of the filling using the four-dimensional crystallographic representation.

The aim of the four-dimensional analysis is to partition the whole system (here the chains) into physically pertinent blocks and to determine (i) the number of different type of blocks, (ii) their relative arrangement and (iii) their rate of existence in the incommensurate structure. For this purpose it is useful to start with a chosen type of block, expected to be largely represented in the system. In the present case it could be the dimeric units. Then, the model hamiltonian is used to determine the apparition of this type of blocks as a function of the fourth component. The analysis of the remaining sites allows to determine the other types of significant blocks present in the system. Finally, the relative arrangement of the types of blocks can be studied.

As mentioned, we will chose in the present system the dimeric units as starting blocks. These units are composed of five sites, the three sites of the dimer plus the two ZR singlets of the neighboring sites (see figure II.47). Let us use the fourth

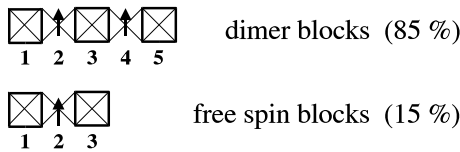


Figure II.47: The different types of spin blocks appearing in the chains. Values in parentheses refer to the percentage of the chain corresponding to the different types of blocks.

coordinate of the first site ( $\tau_1$ ) as the block reference. If one plots the energy of five consecutive sites as a function of  $\tau_1$ , a dimeric unit will thus be obtained when the energy of the second and fourth sites are below the Fermi level, while the energy of the first, third and fifth sites are above the Fermi level. Figure II.48 shows the orbital energy curves of five consecutive sites as a function of  $\tau_1$ . Let us notice that, since five sites are represented by a unique value of  $\tau$ , only one fifth of the  $[0, 1]$  range is necessary to represent the whole chain. The values of  $\tau_1$  for which the five consecutive sites form a dimer are represented in gray. It spans a range of twice 0.085. The proportion of the chain occupied by dimers thus corresponds to five times the above ranges, that is 85%. Finally the number of dimers can be evaluated to 1.70 per f.u., to be compared to 1.47 dimer per f.u. deduced from magnetic susceptibility measure-

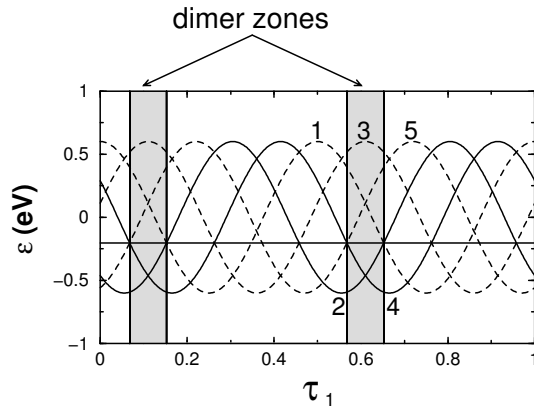


Figure II.48: Orbital energies of five consecutive sites as a function of the fourth coordinate  $\tau_1$  of the first one. The horizontal line represent the Fermi level.

ments [170]. Let us now analyse the composition of the remaining 15% of the chain. For this purpose we will determine the number of sites separating two consecutive dimers. If  $\tau_1$  is referencing the first dimer (that is  $\tau_1 \in [0.068 ; 0.153] \cup [0.568 ; 0.653]$ ) than the reference of the second dimer is given by  $\tau'_1 = \tau_1 + n(\tau_1)c_c/c_l$ , where  $n(\tau_1)$  is the smaller integer such that  $\tau'_1 \in [0.068 ; 0.153] \cup [0.568 ; 0.653]$ . At this stage three cases can occur.

1. case.  $n(\tau_1) < 5$ . In this case, the two successive dimers overlap, in other words there exist physical entities larger than the dimers.
2. case.  $n(\tau_1) = 5$ . In this case, the two dimers are strictly consecutive along the chain.
3. case.  $n(\tau_1) > 5$ . In this case, the two successive dimers are separated by one or several other type of blocks of total length :  $n(\tau_1) - 5$ .

In the present system, only  $n = 5$  and  $n = 8$  occurs. As stated above the former corresponds to consecutive dimers and the latter to dimers separated by three sites blocks. As for the dimers, we will reference these blocks by the fourth coordinate of their first site, that is  $\tau_1 + 5c_c/c_l$ . The three sites blocks thus span two ranges :  $[0.042 ; 0.068]$  and  $[0.542 ; 0.568]$ . Figure II.49 represents the three sites blocks and the dimer ranges for  $\tau_1 < 0.5$ . In each region, the orbital energy of each site of the block has been represented. One sees immediately that the three sites blocks are formed by one spin surrounded by two ZR singlets. Such a configuration can be associated with free spins since the nearest neighbor spin is two ZR singlets afar. Let us

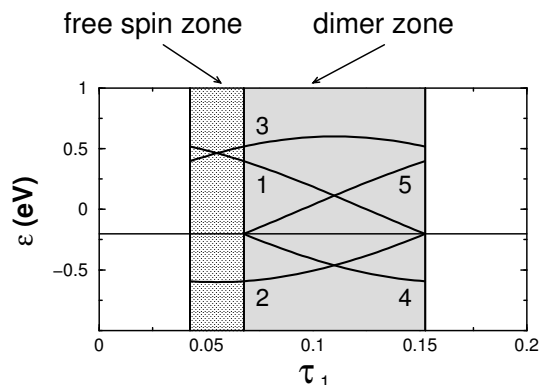


Figure II.49: Orbital energy of block sites for the two different type of blocks given as a function of the fourth coordinate  $\tau_1$  of the first site of each block. The horizontal line represent the Fermi level.

notice that three times the free spins ranges yields 0.15, that is the total missing part of the chain. The number of free spins can be now easily evaluated to 0.5 per f.u., to be compared to 0.55 free spins per f.u. obtained from the magnetic susceptibility experiments.

A further analysis of the figure II.48 shows that the dimers are arranged in clusters of three or four dimers separated by a free spin. It can be evaluated that 54% of the dimers form three-dimers clusters while 46% form four-dimers clusters.

### 3.2-f Conclusion

To summarize the present results, we have determined a second neighbor  $t - J + V$  model for the incommensurate chain subsystem of the  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  compound. The model parameters have been determined using accurate ab initio calculations on a series of embedded clusters along the chain. In order to obtain a complete model as a function of the incommensurate modulation, the ab initio results have been extrapolated using a Fourier analysis. The resulting model is thus independant of any periodic approximation since it is given as a continuous function of the fourth crystallographic coordinate  $\tau$ , which describes the incommensurate modulations along the chain.

It is noticeable that, unlike what is currently assumed in the litterature, the various parameters of the model, except for the first neighbor bi-electronic repulsion, strongly vary as a function of the structural incommensurate modulations. In fact, these

variations are so large that they determine the physics of the system. In particular, the orbital energies vary over a surprisingly large range, and thus dominate the low energy physics through a strong localization of the electron (resp. holes) over the low (resp. high) energy sites. It has been identified that the orbital energy modulation originates in the Madelung potential modulation associated with the chain distortions. Indeed, the orbital energies are shown to be proportional to the electrostatic potential on the copper centers, all other effects being at least an order of magnitude weaker. Another noticeable point is the weak contribution of the ladder subsystem to the electrostatic potential modulations, despite of its incommensurate translation vector with the chain subsystem.

The analysis of the model as a function of the fourth crystallographic coordinate  $\tau$  allowed us to show that the chain ground state can be entirely described only by second-neighbor dimers and free spins. The dimers are arranged in clusters of three or four units separated by a free spin. We retrieve in our calculation the proportion of free spins obtained from magnetic susceptibility measurements. We have also been able to show that the holes do not localize on the copper atoms but rather on the surrounding oxygen  $p$  orbitals, thus confirming the hypothesis of the presence of Zhang-Rice singlets. Three types of Zhang-Rice singlets can be identified in our calculations, namely the intra-dimer ones, and two types of inter-dimer ones : those neighboring dimers and those neighboring free spins. This result is to be put in perspective with the copper RMN experiments [177] that sees a splitting of the inter-dimer Zhang-Rice singlets signal at low temperatures. It would be interesting to quantify the relative weight of the two signals in order to check our predicted ratio of 3.4.

**Acknowledgment :** the authors thank Dr. J. Etrillard for providing us with the neutron crystallographic structures as well as for helpfull discussions, Dr. D. Maynau for providing us with the CASDI suite of programs, Dr. Ph. Sciau for introducing us with the four-dimensional crystallographic conventions.

(Les références du texte sont incluses dans les références reportées à la fin de cet ouvrage.)

### 3.3 Étude du modèle pour le composé dopé ( $x = 13.6$ )

Dans cette section, nous présentons un modèle complet pour les chaînes de spins dans le composé fortement dopé.

Le texte qui suit a été soumis à la revue “ The European Physical Journal B - Condensed Matter”. Il est disponible sur support électronique [209] sous la référence arXiv :Cond-Mat/0410204.

**Titre original :**  
**“Electronic structure of the  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$  incommensurate compound”**

Alain Gellé <sup>1</sup>, Marie-Bernadette Lepetit <sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire de Physique Quantique, IRSAMC / UMR 5626, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 4, France*

**Abstract :** We extracted, from strongly-correlated ab-initio calculations, a complete model for the chain subsystem of the  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$  incommensurate compound. A second neighbor  $t-J+V$  model has been determined as a function of the fourth crystallographic parameter  $\tau$ , for both low and room temperature crystallographic structures. The analysis of the obtained model shows the crucial importance of the structural modulations on the electronic structure through the on-site energies and the magnetic interactions. The structural distortions are characterized by their long range effect on the cited parameters that hinder the reliability of analyses such as BVS. One of the most striking results is the existence of antiferromagnetic nearest-neighbor interactions for metal-ligand-metal angles of  $90^\circ$ . A detailed analysis of the electron localization and spin arrangement is presented as a function of the chain to ladder hole transfer and of the temperature. The obtained spin arrangement is in agreement with antiferromagnetic correlations in the chain direction at low temperature.

#### 3.3-a Introduction

One dimensional systems have attracted a lot of attention in the last decade. Indeed, they present specific properties due to the constrain imposed to electronic motion in two of the dimensions. One of their main characteristic is the nature of their low energy excitations that cannot be described in term of quasi particle as in the Fermi liquid theory. On one hand, a great deal of theoretical work have been done in order to predict the low energy physics of such systems [219], in particular on chain and ladder systems [220]. On the other hand, solid state chemists have synthesized new compounds in order to test the theoretical predictions.

The so-called telephone number compounds,  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ , are of special interest in this context since they present both chain and ladder

subsystems [123]. For instance the  $x = 13.6$  compound presents under pressure a superconductive phase [7, 171] believed to be a possible realization of the theoretically predicted superconductivity in ladder systems [4–6]. This compound, however, is quite intriguing since it does not present the expected properties, specific either of its chain or ladder subsystems. In particular, the isovalent substitution of strontium by calcium counter-ions totally modify the magnetic low temperature properties. Indeed, while the  $x = 0$  compound exhibits formation of second-neighbors spin dimers in the chain subsystem, these dimers disappear with increasing  $Ca$  content and an antiferromagnetic phase appears for highly doped systems.

The  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  compounds are layered systems composed of alternated slabs of spin chains and spin ladders. The chains and ladders run in the same direction, namely  $\vec{c}$ , however their respective

unit cell parameter in this direction are incommensurate. The consequence of this “misfit” is a reciprocal distortion of the two subsystems under the influence of electrostatic and steric effects of the other. Indeed, each subsystems presents a structural incommensurate modulation with the periodicity of the other subsystem. This effect is specially important in the chain subsystem where the  $Cu-O-Cu$  angular distortion can reach  $10^\circ$  from the nominal value of  $90^\circ$  (from  $88^\circ$  to  $99^\circ$ ), and the copper-copper distances varies from 2.48 Å up to 2.98 Å.

Unlike what was currently assumed, we recently showed — from ab-initio calculations — that these modulations are crucial in order to understand the low energy physics of these compounds [217]. The detailed study of the undoped compound [221] revealed that its specific modulations are responsible for the electron localization observed in the chain subsystem, the formation of second-neighbor dimers and the existence of Zhang-Rice singlets. It has also been possible to explain the relative occurrence of free spins and dimers observed in the magnetic susceptibility measurements [170].

The present paper will present an extensive ab-initio study of a highly calcium-doped phase, namely the  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$  compound and a model of its chain subsystem taking explicitly into account the incommensurate modulations. Let us remind that the  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  systems have an intrinsic doping of 6 holes per formula unit (f.u.). The relative repartition of these holes between the chain and ladder subsystems is an opened question, that is believed to be of importance for the superconducting properties. The experimental results agree on the fact that an increasing part of the holes are located on the ladder subsystem as the calcium content increases. However, they disagree on the actual number of transferred holes. In the highly-doped compounds, the evaluations of the number of holes per f.u. on the ladders go from 1.1 hole in the X-ray experiments [178] up to 2.8 holes in optical conductivity experiments [175]. In addition, NMR [179] experiments show an important variation of the number of transferred holes as a function of the temperature. We will thus attach a special interest to this question in the present work.

The next section will be devoted to computational method, in section III we will present and analyze a second neighbor  $t - J + V$  model Hamiltonian for the chain subsystem, extracted from the ab-initio calculations. This model has been determined using the crystallographic structures both

at room temperature [222] and at low temperature (5 K) [208]. Section IV will discuss the chain filling and hole transfer to the ladders as well as the magnetic order. Finally the last section will be devoted to the conclusion.

### 3.3-b The ab-initio method

In strongly correlated systems, the magnetic and transfer interactions are essentially local. They can thus be evaluated using local but precise methods, able to treat strong correlation effects. This can be done, for instance, using embedded-fragment ab-initio spectroscopy methods [15], that allow to take advantage of the quantum chemical multi-reference correlated codes. Indeed, we used in the present work the Difference-Dedicated Configuration Interaction method [211] that is able to treat properly — within a finite system — (i) the open-shell character of the magnetic/hole orbitals, (ii) the strong electronic correlation of these orbitals, (iii) as well as the screening effects. The effects of the rest of the crystal on the selected fragment are treated through an appropriate bath of charges (Madelung potential) and total ion pseudo-potentials [32] (exclusion effect). Such approaches have been successfully used to study systems such as the high  $T_c$  copper oxides [24] or the famous  $\alpha'NaV_2O_5$  compound [26].

The quantum fragments are defined so that to include (i) the magnetic centers, (ii) the bridging oxygens mediating the interactions, and (iii) the first coordination shell of the preceding atoms which is responsible for the essential part of the screening effects [15]. First neighbor interactions are thus determined using  $Cu_2O_6$  fragments (see figure II.50a), while second-neighbor ones are computed using  $Cu_3O_8$  fragments (see figure II.50b). The different parameters of the  $t - J + V$  model Hamiltonian are extracted from the ab initio calculations so that to reproduce both the computed excitation energies and the associated wave-functions, projected onto the magnetic orbitals. NN exchange,  $J_1$ , is directly given by the singlet-triplet excitation energy when two magnetic electrons are considered in the small fragment. NN hopping,  $t_1$ , and magnetic orbital energy differences between adjacent sites,  $\delta\varepsilon$ , are extracted from the first two doublet states of the same fragment with one electron less. NNN exchange interactions,  $J_2$ , are extracted from the doublet-quartet excitations energies of the three-centers fragments with 3 mag-



netic electrons. NNN hopping and first neighbor bi-electronic Coulomb repulsion are obtained from the 3 singlets and 3 triplets of same fragment with one magnetic electron less. Let us point out that the 3 centers calculations also yield the NN interactions. The comparison between the evaluations of the first-neighbor integrals obtained from the 2 centers and 3 centers fragments allows us to verify the relevance of the chosen model and the fragment size dependence of our calculations. Some deviations can however occur since for the three centers fragments, the calculations were too large and we have been forced to restrain the set of treated screening excitations by deleting the most energetic ones. In practice, we have excluded from the calculations all excitations going from the deepest occupied atomic orbitals ( $\varepsilon < -80\text{eV}$ ) and toward the most energetic unoccupied orbitals ( $\varepsilon > 80\text{eV}$ ).

