THESE

Soutenue le 21 décembre 2000 devant

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

au laboratoire de Chimie Quantique, IRSAMC, UMR 5626 du CNRS

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : Chimie Théorique

par

Nicolas Suaud

Calculs *ab initio* des intégrales de saut et d'échange dans des composés de métaux de transition.

Jury

Président	Stefano EVANGELISTI	Professeur à l'Université Paul Sabatier
Rapporteurs	Francesc ILLAS	Professeur à l'Université de Barcelone
	Jean-Louis RIVAIL	Professeur à l'Université Henri Poincaré
Examinateurs	Hélène BOLVIN	Chargée de recherche, Université de Tromsoe
	Frédéric MILA	Professeur à l'Université de Lausanne
	Patrice MILLET	Chargé de recherche, CEMES
	Marie-Bernadette LEPETIT	Chargée de recherche, UMR 5626 (Directrice)

Je tiens à remercier chaleureusement Marie et Hélène. Je les remercie pour toute l'attention et la compréhension dont elles ont fait preuve. Je les remercie de m'avoir donné la chance de profiter des connaissances et de l'approche scientifique très différentes que chacune a pris à cœur de me transmettre.

Je tiens aussi à remercier Jean-Paul Malrieu qui a toujours suivi mon travail et mon parcourt et qui a su m'attirer vers les plaisirs du "papier-crayon".

Je suis aussi très reconnaissant de l'attention toute particulière que Jean-Paul et Marie ont manifestée au moment où Hélène a du laisser la direction de mon travail à Marie.

Merci à Daniel Maynau pour tous les aménagements et les améliorations qu'il a apportés à son programme CASDI sans lesquels la plus grande partie de mon travail n'aurait pas pu être effectuée.

Un remerciement tout particulier à Carmen pour les discussions aussi instructives qu'agréables que nous avons eues ensembles.

Merci à Thierry Leininger pour son aide et les connaissances informatiques qu'il m'a apportées.

Merci à Jean-Pierre Daudey pour l'aide régulière qu'il m'a apportée.

Merci à Dudu, Fabienne, Jesus, Georges, Ginette, Claude.

Merci à Valérie, à ma famille et à "la meute" pour tous les moments de détente que je leur dois, pour la patience dont ils ont fait preuve et pour le soutien qu'ils m'ont apportés.

Merci à Denise Perrin qui a su me guider vers la recherche et me remotiver aux bons moments.

Merci à André Fournier, l'instituteur que je souhaiterais pour mes enfants, pour sa curiosité et l'attention qu'il sait porter aux gens et aux choses, pour tout ce qu'il sait si bien transmettre.

Merci enfin à toi, Robert Lennuier. J'aurais été si fier de pouvoir t'exposer mon travail. Je te dédie cette thèse.

Table des matières

Introduction **1**

1 Le magnétisme dans les matériaux **5**
1.1 Petit historique du magnétisme. 5
1.2 Théorie microscopique du magnétisme 6
1.2.1 Magnétisme atomique. 7
1.2.1.1 Atome isolé. 7
1.2.1.2 Le champ de ligand. 8
1.2.2 Interaction entre deux atomes magnétiques. 19
1.2.2.1 Couplage magnétique et intégrale de saut. 20
1.2.2.2 Echange direct entre les électrons magnétiques. 21
1.2.2.3 Mécanismes d'Anderson. 23
1.2.2.4 Mécanismes de De Loth. 25
1.2.2.5 Autres mécanismes. 30
1.2.2.6 Détail des mécanismes de saut direct et indirect. 32
1.3 Vers la théorie macroscopique. 34
1.3.1 Diamagnétisme. 35
1.3.2 Paramagnétisme. 36
1.3.3 Ferro, antiferro et ferrimagnétisme. 40
1.3.4 Extraction expérimentale du couplage magnétique. . 42

2 Des modèles pour les composés magnétiques **47**
2.1 Nécessité de modèles simplifiés. 47
2.2 Modèle Hubbard étendu ou PPP. 48
2.3 Hamiltonien modèle de Heisenberg. 51
2.4 Modèle t-J. 52

3 Heisenberg à deux électrons par site. **57**
3.1 Les espaces modèles. 58
3.1.1 Heisenberg sur les triplets locaux. 59
3.1.2 Modèle de Heisenberg $S = 1/2$. 62
3.1.3 Modèle basé sur toutes les formes neutres. 65
3.1.4 Le modèle de Hubbard sur l'espace total. 68
3.2 Développement perturbatif. 70

3.2.1 Développement perturbatif de l'espace des formes neutres. 72
3.2.2 Développement perturbatif de l'espace des états à un électron par orbitale. 74
3.2.3 Développement perturbatif de l'espace des états Heisenberg sur les triplets locaux. 74
3.2.4 Conclusions 75

4 Méthodes de calcul ab-initio 79
4.1 Petit historique de la chimie quantique. 79
4.1.1 Hückel, la méthode LCAO et les bases d'orbitales atomiques utilisées. 81
4.1.2 Les méthodes RHF, UHF et ROHF. 83
4.2 Méthodes post Hartree-Fock. 85
4.2.1 Méthodes CASSCF et CASCI. 86
4.2.2 Calcul perturbatif des effets dynamiques : CASPT2. 87
4.2.3 Calcul variationnel des effets dynamiques : IC-MONO, DDCI2 et DDCI. 88
4.2.3.1 IC-MONO. 88
4.2.3.2 DDCI2. 90
4.2.3.3 DDCI. 92
4.2.3.4 Optimisation des orbitales : IDDCI. 94

5 Magnétisme dans un complexe moléculaire. 99
5.1 Présentation du composé. 99
5.1.1 Le ligand. 100
5.1.2 La phase α. 103
5.1.3 La phase β. 104
5.1.4 Comparaison entre les deux phases. 106
5.2 Etude du complexe. 106
5.2.1 Modélisation des deux parties coordinantes. 108
5.2.1.1 La partie bidentate. 108
5.2.1.2 La partie radicalaire. 109
5.2.2 Modélisation du complexe. 109
5.2.2.1 Premières géométries modèles du complexe. 110
5.2.2.2 Deuxièmes géométries modèles du complexe. 111
5.2.2.3 Troisièmes géométries modèles du complexe. 112
5.3 Hamiltonien modèle et extraction de ses paramètres. 113
5.4 Approche méthodologique. 115
5.4.1 Comparaison entre les méthodes. 116
5.4.2 Justification des résultats DDCI2. 118
5.5 Conclusions sur le rôle des paramètres géométriques. 119
5.5.1 Effet de la distance nickel-nitroxyde. 121

5.6 Effets de la modélisation. 121
5.6.1 Un autre modèle pour le nitroxyde. 121
5.6.2 Mécanismes d'échange direct et de superéchange. . . 122
5.6.3 Résultats et conclusions. 125
5.7 De l'état triplet local sur le nickel(II). 130
5.7.1 Cas de la géométrie 1a utilisant le dihydronitroxyde. 132
5.7.2 Cas de la géométrie 3a utilisant l'imidazoline. 133
5.8 Conclusion. 135

6 Magnétisme dans un système cristallin 141
6.1 Etude de la phase à haute température. 143
6.1.1 Structure du composé. 143
6.1.2 Un hamiltonien $t-J$ pour représenter le comportement du composé. 146
6.1.3 Calculs sur des fragments immergés. 147
6.1.4 Validité du bain. 150
6.1.5 Détails de calculs. 155
6.1.6 Résultats et discussion. 157
6.1.7 Proposition d'un modèle magnétique équivalent. . . 159
6.1.8 Un modèle de Hubbard étendu. 160
6.1.8.1 Cohérence de nos résultats. 160
6.1.8.2 Les paramètres effectifs du modèle de Hubbard étendu. 165
6.1.9 Conséquences. 171
6.2 De l'influence du bain de charge. 172
6.2.1 Densités d'état. 172
6.2.2 Valeurs des paramètres pour différents bains. 181
6.3 Etude de la phase basse température. 184
6.3.1 Structure. 184
6.3.2 Modèle $t-J$. 186
6.3.3 Méthodes de calcul et bains de charges. 188
6.3.4 Extraction des paramètres. 188
6.3.4.1 Extraction du couplage magnétique. . . . 189
6.3.4.2 Extraction de l'intégrale de saut. 189
6.3.5 Résultats. 192
6.3.5.1 Localisation de la charge. 194
6.3.5.2 Système magnétique équivalent. 197
6.4 Conclusion. 200

7 Conclusion 207

8 Annexes 211
8.1 Les fonctions d'onde du composé $\alpha' NaV_2O_5$. 211
8.1.1 A haute température. 211
8.1.1.1 Sur les barreaux. 211
8.1.1.2 Le long des montants. 212

8.1.2 A basse température. 213
8.1.2.1 Sur les barreaux non modulés du feuillet F. 213
8.1.2.2 Sur les barreaux modulés du feuillet F. . . 214
8.1.2.3 Sur les barreaux non modulés du feuillet G. 214
8.1.2.4 Sur les barreaux modulés du feuillet G. . . 214

Introduction

La thèse que nous présentons dans ce mémoire a pour but d'évaluer les éléments de couplage entre sites magnétiques dans des complexes de transition à l'aide des outils que fournit la chimie quantique. Après une introduction historique sur le magnétisme, nous présenterons plus précisément le magnétisme dans les complexes de transition puis les principaux hamiltoniens modèles utilisés pour représenter simplement le comportement de ce type de système : Heisenberg-Dirac-Van Vleck [1, 2, 3] (plus communément restreint au nom de Heisenberg) pour les systèmes magnétiques, $t-J$ pour les systèmes magnétiques dopés [4] puis les modèles de Hubbard [5] et Hubbard étendu (ou Pariser-Parr-Pople, PPP) [6], plus généraux que les deux précédents. Nous discuterons alors de la validité d'un hamiltonien de Heisenberg pour représenter des systèmes comportant deux électrons célibataires par centre. Cette discussion sera appuyée par les résultats issus du développement perturbatif de l'hamiltonien de Hubbard sous-jacent.

La valeur des paramètres intervenant dans ces hamiltoniens modèles étant adaptée à la reproduction des résultats de calculs ab-initio, nous détaillerons les principales méthodes de calcul de chimie quantique que nous avons utilisées pour comprendre le comportement de deux complexes de transition intéressants.

Le premier est un complexe moléculaire organique formé autour d'un ion Ni^{2+} (d^8) qui porte deux électrons célibataires dans deux orbitales magnétiques. Il a dans sa sphère de coordination deux radicaux nitroxydes porteurs d'un électron célibataire chacun. On peut donc représenter le système magnétique par deux spins $1/2$ sur un même centre couplés à deux spins $1/2$ portés par des sites distincts. Ce complexe a été obtenu sous deux formes cristallines très différentes [7]. Dans la phase α, les deux nitroxydes sont équivalents et en position *trans* par rapport au centre de symétrie occupé par l'ion Ni^{2+}. Dans la phase β, les nitroxydes ne sont plus équivalents et sont en conformation *cis* (l'angle "nitroxyde-Ni^{2+}-nitroxyde" est proche de 90 degrés). Alors que la phase α présente des couplages antiferromagnétiques entre le nickel et les deux radicaux, la phase β présente un couplage antiferromagnétique entre le nickel et l'un des deux nitroxydes tandis que le couplage avec l'autre nitroxyde est ferromagnétique. Dans les deux cas, le couplage entre les radicaux est très faible. L'intérêt des expérimentateurs

pour les composés liant un métal à un radical de sa sphère de coordination provient de la grande proximité entre les centres magnétiques ($\simeq$ 2 Å, distance beaucoup plus courte que celles typiques entre deux métaux de transition, en général supérieures à 3 Å), qui permet d'espérer obtenir de très forts couplages.

Plusieurs choses nous ont paru intéressantes dans ce problème. Tout d'abord peu de calculs ayant été menés jusque-là tant sur le couplage magnétique entre un métal de transition et des radicaux nitroxydes que sur un système comportant un métal de transition ayant deux électrons célibataires, ce complexe nous a permis de montrer l'efficacité de nos méthodes pour ces types de systèmes. D'autre part, il est d'un réel intérêt pour les chimistes expérimentaux de mieux comprendre l'influence de la structure d'un composé sur ses propriétés magnétiques. Nous avons ici un exemple concret où la chimie théorique nous permet de quantifier les effets du changement de structure.

L'autre système étudié, $\alpha' NaV_2O_5$ [8], est un système cristallin à valence mixte. Il est le seul composé inorganique avec $CuGeO_3$ [9] pour lequel une transition de Spin-Peierls (SP) a été observée. Cette transition est bien connue théoriquement et a été observée sur des composés organiques où le magnétisme est unidimensionnel [10]. Par contre, elle est beaucoup moins bien connue dans des cas plus complexes de composés inorganiques et semble s'accompagner dans le cas de $\alpha' NaV_2O_5$ d'une autre transition donnant lieu à une localisation de charge [11]. Afin de mieux comprendre le comportement de ce composé et son évolution avec la transition, nous avons cherché à extraire les paramètres qui caractérisent la structure électronique à haute température (au-dessus de la transition) et basse température (en dessous) de ce composé.

Il est important que la chimie quantique donne une bonne approximation des paramètres microscopiques caractérisant le comportement magnétique du système, car des raisonnements qualitatifs ont ici montré leurs limites. De plus, ces valeurs sont nécessaires aux physiciens du solide pour modéliser le comportement macroscopique du système, comprendre son évolution avec la température et interpréter les courbes expérimentales.

Bibliographie

[1] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **49**, 619 (1928).

[2] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London A* **123**, 714 (1929) ;
P. A. M. Dirac, *"The Principles of Quantum Mechanics."* Clarendon Press. Oxford. 1947.

[3] J. H. Van Vleck, *"The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities."* Oxford University Press, Oxford, 1932.

[4] P. W. Anderson, *Sciences* **23**, 1196 (1987) ;
F. C. Zhang et T. M. Rice, *Phys. Rev.* **B37**, 3759 (1988).

[5] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **276**, 238 (1963) ;
J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **277**, 237 (1963) ;
J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **281**, 401 (1964).

[6] R. Pariser et R.-G. Parr, *J. Chem. Phys* **21**, 466 (1953) ;
R. Pariser et R.-G. Parr, *J. Chem. Phys* **21**, 767 (1953) ;
J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).

[7] V. I. Ovcharenko, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, R. N. Musin et R. Z. Sagdeev, *Inorg. Chem.* **33**, 3370 (1994).

[8] A. Hardy, J. Galy, A. Casalot, M. Pouchard, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **4**, 1056 (1965) ;
M. Isobe et Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jnp.* **65**, 1178 (1996) ;
M. Weiden, R. Hauptmann, C. Geidel, F. Steglich, M. Fischer, P. Lemmens et G. Güntherodt, *Z. Phys. B* **103**, 1 (1997) ;
Y. Fujii, H. Nakao, T. Yosihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, M. Isobe, Y. Ueda et H. Sawa, *J. Phys. Soc. Jnp* **66**, 326 (1997).

[9] M. Hase, I. Terasaki et K. Uchinokura, *Phys. Rev Lett.* **70**, 3651 (1993).

[10] J. W. Bray, H. R. Hart Jr., L. V. Interrante, I. S. Kasper, G. D. Watkins, S. H. Wee et J. C. Bonner, *Phys. Rev Lett.* **35**, 744 (1975) ;
D. E. Moncton, R. J. Birgeneau, L. V. Interrante et F. Wudl, *Phys. Rev Lett.* **39**, 507 (1977) ;
S. Huizinga, J. Kommandeur, G. A. Sawatzky, B. T. Thole, K. Kopinga, W. J. M de Jonge et J. Roos, *Phys. Rev B* **19**, 4723 (1979).

[11] M. Köppen, D. Pankert, R. Hauptmann, M. Lang, M. Weiden, C. Geibel, et F. Steglich, *Phys. Rev. B* **57**, 8466 (1998).

Chapitre 1

Le magnétisme dans les matériaux

1.1 Petit historique du magnétisme.

C'est il y a plus de 2500 ans que Thalès de Milet décrivit les étonnantes propriétés de la magnétite, une pierre qui doit son nom à la région grecque d'où elle était extraite, la Magnésie. Elles marquèrent à tel point les esprits que le magnétisme désigne aujourd'hui non seulement une science mais encore la force de persuasion d'une personne ou des phénomènes parapsychologiques agissant à distance.

Ce n'est que beaucoup plus tard, vers le XI$^{\text{ème}}$ siècle de notre ère, que l'observation de l'orientation constante de petits éclats de ces pierres donna naissance aux premières boussoles dont l'importance pour la navigation est restée primordiale jusqu'à une époque récente.

L'étude scientifique du magnétisme commence avec les travaux de Pierre Le Pèlerin de Maricourt (Peter Peregrinus) qui dans *"Epistola Petri Peregrini de Maricourt ad Sygerum de Foucaucourt, militem, de Magnete"* en 1269 définit les pôles d'un aimant et décrit qualitativement les lois d'attraction et de répulsion entre pôles. Ces travaux seront complétés par ceux de William Gilbert qui identifie la Terre à un gigantesque aimant en 1600. Mais il faut attendre les sept mémoires de Charles Augustin de Coulomb (1785-1791) pour avoir une première approche quantitative du phénomène. Il découvre la décroissance en $\frac{1}{r^2}$ de la force, introduit la notion de moment magnétique et prouve qu'il n'existe pas de masse magnétique libre. Juste après la découverte par Hans C. Oersted du fait qu'un courant électrique produit un champ magnétique, André Marie Ampère suppose en 1820 que le magnétisme des aimants provient d'un courant circulaire qui parcourt chaque atome. Michael Faraday en 1845 étend le magnétisme à tous les corps et non plus aux seuls aimants en définissant le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme et observe l'influence du magnétisme sur les phénomènes optiques. La théorie des champs électromagnétiques de James

Clerck Maxwell (1881) unifie l'électrostatique et la théorie des champs magnétiques amorcée par Denis Poisson au début du XIX^{e} siècle.

A la fin du XIX^{e} siècle, Pierre Curie distingue clairement les comportements diamagnétique et paramagnétique. D'autre part, il établit la célèbre loi qui porte son nom décrivant l'évolution avec la température du ferromagnétisme et du paramagnétisme ainsi que la transition d'un comportement à l'autre. Par une approche atomique, Paul Langevin expliquera en 1905 le diamagnétisme et le paramagnétisme, leur description quantique définitive arrivera en 1932 avec les travaux de John Hasbrouck Van Vleck. La forme classique du ferromagnétisme revient à Pierre Weiss (1906), Werner Heisenberg lui donne sa description quantique en 1928 et montre que les forces électrostatiques, associées au principe d'exclusion de Wolfgang Pauli, donnent leurs propriétés magnétiques aux atomes et molécules. Niels Bohr donne son nom à l'unité naturelle du magnétisme (le magnéton de Bohr) en 1913 qui sera identifié en 1925 au moment magnétique intrinsèque (spin) de l'électron par Samuel Abraham Goudsmit et George Eugene Uhlenbeck [1] et calculé par Paul Adrien Marie Dirac en 1928. Félix Bloch décrit en 1930 les domaines du même nom et Louis Néel établit et explique quantiquement les notions d'antiferromagnétisme (1932) et de ferrimagnétisme (1947). Jusqu'à maintenant, l'étude des phénomènes magnétiques n'a pas faibli et connaît même un regain d'intérêt depuis la découverte des propriétés supraconductrices d'oxydes de cuivre liées à des couplages magnétiques entre électrons célibataires.

1.2 Théorie microscopique du magnétisme dans les complexes de métaux de transition.

L'intérêt pour les complexes de métaux de transition est immense tellement sont intéressantes et variées les propriétés physiques auxquelles ils donnent naissance. Supraconductivité à haute température pour les pérovskites La_2CuO_4 dopés au strontium ou barium, ferromagnétisme moléculaire associé à différentes propriétés (aimantation et conduction, aimantation et optique linéaire ou non linéaire, nanoparticules aimantées ...). Les idées d'applications sont tout aussi nombreuses : transport d'électricité sans perte d'énergie, production de champs magnétiques très intenses, stockage magnétique, aimants souples ou photo-induits...

Ces complexes sont des systèmes moléculaires ou cristallins formés autour d'un métal de transition qui forme une liaison faible de type donneur-accepteur (la liaison de coordination) avec des atomes ou molécules (les ligands) qui peuvent aussi bien être organiques qu'inorganiques. Généralement, le caractère σ donneur des ligands est beaucoup plus fort que leur caractère π donneur ou accepteur. Selon le nombre de liaisons qu'un li-

gand est susceptible de former avec un métal de transition, il est appelé monodentate, bidentate, tridentate, et ainsi de suite. Un ligand multidentate lié plusieurs fois au même centre métallique est dit chélatant, s'il est lié à plusieurs centres métalliques, il est dit pontant. Le ligand du complexe du nickel étudié dans le chapitre 5 est chélatant et pontant, les oxygènes ligands du complexe de vanadium du chapitre 6 sont pontants. Les atomes ou groupes d'atomes qui participent à la liaison de coordination sont dits coordinants.

Nous donnerons ici les éléments nécessaires pour comprendre les effets magnétiques dans les complexes de métaux de transition. La première partie aurait pu s'intituler "Pourquoi les métaux de transition ont-ils un moment magnétique non nul ?" et la seconde "Que se passe-t-il entre deux sites magnétiques dans un complexe de métaux de transition ?"

1.2.1 Magnétisme atomique.

Les métaux de transition se répartissent sur les colonnes IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIIIb et Ib des 4ème, 5ème, et 6ème lignes de la classification périodique des éléments, le cuivre, l'argent et l'or étant plus couramment appelés métaux nobles :

4	^{21}Sc	^{22}Ti	^{23}V	^{24}Cr	^{25}Mn	^{26}Fe	^{27}Co	^{28}Ni	^{29}Cu
5	^{39}Y	^{40}Zr	^{41}Nb	^{42}Mo	^{43}Tc	^{44}Ru	^{45}Rh	^{46}Pd	^{47}Ag
6	^{57}La	^{72}Hf	^{73}Ta	^{74}W	^{75}Re	^{76}Os	^{77}Ir	^{78}Pt	^{79}Au

Ces atomes (ou un de leurs ions) ont la particularité de posséder une sous-couche *d* ouverte et peuvent de ce fait présenter un certain nombre d'électrons non appariés. Ils présentent des degrés d'oxydation variables et forment des composés colorés. Purs, leurs cristaux donnent des métaux durs, bons conducteurs électriques et thermiques.

1.2.1.1 Atome isolé.

Pour un atome ou un ion isolé, la symétrie sphérique induisant une dégénérescence totale des orbitales *d*, la première règle de Hund [2] implique un état fondamental haut-spin (HS), c'est-à-dire dont la multiplicité totale de spin des électrons de la couche ouverte est la plus grande accessible. En effet, cet état permet de maximiser le gain de l'énergie d'échange entre électrons de même projection de spin. Le tableau ci-après donne le spin de l'ion isolé en fonction du nombre d'électrons *d* et quelques exemples correspondants, notamment V^{5+}, V^{4+} et Ni^{2+} qui nous intéresserons plus loin.

Electrons d	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spin	0	$1/2$	1	$3/2$	2	$5/2$	2	$3/2$	1	$1/2$	0
Exemples	V^{5+}	V^{4+}		Cr^{3+}		Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	

La plupart du temps, les deux premières ionisations portent sur les électrons de la couche s de valence. Le vanadium neutre, de forme $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$, donne un V^{5+} sans électron d ($S = 0$) ou un V^{4+} possédant un seul électron d ($S = 1/2$).

Le nickel neutre ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$) donne un Ni^{2+} de forme d^8. Il présente alors trois orbitales doublement occupées et deux électrons célibataires donnant lieu à des états triplets dégénérés (cf Fig. 1.1).

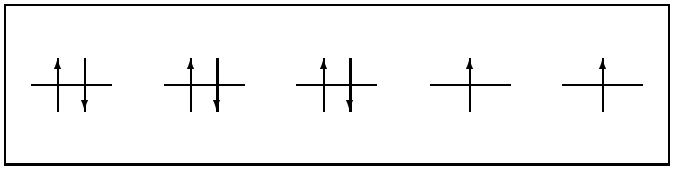


FIG. 1.1 – Répartition des électrons d pour le Ni^{2+} isolé.

1.2.1.2 Le champ de ligand.

Dans un complexe, le champ de ligand, qui provient du couplage entre les orbitales du centre métallique et celles des atomes l'environnant, entraîne l'abaissement de la symétrie du système et lève totalement ou partiellement la dégénérescence des orbitales. Selon l'intensité de la levée de dégénérescence, ce champ conduit à un état fondamental haut-spin ou bas-spin (BS, de multiplicité de spin minimale, mais pas forcément nulle). Deux effets antagonistes expliquent ces comportements : la minimisation de la somme des énergies des orbitales atomiques occupées qui tend à apparier les électrons dans les orbitales de plus basse énergie et le gain de l'intégrale d'échange entre électrons de même projection de spin qui tend à doublement occuper le moins d'orbitales possibles. Le premier effet favorise les états BS, le second les états HS. On voit que pour un atome isolé, la dégénérescence de toutes les orbitales ne permet de minimiser l'énergie que par abaissement de l'énergie d'échange, ce qui conduit à un état HS. Quand la dégénérescence est levée, c'est la compétition entre ces deux effets qui imposera le remplissage des orbitales (vides, simplement ou doublement occupées) dans l'état fondamental et conduira à l'un des états de spin autorisés par le principe de Pauli, dictant ainsi le comportement magnétique du métal.

Selon le type de liaison que les orbitales du centre métallique et des ligands forment, on associe des champs de ligands appelés σ et π, le pre-

mier étant généralement beaucoup plus fort que le second. L'ordre de grandeur d'un champ de ligand étant bien connu en fonction du ligand impliqué, on peut prévoir comment les orbitales du métal central seront ordonnées et avoir une idée des écarts d'énergie entre elles. Très souvent, ce raisonnement simple sera suffisant pour déterminer le remplissage des orbitales dans l'état fondamental. Cependant, des méthodes numériques sont parfois incontournables. C'est le cas notamment lorsque l'écart entre des orbitales situées de part et d'autre du niveau de Fermi est proche de l'énergie d'échange entre électrons. Une faible erreur sur l'intensité du champ de ligand et/ou sur l'énergie d'échange peut alors donner une fausse idée de l'état fondamental du système.

La théorie du champ de ligand repose sur la supposition que le centre métallique et les ligands forment une liaison suffisamment faible pour que les orbitales moléculaires restent quasiment celles du métal isolé et du ligand isolé :

$$d' = d \pm \varepsilon\, l \qquad\qquad l' = \varepsilon\, d \mp l$$

avec $\varepsilon << 1$ et où d' et l' sont les orbitales moléculaires du composé et d et l les orbitales respectivement du centre métallique isolé et du ligand isolé.

Une liaison où le ligand est donneur d'électrons (appelé alors σ ou π donneur selon la liaison) correspond au couplage entre une orbitale du métal (situé au niveau de Fermi) et une orbitale occupée des ligands. Une liaison où le ligand est accepteur correspond au couplage avec une orbitale vide des ligands. Dans le premier cas, la combinaison liante des orbitales sera essentiellement portée par le ligand et la combinaison antiliante par le centre métallique. Dans le second cas, les combinaisons liantes et anti-liantes sont portées respectivement par le métal et par le ligand. Il en résulte que la liaison d'un métal avec un ligand donneur destabilisera les orbitales du métal et que la liaison avec un ligand accepteur stabilisera ces orbitales. La théorie du champ de ligand peut s'appliquer tant que la donation d'électron (de l'ordre de ε^2) reste faible.

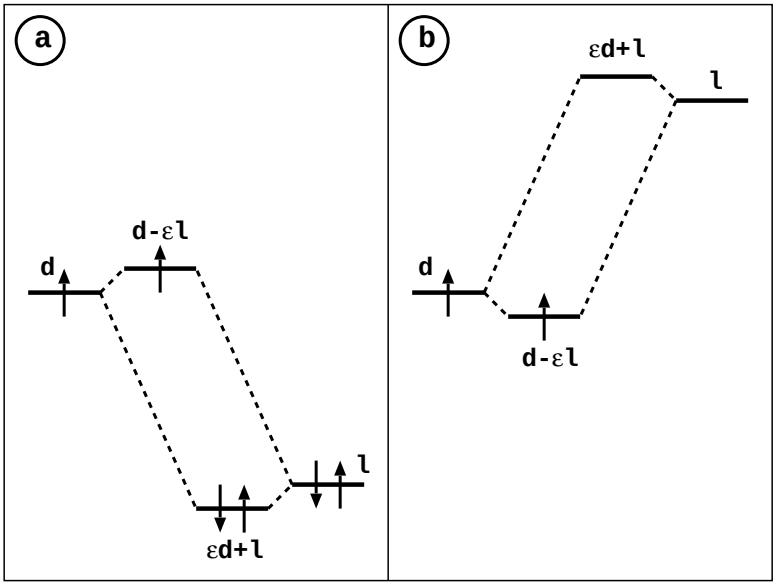


FIG. 1.2 – Effet du champ de ligand créé par des ligands donneurs (a) et accepteurs d'électrons (b).

La symétrie du système étant primordiale pour comprendre la levée de dégénérescence, nous décrirons deux cas modèles qui se rapprochent des systèmes que nous étudierons plus loin.

Environnement octaédrique. Considérons d'abord le cas "d'école" d'un environnement de symétrie parfaitement octaédrique (groupe O_h) [3] qui se rapproche du composé du nickel étudié dans le chapitre 5. Le métal de transition est alors entouré par six ligands indifférenciables, placés sur les trois axes cartésiens centrés sur le métal (cf Fig. 1.3).

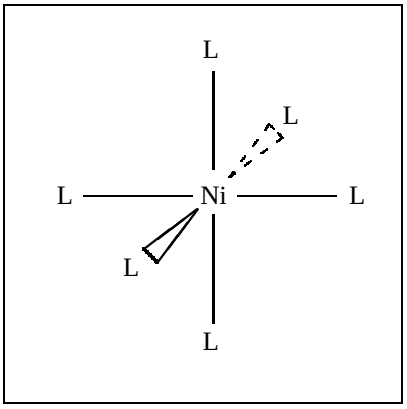


FIG. 1.3 – Un atome de nickel dans un environnement octaédrique de ligands L.

La levée partielle de dégénérescence conduit les orbitales *d* à se répartir en deux groupes de symétrie E_g et T_{2g} selon que les lobes des orbitales pointent vers des atomes de l'environnement ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) ou non (d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}). Les orbitales e_g du métal interagissent avec les orbitales des ligands de même symétrie et forment des liaisons σ. Les orbitales t_{2g} forment quant à elles des liaisons π, donc beaucoup plus faibles. La figure 1.4 représente les orbitales atomiques du métal mises en parallèle avec les combinaisons d'orbitales des ligands avec lesquelles elles interagissent.

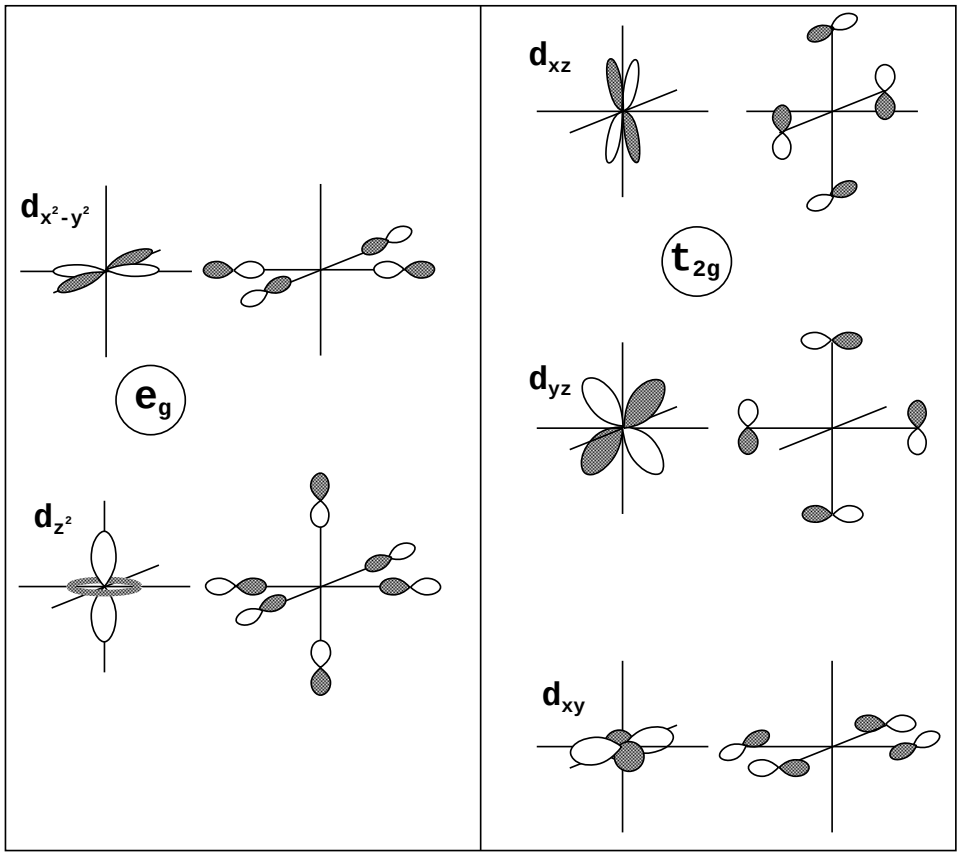


FIG. 1.4 – Les orbitales *d* d'un métal dans un environnement octaédrique.