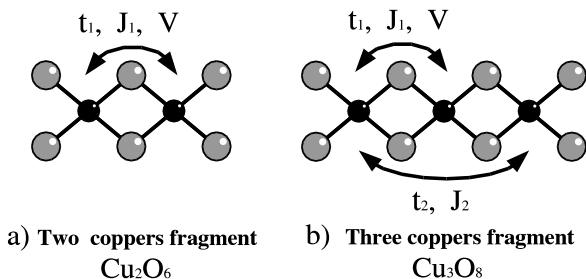


Figure II.50: a) Schematic representation of the computed fragments. a) two centers b) three centers. The gray circles represent oxygen atoms, while the black circles represent the copper atoms.

A least-square fit method is finally used in order to extract the effective parameters from the ab-initio calculations.

Calculations [214] were done on 11 equivalent fragments located at 11 successive positions in the chain direction. These 11 fragments give a quite good representation of the different distortions occurring on the chain subsystem. In order to fully represent the whole chain subsystem, these 11 sets of results were extrapolated, using Fourier's series analysis, as a function of the crystallographic fourth coordinate  $\tau$ , associated with the system incommensurate modulations.

Let us notice that in a complete crystallographic description [202], each chain atom possesses a fourth fractional coordinate  $\tau_i = \vec{r}_i \cdot \vec{k} = z_i c_c / c_l$ , where  $\vec{r}_i$  is the atom position,  $c_c$  and  $c_l$  the unit cell parameters of the chain and ladder subsystem in the  $\vec{c}$  direction,  $\vec{k} = \vec{a}_c^* c_c / c_l$  is the chain modulation vector,

$z_i$  is the fractional coordinate of the atom in the  $\vec{c}$  direction. In the model Hamiltonian used in present work,  $\tau$  corresponds to the fourth coordinate of the chain unit-cell copper atom. It is defined except for a constant.

### 3.3-c A second neighbor $t - J + V$ model

In the chain subsystem the spins are supported by the  $3d_{xz}$  orbitals of the copper atoms (the  $x$  and  $z$  axes being taken respectively parallel to the  $\vec{a}$  and  $\vec{c}$  crystallographic translation vectors). The model Hamiltonian is thus supported by these copper orbitals and taken as a second neighbor  $t - J + V$  model. Indeed, the strongly correlated character of the  $3d$  orbitals exclude the possibility for the  $3d_{xz}$  orbitals to be doubly-occupied and thus suggest a  $t - J + V$  model. At the same time, the nearly  $90^\circ$   $\text{Cu-O-Cu}$  angle is responsible for a strong hindering of the super-exchange mechanism and thus of weak first neighbor interactions. Second neighbor interactions are thus competitive with the NN ones and must be taken explicitly into account.

#### The Zhang-Rice singlets

The first question we would like to address is the nature of the orbitals supporting the holes. Indeed, it has been suggested [178] that the holes and the spins could be supported by different orbitals and form Zhang-Rice singlets [8]. On the undoped compound ( $x = 0$ ) we have been able to check this hypothesis and show that while the spins were essentially supported by the copper  $3d_{xz}$  orbitals, the holes were essentially supported by a copper-centered oxygen  $2p$  orbital with the same local symmetry [221].

In the present compound we performed the same analysis for all the computed two-centers fragments and the results appear to be very similar. Indeed, while the magnetic orbitals supporting the spins have an average 71 % copper  $3d_{xz}$  content and 29 % oxygen  $2p$  content, the orbitals supporting the holes have an average 12 % copper  $3d_{xz}$  content and 88 % oxygen  $2p$  content. The variations around these values are weak with standard deviations of at most 3 %.

It is noticeable that the composition of the spin/hole orbitals is very stable, as a function of

- the structural modulation,

- the temperature,
- the calcium content.

This result is somewhat surprising, since one could have expected an influence, on the composition of the hole orbitals, of the variations of the  $Cu-O$  distances and of the rotation of the  $O-Cu-O$  planes around the  $\vec{c}$  axis. Indeed, on one hand, the  $Cu-O$  distances present a relative variation range of 16 % in the room temperature structure and of 19 % in the low temperature structure. On the other hand, the orientations of the  $O-Cu-O$  planes around the  $\vec{c}$  axis vary with a maximal amplitude of  $30^\circ$ . Both parameters are expected to strongly affect the overlap between the copper  $d_{xz}$  orbital and the oxygen  $2p$  orbitals, however it seems that they do not affect the composition of both the spin- and hole-supporting orbitals.

#### The fourth coordinate fit

The eleven sets of computed results were fitted as a function of the fourth crystallographic coordinate  $\tau$ , using a Fourier series, according to the following expression

$$a_0 + \sum_n a_n \cos [2\pi n(\tau - \varphi_n)] \quad (\text{II.2})$$

Only terms with a non negligible contribution to the series were retained.

The results are summarized in tables II.5a for the 5 K structure and II.5b for the 300 K calculations. Let us notice that the parameters of the present compound necessitate more harmonics to be fitted than for the  $x = 0$  compound. This can be attributed to the larger structural modulations caused by the chemical pressure induced by the  $Ca$  doping.

#### The orbital energy

The orbital energy differences between NN sites for both low and room temperature structures are reported in figures II.51a and II.51b. The deduced orbital energies ( $\varepsilon$ ) are reported in figures II.51c and II.51e. The variations of the orbital energies are very large and span a range of more than 2 eV (respectively 2.4 and 2.8 eV for the two structures). As previously mentioned, these variations are larger than any other interactions, and are thus responsible for the electron localization. The electron localization can be clearly seen on the orbital energy curves since the latter present a large potential well near  $\tau = 0.75$ . The widths of these well are respectively 0.45 and 0.4 for the 5 K and 300 K curves.

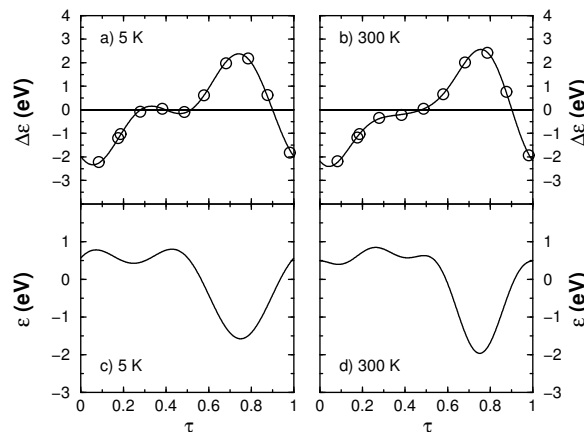


Figure II.51: a), b) Energy differences ( $\delta\varepsilon$ ) between two NN orbitals, respectively at 5 K and 300 K, open circles correspond to computed values and solid line to the fit presented in table II.5. b), c) resulting orbital energies ( $\varepsilon$ ) respectively at 5 K and 300 K.

One can thus think that about 4 electrons per f.u. will be strongly localized. Let us point out that these 4 electrons correspond to the nominal chain occupation if all the holes are located on them. Under the hypothesis that part of the holes are transferred to the ladders, the corresponding electrons transferred to the chains will be somewhat less localized due to low on-site orbital energies. Indeed, the rest of the potential curve is comparatively flat with an orbital energy variation of at most 0.5 eV, that is only twice as large as the hopping parameters.

Figure II.52 reports the orbital energy differences between neighboring copper atoms as a function of the related Madelung potential differences. One sees immediately, as was observed in the undoped compound, the nearly perfect proportionality relation (with a 0.41 slope) between the two. This relation shows the electrostatic origin of the orbital energy variations and the comparatively very weak influence of the other parameters. Let us however note that the most commonly-used tool to evaluate the oxidation state of the atoms and thus the site occupancy is not the Madelung potential evaluation but rather the Bond Valence Sum (BVS) method [208, 223]. This empirical technique evaluates the oxidation state of a metal atom as a function of the distances ( $r_{ij}$ ) of the metal atom with its first coordination shell, that is

$$\text{BVS}_i = \sum_j \exp((r_o - r_{ij})/B)$$

(a) 5 K	$\varepsilon$	$V$	$t_1$	$t_2$	$J_1$	$J_2$
$a_0$	0	578	69.1	167.9	8.99	-4.80
$a_1$	1001		-132.3	-61.6	-1.38	2.51
$a_2$	574		-25.9	24.7	13.70	0.87
$a_3$			31.7	-37.5	0.72	3.07
$a_4$			9.8		-4.41	-0.80
$a_5$					-2.31	
$\varphi_1$	0.251		0.899	0.047	0.933	0.039
$\varphi_2$	0.499		0.147	0.797	0.148	0.041
$\varphi_3$			0.396	0.213	0.175	0.551
$\varphi_4$			0.141		0.145	0.126
$\varphi_5$					0.998	

(b) 300 K	$\varepsilon$	$V$	$t_1$	$t_2$	$J_1$	$J_2$
$a_0$	0	561	69.4	146.8	16.16	-3.73
$a_1$	-1075		86.3	61.5	-6.94	2.78
$a_2$	-560		-72.9	18.8	1.70	-1.18
$a_3$	330		6.7	18.6	-4.96	1.71
$a_4$			13.5	12.8	-4.02	0.76
$a_5$					-2.28	
$\varphi_1$	0.761		0.406	0.589	0.382	0.100
$\varphi_2$	0.246		0.648	0.760	0.684	0.255
$\varphi_3$	0.584		0.406	0.066	0.399	0.556
$\varphi_4$			0.164	0.462	0.136	0.072
$\varphi_5$					0.413	

Table II.5: Analytic fit of the  $t - J + V$  second neighbor model, a) for structure at 5 K, b) for structure at 300 K. All energies are given in meV.

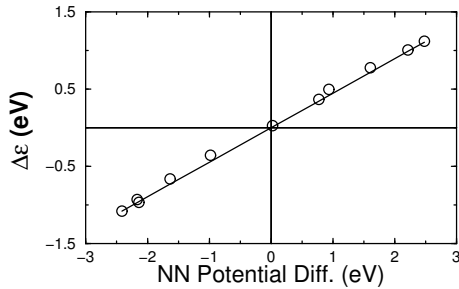


Figure II.52: Orbital energy differences between neighbor copper sites as a function of the related Madelung potential differences.

where  $r_0$  and  $B$  are parameters of the model. Figure II.53 shows the Madelung potential and the BVS evaluations for the copper sites as a function of  $\tau$ . One sees immediately that while the large well present around  $\tau = 0.75$  in the Madelung potential and on-site energy curves is correctly seen by the BVS approximation, the energetic plateau seen for  $\tau < 0.5$  is not seen in the BVS curves. In fact,

the BVS calculations exhibit another well around  $\tau = 0.25$ . In the low temperature curve, the BVS thus sees a quasi-doubling of the modulation vector as in the  $x = 0$  compound. The use of these BVS results in order to predict the site filling leads to the existence of second neighbor dimeric units as in the undoped compound. Let us remind that the experimental results do not see any dimers but an antiferromagnetic order in this system. The failure of the BVS method to correctly predict the electron localization in this system can be further analyze by detailing the contribution to the Madelung potential of a reference copper site, of the positions modulations of the other atoms up to a given distance. Figure II.54 reports such an analysis for two adjacent sites (1 and 2), seen with opposite relative oxidations according whether it is computed with the BVS method or using the Madelung potential. One can make the following remarks.

- The potential difference between the two reference sites converge slowly. Indeed, in order to reach values that fluctuate around the

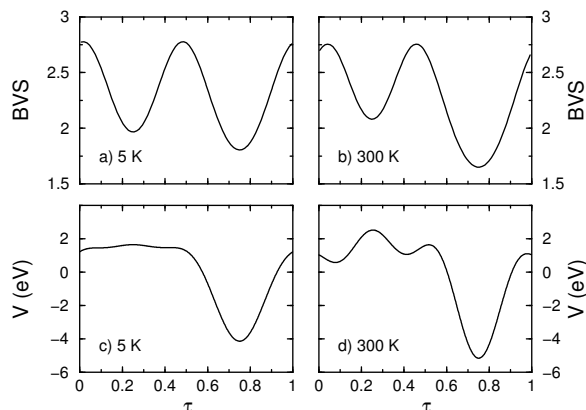


Figure II.53: Copper BVS values as a function of  $\tau$  : a)  $T = 5$  K, b)  $T = 300$  K. Madelung potential on the copper sites : c)  $T = 5$  K, d)  $T = 300$  K. The BVS model parameters as been taken as in reference [223], that is  $r_0(\text{Cu} - \text{O}) = 1.679$  Å,  $B = 0.37$ .

correct asymptotic limit, one needs to include structural modulations up to at least 10 Å.

- When only the first coordination shells are considered (the four first neighbor oxygen atoms to each copper), the potential difference between the two copper 1 and 2 has the reverse sign compared to its asymptotic value, but the same one as the BVS. Let us remind that the BVS only take into account this first coordination shell. In fact, when the modulation is applied only on the first coordination shell, the Madelung potential and BVS methods yield similar results.

One can thus conclude that the origin of the BVS failure in the present system is due to the long range effect of the structural modulations on the electrostatic potential and thus on the on-site orbital energies.

### The first-neighbor interactions

Figure II.55 reports the NN hopping integrals as a function of the fourth crystallographic coordinate  $\tau$ . One sees immediately that, both in the low and room temperature phases, the hopping integrals present very large variations along the chain. Indeed, it ranges from  $-60$  meV to  $270$  meV in the low temperature phase and over a somewhat smaller range in the room temperature phase. Both phases present a large peak around  $\tau = 0.4$ , however for  $\tau \sim 0.9$  they exhibit quite different behaviors. Indeed, in the  $5$  K phase, the hopping integral

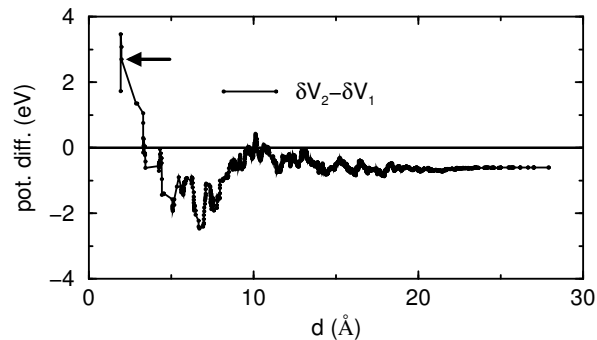


Figure II.54: Contribution of the structural modulation (modulated structure minus average structure) to the Madelung potential energy difference between adjacent sites, labeled as 1 and 2. The contribution is given as a function of the distances (to sites 1 and 2) up to which the modulations are taken into account. The dashed line represent the asymptotic limit.

presents a surprising behavior since it changes sign.