Ainsi, pour des ligands donneurs d'électrons, les trois orbitales t_{2g} du métal sont plus basses en énergie que les deux orbitales e_g et la situation inverse se présente dans le cas de ligands accepteurs.

Dans le cas que nous traiterons, le métal de transition en question est un nickel(II) qui possède huit électrons *d* et se trouve dans un environnement de symétrie quasi-octaédrique. Les ligands considérés étant de type donneur et levant fortement la dégénérescence, l'état fondamental correspond donc à trois orbitales t_{2g} doublement occupées laissant deux électrons célibataires dans les deux orbitales dégénérées e_g beaucoup plus hautes en énergie (cf

Fig. 1.5). C'est donc un état triplet ${}^3A_{1_g}$.

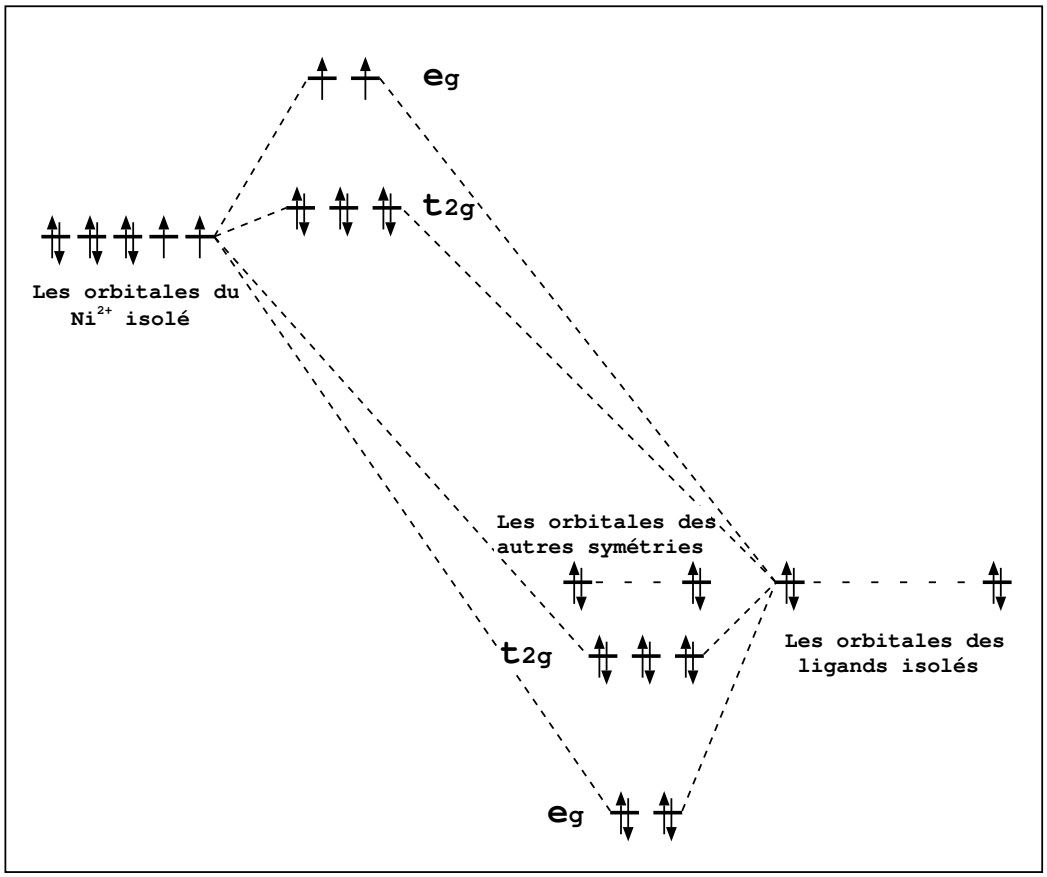


FIG. 1.5 – Répartition des électrons *d* pour le Ni^{2+} dans un champ parfaitement octaédrique. Les orbitales 3*d* de l'ion Ni^{2+} isolé sont à gauche et les orbitales *p* des ligands isolés à droite.

Environnement pyramidal à base carrée. Le second exemple qui nous intéresse concerne un environnement pyramidal à base carrée (groupe C_{4v}), le métal de transition étant dans une pyramide d'oxygènes de charge formelle -2 (cf Fig. 1.6). Ce cas sert de modèle à notre étude du composé du vanadium du chapitre 6.

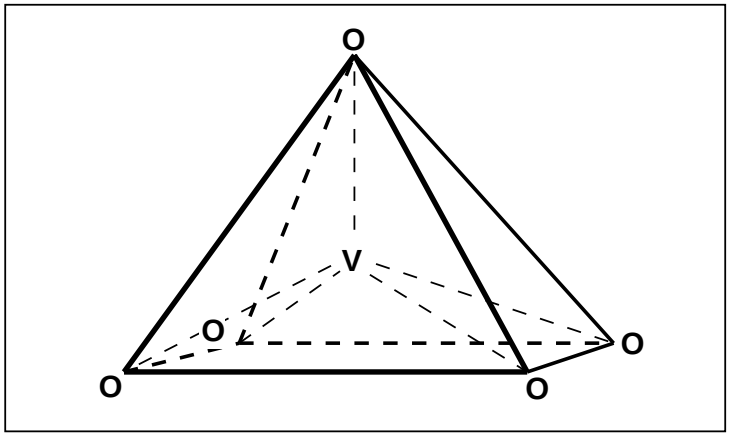


FIG. 1.6 – Un atome de vanadium (V) dans un environnement pyramidal à base carrée d'oxygènes (O).

Les orbitales impliquées dans le champ de ligand sont représentées sur la figure 1.7 où l'on peut voir les orbitales atomiques *d* du vanadium et les combinaisons des orbitales des oxygènes qui se couplent avec elles, distinguées selon qu'elles portent sur l'oxygène apical ou les oxygènes de la base et que le champ de ligand résultant est de type σ ou π. L'orbitale de symétrie A_2 portée par les oxygènes a été représentée bien qu'aucune orbitale *d* du vanadium ne soit de cette symétrie.

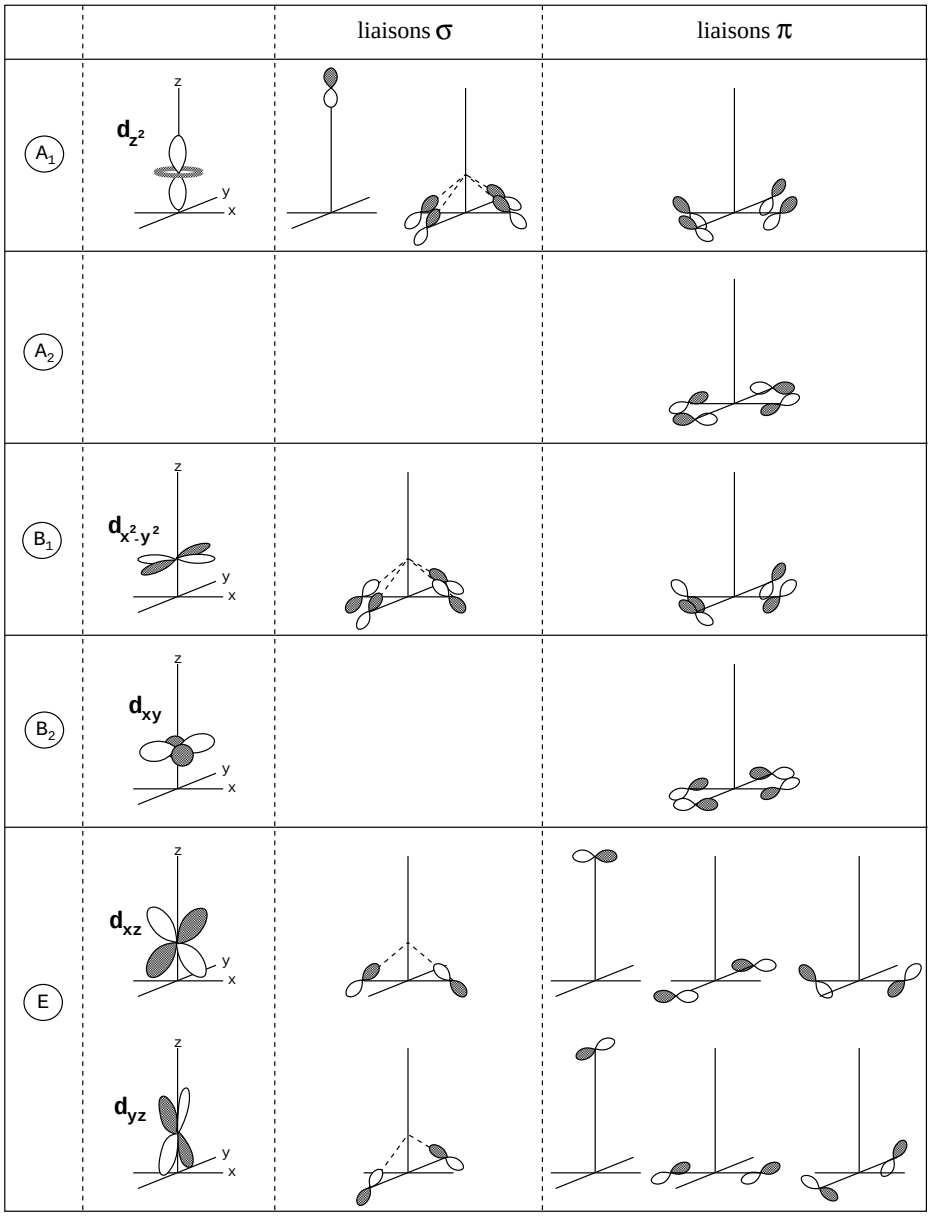


FIG. 1.7 – Les orbitales dans un environnement pyramidal à base carrée. Les oxygènes de la base sont placés sur les axes *x* et *y*, le métal et l'oxygène apical sur l'axe *z*. Les orbitales de même symétrie apparaissent en ligne. Les combinaisons des orbitales des oxygènes sont différenciées selon qu'elle sont portées par l'oxygène apical ou les oxygènes de la base et qu'elles créent un champ de ligand de type σ ou π.

Considérons deux cas limites :

1) Supposons que le vanadium est au centre de la base de la pyramide et que l'oxygène apical est suffisamment loin pour négliger ses effets sur le vanadium, ce qui revient à considérer un vanadium au milieu d'un plan carré d'oxygène en symétrie C_{4v}.

La figure 1.8 représente les orbitales du vanadium et les combinaisons des orbitales des oxygènes de la base distinguées selon leur symétrie et le type de champ de ligand qu'elles induisent. Les dégénérescences accidentelles dues au cas particulier choisi, qui disparaîtraient dans le groupe de symétrie du plan carré, sont repérées par l'indication de leur recouvrement nul avec l'orbitale du métal de même symétrie ("S=0").

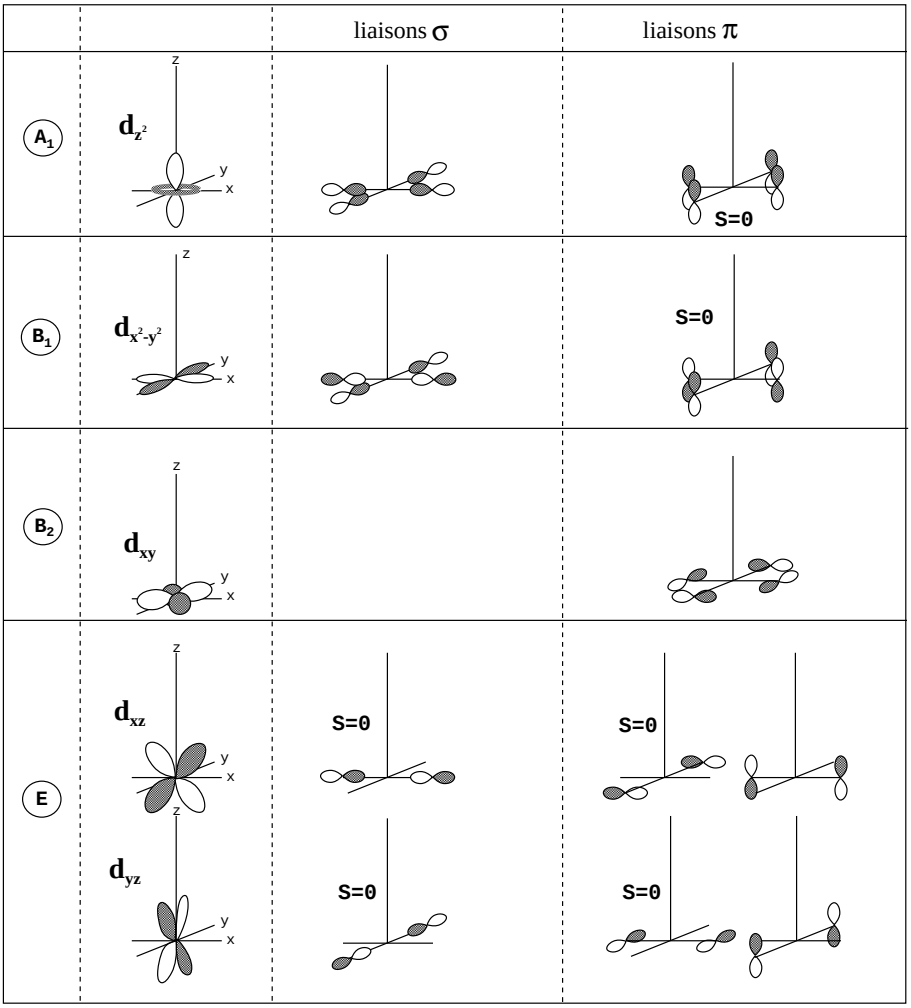


FIG. 1.8 – Les orbitales dans un environnement pyramidal à base carrée : cas où le vanadium est au centre de la base de la pyramide et où l'oxygène apical joue un rôle négligeable. Les orbitales de ce dernier, purement atomiques, ne sont pas représentées. L'orbitale de symétrie A_2 qui ne se couple avec aucune orbitale *d* du vanadium, n'est pas non plus représentée.

Le tableau 1.1 récapitule, par symétrie et par type σ ou π, les liaisons qui subsistent entre les orbitales 3*d* du métal et les orbitales des oxygènes de la base de la pyramide, et qui créent le champ de ligand. Les couplages avec l'oxygène apical, supposés négligeables, ne sont pas

pris en compte.

A_1	d_{z^2}	σ_{A_1}	$\pi_{A_1} = 0$
B_1	$d_{x^2-y^2}$	σ_{B_1}	$\pi_{B_1} = 0$
B_2	d_{xy}	-	π_{B_2}
E	d_{xz}, d_{yz}	${\sigma_E}^1 = 0$, ${\sigma_E}^2 = 0$	${\pi_E}^1 = 0$, ${\pi_E}^2 = 0$, ${\pi_E}^3$, ${\pi_E}^4$

TAB. 1.1 – Liaisons de coordination que forment le vanadium et les oxygènes de la base de la pyramide quand le métal se trouve au centre du carré et que l'oxygène apical exerce une influence négligeable sur le vanadium. Le "-" indique qu'il n'existe pas d'orbitale de symétrie B_2 susceptible de créer un champ de ligand de type σ. L'annulation de certains termes provient du cas particulier traité.