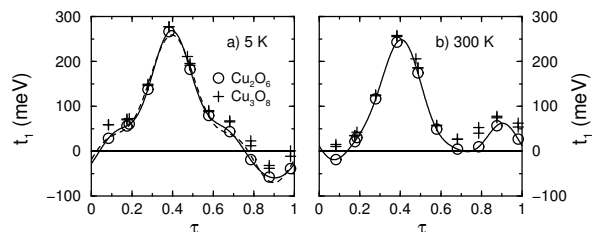


Figure II.55: NN hopping integrals as a function of  $\tau$ . a)  $5$  K, b)  $300$  K. The circles represent the computed values from the two copper fragments while the crosses represent the values computed from the three copper fragments. The solid line is the fit presented in table II.5.

In order to explain these features, let us analyze the variation of the hopping integral as a function of different geometric parameters (see figure II.56). The effective hopping between two magnetic orbitals can be expressed as the sum of a direct contribution or through-space contribution ( $t_d$ ) and a through-bridge contribution that goes via the bridging oxygens,

$$t_1 = t_d + \sum_i t_i t'_i / \Delta_i \quad (\text{II.3})$$

where the sum runs over the different valence orbitals of the bridging atoms and  $\Delta_i$  is the ligand-to-metal charge-transfer screened excitation energy. In the case of edge-sharing  $\text{CuO}_2$  chains, the through-bridge contributions are in general negligible and

the only important term is the through-space one. Indeed, the  $90^\circ$   $Cu-O-Cu$  angles are responsible for destructive quantum interferences as far as the in-plane oxygen  $2p$  orbitals are concerned (further referred as  $2p_\sigma$ ). The other  $2p$  orbitals (referred as  $2p_\pi$ ), perpendicular to the chain plane, are orthogonal to the magnetic orbitals and thus the associated  $Cu-O$  hopping terms (see figure II.57b),  $t_\pi$ , are strictly zero. Finally, the  $2s$  orbitals are responsible for a contribution which is usually very small, due to the weakness of their overlap with the magnetic orbitals at the typical  $Cu-O$  distances.

Taking now into account distortions from the ideal geometry, one generally considers that the leading perturbative term arises from the through-bridge contribution of the in-plane oxygen  $2p_\sigma$  orbitals. Indeed, this contribution is known to scale as  $\cos(a) \simeq a - \pi/2$ , where  $a$  is the  $Cu-O-Cu$  angle as defined in figure II.57a. Figure II.56a and II.56b reports the variations of the  $Cu-O-Cu$  angle for the presently studied compound. One sees immediately that the  $t_1$  peak around  $\tau = 0.4$  is totally correlated with the strong increase of the  $Cu-O-Cu$  angle at both temperatures. Figure II.57a shows the mechanism responsible for the increase of the effective hopping,  $t_1$ , through the increase of the  $t'_\sigma$  hopping term. For angles larger than  $90^\circ$ , as in the present case,  $t_\sigma$  and  $t'_\sigma$  have the same sign and thus contribute positively to  $t_1$ . This mechanism explains the  $t_1$  peak around  $\tau = 0.4$ , however it cannot account for the negative peak observed in the low temperature phases around  $\tau = 0.9$ .

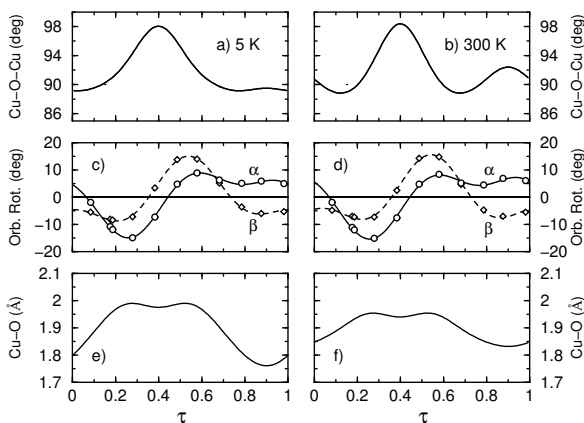


Figure II.56: a) and b)  $Cu-O-Cu$  angles. c) and d) Rotation angle of the magnetic orbital around the  $\vec{c}$  axis, the reference being taken as the  $Cu-O_2$  plane e) and f) average distance between two NN  $Cu$  atoms and their two bridging-oxygen ligands.

The second effect one can think of, is the set in

of the  $2p_\pi$  orbital contribution. Indeed, the torsion of the  $Cu-O_2$  local planes compared to the reference average chain plane is responsible for a non zero  $t_\pi$  term. More precisely, if  $\alpha$  is the angle between the magnetic orbital and the  $Cu-O_2$  plane,  $t_\pi$  scales as  $\sin(\alpha)$ . Figures II.56b and II.56c report the variations of such  $\alpha$  and associated  $\beta$  torsion angles (see figure II.57b for the definitions) for the studied compound. One sees immediately that unlike what was expected, there is not any correlation between the  $\alpha$  and  $\beta$  angles modulations and the low temperature peak around  $\tau = 0.9$ . First, both low and room temperature structure exhibit very similar variations of  $\alpha$  and  $\beta$ . Second,  $\alpha$  and  $\beta$  are of opposite signs in the  $\tau = 0.9$  region and thus induce a positive (and not the wanted negative) contribution to  $t_1$ .

The left over possible contribution is the  $2s$  one. This contribution, always active and of negative sign, is usually weak in amplitude due to the too large  $Cu-O$  distances. Indeed, it scales exponentially with the  $Cu-O$  distances. In the present case, it can be seen in figure II.56e that the  $Cu-O$  distances are very short around  $\tau = 0.9$ . Let us notice that this distortion is much weaker in the room temperature phase and its effect is compensated by the  $Cu-O-Cu$  angle distortion that acts on  $t_1$  with the opposite sign. In the low temperature structure the  $Cu-O-Cu$  angle stays close to  $90^\circ$  (around  $\tau = 0.9$ ), thus the through-bridge contribution is essentially due to the  $2s$  orbitals which act negatively on  $t_1$  and are thus responsible for the change in the hopping sign.

Figure II.58 shows the variations of the NN exchange integral at both temperatures. One can observe that, as for the hopping, the exchange variations are very large compared to its average value. Indeed, the interaction even goes from ferromagnetic to antiferromagnetic both in the low and room temperature cases. As for the hopping, the effective exchange  $J_1$  can be expressed as the sum of a direct or through-space contribution  $J_d$  (always ferromagnetic in nature), an Anderson superexchange term involving the direct hopping interactions, and through-bridge super exchange terms associated with the three oxygen orbital types,

$$J_1 = J_d - 4 \frac{t_d^2}{U} - 4 \sum_i \frac{t_i^2 t_i'^2}{\Delta_i^2 U} \quad (\text{II.4})$$

where  $U$  is the screened one-site coulombic repulsion on the magnetic orbital. As expected from equation II.4, a strong correlation between the  $t_1$

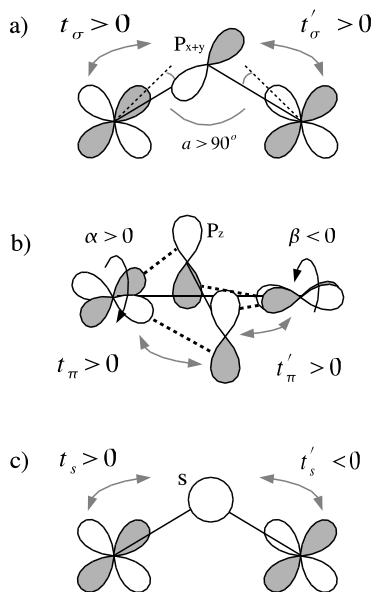


Figure II.57: Schematic contribution of the different through-bridge mechanism. a) through the oxygen  $p_\sigma$  orbitals, b) through the oxygen  $2p_\pi$  orbitals, c) through the oxygen  $2s$  orbitals.

variations and the  $J_1$  variations is observed in figure II.58. Indeed, when the geometric distortions set in, the effective exchange integral starts to be dominated by the through-bridge mechanisms and becomes antiferromagnetic. This is the case around  $\tau = 0.4$  at both temperatures — due to the through-bridge super-exchange mediated by the  $2p_\sigma$  oxygen orbitals — and for  $\tau = 0.9$  in the low temperature case — due to the contribution of the oxygen  $2s$  orbitals.

This existence of chain regions for which the NN exchange is antiferromagnetic is, by itself, quite remarkable since it is always assumed that NN exchange is ferromagnetic in nature in such chain systems. In the low temperature case it corresponds to a non negligible part of the chain, namely 27%. Let us also remind that such a phenomenon has not been observed in the undoped compound [221] and should thus be put into perspective with the observation of antiferromagnetic correlations [184,191,192] at low temperature in the calcium highly doped phases. This question will be discussed in somewhat more details in the next section.

Another important remark is the existence of antiferromagnetic NN exchange for  $Cu-O-Cu$  angle values very close to  $90^\circ$  (in the  $\tau \sim 0.9$  range). This goes against all assumed models of the magnetic in-

teractions through  $90^\circ$  angles [224]. Indeed, the role of the  $2s$  orbitals is usually ignored and this is the first case to our knowledge that their effect is not only non-negligible but dominating the interactions.

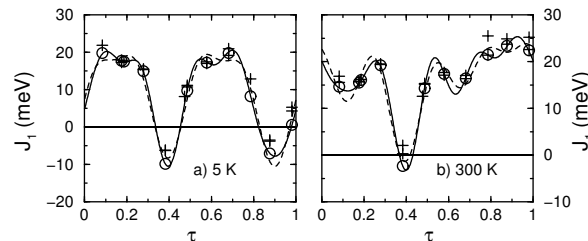


Figure II.58: NN exchange integrals as a function of  $\tau$ . a) 5 K, b) 300 K. The circles represent the computed values from the two copper fragments while the crosses represent the values computed from the three copper fragments. The solid line is the fit presented in table II.5.

### The second-neighbor interactions

Figure II.59 displays the effective hopping between second neighbor magnetic orbitals. As for the  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  undoped compound, the  $t_2$  hopping integral is very large with an average value of 167 meV at 5 K and 147 meV at 300 K. The variations are large, but unlike the NN hopping  $t_2$  does not change sign. Indeed, in this case the dominating process is clearly the through-bridge process mediated by the  $2p_\sigma$  orbitals of the four bridging oxygen atoms. Figure II.60 reports the second neighbor

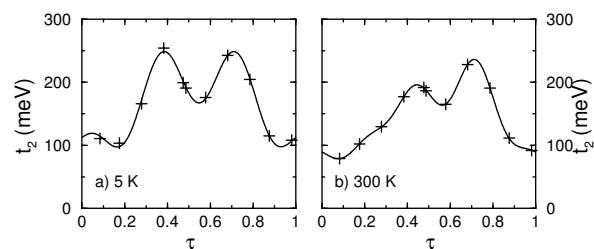


Figure II.59: Second neighbor hopping integrals as a function of  $\tau$ . a) 5 K, b) 300 K. The crosses represent the computed values, the solid line represent the fit.

exchange integrals between the magnetic orbitals. As expected they are antiferromagnetic, the super-exchange mechanism being mediated by the same  $2p_\sigma$  orbitals as for the hopping. Consequently, the maximal amplitude of  $J_2$  is obtained for the largest values of  $t_2$ , as can be seen on figure II.60.

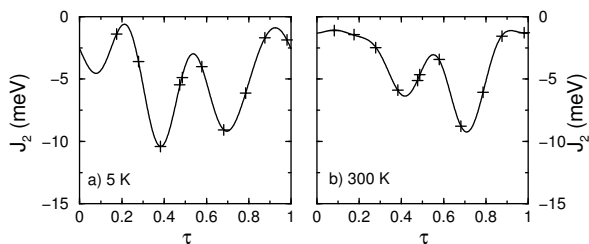


Figure II.60: Second neighbor exchange integrals as a function of  $\tau$ . a) 5 K, b) 300 K. The crosses represent the computed values, the solid line represent the fit.

### 3.3-d Filling analysis

Let us now consider the possible fillings and associated electron localization in the chain subsystem. Figure II.61a displays the localization of the electrons over 77 consecutive sites along the chain, in the 5 K structure. The electrons are localized according to an energetic criterion taking into account both the on-site orbital energies and the NN bi-electronic repulsion. In order to see more clearly the effect of the bi-electronic repulsion we have reproduced the filling obtained without the NN repulsion as published in reference [217] (figure). Spins are arranged according to NN and NNN exchange interactions. Three types of filling are considered in the range proposed in the literature, namely with one, two and three holes per f.u. transferred to the ladders.

One sees immediately that there is not any dimers for either of the fillings. The second important remark, is the presence at 5 K and for all fillings, of NN occupied sites with antiferromagnetic (AF) exchange. Indeed, the AF interactions allows the formation of clusters with no spin frustration. The 27% of  $J_1$  antiferromagnetic values are thus directly related with the possibility to transfer electrons to the chain subsystem without increasing the magnetic energy. As can be seen from the comparison between figures II.61b and II.61c. the effects of the NN repulsions are (i) to increase the typical size of the spin clusters, (ii) to prevent the appearance of spin frustration in the clusters, while some can be observed when repulsions are not taken into account, (iii) to favor the disappearance of the free spins. Indeed, the latter disappear for  $n \leq 2$ , while  $n \leq 3$  is necessary if the repulsion is not considered. Let us notice that free spins are not experimentally observed in this highly doped compound [191], unlike the undoped one [170].

In the room temperature phase, the formation of high spin cluster, partially frustrated is observed. Indeed, the small range of  $\tau$  where the NN exchange integral is antiferromagnetic is associated with consecutive sites supporting at least one hole. The consequence is that unlike what happens at 5 K, the AF exchange parameter region is in this case non relevant for the physics.

### 3.3-e Conclusion

The present paper proposes a second neighbor  $t - J + V$  model for the  $Sr_{0.4}Ca_{1.6}Cu_{24}O_{41}$  compound, as a function of the fourth crystallographic coordinate  $\tau$ . The model Hamiltonian has been extracted from a series of ab-initio calculations and is given both for the 5 K and 300 K structures.

The present study shows the crucial importance of the structural modulations on the low energy properties of the compound. Indeed, the on-site energy of the magnetic orbitals is strongly modulated by the atomic displacements and is affected by geometric variations occurring at distances up to  $\sim 16$  Å. The consequence of such long range dependence of the on-site energies is the non pertinence of methods such as BVS for the evaluation of the copper oxidation state and thus of the electron localization. The other important effect of the structural modulations is the appearance of large ranges of  $\tau$  for which the NN exchange become antiferromagnetic despite the nearly  $90^\circ$   $Cu-O-Cu$  angles. In particular, it has been observed for the first time dominant through-bridge exchange mechanism going via the oxygen  $2s$  orbital.

The consequence of these particularities on the low energy properties of this compound is a strong electron localization for a large part of the sites, and the disappearance of spin frustration in the low temperature phase. Another consequence is the incredible sensibility of the electronic structure and more specifically of the localization of the electrons to the specific distortions of the geometric structure.