Le tableau 1.2 donne qualitativement l'intensité du champ de ligand résultant des liaisons de coordination selon les orbitales affectées. Les termes qui s'annulent dans le cas particulier considéré sont symbolisés par les "0" du tableau.

		σ	π
A_1	d_{z^2}	très fort	0
B_1	$d_{x^2-y^2}$	très fort	0
B_2	d_{xy}	-	moyen
E	d_{xz},d_{yz}	0	moyen

TAB. 1.2 – Intensité du champ de ligand créé par un environnement pyramidal à base carrée sur un vanadium placé au centre du carré, l'oxygène apical étant loin du vanadium. Le – signifie qu'il n'y a pas de participation au champ de ligand de type σ sur les d_{xy} pour des raisons de symétrie. Les 0 signifient que la composante au champ de ligand correspondante s'annule quand le vanadium est dans le carré d'oxygènes.

Les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont donc plus hautes en énergie que toutes les autres. Le champ de ligand sur l'orbitale d_{xy}, qui est créé par la combinaison de quatre orbitales des oxygènes (cf figure 1.8), est environ deux fois plus fort que sur les orbitales dégénérées d_{xz} et d_{yz}, pour lesquelles le champ de ligand est créé par la combinaison de deux orbitales des oxygènes. Les orbitales d_{xz} et d_{yz} sont donc les plus basses en énergie.

La figure 1.9 illustre ces raisonnements.

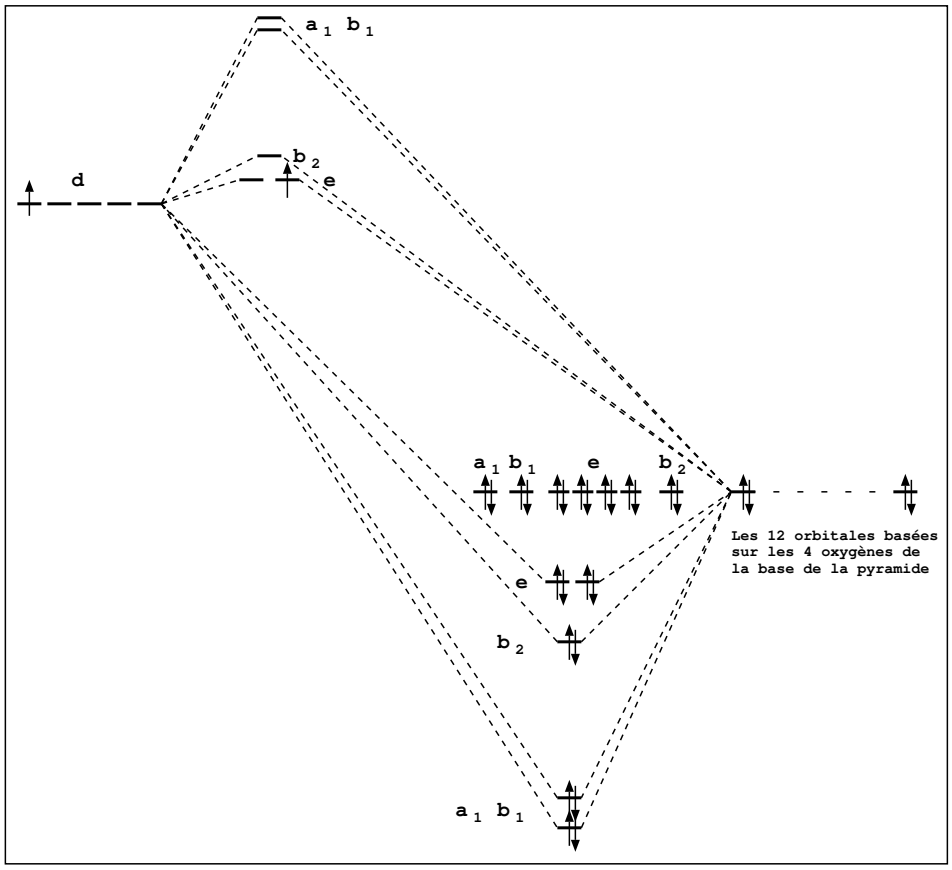


FIG. 1.9 – Les niveaux électroniques du vanadium au centre de la base carrée de la pyramide, dans le cas où l'oxygène apical les affectent très peu. Les orbitales de l'oxygène apical ne sont pas représentées.

2) Comme le montre notre travail (cf chapitre 6), dans le composé $\alpha' NaV_2O_5$ la liaison entre le vanadium et l'oxygène apical n'est plus de type donneur-accepteur, ces atomes forment en fait une molécule de vanadyle grâce à la liaison covalente multiple entre les orbitales d_{z^2}, d_{xz} et d_{yz} du vanadium et les trois orbitales $2p$ de l'oxygène apical de la forme :

$$\frac{1}{N_1}(3d_{z^2} - \varepsilon_1\, 2p_z),\ \frac{1}{N_2}(3d_{xz} + \varepsilon_2\, 2p_x) \text{ et } \frac{1}{N_2}(3d_{yz} + \varepsilon_2\, 2p_y)$$

où N_1 et N_2 sont des facteurs de normalisation et où ε_1 et ε_2 sont de l'ordre de l'unité. Ces orbitales doublement occupées sont très basses en énergie et ne participent donc qu'extrêmement peu au propriétés magnétiques du système.

Bien que le champ de ligand ne soit pas adapté pour traiter les trois orbitales d précédentes (ε_1 et ε_2 ne sont plus très petits devant l'unité), il reste pertinent pour les deux autres qui ne sont impliquées dans aucune liaison covalente. Nous les avons toutes deux représentées sur la figure

suivante accompagnées des combinaisons des orbitales des oxygènes de la base de la pyramide avec lesquelles elles se couplent :

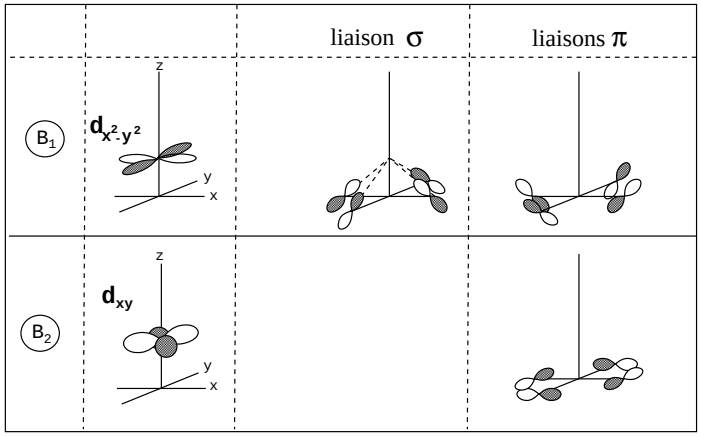


FIG. 1.10 – Cas où le vanadium et l'oxygène apical forment un vanadyle. Toutes les orbitales de valence de l'oxygène apical participent aux liaisons covalentes et ne sont pas représentées. Les orbitales représentées sont les combinaisons des orbitales des oxygènes de la base de la pyramide qui créent le champ de ligand sur les orbitales du vanadium qui ne sont pas impliquées dans les liaisons covalentes.

Le tableau 1.3 donne qualitativement l'intensité du champ de ligand ressenti par ces deux orbitales :

	σ	π
$d_{x^2-y^2}$	moyen	faible
d_{xy}	-	faible

TAB. 1.3 – Intensité du champ de ligand créé par un environnement pyramidal à base carrée quand le vanadium et l'oxygène apical forment un vanadyle.

Le champ de ligand sur l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ comporte des composantes de type σ et de type π alors que l'orbitale d_{xy} ne ressent qu'un champ de type π. L'orbitale *d* la plus basse en énergie est donc dans ce cas l'orbitale d_{xy}. Le composé à valence mixte qui nous intéresse dans le chapitre 6 possédant un électron célibataire pour deux vanadiums, ce dernier se situera principalement dans cette orbitale. Les propriétés magnétiques du composé sont donc basées sur l'orbitale d_{xy} des vanadiums.

La figure 1.11 représente le diagramme énergétique des orbitales de la pyramide VO_5.

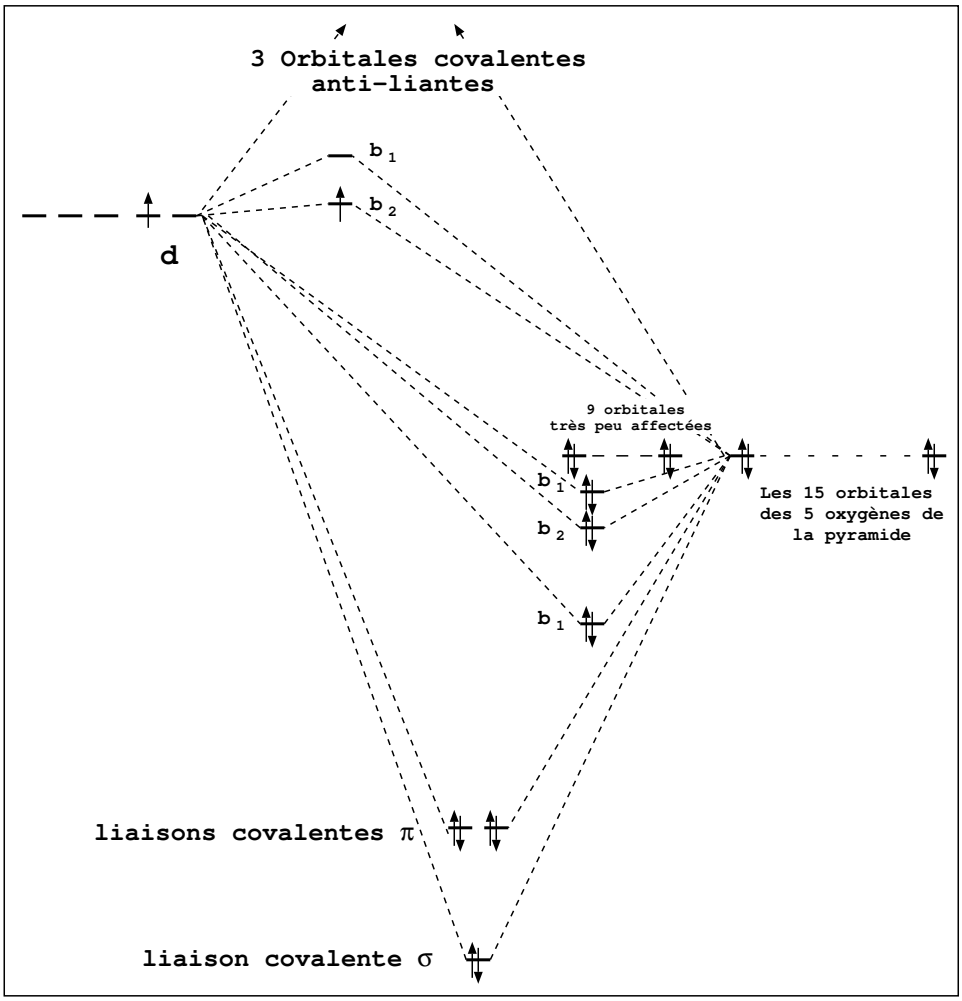


FIG. 1.11 – Les niveaux électroniques de la pyramide à base carrée $V0_5$ quand le vanadium et l'oxygène apical forment un vanadyle.

1.2.2 Interaction entre deux atomes magnétiques.

Maintenant que nous avons présenté l'origine du caractère magnétique d'un atome isolé ou pris dans un champ de ligand, nous pouvons nous intéresser aux interactions qui lient deux sites magnétiques. L'énergie d'interaction due au champ magnétique associé à un spin $1/2$ avec un autre spin $1/2$ distant de 2 Å est de l'ordre du $\mu eV \simeq 10mK$. Si les seules forces magnétiques donnaient leurs propriétés aux matériaux, les couplages seraient complètement masqués par l'agitation thermique aux températures où les phénomènes magnétiques sont pourtant observés. L'origine des couplages magnétiques dans les matériaux est donc à chercher dans les forces électrostatiques, ce qui justifie de ne traiter qu'elles seules. Nous ne détaillerons et n'étudierons ici que les composés dits "fortement corrélés" dans lesquels les électrons magnétiques restent essentiellement localisés sur un atome ou une partie de molécule. Il existe aussi des composés où le magnétisme est

porté par des électrons de conduction, délocalisés sur tout le composé et peu corrélés, ces composés ne seront pas abordés ici.

Après avoir défini les notions de couplage magnétique et d'intégrale de saut entre sites magnétiques, nous donnerons l'origine de ces phénomènes entre deux sites proches selon qu'ils intéragissent directement ou que des mécanismes indirects (passant par l'intermédiaire d'orbitales d'atomes diamagnétiques) leur donnent naissance. Par souci de clarté, nos explications resteront basées sur des interactions entre deux sites magnétiques identiques A et B ayant une seule orbitale magnétique chacun (notées respectivement a et b). Nous détaillerons dans le chapitre 3 une extension à des systèmes possèdant deux électrons et deux orbitales magnétiques par centre pour lesquels l'intégrale d'échange K entre électrons magnétiques sur un même centre doit être prise en compte. Le chapitre 5 donne un exemple d'un tel système. Nous verrons aussi avec les calculs sur la structure basse température de NaV_2O_5 (section 6.3), des exemples où les sites magnétiques couplés ne sont pas équivalents.

1.2.2.1 Couplage magnétique et intégrale de saut.

Le couplage magnétique J entre deux électrons situés sur les orbitales magnétiques a et b est donné par :

$$J = \frac{1}{2}\langle a\bar{b}|H^{eff}|b\bar{a}\rangle$$

où a et b sont les orbitales magnétiques localisées sur les sites A et B respectivement et où H^{eff} regroupe l'ensemble des interactions directes et indirectes qui couplent les déterminants $|a\bar{b}\rangle$ et $|b\bar{a}\rangle$.

D'autres conventions lui donne un signe opposé et/ou sans le facteur multiplicatif 1/2 (voir la section 2.3 sur l'hamiltonien modèle de Heisenberg pour plus de détails). Le couplage magnétique représente la tendance que les électrons ont à se coupler en triplet plutôt qu'en singulet. Il est directement lié à la différence d'énergie entre ces deux états :

$$J = E_S - E_T$$

($J = \pm\frac{1}{2}(E_S - E_T)$ avec les autres conventions).

Seul l'état triplet possède un moment magnétique total non nul et peut donc donner naissance à des composés ferromagnétiques, c'est-à-dire des aimants. Ainsi, quand l'état fondamental est le triplet, on parle de couplage ferromagnétique ($J > 0$), sinon de couplage antiferromagnétique ($J < 0$).

L'intégrale de saut t entre deux orbitales localisées a et b correspond au couplage entre les déterminants où un électron est porté par l'une ou l'autre des orbitales :

$$t = \langle a|H^{eff}|b\rangle$$

où H^{eff} représente ici aussi l'ensemble des interactions directes ou indirectes qui couplent les deux déterminants.

On peut extraire sa valeur à partir de la différence d'énergie entre les deux états doublets D_+ et D_- de même symétrie que les orbitales $(a+b)$ et $(a-b)$ respectivement :

$$t = \frac{E_{D_+} - E_{D_-}}{2}$$

1.2.2.2 Echange direct entre les électrons magnétiques.

L'échange direct est, comme son nom l'indique, la partie du couplage magnétique qui provient du couplage direct entre les déterminants $|a\bar{b}\rangle$ et $|b\bar{a}\rangle$ au travers de l'hamiltonien H du système :

$$J_{direct} = \frac{1}{2}\langle a\bar{b}|H|b\bar{a}\rangle$$

Les déterminants $|a\bar{b}\rangle$ et $|b\bar{a}\rangle$ différant par deux spin-orbitales, seule la partie biélectronique de l'hamiltonien peut les coupler directement, et aucun mécanisme modifiant l'occupation des autres spin-orbitales du système n'est possible. C'est pourquoi nous ne considèrerons que ces deux déterminants basés sur les orbitales a et b sans faire explicitement cas des autres électrons et des orbitales doublement occupées ou virtuelles du système.