One of the main remaining question in this family of systems and in particular in the calcium doped phases is the position of the Fermi level or in other words the relative chemical potential of the chains and ladders subsystems that drive the hole transfer between the latter. In order to answer such a question it is necessary to study the ladder-chain interactions, the relative positions of the on-site energies

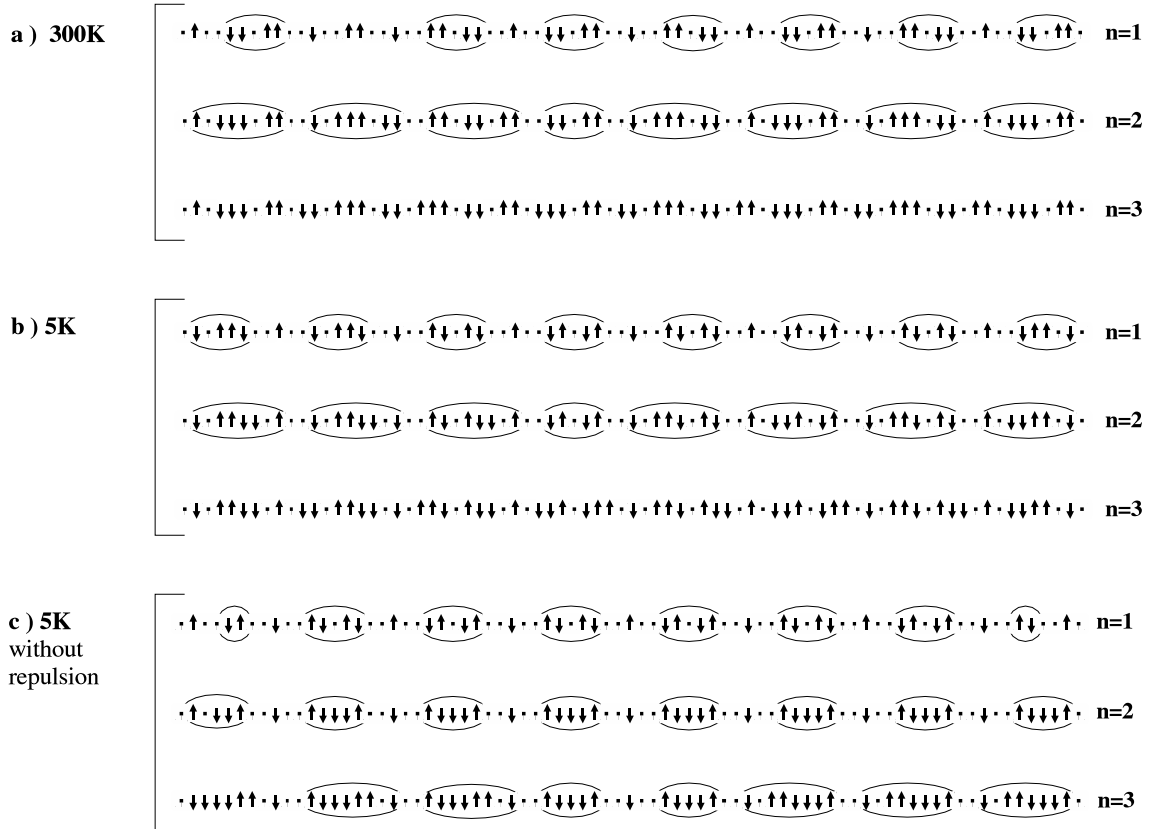


Figure II.61: Tentative electron localization as a function of the filling ( $n = 1, 2, 3$  where  $n$  is the number of holes per f.u. transferred to the ladders). a) and b) at 5 K, c) at 300 K. In the a) diagrams the localization is computed using the magnetic orbitals on-site energies only, in the b) and c) diagrams the electron localization is computed taking into account the NN coulombic repulsion in addition to the on-site energies.

of both subsystems, the hopping between the two as well as the chain-ladder magnetic interactions that could be responsible for a three dimensional spin ordering. In particular, it would be interesting to know whether there exist large hopping terms between ladder and chain copper sites with on-site energies both near the Fermi level. The underlying question is to which extend these systems should be considered as quasi one-dimensional.

**Acknowledgment :** the author would like to thank Dr. J. Etrillard for discussions on the structural aspects, Dr. D. Maynau for providing us with the CASDI chain of programs, Dr. D. Poilblanc for helpful discussions. The calculations were performed at IDRIS/CNRS computational facilities under project number 1104.

(Les références du texte sont incluses dans les références reportées à la fin de cet ouvrage.)



## 4 Étude de la structure électronique des échelles

Dans cette section, nous présentons la variation des interactions effectives le long des échelles, ainsi que les interactions inter-chaînes-échelles. L'étude des fragments mixtes chaînes-échelles nous permet par ailleurs d'évaluer la différence d'énergie moyenne entre les orbitales magnétiques des chaînes et les orbitales magnétiques des échelles.

Le texte qui suit a été soumis à la revue "The European Physical Journal B - Condensed Matter". Il est disponible sur support électronique [209] sous la référence arXiv :Cond-Mat/0411135.

**Titre original :**

**"Influence of the structural modulations and the Chain-ladder interaction in the  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  compounds."**

Alain Gellé <sup>1</sup>, Marie-Bernadette Lepetit <sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire de Physique Quantique, IRSAMC / UMR 5626, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 4, France*

**Abstract :** We studied the effects of the incommensurate structural modulations on the ladder subsystem of the  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  family of compounds using ab-initio explicitly-correlated calculations. From these calculations we derived  $t-J$  model as a function of the fourth crystallographic coordinate  $\tau$  describing the incommensurate modulations. It was found that in the highly calcium-doped system, the on-site orbital energies are strongly modulated along the ladder legs. On the contrary the two sites of the ladder rungs are iso-energetic and the holes are thus expected to be delocalized on the rungs. Chain-ladder interactions were also evaluated and found to be very negligible. The ladder superconductivity model for these systems is discussed in the light of the present results.

### 4.1 Introduction

The  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  family of compounds have attracted a lot of attention in the last years due to the discovery of a superconducting phase [7, 171] in these quasi-unidimensional systems. The  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  are layered materials with alternated planes of two-legs spin ladders and planes of spin chains [123]. The superconducting phase, observed in the highly calcium-doped systems, at low temperature and under pressure, is believed to be the realization of the predicted superconductivity in two-legs ladders systems [4–6]. Indeed, it is currently assumed that the  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  ladder subsystem can be represented by a two-leg ladder isotropic  $t-J$  model with  $J/t \sim 0.4$  and a hole doping ranging between 1 [178] and 2.8 [175] holes per formula unit (f.u.), that is between 0.07 and 0.2

hole per ladder site. Numerical as well as slave-bosons analytical calculations [161], showed that in this parameter range, the superconducting pairing fluctuations are dominant. Hole-pairs are predicted to be bounded on the rungs and the superconductivity to be supported by pairs collective modes.

The  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  compounds present structural incommensurate modulations of both the chains and ladder subsystems. It was shown [217] using ab-initio calculations, that, unlike what was usually assumed, the chain subsystem cannot be considered as a quasi-homogeneous system for which the structural modulations induce only small perturbative effects. In fact, the modulations caused by the influence of the ladders on the chain subsystem are responsible for the low energy physics of the latter, that is charge localization and spin arrangement. These ab initio calculations showed

that the parameters of the second neighbor  $t-J+V$  model are strongly modulated. The major effects are (i) on the on-site magnetic orbital energies that fluctuate within a few electron-Volt range, (ii) on the first neighbor effective exchange integrals that range from ferromagnetic (as expected for such  $90^\circ$  oxygen-bridged copper sites) to antiferromagnetic (in the calcium highly-doped compounds). Moreover the calcium iso-electronic substitution, that acts as a chemical pressure, is responsible for large variations of the  $t-J$  model parameters. It results a quite different chain ground-state for the undoped and highly-doped systems. The undoped compound exhibits the formation of second-neighbor dimers caused by the electron-localization on the low orbital energy sites, while the large  $x$  compounds exhibit the formation of low spin clusters with antiferromagnetic local ordering.

One can thus wonder whether the structural modulations induce as important effects on the ladder electronic structure, as observed on the chain one. This point is of crucial importance since the existence of such an effect would strongly questioned the interpretation of the observed superconductivity. Another point, often addressed in the literature, is the importance of possible chain-ladder coupling. Indeed, in the highly calcium-doped compound, some of the chain oxygen atoms come close to the ladder coppers as apical atoms. The aim of the present work is to provide answers to these questions, by the means of ab-initio calculations. The method used is an embedded fragment spectroscopy method that explicitly computes both the correlation effects and the screening effects. A  $t-J$  model, explicitly dependent on the structural modulations, is derived for the ladders, from the ab-initio results. The calculations are done on both ladders and mixed, chain and ladder, fragments, in the low temperature phases of both the undoped [207] and  $x = 13.6$  calcium-doped [208] compounds. It would have been of great interest to also run calculations in the superconducting phase, unfortunately structural data are not available under pressure. Nevertheless we will discuss possible extrapolation of the ambient pressure results.

The next section will be devoted to the computational details. Section 3 will discuss the  $t-J$  model, section 4 will discuss the chain-ladder interactions and finally the last section will be devoted to discussions and conclusions.

## 4.2 Computational details

It is well known that, in strongly correlated systems, the magnetic and transfer interactions are essentially local and can be evaluated using embedded fragment spectroscopy calculations. The use of such technically finite systems allow to take advantage of ab-initio multi-reference, correlated, spectroscopic methods [15] that are able to treat explicitly the strongly correlated character of these systems. In the present work we used the Difference-Dedicated Configuration Interaction method [211]. This technique is able to treat properly the open-shell character of the magnetic/hole orbitals, the strong electronic correlation of these orbitals, as well as the screening effects.

The effects of the rest of the crystal on the computed fragments are essentially the Madelung potential and the exclusion effects. They are respectively treated by an appropriate bath of point charges, and, on the fragment first-neighbor shells, by total-ion pseudo-potentials [32] (TIPs). Such approaches have been successfully used to study systems such as the high  $T_c$  copper oxides [24] or the famous  $\alpha'NaV_2O_5$  compound [26].

The fragments are defined under the following criteria : they must include the magnetic centers, the bridging oxygens mediating the interactions, and the first coordination shell of the preceding atoms which is responsible for the essential part of the screening effects [15]. Two types of fragments are used in the present work :

- $Cu_2O_7$  fragments for the ladder legs and the ladder rungs interactions (see figures II.62a and II.62b),
- $Cu_2O_8$  for the chain-ladder interactions (see figure II.62c).

On-site orbital energies ( $\varepsilon$ ) and hopping ( $t$ ) parameters of the  $t-J$  model are extracted from the first doublet-doublet excitation energies, and associated wave-functions, of the above fragments with one magnetic electron. Exchange integrals ( $J$ ) are deduced from the singlet-triplet first excitation energies on the same fragments with two magnetic electrons. A least-square fit method is used in order to fit the effective parameters to the ab-initio results.

The calculations were done using the CASDI set of programs and the basis sets used can be found

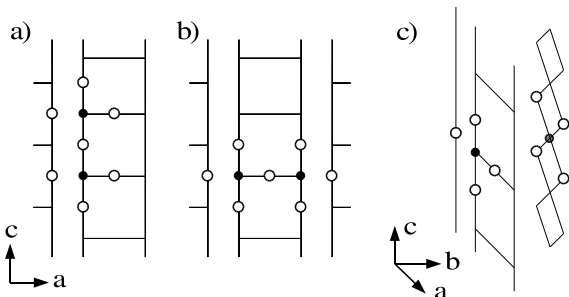


Figure II.62: Schematic representation of the computed fragments. a) for the ladder legs interactions, b) for the ladder rungs interactions and c) for the chain-ladder interactions. Circles represent the fragment atoms ; the gray circles represent oxygen atoms, while the black circles represent the copper atoms.

in reference [214]. The  $t - J$  model parameters were computed at 11 different positions along the ladders in order to get a good representation of their response to the incommensurate distortions. The computed value were then extrapolated to the whole system using the crystallographic description of incommensurate systems. It was done using a Fourier's series analysis, as a function of the fourth coordinate  $\tau$ , associated with these systems incommensurate modulations [202]. All results of this work are given as a function of the  $\tau$  coordinate of the copper atom (on-site parameters) and of the copper atom of lowest  $x$  and  $z$  coordinate for the interaction terms.

### 4.3 Influence of the structural modulations on the ladder subsystem

#### 4.3-a $t - J + V$ model

Figure II.63 displays the hopping and exchange parameters for the undoped and calcium-doped compounds. One first notices that, as was observed on the chains subsystem [221,225], the variations of the parameters are quite large. For instance, on the  $x = 13.6$  ladder legs, the hopping modulations reach up to 160 meV. One should however point out that the nominal values of both the hopping and exchange integrals are much larger for the ladder subsystem than for the chain one due to the nearly  $180^\circ$   $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$  angles. The consequence is that the relative variations of the parameters are much smaller on the ladder subsystems. Indeed, even for the hopping on the ladder legs of the  $\text{Ca}_{13.6}$  compound, the

relative variation reaches only 22% of the nominal value, while it was 100% for the chains nearest-neighbor (NN) hoppings. It can thus be expected that despite their large absolute values, hopping and exchange fluctuations will not be as crucial for the ladders electronic structure, as for the chains subsystems one. One should even-though remember that these modulations are not small enough for their effect to be negligible.

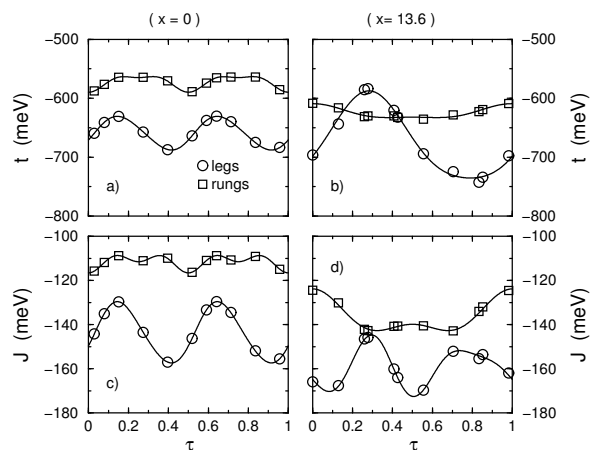


Figure II.63: Effective hopping (a and b) and exchange (c and d) parameters as a function of the modulation crystallographic coordinate  $\tau$ . Figures a and c correspond to the undoped compound and figures b and d to the calcium-doped compound ( $x = 13.6$ ). The circles and squares are the computed points for the legs and rungs, the solid line are the fitted Fourier series.

Eccleston *et al* [188] reported exchange values extracted from neutron scattering experiments, for the undoped compound. This values of 130 meV for the ladder legs and 72 meV for the ladder rungs are to be compared with our computed mean values of respectively 143 meV and 111 meV. While the order of magnitude are in good agreement the ratio between the average rungs and legs exchange is larger in our calculations ( $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.77$ ) than in the experimental evaluation (0.55). One should however notice that the  $J_{\perp}/J_{\parallel}$  evaluation from neutron scattering does not take into account the parameters modulations along the ladders. Let us note that the  $J_{\perp}/J_{\parallel}$  ratio for the parent ladder compound,  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ , was found to be larger with  $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.89$  [36].

One can point out that both hopping and exchange absolute values increase with the calcium content. This is specially true for the ladder rung exchange that goes from a mean value of 112 meV for the  $x = 0$  compound to 136 meV for the  $x = 13.6$

compound.

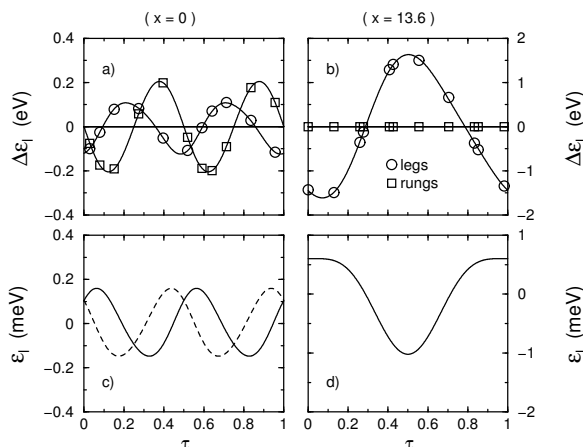


Figure II.64: On-site orbital energies differences between NN sites (a for  $x = 0$  and b for  $x = 13.6$ ). The circles correspond to the computed values on the legs fragments and the squares to the rungs ones. The lines are the fitted Fourier series. Deduced on-site energies are presented on figures c for  $x = 0$  and d for  $x = 13.6$ . The solid and dashed curves correspond to the two legs of a ladder.

Figure II.64 reports the on-site orbital energies,  $\varepsilon(\tau)$ , for the  $x = 0$  (c) and  $x = 13.6$  (d) compounds. One sees immediately that the variations of these on-site energies are large, however much weaker in amplitude than for the chain subsystems. Indeed, for the undoped compound,  $\varepsilon$  varies in a 0.3 eV range while it is 1.2 eV [221] for the chain subsystem. Similarly for the  $x = 13.6$  compound the variations range is 1.6 eV for the ladders while it is 2.4 eV [225] for the chains. This results are in agreement with the hopping and exchange results and are due to the facts that (i) the structural modulations are of weaker amplitude on the ladder subsystem than on the chain one, (ii) the parameters modulation of one subsystem, and specifically the on-site orbital energies, are essentially due to the structural modulations of the concerned subsystem itself [221]. It is remarkable that these on-site energies modulations are totally correlated with the Madelung potential modulation, both for the chain and ladder subsystems and both for the undoped and highly calcium doped compounds (see figure II.65). Indeed, despite the fact that the local environments of the ladders and chain magnetic centers are very different the computed on-site orbital energies exhibit the same dependence to the Madelung potential:  $\Delta\varepsilon = 0.42\Delta V_{Mad.Pot.}$  (where  $V_{Mad.Pot.}$  is the Madelung potential on the copper sites and delta refers to the NN differences).

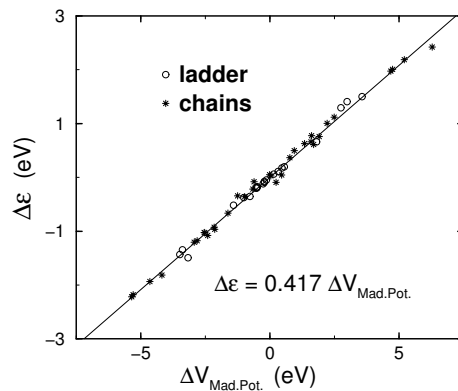


Figure II.65: Computed NN-difference of the on-site orbital energies as a function of the corresponding Madelung potential differences.

Comparing the  $\varepsilon$  values as a function of the calcium doping, one sees that as for the chain subsystem the calcium-doped compound presents much larger on site orbital energy fluctuations than the undoped system. This difference is in fact much larger than for the chain subsystem since the  $x = 13.6$  versus  $x = 0$  average orbital energy ratio is 5.3 for the ladders while it is only 2 for the chains. Another important point, that will be discussed in more details later on, is the fact that the  $\varepsilon$  variation range is weaker than the hopping integral in the  $x = 0$  system (0.3 eV versus 0.660 eV), while it is much larger in the  $x = 13.6$  compound (1.6 eV versus 0.670 eV) and can be expected to induce in this case a hole localization on the ladders.

Another important remark concern the orbital energy difference between two sites belonging to the same rung. Indeed, for the undoped system this difference is strongly modulated, with a NN energy difference larger than between NN leg atoms (see figure II.64a). For the highly doped compound however, the two copper sites of a same rung are isoenergetic. Indeed, the maximum absolute value of the computed orbital energy difference between two sites on the same rung is smaller than 1 meV. This energy degeneracy witness a hidden extra symmetry since the two copper sites of a rung respectively correspond to  $\tau$  and  $-\tau$ . One retrieve this symmetry on figure II.64d where the  $\varepsilon(\tau)$  function is symmetric around  $\tau = 0.5$ . The expected consequence of such a symmetry is the fact that the holes present in the ladder subsystem should be delocalized between the two sites of the ladder rungs, while localized in the  $\vec{c}$  direction.

## 4.4 Chain-ladder interactions

In this section we will address the possibility of a chain-ladder coupling due to the structural modulations. Indeed, as mentioned in the introduction, in the highly calcium-doped compounds, the chains can be distorted in such a way that their oxygen atoms come into an apical position of the ladder copper atoms with a small  $Cu_{ladder}-O_{chain}$  distance (2.7 Å). In the undoped compound however, the  $Cu_{ladder}-O_{chain}$  distances always remain larger than 3.1 Å.

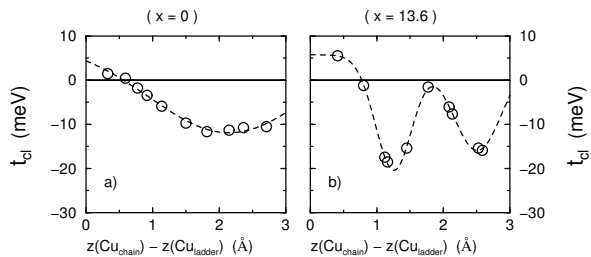


Figure II.66: Effective hopping between the chain and ladder closest copper sites as a function of the difference between the two copper coordinates along the  $\vec{c}$  axis ( $\Delta z(Cu)$ ). Circles represent the computed points and the dashed lines are a guide for the eyes.

Figure II.66 displays the effective hopping integrals between chain and ladder closest copper sites. One sees immediately that unlike what has been supposed in the literature, the chain-ladder hopping terms remain weak whatever the  $Cu_{ladder}-O_{chain}$  distances. Indeed, both the nominal values and the variation ranges (in meV units :  $[-11.7, 1.5]$  for the  $x = 0$  system and  $[-18.5, 5.5]$  for the  $x = 13.6$  compound) are of the same order of magnitude for the undoped and calcium-doped compounds.

We also computed the chain-ladder magnetic couplings and the on-site orbital energy differences between the chain and ladder systems. The effective exchange were always found weaker than 1 meV, that is negligible. As far as the chain-ladder orbital energy differences are concerned, the results obtained from the present chain-ladder fragments are in full agreement with the results presented on the ladder subsystems and those from references [221, 225] on the chain subsystems. One should point out that the present calculations allow us to set the chain-ladders relative energy levels, as will be discussed further. Let us also notice that the orbital energy differences between chain and ladder sites are not proportional to the Madelung potential

differences on the related sites, unlike what was observed for the intra-subsystems orbital energy modulations (see figure II.65).

As a conclusion one can say that both hopping and exchange values between the chains and ladders are found more than one order of magnitude weaker than the intra-chain and intra-ladder interactions, for both compounds. The chain and ladder layers can thus be safely considered as non-interacting.

## 4.5 Discussion and conclusion

One of the most controversial subject about the  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  family of compounds is the chain to ladder hole transfer as a function of the calcium content. While it is clearly established that the hole transfer increases both with the calcium content and the applied pressure, the actual amount of transferred holes does not reach a consensus, even for the  $x = 0$  system. This subject is of importance for the understanding of the system properties since (i) it is supposed to be crucial for the superconducting phase [4–6] and (ii) it is more generally directly related to the systems conduction properties since the conduction is supposed to occur in the ladder subsystem.

We evaluated the relative energy of the chain and ladder subsystems, responsible for the possible hole transfer, from the following parameters :

- the on-site orbital energies,
- the NN bi-electronic repulsion in both subsystems.

In references [221, 225], the NN bi-electronic repulsion  $V$  was computed for the chain subsystem using three centers fragment calculations. It was found to be almost independent of the structural modulations, temperature and calcium content. This can be understood by the fact that the NN repulsions are essentially dependent on the  $Cu-Cu$  distances and not on the  $Cu-O-Cu$  angles that dominate the modulations of the other effective interactions. We thus evaluated the NN repulsions on the ladders subsystem using the average computed chain value of 0.6 eV and the standard Ohno formula [226] for the distance dependence

$$V(R) = \frac{V_0}{1 + R/a_0}$$

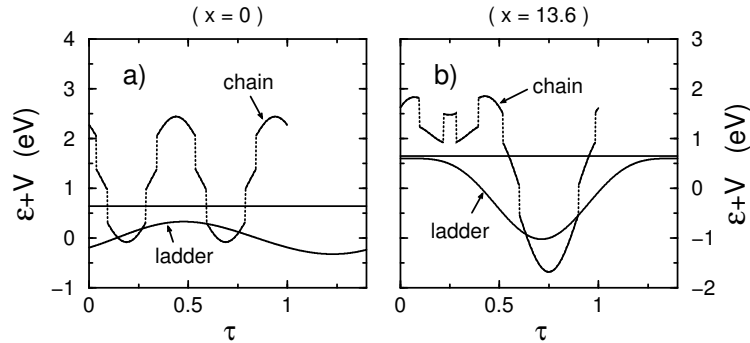


Figure II.67: Chain and ladder energies as a function of  $\tau_{chains}$ . The site energies were evaluated as the sum of the orbital energies and the repulsion terms with neighboring atoms when the ladders have lower orbital energies and are thus occupied prior to the considered one. The ladder fourth coordinate  $\tau_{ladder}$  has been rescaled to  $2c_{chain}/c_{ladder}$ , so that the relative  $\tau$  variation range of the two subsystems is proportional to the number of sites per f.u. in each sub-system. The horizontal line represents the Fermi level.

where  $R$  is the inter-site distance,  $a_0$  is the Bohr radius and  $V_0$  a  $R = 0$  effective constant. Extracting  $V_0$  from the chain repulsions we get  $V_0 = 3.7$  eV. We thus find

- for the intra-ladder repulsions :  $V_{leg} \simeq V_{rung} \simeq 0.44$  eV, and  $V_{diag} \simeq 0.32$  eV (diagonal repulsion on a plaquette),
- for the inter-ladder repulsions :  $V_{leg-leg} \simeq 0.6$  eV.

Using these approximations and the computed orbital energies we determined the relative energies of the chains and ladders as a function of  $\tau$  (see figure II.67). Since the ladder hole-doping remains small we considered that the repulsions were acting on all ladder sites.

One sees immediately that while for the  $x = 0$  compound the ladder energy curve is always about 0.65 eV lower than the first empty sites of the chains, for the  $x = 13.6$  compound, the most energetic ladder sites are at the Fermi level. These results are coherent with a complete hole localization on the chain sub-system for the undoped compound and a small hole transfer to the ladders for highly doped systems. It seems however difficult to extract a precise value of the chain to ladder hole transfer (for the  $x = 13.6$  compound). Indeed the hole transfer can be expected to be sensitive to very small energetic variations, since the Fermi level is located in a region with large density of states, both for the chain and ladder subsystems. For the ladders subsystem,  $E_F$  is located on an energetic plateau. For the chain subsystem,  $E_F$  crosses the

energy curve, unlike what happens in the undoped system where the Fermi level is located in an energetic gap. This may explain the large experimental range of values obtained for this hole transfer.

Another consequence of the Fermi level localization on a ladders energetic plateau, is that the holes are localized on (quasi) iso-energetic rungs — while they are localized on very energetically different sites in the chain subsystem. These rungs are not first neighbors, but in most cases second and in some cases third neighbors. The holes can thus be considered as evolving on a subset of the ladders with (quasi) iso-energetic sites. In such a model, the rungs belonging to the real ladder located in between two hole-supporting rungs can be considered as bridging ligands. The resulting effective hopping and exchange integrals between the hole-supporting rungs are thus modulated according to the number and the characteristics of these in-between rungs. In such a model, these effective interactions between hole-supporting rungs can be expected to be rescaled to much lower values than the NN ones on the real ladder, and thus much lower values than the on-rung ones ( $|t_{leg}^{eff}| \ll |t_{rung}|$  and  $|J_{leg}^{eff}| \ll |J_{rung}|$ ).

We would like to conclude this work on a few opened questions on the super-conducting phase. First, the on-site energy variations are quite large on the calcium-doped system, both for the chains and ladders subsystems. These modulations strongly increase as a function of the chemical pressure. Whether the applied pressure would act along the same line, it would induce an even larger distortion of the chains and ladders subsys-

a)

$x = 0$	$\varepsilon_l$	$\Delta\varepsilon_r$	$t_l$	$t_r$	$J_l$	$J_r$
$a_0$	0.0	0.0	-659.2	-572.2	-143.9	-111.6
$a_1$	-153.0	204.3	28.3	12.4	-13.7	2.5
$a_2$	8.9	3.4	2.0	-5.1	-1.0	-2.5
$\varphi_1$	0.819	0.875	0.655	0.750	0.904	0.750
$\varphi_2$	0.786	0.688	0.089	0.500	0.982	0.500

b)

$x = 13.6$	$\varepsilon_l$	$\Delta\varepsilon_r$	$t_l$	$t_r$	$J_l$	$J_r$
$a_0$	0.0	0.0	-672.5	-624.7	-159.3	-136.4
$a_1$	-811.4		73.9	11.5	-0.2	8.0
$a_2$	-209.5		-11.1	4.0	-10.5	4.5
$a_3$					4.4	
$\varphi_1$	0.500	0.000	0.284	0.001	0.284	0.995
$\varphi_2$	0.004	0.000	0.529	1.000	0.537	0.997
$\varphi_3$					0.972	

Table II.6: Analytic fit of the  $t - J$  model, a) for the  $x = 0$  undoped compound, b) for the  $x = 13.6$  calcium-doped compound. All energies are given in meV.

tems. Such a phenomenon would be quite incompatible with the usual super-conductivity theory in the ladder systems since it would induce an even larger modulation of the ladder on-site orbital energies. Another discrepancy between the present results and the super-conductivity predictions is that the super-conductive pairing is supposed to occur for (i) low ladder hole doping, (ii)  $2|J_{rung}| > |J_{leg}|$  (both are verified in the present case) and (iii)  $|J_{rung}| > |t_{rung}|$  with is far from being verified since  $|t_{rung}| > 4|J_{rung}|$ . One thus wonder either what type of structural distortions under applied pressure could correct these features hindering the super-conductivity or whether the origin of the observed super-conductivity arise from another origin that the usually accepted homogeneous ladder  $t - J$  model.

**Acknowledgments :** the authors thank Dr. J. Etrillard for providing us with the undoped compound crystallographic structures, Dr. Maynau for providing us with the CASDI code. The present calculations were done at the CNRS/IDRIS computational facilities under project n° 1104.

## Appendix

The computed results were fitted as a function of the fourth crystallographic coordinate  $\tau$ , using a

Fourier series, according to the following expression

$$a_0 + \sum_n a_n \cos[2\pi n(\tau - \varphi_n)] \quad (\text{II.5})$$

Only terms with a non negligible contribution to the series were retained. The results are summarized in tables II.6a for the  $x = 0$  and II.6b for  $x = 13.6$ .

(Les références du texte sont incluses dans les références reportées à la fin de cet ouvrage.)

## 5 Conclusion du chapitre

Nous avons présenté dans ce chapitre, l'étude *ab initio* des composés incommensurables  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  et  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$ . Plus précisément nous avons déterminé, par une méthode de calcul *ab initio* multi-références, un modèle  $t - J + V$  effectif, pour les sous-systèmes des chaînes et des échelles, le modèle calculé pour les chaînes comprenant à la fois les interactions premiers et seconds voisins. Nous nous sommes appliqués à déterminer les variations des paramètres de ces modèles, dues aux modulations incommensurables le long des deux sous-systèmes.