Afin de trouver l'expression du couplage direct à partir des intégrales biélectroniques impliquant les orbitales a et b, écrivons les états singulet et triplet à partir des deux déterminants :

$$|\psi_T^0\rangle = \frac{|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}} \quad (1.1)$$

$$|\psi_S^0\rangle = \frac{|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}} \quad (1.2)$$

où l'exposant "^{0}" signale qu'il s'agit de l'expression des fonctions d'onde réduite à la base des deux déterminants $|a\bar{b}\rangle$ et $|b\bar{a}\rangle$.

Comme il est souvent utile et pratique de travailler sur des orbitales adaptées à la symétrie du système, présentons tout de suite la façon complètement équivalente qui permet de récrire ces deux états à partir des orbitales délocalisées g et u (respectivement symétrique et antisymétrique par rapport au centre d'inversion du système) en effectuant une rotation des orbitales. Dans le cas d'orbitales s ou d on a par exemple :

$$g = \frac{a+b}{\sqrt{2}} \qquad\qquad u = \frac{a-b}{\sqrt{2}}$$

Dans le cas d'orbitales p, les signes qui interviennent dans les rotations doivent être intervertis :

$$g = \frac{a-b}{\sqrt{2}} \qquad\qquad u = \frac{a+b}{\sqrt{2}}$$

Dans la base des déterminants exprimés en orbitales adaptées à la symétrie, l'expression des états singulet et triplet devient alors :

$$|\psi^0_{T_u}\rangle = \frac{|u\bar{g}\rangle - |g\bar{u}\rangle}{\sqrt{2}} \tag{1.3}$$

$$|\psi^0_{S_g}\rangle = \frac{|g\bar{g}\rangle - |u\bar{u}\rangle}{\sqrt{2}} \tag{1.4}$$

Cette écriture permet de faire ressortir leur symétrie : l'état triplet est antisymétrique par inversion selon le centre du système (indice u), le singulet est symétrique (indice g).

La rotation inverse permet de retrouver les orbitales localisées a et b à partir de g et u. Dans le cas d'orbitales s ou d on a :

$$a = \frac{g+u}{\sqrt{2}} \qquad\qquad b = \frac{g-u}{\sqrt{2}}$$

L'énergie des deux états qui vaut :

$$\begin{aligned} E_T &= \langle a\bar{b}|H|a\bar{b}\rangle - \langle a\bar{b}|H|b\bar{a}\rangle \\ &= \langle g\bar{u}|H|g\bar{u}\rangle - \langle g\bar{u}|H|u\bar{g}\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_S &= \langle a\bar{b}|H|a\bar{b}\rangle + \langle a\bar{b}|H|b\bar{a}\rangle \\ &= \langle g\bar{u}|H|g\bar{u}\rangle + \langle g\bar{u}|H|u\bar{g}\rangle \end{aligned}$$

nous permet alors de récrire le couplage magnétique sous la forme :

$$\begin{aligned} J_{direct} &= 2\langle a\bar{b}|H|b\bar{a}\rangle = 2K_{ab} \\ &= 2\langle g\bar{u}|H|u\bar{g}\rangle = 2K_{gu} \end{aligned}$$

où K_{ab} ($= K_{gu}$) est l'intégrale d'échange entre les orbitales a et b (g et u).

L'intégrale d'échange étant positive, le terme d'échange direct est toujours ferromagnétique. Il est proportionnel à la densité de recouvrement entre les orbitales et diminue donc exponentiellement avec la distance entre les sites magnétiques. Aux distances typiques entre métaux de transition dans des complexes (supérieures en général à 3Å), il est souvent négligeable (quelques meV).

Pour aller plus loin dans la description des phénomènes qui donnent lieu au couplage magnétique, il faut prendre en compte tous les mécanismes indirects qui permettent, au travers de déterminants intermédiaires qui n'impliquent pas forcément que les orbitales magnétiques, de coupler les déterminants $|a\bar{b}\rangle$ et $|b\bar{a}\rangle$. Nous allons d'abord présenter les mécanismes d'Anderson qui impliquent les états à transfert de charge depuis l'orbitale a vers l'orbitale b ou inversement et qui très souvent apportent les contributions majeures au couplage. Nous présenterons ensuite les mécanismes de De Loth qui sont les seuls, au deuxième ordre de perturbation, à contribuer au couplage magnétique. Nous présenterons enfin quelques mécanismes d'ordre supérieur qui peuvent, dans certains cas, jouer un rôle important.

1.2.2.3 Mécanismes d'Anderson.

Les mécanismes d'Anderson [4] (autrement appelés mécanismes de superéchange ou d'échange cinétique) font intervenir les singulets ioniques $|\psi_{S_g}^{ionique}\rangle$ et $|\psi_{S_u}^{ionique}\rangle$ basés sur les déterminants ioniques $a\bar{a}$ et $b\bar{b}$. Le premier état est symétrique par rapport au centre d'inversion du système alors que le second est antisymétrique :

$$|\psi_{S_g}^{ionique}\rangle = \frac{|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{|g\bar{g}\rangle + |u\bar{u}\rangle}{\sqrt{2}} \tag{1.5}$$

$$|\psi_{S_u}^{ionique}\rangle = \frac{|a\bar{a}\rangle - |b\bar{b}\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{|g\bar{u}\rangle + |u\bar{g}\rangle}{\sqrt{2}} \tag{1.6}$$

Leur énergie vaut :

$$E_{S_g}^{ionique} = U + K_{ab} \tag{1.7}$$

$$E_{S_u}^{ionique} = U - K_{ab} \tag{1.8}$$

où U est l'énergie des déterminants $|a\bar{a}\rangle$ et $|b\bar{b}\rangle$.

Seuls $|\psi_{S_g}^{ionique}\rangle$ et $|\psi_{S_g}^{0}\rangle$ interagissent :

$$\begin{aligned}\langle\psi_{S_g}^{ionique}|H|\psi_{S_g}^{0}\rangle &= \frac{1}{2}\langle a\bar{a}+b\bar{b}|H|a\bar{b}+b\bar{a}\rangle \\ &= 2\langle a\bar{a}|h+G|a\bar{b}\rangle\end{aligned}$$

où h et G sont respectivement les parties monoélectroniques et biélectroniques de l'hamiltonien.

Si le terme monoélectronique ne fait intervenir que des intégrales portant sur les orbitales a et b, le terme biélectronique implique par contre des intégrales faisant intervenir les orbitales occupées du système. Nous désignerons alors les orbitales occupées par p et q, l'ensemble de ces orbitales sera noté $(coeur)$. On peut récrire le couplage entre les singulets sous la forme :

$$\begin{aligned}\langle\psi_{S_g}^{ionique}|H|\psi_{S_g}^{0}\rangle &= 2\langle(coeur)a\bar{a}|h+G|(coeur)a\bar{b}\rangle \\ &= \langle(p\bar{p}q\bar{q}\ldots)a\bar{a}|h+G|(p\bar{p}q\bar{q}\ldots)a\bar{b}\rangle\end{aligned}$$

Qui peut enfin s'écrire en fonction de l'opérateur de Fock :

$$\begin{aligned}\langle\psi_{S_g}^{ionique}|H|\psi_{S_g}^{0}\rangle &= 2F_{ab} = 2\langle a|F|b\rangle \\ &= 2\langle a|h+J_a+\sum_{p\in occ}(2J_p-K_p)|b\rangle\end{aligned}$$

où p parcourt toutes les orbitales doublement occupées, J_p et K_p sont les opérateurs coulombien et d'échange de l'orbitale occupée p, J_a est l'opérateur coulombien de l'orbitale a.

Il résulte de cette interaction un abaissement du singulet fondamental et donc une composante antiferromagnétique au couplage qui vaut :

$$\frac{U-\sqrt{U^2-16F_{ab}^2}}{2} \tag{1.9}$$

qui, si $U >> F_{ab}$, donne $-4\frac{F_{ab}^2}{U}$.

A ce niveau de description, le couplage magnétique s'exprime donc comme :

$$J = 2K_{ab} - 4\frac{F_{ab}^2}{U} \tag{1.10}$$

Il est important de noter que la valeur du terme de superéchange dépend du jeu d'orbitales utilisé. Si les orbitales magnétiques sont très localisées, U est grand, les queues de délocalisation de a sur B et de b sur A et donc le terme F_{ab} sont peu importants. La contribution du superéchange est alors faible. Par contre, les orbitales SCF sont très délocalisées et donnent par conséquent une forte participation aux mécanismes d'Anderson.

Ce sont en fait les contributions de tous les mécanismes qui sont modifiées avec le choix du jeu d'orbitales. Ainsi, quand la délocalisation augmente, l'échange direct est lui aussi augmenté, compensant partiellement la contribution antiferromagnétique due à l'augmentation concomitante des mécanismes d'Anderson. Bien évidemment, la somme de la participation de tous les mécanismes possibles (c'est-à-dire l'IC totale) donne un couplage magnétique constant quel que soit le jeu d'orbitales utilisé.

1.2.2.4 Mécanismes de De Loth.

Principe. De Loth [5] *et al.* ont proposé un développement perturbatif des fonctions d'onde triplet et singulet dont l'ordre zéro est donné par les relations 1.11 et 1.12 . Tronquant au deuxième ordre ce développement, ils ont détaillé et classé les effets sur le couplage magnétique qui en résultent à partir d'orbitales localisées.

Les orbitales de systèmes magnétiques peuvent clairement être distinguées selon qu'elles sont essentiellement doublement occupées (orbitales notées p et q), magnétiques (les orbitales a et b) ou essentiellement vides (orbitales i et j) dans les états singulet et triplet du bas du spectre.

Le développement au deuxième ordre des deux fonctions d'ondes donne des énergies :

$$E_T^2 = \sum_I \frac{\langle \psi_T^0 | H | \phi_I \rangle^2}{E_T^0 - E_I} \tag{1.11}$$

$$E_S^2 = \sum_I \frac{\langle \psi_S^0 | H | \phi_I \rangle^2}{E_S^0 - E_I} \tag{1.12}$$

où ϕ_I est un déterminant excité qui interagit avec ψ_T^0 ou ψ_S^0, E_I est son énergie.

Suivant J. P. Malrieu [6], ne considèrons plus les énergies absolues, mais leur différence :

$$E_S^2 - E_T^2 = \frac{1}{2}\sum_I \frac{\langle (coeur)(a\bar{b}+b\bar{a})|H|\phi_I\rangle^2}{E_S^0 - E_I} - \frac{\langle (coeur)(a\bar{b}-b\bar{a})|H|\phi_I\rangle^2}{E_T^0 - E_I} \tag{1.13}$$

Supposant que $|E_S^0 - E_T^0| << |E_I - E_S^0|, |E_I - E_T^0|$, ce qui revient à négliger l'échange direct devant une énergie d'excitation électronique, on a $E_I - E_S^0 = E_I - E_T^0 = \Delta E_I$. On obtient alors :

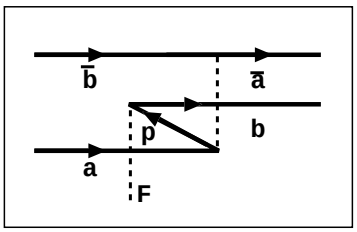
$$E_S^2 - E_T^2 = 2\sum_I \frac{\langle (coeur)a\bar{b}|H|\phi_I\rangle\langle\phi_I|H|(coeur)b\bar{a}\rangle}{\Delta E_I} \tag{1.14}$$

On s'aperçoit que seuls les déterminants simultanément couplés à $|(coeur)a\bar{b}\rangle$ et $|(coeur)b\bar{a}\rangle$ agissent sur la différence d'énergie entre les deux états. La compensation stricte des effets des autres déterminants passe par la supposition, implicite dans ce raisonnement, que les orbitales utilisées soient communes aux deux états.

La réduction considérable de l'espace des déterminants à prendre en compte que permet le calcul de la seule différence d'énergie est à l'origine des méthodes DDCI et DDCI2 (voir la section 4.2.3.3).

Les contributions au couplage magnétique telles que les ont classées De Loth *et al.* sont décrites dans les paragraphes suivants. Pour chacun des mécanismes, nous avons donné le nombre de déterminants qui participent dans le cas d'un système à deux orbitales magnétiques et deux électrons célibataires où n_o et n_v représentent respectivement le nombre d'orbitales occupées et virtuelles du système.

Polarisation des orbitales occupées.



Elle correspond aux excitations d'un électron depuis une orbitale occupée vers une orbitale magnétique. Le déterminant intermédiaire est $|\bar{p}ab\bar{b}\rangle$

ou un des trois autres déterminants $|p\bar{a}b\bar{b}\rangle$, $|\bar{p}a\bar{a}b\rangle$ ou $|pa\bar{a}\bar{b}\rangle$ équivalents par symétrie de spin ou par la symétrie entre les orbitales *a* et *b*.

Les contributions dues à chacun de ces types de déterminants valent respectivement $-\frac{F_{pb}\langle p|K_a|b\rangle}{\Delta E_{p\to b}}$, $-\frac{F_{pb}\langle p|K_a|b\rangle}{\Delta E_{p\to b}}$, $-\frac{F_{pa}\langle p|K_b|a\rangle}{\Delta E_{p\to a}}$ et $-\frac{F_{pa}\langle p|K_b|a\rangle}{\Delta E_{p\to a}}$ où $\Delta E_{p\to a}$ (ou $\Delta E_{p\to b}$) est l'énergie d'excitation d'un électron de spin α ou β de l'orbitale *p* vers l'orbitale *a* (ou *b*).

La symétrie du système implique que par sommation sur toutes les orbitales occupées on obtienne une contribution perturbative totale au couplage magnétique de :

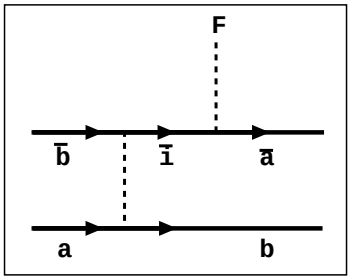
$$-4\sum_{p\in occ}\frac{F_{pa}\langle a|K_b|p\rangle}{\Delta E_{p\to a}}$$

Du choix du jeu commun d'orbitales dépendra l'intensité et le signe de la contribution de ce type de mécanismes. En effet, le théorème de Brillouin conduit à l'annulation des interactions avec l'état pour lequel les orbitales sont optimisées au niveau Hartree-Fock, mais n'empêche pas ces mécanismes d'abaisser l'énergie de l'autre état et donc de participer à la valeur du couplage magnétique. Ainsi, si les orbitales sont les orbitales Hartree-Fock du triplet, ces mécanismes apportent une contribution antiferromagnétique, si on se base par contre sur les orbitales optimisées pour le singulet, ils apportent une contribution ferromagnétique.

La polarisation des orbitales occupées permet ainsi de compenser partiellement les effets qui font qu'à l'ordre zéro (quand les états sont décomposés sur les seuls déterminants $a\bar{b}$ et $b\bar{a}$, voir les relations 1.11 et 1.12), l'énergie du triplet ψ_T^0 est plus haute sur les orbitale HF du singulet ψ_S^0 que sur son propre jeu d'orbitales HF (et favorise donc l'antiferromagnétisme), et inversement.

On compte $(4\,n_o)$ déterminants participant à ce mécanisme.

Polarisation des orbitales actives.



Elle correspond aux excitations d'un électron depuis une orbitale magnétique vers une orbitale virtuelle. Le déterminant intermédiaire est de la

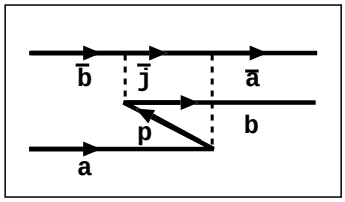
forme $|b\bar{i}\rangle$ (ou d'une des formes équivalentes par symétrie de spin et par symétrie entre a et b). Ce mécanisme apporte une contribution totale au couplage magnétique de :

$$-4 \sum_{i \in virt} \frac{F_{ai} \langle a|K_b|i\rangle}{\Delta E_{a \to i}}$$

Les mêmes remarques que pour la polarisation des orbitales occupées quant à l'utilisation du jeu commun d'orbitales s'appliquent ici.

On compte $(4\ n_v)$ déterminants participant à ce mécanisme.

Double polarisation de spin.

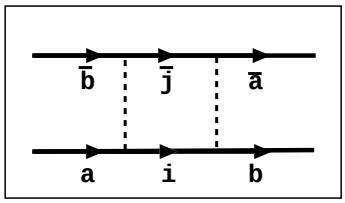


Elle correspond aux excitations d'un électron depuis une orbitale occupée vers une orbitale virtuelle avec retournement de spin. Pour conserver la multiplicité de spin totale, un retournement inverse a lieu simultanément sur un des électrons magnétiques. Le déterminant intermédiaire est de la forme $|\bar{p}ab\bar{i}\rangle$ (et formes équivalentes). Ce mécanisme apporte une contribution totale de :

$$-4 \sum_{i \in virt} \sum_{p \in occ} \frac{\langle p|K_a|i\rangle\langle i|K_b|p\rangle}{\Delta E_{p \to i}}$$

On compte $(2\ n_o\ *\ n_v)$ déterminants participant à ce mécanisme.

Transfert de charge métal-ligand.



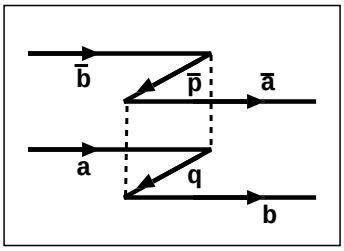
Il correspond aux double-excitations de deux électrons depuis les orbitales magnétiques vers une ou deux orbitales virtuelles. Le nom de ce mécanisme vient du fait que ces mécanismes sont importants quand ils concernent des orbitales de métaux de transition et des orbitales des ligands

pontants entre les métaux. Le déterminant intermédiaire est de la forme $|i\bar{j}\rangle$ (et formes équivalentes). Ce mécanisme apporte une contribution totale de :

$$-2\sum_{i,j\in virt}\frac{\langle ab||ij\rangle\langle ij||ba\rangle}{\Delta E_{a,b\to i,j}}$$

On compte (n_v^2) déterminants participant à ce mécanisme.

Transfert de charge ligand-métal.

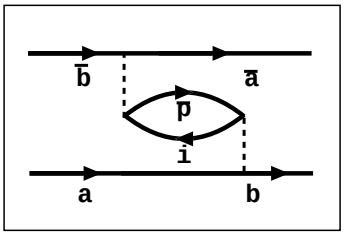


Il correspond aux double-excitations de deux électrons depuis une ou deux orbitales occupées vers les orbitales magnétiques. Le déterminant indermédiaire est de la forme $|p\bar{q}a\bar{a}b\bar{b}\rangle$. Ce mécanisme apporte une contribution totale de :

$$-2\sum_{p,q\in occ}\frac{\langle ab||pq\rangle\langle pq||ba\rangle}{\Delta E_{p,q\to a,b}}$$

On compte (n_o^2) déterminants participant à ce mécanisme.

Superéchange+polarisation.



Il correspond à la double excitation simultanée d'un électron depuis une orbitale occupée vers une orbitale virtuelle et d'un électron d'un orbitale magnétique à l'autre. Le déterminant indermédiaire est de la forme $|ap\bar{b}b\rangle$. Ce mécanisme apporte une contribution totale de :

$$\sum_{p\in occ}\sum_{i\in virt}\frac{8\langle ap||bi\rangle^2-4\langle ap||bi\rangle\left(\langle ab||pi\rangle\langle ab||ip\rangle\right)}{\Delta E_{p\to a}}$$

On compte $(2\ n_o\ *\ n_v)$ déterminants participant à ce mécanisme.

Déterminants qui ne participent pas. Les déterminants intermédiaires qui ne se couplent pas simultanément et directement avec les deux déterminants $|a\bar{b}\rangle$ et $|\bar{a}b\rangle$ sont du type $|\bar{p}a\bar{b}i\rangle$, $|p\bar{q}a\bar{a}\bar{b}i\rangle$, $|pai\bar{j}\rangle$ ou $|\bar{p}\bar{q}ab\bar{i}j\rangle$. Ils correspondent respectivement aux monoexcitations $c_i^\dagger c_p$ (depuis une orbitale occupée vers une orbitale virtuelle), aux diexcitations $c_{\bar{a}}^\dagger c_{\bar{i}}^\dagger c_{\bar{p}} c_q$ (depuis deux orbitales occupées vers une magnétique et une virtuelle), $c_{\bar{i}}^\dagger c_{\bar{j}}^\dagger c_{\bar{b}} c_{\bar{p}}$ (depuis une occupée et une magnétique vers deux virtuelles), $c_j^\dagger c_i^\dagger c_q c_p$ (depuis deux occupées vers deux virtuelles). Elles sont respectivement au nombre de $(n_o * n_v)$, $(n_o^2 * n_v)$, $(n_o * n_v^2)$ et $(n_o^2 * n_v^2)$ pour un système de deux électrons magnétiques et deux orbitales magnétiques. Dans la plupart des composés, n_o et n_v étant très supérieurs au nombre d'orbitales magnétiques, le terme $(n_o^2 * n_v^2)$ domine largement devant les autres termes. Ainsi, les déterminants diexcités participant au deuxième ordre de perturbation à la différence d'énergie entre les états magnétiques ne représentent qu'une infime partie de l'ensemble des déterminants.

Contribution Physique	$\|\phi_I\rangle$	**Correction perturbative**	Degré d'excitation
Echange cinétique (superéchange)	$\|a\bar{a}\rangle$ $\|b\bar{b}\rangle$	$-4\frac{F_{ab}^2}{\Delta E_{a\to b}}$	mono
Polarisation des orbitales occupées	$\|a\bar{p}b\bar{b}\rangle$ $\|a\bar{a}p\bar{b}\rangle$	$-4\sum_{p\in occ}\frac{F_{pa}\langle a\|K_b\|p\rangle}{\Delta E_{p\to a}}$	mono
Polarisation des orbitales actives	$\|a\bar{i}\rangle$ $\|i\bar{b}\rangle$	$-4\sum_{i\in virt}\frac{F_{ai}\langle a\|K_b\|i\rangle}{\Delta E_{a\to i}}$	mono
Double polarisation de spin	$\|\bar{p}\bar{i}ab\rangle$ $\|\bar{a}\bar{b}pi\rangle$	$-4\sum_{i\in virt}\sum_{p\in occ}\frac{\langle p\|K_a\|i\rangle\langle i\|K_b\|p\rangle}{\Delta E_{p\to i}}$	double
Transfert de charge métal-ligand	$\|i\bar{j}\rangle$	$-2\sum_{i,j\in occ}\frac{\langle ab\|\|ij\rangle\langle ij\|\|ba\rangle}{\Delta E_{i,j\to a,b}}$	double
Transfert de charge ligand-métal	$\|p\bar{q}a\bar{a}\bar{b}\bar{b}\rangle$	$-2\sum_{p,q\in occ}\frac{\langle ab\|\|pq\rangle\langle pq\|\|ba\rangle}{\Delta E_{p,q\to a,b}}$	double
Superéchange + polarisation	$i\bar{p}\bar{b}\bar{b}$ $i\bar{p}a\bar{a}$	$\sum_{p\in occ}\sum_{i\in virt}\frac{8\langle ap\|\|bi\rangle^2-4\langle ap\|\|bi\rangle(\langle ab\|\|pi\rangle\langle ab\|\|ip\rangle)}{\Delta E_{p\to a}}$	double

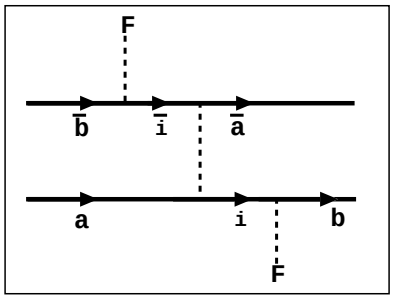
TAB. 1.4 – Les contributions perturbatives au couplage magnétique des mécanismes issus d'un développement au deuxième ordre de perturbation.

1.2.2.5 Autres mécanismes.

Parmi la multitude des mécanismes issus d'un développement perturbatif d'ordre supérieur, nous en signalerons deux, agissant au troisième ordre de

perturbation, qui apportent une contribution ferromagnétique et qui peuvent avoir dans certains cas des effets très importants. Ils sont détaillés dans la référence [7].

Le premier consiste en un saut de $\overline{b}$ vers $\overline{i}$, où i est une orbitale virtuelle localisée sur le site A, suivi de l'échange entre a et $\overline{i}$ suivi enfin du saut de i vers b. Il peut se représenter ainsi :



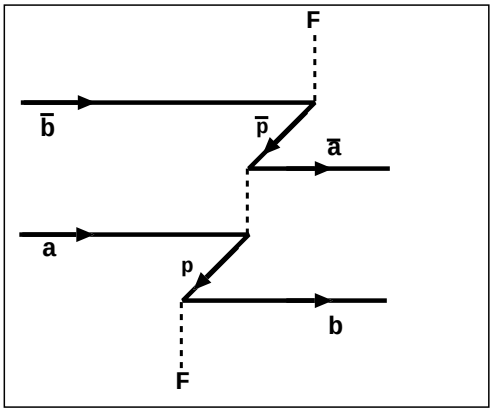
Le couplage entre $a\overline{i}$ et $\overline{a}i$, qui permet la deuxième interaction, vaut K_{ai}, il peut être grand car l'intégrale d'échange est monocentrique. En vertu de la règle de Hund, les états triplets formés sur ces déterminants sont plus bas en énergie que les états singulets, la contribution de ce mécanisme au couplage entre les deux sites est alors ferromagnétique.

Perturbativement, la contribution totale de tous les déterminants participant à ce type de mécanisme vaut :

$$4 \sum_{i \in virt(A)} \frac{F_{bi} K_{ai}}{E_{b \to i}}$$

où i parcourt toutes les orbitales virtuelles localisées sur A.

De la même façon, les mécanismes passant par des déterminants issus du saut d'un électron depuis des orbitales occupées d'un des sites vers l'orbitale magnétique de l'autre peuvent être représentés par :



où l'orbitale p est une orbitale occupée portée par le site A.

Ils donnent la contribution ferromagnétique suivante :

$$4 \sum_{p \in occ(A)} \frac{F_{pb} K_{ap}}{E_{p \to b}}$$

où p parcourt toutes les orbitales occupées localisées sur A.

On peut remarquer que les déterminants impliqués appartiennent à l'ensemble des déterminants participant aux mécanismes de polarisation des orbitales occupées ou virtuelles.

1.2.2.6 Détail des mécanismes de saut direct et indirect.

Saut direct. Le saut direct d'un électron d'un site à un autre dépend du nombre d'électrons présents dans les deux orbitales concernées par le saut. Si seul l'électron qui saute est présent, on a :

$$t = \langle a|H|b\rangle = \langle a|F|b\rangle = F_{ab}$$

où F est l'opérateur de Fock :

$$F = \sum_i h(i) + \sum_{p \in occ} 2J_p - K_p$$

où h est l'opérateur monoélectronique, i parcourt les orbitales magnétiques, J et K sont les opérateurs coulombiens et d'échange, p parcourt les orbitales occupées.

Si un autre électron "immobile" est présent dans a ou b, on a :

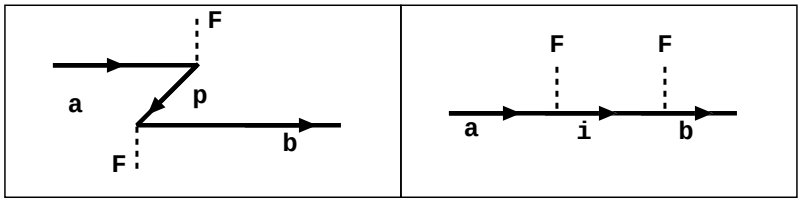
$$t_2 = \langle a\bar{b}|H|a\bar{a}\rangle = \langle a\bar{b}|H|b\bar{b}\rangle = F_{ab} + \langle a|J_a|b\rangle$$

Si deux autres électrons "immobiles" sont présents dans a ou b, on a :

$$t_3 = \langle ab\bar{a}|H|ab\bar{b}\rangle = F_{ab} + \langle a|J_a + J_b|b\rangle = F_{ab} + 2\langle a|J_a|b\rangle$$

Saut indirect. Les principaux mécanismes indirects issus d'un développement perturbatif au deuxième ordre qui conduisent au saut d'un électron de l'orbitale *a* à l'orbitale *b* consistent en des sauts successifs. Nous verrons leur importance dans un système ponté au travers de l'étude du complexe du vanadium. Ces mécanismes sont représentés, selon l'occupation des orbitales entre lesquelles s'effectue le saut, sur les schémas des trois figures qui suivent.

Les mécanismes qui contribuent à t grâce à la participation d'orbitales occupées ou virtuelles correspondent respectivement aux diagrammes de gauche et de droite ci-dessous :



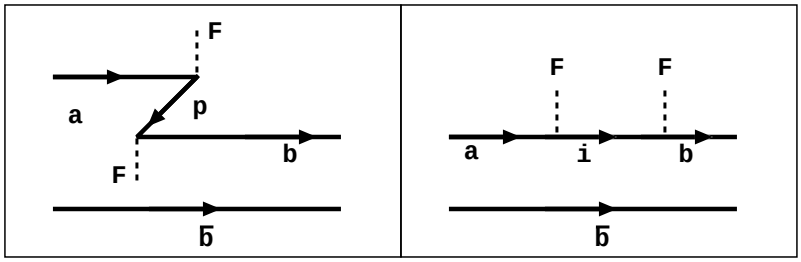
Les contributions perturbatives impliquant les orbitales occupées vallent :

$$\sum_{p\in occ} \frac{\langle p|F+J_a-K_a-J_p+K_p|b\rangle\langle p|F+J_b-K_b-J_p+K_p|a\rangle}{\Delta E_{p\to a}}$$

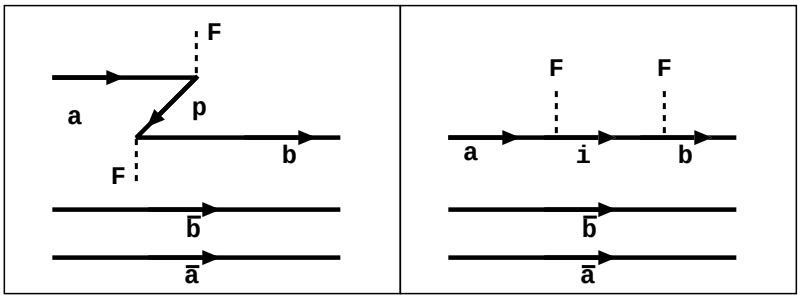
Et celles impliquant les orbitales virtuelles :

$$\sum_{i\in virt} \frac{F_{ai}F_{bi}}{\Delta E_{a\to i}}$$

Les mécanismes qui participent à t_2 au travers d'orbitales occupées et virtuelles correspondent aux diagrammes :



Les mécanismes qui participent à t_3 au travers d'orbitales occupées et virtuelles correspondent aux diagrammes :



1.3 Vers la théorie macroscopique.

Tous les matériaux placés dans un champ magnétique extérieur réagissent en créant un champ magnétique induit. Lorsque ce champ s'oppose au champ magnétique extérieur, on parle de composé diamagnétique ou dans le cas contraire, de composé paramagnétique. La réaction au champ magnétique, négligée dans les explications précédentes, doit maintenant être prise en compte. Pour donner un ordre de grandeur, un spin $1/2$ placé dans un champ magnétique de 10 T acquiert une énergie de l'ordre du *meV* à comparer au μeV typique de l'énergie qu'il acquierait par interaction avec le champ magnétique dû à un spin $1/2$ distant de 2Å. La connaissance microscopique du système permettant de comprendre les phénomènes observés ou de prévoir le comportement d'un système donné, nous allons maintenant présenter le passage du monde microscopique au monde macroscopique.

Avant toutes choses, donnons quelques définitions qui nous seront nécessaires par la suite. Le champ magnétique extérieur $\vec{B}$ induit une aimantation $\vec{M}$ (moment magnétique par unité de volume) du composé qui s'exprime comme :

$$\vec{M} = -N\frac{\partial F}{\partial \vec{B}} \tag{1.15}$$

où N est le nombre d'atomes par unité de volume.