Les résultats obtenus montrent que les modulations structurales sont responsables d'une très large variation des paramètres effectifs des modèles. Ces variations ne peuvent être considérées comme une perturbation d'un modèle homogène, et sont véritablement responsables des propriétés particulières de basse énergie de ces composés. Le point le plus important, concerne les modulations des énergies orbitales, dont l'amplitude est de l'ordre de grandeur de l'électron-Volt. Ces variations sont beaucoup plus grandes que toutes les interactions effectives. Elles vont donc dominer la physique de basse énergie de ces composés, et en particulier introduire une forte localisation des électrons (ou des trous).

Les paramètres effectifs des modèles étant très sensibles aux modulations structurales, ils présentent des variations sensiblement différentes pour les deux composés. En particulier, la localisation des électrons sur les sites de basse énergie, conduit à des arrangements différents des électrons le long des chaînes. Dans le cas du composé pur, cette localisation permet d'expliquer la formation de dimères de spins. Nous avons montré que l'intégralité des chaînes était constituée de dimères, parfois espacés par un spin libre. L'occurrence obtenue de ces deux entités magnétiques est en très bon accord avec les études de la susceptibilité magnétique effectuées sur ce composé. Dans le cas du composé fortement dopé, les chaînes ne présentent pas de dimères de spins. Nous avons montré que, même pour un faible dopage en trous, les spins sont ordonnés de manière anti-ferromagnétique le long des chaînes. Ceci diffère du modèle généralement considéré pour ce composé, de chaînes ferromagnétiques, couplées entre elles de manière anti-ferromagnétique. Cet ordre est cependant en accord avec l'observation expérimentale d'un ordre anti-ferromagnétique à basse température.

Les résultats que nous avons obtenus montrent par ailleurs que les interactions effectives le long des chaînes de plaquettes  $CuO_4$  connectées par les sommets, sont très sensibles aux distorsions géométriques. En particulier, l'interaction d'échange premiers voisins, est très sensible aux variations de l'angle  $Cu-O-Cu$ . Dans le cas du composé fortement dopé, cette interaction devient même anti-ferromagnétique pour des angles supérieurs à  $97^\circ$ . Ce résultat est en bon accord avec l'observation de couplages anti-ferromagnétiques dans le composé  $CuGeO_4$  qui présente des angles  $Cu-O-Cu$  de  $98^\circ$ . Nous avons aussi montré que les orbitales  $s$  des oxygènes pouvaient intervenir dans l'interaction effective d'échange. Dans le cas où les distances  $Cu-O$  sont faibles, l'effet de ces orbitales peut être suffisant pour inverser le signe de l'intégrale d'échange, et la rendre anti-ferromagnétique alors que les angles  $Cu-O-Cu$  sont très proches de  $90^\circ$ .





# Conclusion générale

Les composés fortement corrélés présentent de nombreuses propriétés différentes, et souvent inusuelles. Ces systèmes ont cependant en commun, que les électrons responsables de leurs propriétés physiques sont peu nombreux, et localisés à la fois spatialement et énergétiquement. Les propriétés de ces composés sont donc déterminées par la nature de ces électrons et les interactions effectives entre ces électrons. Il importe donc, pour comprendre la physique de ces matériaux, de déterminer, pour chacun d'eux, quels sont les électrons et les interactions pertinentes, et ensuite de quantifier ces interactions effectives. Les méthodes *ab initio* apparaissent comme un moyen privilégié pour déterminer chacun de ces paramètres. Les interactions étant essentiellement locales, il est possible d'étudier ces systèmes par des méthodes de spectroscopie de fragments. Ces méthodes autorisent l'utilisation de calcul *ab initio* multi-références qui permettent de traiter correctement le caractère fortement corrélé de ces systèmes.

Dans ce travail de thèse, nous avons apporté un certain nombre de développements méthodologiques nouveaux. En particulier, il est très important pour ces méthodes, de bien reproduire les principaux effets du reste du cristal sur le fragment étudié. En effet, si les effets d'écrantage des interactions ont un caractère fortement local (décroissance en minimum comme  $1/R$ ), au contraire, le potentiel électrostatique créé par la distribution moyenne des charges dans le cristal a un effet à longue distance. Ce potentiel électrostatique a un effet déterminant sur l'énergie des orbitales magnétiques, mais aussi un effet non négligeable sur les interactions effectives. Le potentiel électrostatique est généralement calculé par une méthode de calcul direct, qui consiste à évaluer le potentiel créé par les charges contenues dans un ensemble fini de cellules entourant le fragment.

Nous avons proposé une étude détaillée de la convergence de ce type de méthodes. Cette analyse nous a permis de proposer, dans le cas de composés cristallins, une méthode simple d'utilisation, qui converge exponentiellement en fonction du nombre de charges. Cette méthode est basée sur l'utilisation de charges partielles permettant d'annuler les moments multi-polaires des cellules utilisées pour construire l'environnement. Pour la spectroscopie de fragment, l'utilisation de cette méthode permet de rendre l'erreur effectuée sur le calcul du potentiel parfaitement négligeable. Dans le cas de matériaux composites, le calcul du potentiel est quelque peu plus compliqué. Ces matériaux sont en effet constitués de deux sous-systèmes, a priori de charges globales non nulles, et sont incommensurables dans au moins une direction. Nous avons élaboré une méthode, qui permet d'assurer la convergence du calcul du potentiel dans ces composés. Si cette méthode converge plus lentement que celle proposée pour les matériaux cristallins, la précision obtenue dans la pratique est très satisfaisante pour le calcul *ab initio*.

Dans ce travail de thèse, nous avons appliqué la méthode de spectroscopie de fragment à l'étude de la famille des matériaux fortement corrélés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ . Ces matériaux composites font partie de la famille des oxydes de cuivre quasi-unidimensionnels. Ils ont pour particularité d'être constitués, à la fois, de plans de chaînes de spins, et de plans d'échelles de spins, ces deux sous-systèmes ayant un paramètre de maille incompatible. Ils présentent plusieurs propriétés singulières, notamment une phase présentant des dimères de spins sur le sous-système des chaînes, ou une phase supraconductrice sous forte pression. On considère généralement que ces composés sont formés de deux sous-systèmes sans interaction, un sous-système de chaînes homogènes de spins, et un sous-système d'échelles homogènes de spins. Cependant, les propriétés de ces matériaux ne semblent pas très compatibles avec la physique connue des chaînes et des échelles de spins homogènes. Le but de notre travail était de déterminer dans quelle mesure, le caractère

composite, ainsi que les modulations structurales pouvaient perturber le modèle homogène, et permettre d'expliquer les propriétés observées expérimentalement. Le calcul *ab initio* apparaît très performant pour ce type d'étude. Il permet de calculer précisément les interactions effectives locales en un point donné, alors que les techniques expérimentales n'ont généralement accès qu'à des valeurs moyennes de ces interactions. L'étude que nous avons effectuée, a permis d'évaluer les variations des paramètres des modèles effectifs décrivant les deux sous-systèmes, le long de chacun d'entre eux.

Il s'avère que ces deux sous-systèmes ne sont absolument pas homogènes. Au contraire, les paramètres des modèles effectifs les décrivant, présentent de très fortes modulations incommensurables. Ces modulations ne sont pas dues directement à la présence d'un second sous-système ionique de périodicité incompatible, mais sont induites via les modulations structurales de chacun des deux sous-systèmes. L'effet le plus important de ces modulations concerne les variations des énergies des orbitales magnétiques. Ces modulations impliquent une forte localisation des électrons sur les sites de basse énergie. Cette localisation des électrons est notamment à l'origine de la dimérisation de spin observée pour le composé pur en strontium.

Les matériaux composites ne peuvent donc être considérés simplement comme constitués de deux sous-systèmes homogènes, pour lesquels les modulations structurales auraient un effet perturbatif. Ces dernières sont en effet directement responsables de la physique de basse énergie de ces matériaux. On savait déjà que les quasi-cristaux avaient des propriétés très différentes des composés périodiques, on les considère en général comme une classe de matériaux à part. Il apparaît que les matériaux composites peuvent, eux aussi, aussi être considérés comme une classe à part. Ils peuvent en effet présenter des propriétés physiques particulières, différentes, par nature, des propriétés des composés périodiques.

Il reste donc à déterminer quelles peuvent être ces propriétés particulières pour d'autres matériaux composites. En ce qui concerne les composés  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ , un point important reste encore à élucider, celui qui concerne l'évolution des modulations structurales et de la structure électronique, lorsque l'on applique une pression physique. Certains de ces composés présentent en effet une phase supraconductrice sous pression, qui est supposée être une réalisation de la supraconductivité prédite dans les échelles de spins 1/2 à deux montants. On peut en effet se demander quel rôle jouent les modulations dans l'apparition de la supraconductivité. La forte variation des énergies des orbitales magnétiques, si elle perdure sous pression, ne semble pas à première vue très compatible avec le modèle théorique prédisant la supraconductivité dans les échelles de spins homogènes.

Nous avons proposé, pour la première fois, une étude *ab initio* de la structure électronique de systèmes composites, qui tient explicitement compte de la géométrie incommensurable de ces matériaux. Ce travail montre à la fois la possibilité, l'intérêt d'une telle étude. Il ouvre la voie à l'étude de la structure électronique des nombreux autres systèmes modulés ou composites.

# Bibliographie

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B 64**, 189 (1986).
- [2] See for instance : J.G. Bednorz, *Earlier and Recent Aspects of Superconductivity*, Eds. K.A. Müller, Springer, Berlin (1990) ; E. Dagotto in : *Recent Progress in Many Body Theories*, vol. **4**, Eds. E. Schachinger, H. Mitter and M. Sormann, Plenum, New-York (1995).
- [3] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano and Y. Bando, *J. Solid State Chem.* **94-1**, 230 (1991).
- [4] E. Dagotto, J. Riera and D. Scalapino, *Phys. Rev.* **B 45**, 5744 (1992).
- [5] M. Sigrist, T. M. Rice and F. C. Zhang, *Phys. Rev.* **B 49**, 12058 (1994).
- [6] H. Tsunetsugu, M. Troyer and T. M. Rice, *Phys. Rev.* **B 49**, 16078 (1994).
- [7] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri and K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 2764 (1996).
- [8] F. C. Zhang and T. M. Rice, *Phys. Rev.* **B 37**, 3759 (1988).
- [9] W. Heisenberg, *Z Phys.* **49**, 619 (1928).
- [10] P. A. M. Dirac , *Proc, R. Soc. London A* **123**, 714 (1929).
- [11] J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford University Press, Oxford, 1932).
- [12] R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **4**, 87 (1958) ; R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **119**, 658 (1960) ; R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **122**, 1497 (1961).
- [13] J. Hubbard, *Proc. R. Soc, Ser. A* **276**, 238 (1963) ; J. Hubbard, *Proc. R. Soc, Ser. A* **277**, 237 (1963) ; J. Hubbard, *Proc. R. Soc, Ser. A* **281**, 401 (1964).
- [14] R. Pariser and R. G. Parr, *J Chem. Phys.* **21**, 466 (1953) ; R. Pariser and R. G. Parr, *J Chem. Phys.* **21**, 767 (1953) ; J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1952).
- [15] Marie-Bernadette Lepetit, in press in *Recent Research Developments in Quantum Chemistry 3*, Transworld Research Network, (2002), "*How to determine model hamiltonians for strongly correlated materials.*"
- [16] B. H. Brandow, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 771 (1967) ; I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic Many Body Theory* (Springer-Verlag, Berlin, 1982). ; P. Durand and J. P. Malrieu, in *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, Vol 1, Chap. VI (Wiley, New York, 1987).
- [17] P.S. Epstein, *Phys. Rev.* **28**, 695 (1926) ; R.K. Nesbet, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **230**, 312 (1955) ; P. Claverie, S. Diner and J.-P. Malrieu, *Int. J. Quantum. Chem.* **1**, 751 (1967).
- [18] P. W. Anderson, *Solid State Phys.* **14**, 99 (1963).
- [19] For reviews see for instance : V. Kiryukhin, D. Casa, J.P. Hill, B. Kelmer, A. Vigliante, Y. Tomioka and Y. Tokura, *Nature* **386**, 813 (1997) ; A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara and Y. Tokura, *Nature* **388**, 50 (1997) ; M. Fäth, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts and J.A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999) ; T. Kimura and Y. Tokura, *Annu. rev. mater. sci.* **30**, 451 (2000) ; Y.K. Yoo, F. Duewer, J.W. Haltao Yang, J.W. Dong Yi, J.W. Li and X.D. Xiang, *Nature* **406**, 704 (2000).

- [20] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Science* **271**, 49 (1996) ; M. Verdagner, *Science* **272**, 698 (1996) ; O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Science* **272**, 704 (1996).
- [21] W.E. Pickett, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1989) ; I. de P.R. Moreira and F. Illas, *Phys. Rev.* **B 60**, 5179 (1999) ; C.J. Calzado and J.P. Malrieu, *Chem. Phys. Letters* **317**, 404 (2000).
- [22] C. Gros, R. Joynt and T. M. Rice, *Phys. Rev.*, **B 36**, 381 (1987) ; P. W. Anderson, *Science*, **235**, 1196 (1987).
- [23] I. de P.R. Moreira and F. Illas, *Phys. Rev.* **B 55**, 4129 (1997) ; I. de P.R. Moreira, F. Illas, C. Calzado, J.F. Sanz J.-P. Malrieu, N. Ben Amor and D. Maynau, *Phys. Rev.* **B59**, R6593 (1999).
- [24] D. Muñoz, F. Illas and I. de P.R. Moreira, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1579 (2000) ; D. Muñoz, I. de P.R. Moreira and F. Illas, *Phys. Rev.* **B 65**, 224521 (2002).
- [25] See for instance : M.-B. Lepetit et N. Suaud, *Proceedings of the X Many-Body Conference*, Seattle (1999) ; N. Suaud and M.-B. Lepetit, *Phys. Rev.*, **B 62**, 402 (2000).
- [26] N. Suaud and M.-B. Lepetit, *Phys. Rev. Letters* **88**, 056405 (2002).
- [27] See for instance : S. López-Moraza, J.L. Pascual and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.*, **103**, 2117 (1995) ; F. Illas, I. de P.R. Moreira, C. de Graaf, O. Castell and J. Casanovas, *Phys. Rev.*, **B 56**, 5069 (1997).
- [28] T. R. Thurston, M. Matsuda, K. Kakurai, K. Yamada, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, P. M. Gehring, Y. Hidaka, M. A. Kastner, T. Murakami, and G. Shirane, *Phys. Rev. Letters* **65**, 263 (1990) ; . Matsuda, K. Yamada, K. Kakurai, H. Kadowaki, T. R. Thurston, and Y. Endoh, *Phys. Rev.* **B 42**, 10098 (1990).
- [29] Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5739 (1988) ; L. Seijo, Z. Barandiarán and L.G.M. Pettersson, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4041 (1993).
- [30] P.P. Ewald, *Ann. Phys.* (Leipzig) **64**, 253 (1921).
- [31] H. M. Evjen, *Phys. Rev.* **39**, 675 (1932).
- [32] N. W. Winter, R. M. Pitzer and D. K. Temple, *J. Chem. Phys.* **86**, 3549 (1987).
- [33] Vanadium : W.C. Mackrodt, N.M. Harrison, V.R. Saunders, N.L. Allan, M.D. Towler, E. Apra and R. Dovesi, *Philos. mag.* **A 68**, 653 (1993) ;  
Sodium : M. Prencipe, A. Zupan, R. Dovesi, E. Apra and V. R. Saunders, *Phys. Rev* **B 51**, 3391 (1995) ;  
Oxygen : E. Apra, M. Causa, M. Prencipe, R. Dovesi and V.R. Saunders, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 2969 (1993).
- [34] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N.M. Harrison, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, **CRYSTAL98 User's Manual**, University of Torino, Torino, (1998).
- [35] C. de Graaf and F. Illas, *Phys. Rev.* **B 63**, 14404 (2003).
- [36] C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, F. Illas and R. L. Martin, *Phys. Rev.* **B 60**, 3457 (1999)
- [37] C. Bellito, A. Flamini, L. Gastaldi and L. Scaramuzza, *Inorg. Chem.* **22**, 444 (1983) ; H. Kitagawa, N. Onodera, T. Sonoyama, M. Yamamoto, T. Fukawa, T. Mitani, M. Seto and Y. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10068 (1999).
- [38] V. Robert, F. Spiegelman and M.-B. Lepetit, to be published.
- [39] P. H. Hünenberger, J. A. McCommon, *J. Chem. Phys* **110**, 1856 (1999).
- [40] A. Hautot, *J. Math. Phys* **15**, 1722 (1974).
- [41] B. Sarkar and K. Bhattacharyya, *J. Math. Phys.* **33**, 349 (1992).
- [42] B. Sarkar and K. Bhattacharyya, *Phys. Rev.* **B 48**, 6913 (1993).
- [43] E. Madelung, *Pys. Z.* **19**, 524 (1918).
- [44] M. P. Tosi, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and Turnbull (Academic Press, New York, 1964), Vol. 16.
- [45] O. Emersleben, *Math. Nachr.* **4**, 468 (1951).