F est l'énergie libre du système :

$$F = -kT \log \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \tag{1.16}$$

où la somme sur n correspond aux états propres d'énergie E_n du système sous champ.

On obtient donc :

$$\vec{M} = -N\frac{\sum_n \frac{\partial E_n}{\partial \vec{B}} e^{\frac{-E_n}{kT}}}{\sum_n e^{\frac{-E_n}{kT}}} \tag{1.17}$$

On peut voir que $\frac{\partial E_n}{\partial \vec{B}}$ correspond à l'aimantation μ_n due à l'état n et écrire :

$$\vec{M} = -N\frac{\sum_n \mu_n e^{\frac{-E_n}{kT}}}{\sum_n e^{\frac{-E_n}{kT}}} \tag{1.18}$$

Si le seul état fondamental d'énergie E est peuplé thermiquement, on peut écrire :

$$\vec{M} = -N\frac{\partial E}{\partial \vec{B}} \tag{1.19}$$

Une autre quantité importante est la susceptibilité molaire car c'est elle qui est mesurée expérimentalement. Elle correspond à la réponse linéaire de l'aimantation au champ magnétique :

$$\vec{\vec{\chi}} = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{B}} \tag{1.20}$$

$\vec{\vec{\chi}}$ est un tenseur d'ordre deux, mais on peut toujours trouver un système d'axe dans lequel $\vec{\vec{\chi}}$ est diagonal. Pour un matériau magnétiquement isotrope, $\vec{\vec{\chi}} = \lambda\, Id$, où Id est la matrice identité.

1.3.1 Diamagnétisme.

Lorsque le matériau n'est formé que de couches fermées qui ont un moment magnétique nul, sa seule réaction au champ magnétique extérieur est décrite par la loi de Lenz. Elle est de nature purement classique : elle correspond au champ magnétique induit par la modification de la trajectoire des électrons due au champ magnétique extérieur. Cet effet est appelé diamagnétique, il est toujours présent quel que soit le matériau. Tous les composés ne comprenant que des atomes qui n'ont pas de moment magnétique permanent sont diamagnétiques. On peut calculer la susceptibilité diamagnétique due à un électron à partir de son rayon orbitalaire moyen (R) :

$$\chi_{atome} = -\frac{e^2}{6m_e}R^2 \tag{1.21}$$

On peut noter qu'elle est indépendante de la température et du champ magnétique appliqué (tant qu'ils ne modifient pas trop le rayon moyen des orbitales atomiques).

Quant aux noyaux, leurs vitesses étant très souvent beaucoup plus faible que celles des électrons (cf chapitre 4.1), on peut négliger leur contribution au diamagnétisme.

Pour donner un ordre de grandeur, la susceptibilité diamagnétique typique d'un atome ou ion de métal de transition est de l'ordre de 10^{-27} à $10^{-26}\ m^2\ C^2\ kg^{-1}$.

Tous les électrons de tous les atomes apportant leur contribution au diamagnétisme, il convient de sommer la contribution de chacun pour obtenir la susceptibilité totale. Ainsi, la masse molaire *MM* étant proportionnelle au nombre d'électrons par mole du matériau, la susceptibilité molaire est assez bien reproduite par la formule empirique [8] :

$$\chi^D = -k\ MM(10^{-6} cm^3\ mol^{-1}) \tag{1.22}$$

où MM est la masse molaire du composé et k un facteur compris entre $0,4$ et $0,5$.

1.3.2 Paramagnétisme.

Au sein des matériaux qui possèdent des moments magnétiques permanents, il convient de distinguer ceux dont les moments ne sont pas ordonnés (en champ extérieur nul) de ceux qui ont des moments couplés ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement.

Considérons tout d'abord un matériau possédant des moments magnétiques permanents orientés aléatoirement lorsqu'ils ne sont soumis à aucun champ extérieur. Il s'agit en fait d'un cas où l'agitation thermique est suffisamment grande pour briser toute tentative d'arrangement ferro ou antiferromagnétique. Placés dans un champ magnétique extérieur, ces moments vont avoir tendance à s'aligner avec lui, créant ainsi un champ magnétique qui renforce le champ extérieur. Ce champ se superpose au champ créé par l'effet diamagnétique toujours présent et qui porte sur tous les électrons du système. Selon l'effet dominant, le champ magnétique total résultant sera aligné ou opposé au champ extérieur et le composé aura un comportement para ou diamagnétique. Pour la plupart des composés ayant des électrons célibataires, l'effet paramagnétique domine sauf dans le cas de composés à très fort poids molaire. L'arrangement des moments magnétiques avec le champ extérieur étant en compétition avec l'agitation thermique qui tend à les désordonner, on comprend que le paramagnétisme sera très sensible à la température. Ainsi, le moment magnétique induit augmente quand baisse la température (cf la loi de Curie 1.24) sauf pour les matériaux où le magnétisme est porté par les électrons de conduction (appelé paramagnétisme de Pauli), cas que nous n'aborderons pas.

Les effets para et diamagnétiques étant tous deux actifs, il convient de séparer χ en deux parties :

$$\chi = \chi^D + \chi^P$$

où χ^D et χ^P sont respectivement les composantes diamagnétiques et paramagnétiques de la susceptibilité. Nous ne nous intéresserons maintenant plus qu'à la partie paramagnétique, les effets diamagnétiques étant négligeables ou bien retranchés de la susceptibilité et de l'aimantation totale.

Soit un système dont les propriétés magnétiques proviennent uniquement du moment magnétique de spin de sites porteurs d'un électron célibataire chacun. L'énergie acquise par un électron quand on lui applique un champ magnétique $\vec{B}$ orienté selon l'axe z ($\vec{B} = \|\vec{B}\|\vec{z}$) vaut :

$$\varepsilon_{mag} = -\vec{\mu}.\vec{B} = -\mu_z.B$$

La relation entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ et le spin $\vec{S}$:

$$\vec{\mu} \simeq -\frac{q_e}{m_e}\vec{S}$$

nous permet d'obtenir :

$$\varepsilon_{mag} = \frac{q_e}{m_e}S_z B$$

Ce qui nous donne finalement :

$$\varepsilon_{mag} = \pm\mu_B B$$

selon que la projection du spin est orientée dans le sens des z positifs ($\uparrow$, signe +) ou en sens opposé ($\downarrow$, signe -). La quantité $\mu_B = \frac{\hbar q_e}{2m_e}$ est le magnéton de Bohr.

La probabilité sur chaque site d'avoir l'une ou l'autre des projections de spin possibles s'exprime alors comme :

$$\begin{aligned} P_\uparrow &= \frac{e^{-\frac{\mu_B B}{kT}}}{e^{+\frac{\mu_B B}{kT}} + e^{-\frac{\mu_B B}{kT}}} \\ P_\downarrow &= \frac{e^{+\frac{\mu_B B}{kT}}}{e^{+\frac{\mu_B B}{kT}} + e^{-\frac{\mu_B B}{kT}}} \end{aligned}$$

k étant la constante de Boltzmann et T la température.

La valeur moyenne du moment magnétique atomique est simplement la différence entre $P_\uparrow$ et $P_\downarrow$ multipliée par le moment magnétique d'un électron :

$$< \mu > = \mu_B \frac{e^{+\frac{\mu_B B}{kT}} - e^{-\frac{\mu_B B}{kT}}}{e^{+\frac{\mu_B B}{kT}} + e^{-\frac{\mu_B B}{kT}}} = \mu_B \tanh(\frac{\mu_B B}{kT})$$

La composante paramagnétique de $\vec{M}$ s'exprime enfin comme :

$$\vec{M}^P = N\mu_B \tanh(\frac{\mu_B B}{kT})\vec{z} \tag{1.23}$$

où N désigne le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume.

En champ faible et/ou température élevée, $\frac{\mu_B B}{kT} << 1$ si bien que $\tanh(\frac{\mu_B B}{kT}) \rightarrow \frac{\mu_B B}{kT}$, on peut simplifier l'expression :

$$\vec{M}^P = N\frac{\mu_B^2 \vec{B}}{kT} \tag{1.24}$$

$$\chi^P = N\frac{\mu_B^2}{kT} \tag{1.25}$$

On a "retrouvé" la célèbre loi de Curie-Langevin (entre spins $S = 1/2$) qui établit la dépendance de la susceptibilité en raison inverse de la température.

Généralisons le raisonnement précédent en considérant non plus que les sites magnétiques portent uniquement un moment angulaire de spin $S = 1/2$ mais qu'ils portent un moment angulaire de spin quelconque $\vec{S} = \sum_i \vec{s_i}$ et un moment orbitalaire $\vec{L} = \sum_i \vec{l_i}$ (où i parcourt les électrons non appariés des sites magnétiques et où s_i et l_i sont le spin et le moment orbitalaire de l'électron i). On associe à chacun le moment magnétique correspondant :

$$\vec{\mu_L} = -\frac{q_e}{2m_e}\vec{L} \tag{1.26}$$

$$\vec{\mu_S} = -2,0023\frac{q_e}{2m_e}\vec{S} \simeq -\frac{q_e}{m_e}\vec{S} \tag{1.27}$$

où q_e est la charge de l'électron, m_e sa masse.

En négligeant la composante de $\vec{L}$ et $\vec{S}$ perpendiculaire au champ magnétique extérieur, on peut écrire $\vec{\mu}$ en fonction du moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$:

$$\vec{\mu} = -g(J,L,S)\frac{q_e}{2m}\vec{J} \tag{1.28}$$

où

$$g(J,L,S) = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{1.29}$$

est appelé rapport gyromagnétique ou facteur de Landé. Il a une valeur inférieure à 2, un moment purement orbitalaire lui donnant une valeur de 1 et un moment purement de spin une valeur de 2, les autres valeurs correspondant à un couplage des deux moments. On allège souvent l'écriture en le notant simplement g.

Tenons compte de la discontinuité de la projection J_z du moment angulaire $\vec{J}$ selon l'axe z qui ne peut prendre que des valeurs de l'ensemble :

$$(j\hbar, (j-1)\hbar, (j-2)\hbar, ..., (-j+2)\hbar, (-j+1)\hbar, -j\hbar)$$

j étant le nombre quantique de moment angulaire total.

La mécanique statistique nous permet alors de déterminer la probabilité de chacune des valeurs possibles de J_z en fonction du champ magnétique et de la température et nous obtenons une expression similaire à 1.23 :

$$\vec{M}^P = N\mu \tanh(\frac{\mu B}{3kT})\vec{z} \tag{1.30}$$

où $\mu = g\sqrt{j(j+1)}\mu_B$.

Si maintenant nous nous plaçons à $\frac{\mu B}{kT} << 1$, nous obtenons la loi de Curie-Langevin entre porteurs de moment magnétique $\vec{J}$:

$$\vec{M}^P = Ng^2 j(j+1)\frac{\mu_B^2 \vec{B}}{3kT} \tag{1.31}$$

$$\chi^P = Ng^2 j(j+1)\frac{\mu_B^2}{3kT} \tag{1.32}$$

N pouvant être extrait par d'autres méthodes, la mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température permet d'extraire la valeur des moments magnétiques atomiques. C'est historiquement une des premières formules permettant, à partir de la mesure d'une grandeur macroscopique (la susceptibilité), de trouver une grandeur microscopique (le moment magnétique atomique).

Pour être tout à fait général, il faudrait considérer les effets du champ magnétique sur tous les moments angulaires $\vec{J}$ différents et appliquer la même logique que précédemment sur tous les états d'énergie E_n engendrés :

$$\vec{M} = \frac{N\sum_n (-\frac{\partial E_n}{\partial B})e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}$$

Telle quelle, l'expression précédente n'est pas facile d'utilisation. Une simplification très importante due à Van Vleck [10] a permis de dépasser ce problème. Considérons tout d'abord que l'énergie des états du composé varie linéairement avec le champ magnétique appliqué :

$$E_n = \varepsilon_n^{(0)} + \mu_n B$$

où μ_n est le moment magnétique associé à l'état n. Il est identique au coefficient de Zeemann d'ordre un.

Supposons que l'énergie due à l'interaction avec le champ magnétique est petite devant l'écart d'énergie entre deux états non dégénérés en champ

nul, c'est-à-dire que le champ est suffisamment petit pour ne pas induire de croisement d'états. Le développement :

$$e^{\frac{-E_n}{kT}} = e^{-(\frac{\varepsilon_n^{(0)}}{kT} + \frac{\mu_n B}{kT} + \ldots)} = e^{\frac{\varepsilon_n^{(0)}}{kT}}(1 - \mu_n \frac{B}{kT}) \tag{1.33}$$

est alors justifié.

On obtient alors

$$M = \frac{N\sum_n \mu_n (1 - \mu_n \frac{B}{kT}) e^{\frac{-\varepsilon_n^{(0)}}{kT}}}{\sum_n (1 - \mu_n \frac{B}{kT}) e^{\frac{-\varepsilon_n^{(0)}}{kT}}}$$

Supposons finalement que nous avons affaire à un composé ne présentant pas de moment magnétique total sans champ extérieur (ce qui exclue les aimants). On a alors

$$\sum_n \mu_n e^{\frac{\varepsilon_n^{(0)}}{kT}} = 0$$

ce qui nous conduit à la formule de Van Vleck

$$\vec{M} = \frac{N\vec{B}\sum_n (\frac{{\mu_n}^2}{kT}) e^{-\frac{\varepsilon_n^{(0)}}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n^{(0)}}{kT}}} \tag{1.34}$$

$$\chi = \frac{N\sum_n (\frac{{\mu_n}^2}{kT}) e^{-\frac{\varepsilon_n^{(0)}}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n^{(0)}}{kT}}} \tag{1.35}$$

On voit ici que le coefficient de Zeemann d'ordre 1 et la température suffisent à déterminer l'aimantation et la susceptibilité magnétique d'un composé paramagnétique quand le champ est suffisamment faible pour que l'énergie varie linéairement avec le champ.

1.3.3 Ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme.

Considérons maintenant que les moments angulaires des sites magnétiques ne sont plus indépendants mais au contraire couplés entre eux. L'abaissement de la température du composé va permettre à ces couplages de s'exprimer face au désordre engendré par l'agitation thermique. Trois cas simples peuvent se présenter dans un composé présentant un seul type de couplage :

* Si les sites sont couplés ferromagnétiquement entre eux, le composé a alors un moment magnétique total non nul, on parle naturellement de composé ferromagnétique.

* Si les sites sont identiques et couplés antiferromagnétiquement, on parle de composé antiferromagnétique. Si le système ne présente pas de frustration, son moment magnétique total est nul. La frustration correspond à l'impossibilité d'arranger simultanément tous les moments magnétiques antiferromagnétiquement deux à deux. On le comprend facilement pour un système de trois sites identiques où chacun est couplé antiferromagnétiquement aux deux autres. On ne peut dans un tel cas obtenir simultanément un arrangement antiferromagnétique de tous les sites.

* Si le composé est basé sur deux types (ou plus) de sites alternés ayant des moments magnétiques différents couplés antiferromagnétiquement, il n'y a plus compensation deux à deux des moments magnétiques atomiques et le moment magnétique total est non nul. On parle de composé ferrimagnétique.

Les effets magnétiques induits par un champ extérieur dans un composé ferromagnétique étant de trois à sept ordres de grandeurs plus importants que dans les composés paramagnétiques, on ne peut plus considérer comme négligeable le champ magnétique induit par rapport au champ appliqué. Un traitement mathématique adéquat nous conduit à l'expression de l'intensité de l'aimantation :

$$M = N\mu \tanh \frac{\mu B_a}{kT} = N\mu \tanh \left(\frac{\mu B}{kT} + \frac{T_c}{T}\frac{M}{N\mu}\right) \tag{1.36}$$

où B_a est le champ magnétique total (extérieur $\frac{\mu B}{kT}$ + autres sites magnétiques $\frac{T_c}{T}\frac{M}{N\mu}$) qui s'applique réellement à chaque site magnétique et T_c est la température de Curie. $N\mu$ correspond à l'aimantation produite quand tous les moments magnétiques sont alignés dans le même sens. Pour un composé donné, la température de Curie est proportionnelle au rapport $\frac{N\mu^2}{k\varepsilon_0 c^2}$. C'est historiquement la valeur étonnament grande (pour des phénomènes magnétiques) du facteur de proportionnalité qui a troublé de nombreux scientifiques jusqu'à son explication par Heisenberg à partir de phénomènes électrostatiques quantiques.