- [46] D. Borwein, J. M. Borwein and K. F. Taylor, *J. Math. Phys.* **26**, 2999 (1985).
- [47] J.W. Perram, H.G. Petersen, S.W. De Leeuw, *Mol. Phys.* **65**, 875 (1988).
- [48] T. Draden, D. York, and L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **98**, 10089 (1993).
- [49] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee and L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **103**, 8577 (1995).
- [50] Z.-H. Duan and R. Krasny, *J. Chem. Phys.* **113**, 3492 (2000).
- [51] T. Schlick, R. D. Skeel, A. T. Brunger, L. V. Kalé, J. A. Board, Jr. , J. Hermans and Klaus Schulten, *J. Comput. Phys.* **151**, 9 (1999).
- [52] A. Y. Toukmaji and J. A. Board Jr., *Comput. Phys. Commun.* **95**, 73 (1996).
- [53] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, 1987).
- [54] D. Frenkel and Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, 1996).
- [55] M. Neumann, *Mol. Phys.* **50**, 841 (1983).
- [56] M. Neumann, O. Steinhauser and G. S. Pawley, *Mol. Phys.* **52**, 97 (1984).
- [57] J. S. Bader, D. Chandler, *J. Phys. Chem.* **96**, 6423 (1992).
- [58] R. H. Wood, *J. Chem. Phys.* **103**, 6177 (1995).
- [59] D. M. York, T. A. Darden and L. G. Pedersen, *J. Phys. Chem.* **99**, 8345 (1993).
- [60] P. E. Smith and M. Pettit, *J. Chem. Phys.* **95**, 8430 (1991).
- [61] H. Schreiber and O. Steinhauser, *Chem. Phys.* **168**, 75 (1992).
- [62] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Philpot, and Eggebrecht, *J. Chem. Phys.* **110**, 8254 (1999).
- [63] D. J. Adams, *J. Chem. Phys.* **78**, 2585 (1983).
- [64] C. L. Brooks, B. M. Pettit and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **83**, 5897 (1985).
- [65] D. Zahn, B. Schilling and S. M. Kast, *J. Phys. Chem B* **106**, 10725 (2002).
- [66] P. J. Steinbach and B. R. Brooks, *J. Comput. Chem* **15**, 667 (1994).
- [67] J. A. Barker. and R. O. Watts, *Mol. Phys.* **26**, 789 (1973).
- [68] R. O. Watts, *Mol. Phys.* **28**, 1069 (1974).
- [69] F. Y. Hajj, *J. Chem. Phys.* **56**, 891 (1972).
- [70] V. R. Marathe, S. Lauer and A. X. Trautwein, *Phys. Rev. B* **27**, 5162 (1983).
- [71] D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3315 (1992).
- [72] E. Johnson, *J. Chem. Phys.* **105**, 5529 (1996).
- [73] C. Sousa, J. Casanovas, J. Rubio and F. Illas, *J. Comput. Chem* **14**, 680 (1993).
- [74] S. E. Derenzo, M. K. Klintenberg and M. J. Weber, *J. Chem. Phys.* **112**, 2074 (2000).
- [75] L. Greengard, *Science* **265**, 909 (1994).
- [76] L. Greengard, *The rapid evaluation of potential fields in particle systems* (MIT Press, Cambridge, MA, 1988).
- [77] L. Greengard and Rokhlin, *J. Comput. Phys.* **73**, 325 (1987).
- [78] C. K. Coogan, *Aust. J. Chem.* **20**, 2551 (1967).
- [79] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Tables of integrals, series and products, 5th Ed.* (Academic Press, San Diego)
- [80] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [81] E. Hückel, *Z. Physik* **60**, 423 (1930); E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931).
- [82] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).
- [83] J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- [84] J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **47**, 4555 (1967).
- [85] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol and J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **172**, 33 (1992).

- [86] C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu and F. Illas, *Chem. Phys. Lett* **307**, 102 (1999).
- [87] C. J. Calzado, J. F. Sanz and J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **112**, 5158 (200).
- [88] V. Marvaud, J.M. Herrera, T. Barilero, F. Tuyeras, R. Garde, A. Scuiller, C. Decroix, M. Cantuel, C. Desplanches, invited review, *Monatshefte für Chemie* **134**, 149 (2003).
- [89] O. Kahn, *Molecular magnetism*, Wiley-VCH (1993).
- [90] I. de P.R. Moreira, N. Suaud, N. Guihery, J.P. Malrieu, R. Caballol, J.M. Bofill and F. Illas, *Phys. Rev. B* **66**, 134430 (2002).
- [91] I. de P.R. Moreira, F. Illas and R.L. Martin, *Phys. Rev. B* **65**, 155102 (2002).
- [92] R.L Martin et F. Illas, *Phys. Rev. Letters* **79**, 1539 (1997).
- [93] B. Keimer, N. Belk, R.J. Birgeneau, A. Cassanho, C.Y. Chen, M. Greven, M.A. Kastner, A. Aharony, Y. Endoh, R.W. Erwin and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **46** 14034 (1992).
- [94] J. Cabrero *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9983 (2000).
- [95] F. Illas, I. de P.R. Moreira, C. de Graaf, O. Castell and J. Casanovas, *Phys. Rev. B* **56**, 5069 (1997).
- [96] F. Illas, I de P.R. Moreira, C. de Graaf and V. Barone, *Theoret. Chem. Acc.* **104**, 265 (2000).
- [97] Ph. Hiberty, *Chem. Phys. Letters* **189**, 259 (1992); R. Ghailane, M.-B. Lepetit and J.-P. Malrieu, *J. Phys. Chem.* **97**, 94 (1993).
- [98] D. Vaknin, S. K. Sinha, C. Stassis, L. L. Miller<sup>2</sup> and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **41**, 1926 (1990).
- [99] M. E. Lines, *Phys. rev.* **164**, 736 (1967).
- [100] L. J. de Jongh and R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
- [101]  $La_2CuO_4$  : J. M. Longo and P. M. Raccach, *J. Solid State Chem.* **B 6**, 526 (1973).  
 $HgBa_2CuO_4$  : S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaisssen and M Marezio, *Nature (London)* **362**, 226 (1993).  
 $TlBa_2CuO_5$  : L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **42** 10 108 (1990).  
 $Sr_2CuO_2Cl_2$  : L. L. Miller, X. L. Wang, C. Stassis, D.C. Johnston, J. Faber, and C.-K. Loong, *Phys. Rev. B* **41**, 1921 (1990).
- [102] P.J. Hay and W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82** 299 (1985).
- [103] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark and B. O. Roos Manuscript in preparation.
- [104] Ph. Durand and J.C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
- [105] *MOLCAS* Version 5.2, K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, Y. Carrissan, D. L. Cooper, M. Cossi, T. Fleig, M. P. Fülscher, L. Gagliardi, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, M. Wierzbowska, and P.-O. Widmark, Lund University, Sweden (2001).
- [106] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [107] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [108] P. W. Anderson, *Solid State Phys.* **14**, 99 (1963).
- [109] B. Grande and H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429**, 88 (1977).
- [110] T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy and R. S. Ruth, *Nature* **334**, 231 (1988).
- [111] M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto and T. Kusaka, *Physica C* **159**, 375 (1989).
- [112] Chr. L. Teske and H. K. Muller-Büschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371**, 325 (1969).
- [113] Chr. L. Teske and H. K. Muller-Büschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379**, 234 (1970).
- [114] S. J. Hibble, J. Köhler, and A. Simon, *J. Solid State Chem.* **88**, 534 (1990); R. Berger, *J. Less-Common Met.* **169**, 33 (1991); R. Berger, A. Meetsma, and S. van Smaalen, *J. Less-Common Met.* **175**, 119 (1991).
- [115] K. Hestermann and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **367**, 449 (1969).

- [116] R. Hoppe and H. Rieck : *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **379** (1970) 157.
- [117] K. Imai, M. Koike, H. Takei, H. Sawa, D. Shiomi, K. Nozawa and M. Kinoshita, *J. Phys. soc. Japan* **61**, 1819 (1992)
- [118] R. Berger and L.-E. Tergenius, *J. Alloys Comp.* **204**, 203 (1994).
- [119] P. K. Davies, *J. Solid State Chem.* **95**, 365 (1991).
- [120] Völlenkne, A. Wittmann, and H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **98**, 1352 (1967).
- [121] J.Karpinski, H.Schwer, G.I.Meijer, K.Conder, E.Kopnin and C.Rossel, *Physica C* **274**, **99** (1997).
- [122] T. Siegrist, R. S. Roth, C. J. Rawn and J. J. Ritter, *Chem. Mater.* **2**, 192 (1990).
- [123] M. McCarron, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese and R.L. Harlow, *Mater. Res. Bull.* **23**, 1355 (1988).
- [124] Z. Hiroi and M Takano, *Nature* **377**, 41 (1995).
- [125] H. Bethe : *Ann Physik* [5], **3**, 133 (1929).
- [126] H.A. Bethe, *Z. Phys.* **71**, 205 (1931)
- [127] R. B. Griffiths, *Phys. Rev.* **133**, A768 (1964).
- [128] J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964).
- [129] M. Takahashi and M. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2808 (1985).
- [130] S. Eggert, I. Affleck, and M. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 332 (1994).
- [131] A. Keren, L.P. Le, G.M. Luke, B.J. Sternlieb, W.D. Wu, Y.J. Uemura, S. Tajima, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **48**, 12926 (1993).
- [132] N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3212 (1996)
- [133] R. Neudert, S.-L. Drechsler, J. Málek, H. Rosner, M. Kielwein, Z. Hu, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, N. Nücker, M. Merz, S. Schuppler, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, M. Domke and G. Kaindl, *Phys. Rev. B* **62**, 10752 (2000).
- [134] T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Namatame , K. Akeyama and N. Kosugi, *Phys. Rev. B* **49**, 7193 (1994).
- [135] H. Arai, A. Okada, Y. Sakurai an J.-I. Yamaki, *Solid State Ionics* **16**, 45 (1998).
- [136] K. Sreedhar and P. Ganguly , *Inorg. Chem.* **27**, 2261 (1988).
- [137] K. Okuda, S. Noguchi, K. Konishi, H. Deguchi, and K. Takeda, *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107**, 817 (1992!).
- [138] F. Sapiña, J. Rodríguez-Carvajal, M. J. Sanchis, R. Ibáñez, A. Beltrán, and D. Beltrán, *Solid State Commun.* **74**, 779 (1990).
- [139] Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa, T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **57**, 5326 (1998).
- [140] Y. Mizuno, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **60**, 6230 (1999).
- [141] C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, f. Illas, O. Iglesias and A. Labarta, *Phys. Rev. B* **66**, 14448 (2002).
- [142] E. M. L. Chung, G. J. McIntyre, D. McK. Paul, G. Balakrishnan, and M. R. Lees1, *Phys. Rev. B* **68**, 144410 (2003).
- [143] A. R. Goñi, T. Zhou, U. Schwarz, R. K. Kremer, and K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1079 (1996).
- [144] J. W. Bray, L. V. Interrante, I. S. Jacobs, and J. C. Bonner, in *Extended Linear Chain Compounds*, edited by J. S. Miller (Plenum, New York, 1983), Vol. 3, p. 353.
- [145] M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993).
- [146] O. Fujita, J. Akimitsu, M. Nishi, and K. Kakurai, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1677 (1995).
- [147] J. P. Pouget, L. P. Regnault, M. Ain, B. Hennion, J. P. Renard, P. Veillet, G. Dhalenne, and A. Revocolevski, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4037 (1994).



- [148] O. Kamimura, M. Terauchi, M. Tanaka, O. Fujita, and J. Akimitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2467 (1994).
- [149] J. Riera and A. Dobry, *Phys. Rev.* **B 51**, 16098 (1995).
- [150] G. Castilla, S. Chakravarty, and V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1823 (1995).
- [151] E. Dagotto, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1525 (1999).
- [152] S. Gopalan, T.M. Rice, and M. Sigrist, *Phys. Rev.* **B 49**, 8901 (1994).
- [153] E. Dagotto and A. Moreo, *Phys. Rev.* **B 38**, 5087 (1988).
- [154] E. Dagotto, J. Riera and D. J. Scalapino, *Phys. Rev.* **B 45**, 5744 (1992).
- [155] T. Barnes, E. Dagotto, J. Riera and E. Swanson, *Phys. Rev.* **B 47**, 3196 (1993).
- [156] S. R. White, R. M. Noack, and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 886 (1994).
- [157] D. Poilblanc, H. Tsunetsugu, and T.M. Rice, *Phys. Rev.* **B 50**, 6511 (1994).
- [158] B. Frischmuth, B. Ammon, and M. Troyer, *Phys. Rev.* **B 54**, R3714 (1996).
- [159] C. A. Hayward and D. Poilblanc, *Phys. Rev.* **B 53**, 11 721 (1996).
- [160] C. Gazza, G.B. Martins, J. Riera, and E. Dagotto, *Phys. Rev.* **B 59**, 709 (1999).
- [161] C. A. Hayward, D. Poilblanc, R. M. Noack, D. J. Scalapino and W. Hanke, *Phys. Rev. Letters* **75**, 926 (1995).
- [162] K. Ishida, Y. Kitaoka, Y. Tokunaga, S. Matsumoto, K. Asayama, M. Azuma, Z. Hiroi and M. Takano, *Phys. Rev.* **B 53**, 2827 (1996).
- [163] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida and Y. Kitaoka, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3463 (1994).
- [164] M. Troyer, H. Tsunetsugu and D. Würtz, *Phys. Rev.* **B 50**, 13515 (1994).
- [165] D. C. Johnston, *Phys. Rev.* **B 54**, 13009 (1996)
- [166] Z. Hiroi, *J. Solid State Chem.* **123**, 223 (1996).
- [167] K. Kato, E. Takayama-Muromachi, K. Kosuda and Y. Uchida, *Acta Cryst.* **C44**, 1881 (1988).
- [168] T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, J. V. Waszczak and R. S. Roth, *Mater. Res. Bull.* **23**, 1429 (1988).
- [169] Y. Gotoh, I. Yamaguchi, Y. Takahashi, J. Akimoto, M. Goto, M. Onoda, H. Fujino, T. Nagata and J. Akimitsu, *Phys. Rev.* **B 68**, 224108 (2003)
- [170] S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1378 (1996).
- [171] T. Nagata, M. Uehara, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, H. Takahashi, T. Nakanishi, and N. Môri, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1090 (1998).
- [172] M. Kato, K. Shiota and Y. Koike, *Physica C* **258**, 284 (1996).
- [173] Y. Mizuno, T. Tohyama and S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jap.* **66**, 937 (1997).
- [174] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst.* **B41**, 244 (1985).
- [175] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1980 (1997).
- [176] P. Horsch and W. Stephan, *Phys. Rev.* **B 48**, 10595 (1993); H. Eskes et al., *Phys. Rev.* **B 50**, 17980 (1994).
- [177] K. Magishi, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, M. Uehara, T. Nagata, and J. Akimitsu, *Phys. Rev.* **B 57**, 11533 (1998).
- [178] N. Nücker, M. Merz, C. A. Kuntscher, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Neudert, M. S. Golden, J. Fink, D. Schild, S. Stadler, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerdza, K. Conder, M. Uehara, T. Nagata, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, U. Ammerahl, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev.* **B 62**, 14 384 (2000).
- [179] K. R. Thurber, K. M. Shen, A. W. Hunt, T. Imai and F. C. Chou, *Phys. Rev. B* **67**, 094512 (2003).
- [180] K. M. Kojima, N. Motoyama, H. Eisaki and S. Uchida *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **117-118**, 237 (2001).

- [181] F. J. Owens, J. Phys. : Condens. Matter **12**, 4475 (2000).
- [182] U. Ammerahl, B. Büchner, L. Colonescu, R. Gross, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. **B 62**, 8630 (2000).
- [183] M. Takigawa, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. **B 57**, 1124 (1998).
- [184] V. Kataev, K.-Y. Choi, M. Grüninger, U. Ammerahl, B. Büchner, A. Freimuth, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. **B 64**, 104422 (2001).
- [185] S. Tsuji, K. Kumagai, M. Kato and Y. Koike, J. Phys. Soc. Jap. **65**, 3474 (1996) ; K. Kumagai, S. Tsuji, M. Kato and Y. Koike, Phys. Rev. Lett. **78**, 1992 (1997).
- [186] R.S. Eccleston, M. Azuma and M. Takano, Phys. Rev. **B 53**, 14721 (1996)
- [187] M. Matsuda *et al.*, Phys. Rev. **B 54**, 12199 (1996).
- [188] R.S. Eccleston, M. Uehara, J. Akimitsu, H. Eisaki, N. Motoyama, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **81**, 1702 (1998).
- [189] L. P. Regnault, J.-P. Boucher, H. Moudden, J. E. Lorenzo, A. Hiess, U. Ammerahl, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. **B 59**, 1055 (1999).
- [190] M. Matsuda, T. Yosihama, K. Kakurai and G. Shirane, Phys. Rev. **B 59**, 1060 (1999).
- [191] M. Isobe, Y. Uchida, and E. Takayama-Muromachi, Phys. Rev. **B 59**, 8703 (1999).
- [192] S. Ohsugi, K. Magishi, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, T. Nagata and J. Akimitsu, Phys. Rev. Letters **82**, 4715 (1999).
- [193] C. K. Majumdar and D. K. Gosh, J. Math. Phys **10** 1399 (1969).
- [194] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. **B 25** 4925 (1982).
- [195] M. Isobe, K. Kimoto, E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jap. **71**, 782 (2002)
- [196] A. Yamamoto, Acta Cryst. **A 52**, 509 (1996).
- [197] E. Makovicky, B. G. Hyde Struct. Bonding (Berlin), **46**, 101 (1981).
- [198] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
- [199] R. Caracas, J. appl. crystallogr. **35**, 120 (2002).  
*Incommensurate phases database* : <http://www.mapr.ucl.ac.be/~crystal/>
- [200] K. Ukei, A. Yamamoto, Y. Watanabe, T. Shishido and T. Fokuda, Acta Cryst. **B 49**, 67 (1992).
- [201] J. M. Perez-Mato, J. Etrillard, J. M. Kiat, B. Liang, and C. T. Lin Phys. Rev. **B 67**, 24504 (2003).
- [202] P.M. de Wolff, Acta Cryst. **A 30**, 777 (1974).
- [203] H. Brown, R. Billow, J. Neubilser, H. Wondratschek and H. Zassenhaus, *Crystallographic Groups of Four- Dimensional Space* (New York : John Wiley, 1978).
- [204] A. Janner and T. Janssen, Phys. Rev. **B 15**, 64 (1977) ; A. Janner and T. Janssen, T. Physica (Utrecht), **99A**, 47 (1979) ; A. Janner and T. Janssen, Acta Cryst. **A36**, 399408 (1980).
- [205] T. Janssen, J. L. Birman, F. Dénoyer, V. A. Koptsik, J. L. Verger-Gaugry, D. Weigel, A. Yamamoto, S. C. Abrahams and V. Kopsky, Acta Cryst. **A 58**, 605 (2002).
- [206] K. Kato, E. Takayama-Muromachi, K. Kosuda and Y. Uchida, Acta Cryst. **C 44**, 1881 (1988).
- [207] J. Etrillard, M. Braden, A. Gukasov, U. Ammerahl, A. Revcolevschi, Phys. C Supercond. **403**, 290 (2004).
- [208] M. Isobe, M. Onoda, T. Ohta, F. Izumi, K. Kimoto and E. Takayama-Muromachi, Phys. Rev. **B 62**, 11667 (2000).
- [209] <http://arxiv.org/archive/cond-mat>
- [210] M. Matsuda and K. Katsumata, Phys. Rev. **B 53**, 12201 (1996).
- [211] J. Miralles, J. P. Daudey and R. Caballol, Chem. Phys. Lett. **198**, 555 (1992) ; V. M. García *et al.*, Chem. Phys. Lett. **238**, 222 (1995) ; V. M. García, M. Reguero and R. Caballol, Theor. Chem. Acc. **98**, 50 (1997).
- [212] C J. Calzado, J. F. Sanz and J. P. Malrieu, J. of Chem. Phys. **112**, 5158 (2002).

- [213] A. Gellé, M. L. Munzarová, M.-B. Lepetit and F. Illas, *Phys. Rev. B* **68**, 125103 (2003).  
Texte inclus dans le chapitre I, section 4.4-d.
- [214] Z. Barandiaran and L. Seijo, *Can. J. Chem.* **70**, 409 (1992).
- [215] M.-B. Lepetit, N. Suaud, A. Gellé and V. Robert, *J. Chem. Phys.* **118**, 3966 (2003).  
Texte inclus dans le chapitre I, section 2.2.
- [216] D.E. Cox, I. Iglesias, K. Hirota, G. Shirane, M. Matsuda, N. Motoyama, H. Eisaki and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **57**, 10750 (1998).
- [217] A. Gellé and M.-B. Lepetit, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 236402 (2004).  
Texte inclus dans le chapitre II, section 3.1.
- [218] A. Gellé and M.-B. Lepetit, unpublished.  
voir chapitre I, section 3.4.
- [219] For a review see : Th. Giamarchi, *Quantum Physics in one dimension*, Clarendon Press, Oxford (2004), and references therein.
- [220] For reviews see : E. Dagotto and T.M. Rice, *Science* **271**, 618 (1996) ; S. Maekawa, *Science* **273**, 1515 (1996) ; B. Levy, *Phys. Today*, October 1996, page 17 ; T. M. Rice, *Z. Phys. B* **103**, 165 (1997).
- [221] A. Gellé and M.-B. Lepetit, unpublished.  
Texte inclus dans le chapitre II, section 3.2.
- [222] T. Ohta, F. Izumi, M. Onoda, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi and A. W. Hewat, *J. Phys. Soc. Jpn* **66**, 3107 (1997).
- [223] M. Isobe and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn* **67**, 3119 (1998).
- [224] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, Wiley, New-York (1963).
- [225] A. Gellé and M.-B. Lepetit, ccsd-00003025 or cond-mat/0410204.  
Texte inclus dans le chapitre II, section 3.3.
- [226] K. Ohno *Theor. Chim. Acta* **2**, 219 (1964).

# Annexe

## Majoration des dérivées partielles d'ordre $k$ de $1/r$

Cette annexe propose une majoration de la dérivée  $k^{\text{ième}}$  de  $1/r$  évaluée en  $\vec{R}$  par une expression ne dépendant que de la norme de  $\vec{R}$  et de l'ordre  $k$  de la dérivée.

Afin de majorer la dérivée  $k^{\text{ième}}$  de  $1/r$ , on montre tout d'abord que cette dérivée est égale à :

$$\left( \frac{\partial}{\partial x_k} \cdots \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{R}} = \frac{P_{(x_k \cdots x_1)}}{R^{2k+1}} \quad (\text{II.6})$$

où  $P_{(x_k \cdots x_1)}$  est un polynôme d'ordre  $k$  des coordonnées  $x, y$  et  $z$  dont les coefficients dépendent du jeu de coordonnées  $x_k \cdots x_1$  choisi. On peut noter que pour chaque terme de ce polynôme, la somme des puissances de  $x, y$  et  $z$  est égale à  $k$  afin d'assurer l'homogénéité de l'équation. On démontre cette relation par récurrence. On suppose la relation II.6 vraie pour une des dérivées  $k^{\text{ième}}$  de  $1/r$ ,  $k$  étant fixé. En dérivant partiellement par une coordonnée  $x_{k+1} = x, y$  ou  $z$  on obtient la dérivée  $(k+1)^{\text{ième}}$  suivante :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial x_{k+1}} \frac{\partial}{\partial x_k} \cdots \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\vec{R}} &= \left( \frac{\partial}{\partial x_{k+1}} \frac{P_{(x_k \cdots x_1)}}{R^{2k+1}} \right)_{\vec{R}} \\ &= \frac{1}{R^{2k+1}} \left( \frac{\partial P_{(x_k \cdots x_1)}}{\partial x_{k+1}} \right)_{\vec{R}} - \frac{x_{k+1}(2k+1)P_{(x_k \cdots x_1)}}{R^{2k+3}} \\ &= \left[ R^2 \left( \frac{\partial P_{(x_k \cdots x_1)}}{\partial x_{k+1}} \right)_{\vec{R}} - x_{k+1}(2k+1)P_{(x_k \cdots x_1)} \right] \frac{1}{R^{2n+3}} \end{aligned}$$

Le lecteur pourra aisément vérifier que l'expression entre crochets est un polynôme d'ordre  $k+1$  en  $x, y$  et  $z$ . En choisissant  $P_{(x_{k+1} \cdots x_1)}$  égal à ce polynôme :

$$P_{(x_{k+1} \cdots x_1)} = R^2 \left( \frac{\partial P_{(x_k \cdots x_1)}}{\partial x_{k+1}} \right)_{\vec{R}} - x_{k+1}(2k+1)P_{(x_k \cdots x_1)} \quad (\text{II.7})$$

on démontre la relation II.6 pour une dérivée  $(k+1)^{\text{ième}}$  de  $1/r$ . Il reste à démontrer que la relation II.6 est vrai pour  $k=0$ , ce qui est immédiat, le polynôme correspondant étant égal à 1.

La relation II.6 étant établie, il convient à présent de majorer le polynôme  $P_{(x_k \cdots x_1)}$  par une expression ne dépendant que de  $R$  et du degré du polynôme. On note  $a_{(n_x, n_y)}$  les  $(k+1)(k+2)/2$  coefficients de ce polynôme :

$$P_{(x_k \cdots x_1)} = \sum_{n_x=0}^k \sum_{n_y=0}^{k-n_x} a_{(n_x, n_y)} x^{n_x} y^{n_y} z^{k-n_x-n_y}$$

Étant donné que les valeurs absolues de  $x, y$  et  $z$  sont majorées par  $R$ , les termes  $x^{n_x} y^{n_y} z^{k-n_x-n_y}$  sont inférieurs à  $R^k$ . Ce qui conduit à la majoration suivante de  $P_{(x_k \cdots x_1)}$  :

$$P_{(x_k \cdots x_1)} < \frac{(k+1)(k+2)}{2} c_k R^k \quad (\text{II.8})$$

où  $c_k$  est un paramètre supérieur à la valeur absolue maximale des coefficients  $a_{(n_x, n_y)}$ . Une expression de  $c_k$  peut être obtenue par récurrence à partir de la relation II.7. Pour ce faire, on commence par majorer la dérivée partielle de  $P_{(x_k \dots x_1)}$  :

$$\left( \frac{\partial P_{(x_k \dots x_1)}}{\partial x_{k+1}} \right)_{\bar{R}} = \sum_{n_x=1}^k \sum_{n_y=0}^{k-n_x} n_x a_{(n_x, n_y)} x^{n_x-1} y^{n_y} z^{k-n_x-n_y}$$

où  $x_{k+1}$  a été choisi égal à  $x$  à titre d'exemple. En remarquant que  $n_x$  est inférieur à  $k$ , que  $a_{(n_x, n_y)}$  est inférieur à  $c_k$  et que  $x^{n_x-1} y^{n_y} z^{k-n_x-n_y}$  est inférieur à  $R^{k-1}$  on obtient la majoration suivante :

$$\left( \frac{\partial P_{(x_k \dots x_1)}}{\partial x_{k+1}} \right)_{\bar{R}} < \frac{k^2 (k+1)}{2} c_k R^{k-1} \quad (\text{II.9})$$

En utilisant la relation II.7 et les deux majorations précédentes, II.8 et II.9, on obtient :

$$\begin{aligned} P_{(x_{k+1} \dots x_1)} &< R^2 \frac{k^2 (k+1)}{2} c_k R^{k-1} + R (2k+1) \frac{(k+1)(k+2)}{2} c_k R^k \\ &< \frac{(k+1)(k+2)}{2} (3k+1) c_k R^{k+1} \end{aligned}$$

Cette relation implique la majoration suivante, moins stricte, mais qui sera plus pratique par la suite :

$$P_{(x_{k+1} \dots x_1)} < \frac{(k+2)(k+3)}{2} 3(k+1) c_k R^{k+1}$$

Ainsi, si  $c_k$  majore les coefficients du polynôme  $P_{(x_k \dots x_1)}$ , alors  $3(k+1) c_k$  majore les coefficients du polynôme  $P_{(x_{k+1} \dots x_1)}$ . En tenant compte du fait que  $c_0 = 1$ , on obtient ainsi une expression des coefficients  $c_k$  :

$$c_k = \prod_{i=1}^k 3(i+1) = (k+1)! 3^k \quad (\text{II.10})$$

En reportant la valeur de  $c_k$  dans l'équation II.8, et en utilisant la relation II.6 on obtient la majoration recherchée de la dérivée  $k^{\text{ième}}$  de  $1/r$  :

$$\left( \frac{\partial}{\partial x_k} \dots \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r} \right)_{\bar{R}} < \frac{(k+1)^2 (k+2)}{2} k! 3^k \frac{1}{R^{k+1}} \quad (\text{II.11})$$