En champ faible on retrouve la loi de Curie-Weiss :

$$\vec{M} = \frac{N\mu^2\vec{B}}{3k}\frac{1}{T-T_c} = \frac{Ng^2 j(j+1)\mu_B^2\vec{B}}{3k}\frac{1}{T-T_c} \tag{1.37}$$

soit

$$\chi = \frac{Ng^2 j(j+1)\mu_B^2}{3k}\frac{1}{T-T_c} \tag{1.38}$$

où T_c est la température de Curie-Weiss.

Une valeur négative de T_c correspond à un couplage antiferromagnétique, et inversement, si T_c est positif, le couplage est ferromagnétique. Dans les deux cas, si $T >> |T_c|$, on retrouve la décroissance en T^{-1} caractéristique d'un comportement paramagnétique, en accord avec l'effet de l'agitation thermique.

1.3.4 Un exemple d'extraction expérimentale de la valeur du couplage magnétique entre deux sites.

Il nous semble très important de bien comprendre les problèmes auxquels font face les expérimentateurs quand ils cherchent à extraire la valeur du couplage magnétique à partir des mesures les plus couramment effectuées sur les composés magnétiques : susceptibilité magnétique en fonction de la température, chaleur spécifique, résonance du spin des électrons (ESR ou RPE), diffraction inélastique de neutrons (INS), absorption optique et infra-rouge...

La principale difficulté apparaît quand plusieurs couplages sont à l'œuvre dans le système ou quand la topologie n'est pas claire. Les expérimentateurs doivent alors utiliser des modèles dans lesquels ils supposent négligeables certains couplages et la nature ferro ou antiferromagnétique des couplages retenus et les ordres de grandeur relatifs de leur intensité. L'ordre créé par le couplage magnétique tendant à être cassé par l'agitation thermique, si deux couplages existent, l'un beaucoup plus fort que l'autre, à haute température on peut considérer que seul le plus fort des deux a un effet sur la susceptibilité du composé. Il est ainsi possible de déterminer approximativement la valeur de ce couplage par l'analyse des mesures à haute température puis d'en déduire la valeur de l'autre grâce aux mesures à basse température, en fixant la valeur du couplage déterminé à haute température.

Nous présentons ici très brièvement un exemple qui nous est donné par l'étude expérimentale faite par Ovcharenko et son équipe [11] sur le composé auquel nous nous sommes intéressés dans le chapitre 5. Comme nous le verrons, dans la phase β du complexe, le centre métallique (un nickel(II)) est couplé de façon différente avec deux autres sites magnétiques (des radicaux nitroxydes de sa sphère de coordination).

En plus de ces couplages magnétiques, il faut prendre en compte le "zero field splitting" D, les rapports gyromagnétiques g et g' du nickel et des nitroxydes respectivement et les couplages J' au travers des ligands. Ce dernier couplage est reproduit par un terme de champ moyen $J'z'$ entre une entité (un nickel et deux radicaux) et ses z' entités premières voisines.

Ovcharenko a proposé l'hamiltonien suivant pour reproduire le comportement du composé :

$$H = -J_1\vec{s}.\vec{s_1} - J_2\vec{s}.\vec{s_2} - Ds_z^2 - \beta(gs_z + g's_{1z} + g's_{2z})\mathcal{H} - J'z'S_z < S_z >$$

où J_1 et J_2 sont les couplages du spin du nickel $\vec{s}$ avec le spin de chacun des deux nitroxydes $\vec{s_1}$ et $\vec{s_2}$, s_z, s_{1z} et s_{2z} sont les projections de $\vec{s}$, $\vec{s_1}$ et $\vec{s_2}$ sur l'axe principal, S_z est la projection de $\vec{S} = \vec{s} + \vec{s_1} + \vec{s_2}$ et $< S_z >$ sa valeur moyenne, β est le magnéton de Bohr, $\mathcal{H}$ est la projection du champ magnétique sur l'axe principal.

Le défi est ici d'extraire la valeur de tous ces paramètres à partir de la seule courbe de susceptibilité magnétique.

La forme de la courbe indique la présence d'un couplage antiferromagnétique (J_1) et d'un couplage ferromagnétique (J_2) avec $|J_1| >> J_2$ entre le nickel et les radicaux. Il est alors possible d'ajuster les valeurs pour reproduire séparément la courbe à haute et basse température.

A haute température (T>150K), Ovcharenko n'a pas considéré le couplage ferromagnétique et a supposé $g' = 2$. Les paramètres optimaux sont alors :

$g = 2,66 \pm 0,02$, $D = -7,3 \pm 0,2\ cm^{-1}$, $J_1 = -230 \pm 2\ cm^{-1}$ et $J'z' = 0,02 \pm 0,1\ cm^{-1}$.

La valeur surprenante de g montre les faiblesses de ce modèle. Mais il permet d'avoir une approximation de la valeur de J_1 qui suggère que quand la température est suffisamment basse, l'agitation thermique n'est pas assez forte pour briser l'ordre antiferromagnétique qu'entraîne ce couplage entre le spin du nickel et le spin du nitroxyde couplé antiferromagnétiquement. Ainsi, à basse température, le modèle peut se simplifier en représentant ces deux sites par un spin $S = 1/2$.

On peut alors obtenir les valeurs optimales suivantes qui reproduisent la courbe de susceptibilité entre 15K et 60K :

$g = 2,43 \pm 0,02$, $J_2 = +19,6 \pm 1\ cm^{-1}$ et $J'z' = 2,8 \pm 0,2\ cm^{-1}$.

Une autre approche proposée par Malinovskaya et Schastnev [12], qui permet d'optimiser simultanément tous ces coefficients afin de reproduire la courbe entre 15K et 439K, a aussi été utilisée par Ovcharenko. Elle donne :

$g = 2,29$, $D = 1,2\ cm^{-1}$, $J_1 = -308\ cm^{-1}$, $J_2 = +36,4\ cm^{-1}$ et $J'z' = 5,4\ cm^{-1}$.

Les valeurs de J_1 et J_2 différent des valeurs précédentes mais conservent leur signe et leur ordre de grandeur.

On voit sur cet exemple une façon de surmonter une des difficultés que rencontre l'extraction des paramètres de couplage magnétique à partir de la courbe de susceptibilité magnétique. Les résultats sont intimement liés au modèle que l'on suppose adéquat pour reproduire le comportement du composé et les valeurs expérimentales que nous (les chimistes quanticiens) avons tendance à prendre comme référence absolue pour vérifier la validité de nos calculs doivent aussi être regardées avec circonspection.

Bibliographie

[1] G. E. Goudsmit et S. A. Uhlenbeck, *Naturwissenschaften* **13**, 953 (1925).

[2] F. Hund, *Linienspektren und Periodisches System der Elemente*, Chap. 5, Julius Springer, Berlin (1927).

[3] K. F. Purcell et J. C. Kotz, *"Inorganic Chemistry."*, Saunders golden sunburst series (1977).

[4] P. W. Anderson, *Solid State Phys.* **14**, 99 (1963).

[5] P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey et J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4007 (1981).

[6] J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **47**, 4555 (1967).

[7] E. Coronado, B. S. Tsukerblat et R. Georges, *"Molecular Magnetism : From Molecular Assemblies to the Devices."*, page 65 à 84, NATO ASI Series, 1995.

[8] O. Kahn, *"Molecular Magnetism."*, VCH : New York (1993).

[9] R. Feynman, R. Leighton et M. Sands, *"The Feynman lectures on physics."*, Volume 2, Addison-Wesley.

[10] J. H. Van Vleck, *"The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities."*, Oxford University Press, Oxford (1932).

[11] V. I. Ovcharenko, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, R. N. Musin et R. Z. Sagdeev, *Inorg. Chem.* **33**, 3370 (1994).

[12] S. A. Malinovskaya et P. V. Schastnev, *Zh. Strukt. Khim.* **33**,N4, 66 (1993).

Chapitre 2

Des modèles pour les composés magnétiques

2.1 Nécessité de modèles simplifiés.

Dans une molécule, tous les électrons ne jouent pas le même rôle et la distinction la plus simple revient à différencier les électrons de valence des électrons de coeur, ces derniers étant très peu impliqués dans les propriétés chimiques du composé. Ils sont les plus liés au noyau et les plus internes. Cette distinction qui peut paraître floue se révèle pertinente dans la plupart des systèmes et permet de concentrer les efforts de calculs et de compréhension sur les phénomènes impliquant les électrons de valence, qui seuls participent à la chimie. Le point de vue de celui qui s'intéresserait aux excitations de hautes énergies et donc aux couches profondes des atomes serait différent dans la mesure où les électrons et les orbitales importantes dans ces phénomènes ne seraient pas les mêmes que dans les problèmes magnétiques ou chimiques.

Dans les systèmes magnétiques infinis, les propriétés macroscopiques sont essentiellement régies par les interactions entre les électrons célibataires du système. Il est donc judicieux de concentrer les efforts sur la description de ces électrons magnétiques et de ne traiter les effets des autres électrons que de manière effective.

Le nombre d'électrons importants est donc faible pour chaque cellule élémentaire du cristal, cependant dans le système entier il reste infini. Devant ce problème irréductible et l'absence pour les problèmes magnétiques de toute représentation d'ordre zéro de type monoélectronique, les scientifiques ont été conduits à développer des modèles simplifiés et effectifs se réduisant aux électrons et orbitales magnétiques et aux interactions dominantes entre eux. Il est clair que malgré ces simplifications, la résolution des hamiltoniens modèles ainsi définis reste un problème difficile. La question qui se pose est alors de savoir ce que doivent recouvrir ces modèles et quelle forme ils peuvent ou doivent avoir.

Les quatre modèles semi-empiriques que nous présentons dans ce chapitre (Hubbard étendu, Hubbard, Heisenberg puis $t-J$) cherchent à reproduire le comportement de basse énergie de systèmes possédant un ou plusieurs électrons célibataires et par conséquent visent à traiter des phénomènes impliquant une partie des électrons de la couche de valence.

2.2 Modèle Hubbard étendu ou PPP.

Le modèle de Hubbard étendu [1] est aussi connu sous le nom de Pariser-Parr-Pople [2], le premier nom étant utilisé en physique du solide, le second en chimie. Il est basé sur :

* la définition d'un jeu d'orbitales et d'électrons pertinent qui engendre un espace complet de déterminant (CAS) sous-tendant l'hamiltonien ;

* la réduction du nombre des interactions aux seules interactions entre deux atomes au plus ;

* l'approximation d'orthogonalité entre orbitales appartenant à des atomes différents.

Ces approximations se justifient par le choix d'orbitales de base qui soient orthogonales quand elles concernent le même atome et qui soient suffisamment concentrées pour que l'on puisse négliger les intégrales tri ou quadricentriques et le terme de recouvrement dans l'équation séculaire.

Les intégrales considérées dans ce modèle sont donc les intégrales effectives de répulsion biélectronique monocentriques ou bicentriques correspondant formellement à :

$$\langle ab|\frac{1}{r_{12}}|ab\rangle$$

les énergies orbitalaires :

$$\langle a|F|a\rangle$$

et les intégrales effectives de saut correspondant formellement à :

$$\langle a|F|b\rangle$$

où F, l'opérateur de Fock, est la partie monoélectronique de l'hamiltonien.

L'hamiltonien de Hubbard étendu s'écrit alors ainsi :

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i,\sigma} \alpha_i c^{\dagger}_{i_\sigma} c_{i_\sigma} + \sum_{i,j} t_{ij} \sum_{\sigma} \left(c^{\dagger}_{i_\sigma} c_{j_\sigma} + c^{\dagger}_{j_\sigma} c_{i_\sigma} \right) \\ &+ \sum_{i} U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i \neq j} V_{ij} n_i n_j \end{aligned}$$

où i et j parcourent les orbitales prises en compte, $c^{\dagger}_{i_\sigma}$ et c_{i_σ} sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de spin σ dans l'orbitale i, $n_{i\uparrow}$ et $n_{i\downarrow}$ les opérateurs de comptage du nombre d'électrons de spin $+1/2$ et $-1/2$ de l'orbitale i, $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$ l'opérateur de comptage du nombre d'électrons de l'orbitale i. Le paramètre α_i est l'énergie de l'orbitale i, t_{ij} l'intégrale de saut effective entre les orbitales i et j, U_i la répulsion électrostatique effective entre deux électrons dans l'orbitale i, V_{ij} la répulsion électrostatique effective entre deux électrons dans les orbitales i et j.

On voit la simplification énorme que représente cet hamiltonien modèle par rapport à l'hamiltonien exact, même dans le cadre des approximations de Born-Oppenheimer non relativistes.

On réduit souvent encore ce modèle en ne considérant les interactions t et V qu'entre sites proches, premiers voisins ou premiers et second voisins par exemple, les sauts à plus longue distance se faisant par "petits" sauts successifs.

Aux distances qui concernent les métaux de transition dans des complexes, il est souvent justifié de négliger les intégrales d'échange entre sites distincts mais, pour des systèmes où les sites portent plusieurs orbitales magnétiques chacuns, l'échange direct intra-site est essentiel pour comprendre le comportement du composé et doit donc être rajouté à ce modèle. Nous reviendrons sur cette question dans la section 3.1.4 qui traite de systèmes à deux électrons et deux orbitales par site.

Pour comprendre la pertinence du modèle de Hubbard étendu à reproduire le comportement de systèmes magnétiques, considérons deux sites équivalents (A et B) porteurs d'une orbitale magnétique chacun (a et b) et de deux électrons en tout. On peut former la matrice hamiltonienne correspondante à partir des paramètres t (le saut entre les sites), U (la répulsion intra-site) et V (la répulsion inter-site) du modèle dans la base des quatre déterminants $|a\bar{b}\rangle$, $|b\bar{a}\rangle$, $|a\bar{a}\rangle$ et $|b\bar{b}\rangle$:

$$a\bar{b} \quad b\bar{a} \quad a\bar{a} \quad b\bar{b}$$

$$\begin{pmatrix} \mathrm{V} & 0 & \mathrm{t} & \mathrm{t} \\ 0 & \mathrm{V} & \mathrm{t} & \mathrm{t} \\ \mathrm{t} & \mathrm{t} & \mathrm{U} & 0 \\ \mathrm{t} & \mathrm{t} & 0 & \mathrm{U} \end{pmatrix}$$

On retrouve l'espace qui soustend les mécanismes d'Anderson.

L'écart en énergie entre le singulet fondamental et le triplet, et donc le couplage magnétique entre les sites A et B, vaut dans ce cas :

$$J = E_S - E_T = \frac{(U-V) - \sqrt{(U-V)^2 + 16t^2}}{2}$$

dont l'évaluation perturbative au deuxième ordre est pour les fortes corrélations ($U - V >> |t|$) :

$$J \simeq -\frac{4t^2}{U-V}$$

Dans la mesure où U est toujours plus grand que V, le couplage magnétique issu d'un tel modèle est toujours antiferromagnétique. Pour reproduire le comportement de systèmes ferromagnétiques, il est nécessaire d'améliorer ce modèle en introduisant l'intégrale d'échange entre les deux sites $k = \langle a\bar{b}|H|b\bar{a}\rangle = \langle a\bar{a}|H|b\bar{b}\rangle$. Il faut aussi prendre ce paramètre en compte quand le système est antiferromagnétique mais que l'intégrale d'échange directe ne peut pas être négligée devant la contribution du superéchange.

Le modèle de Hubbard proprement dit (par opposition au modèle de Hubbard étendu) ne tient pas compte de la répulsion électrostatique entre deux électrons situés sur des sites différents ($V = 0$) et ne considère que les intégrales de saut entre premiers voisins. L'hamiltonien correspondant s'écrit ainsi :

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i,\sigma} \alpha_i c^\dagger_{i_\sigma} c_{i_\sigma} + \sum_{<i,j>} t_{ij} \sum_{\sigma} \left(c^\dagger_{i_\sigma} c_{j_\sigma} + c^\dagger_{j_\sigma} c_{i_\sigma} \right) \\ &+ \sum_i U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \end{aligned}$$

où la somme $< i, j >$ porte sur les sites magnétiques i et j premiers voisins.

Pour $U >> t$, l'évaluation perturbative du couplage magnétique prévu par ce modèle devient :

$$J \simeq -4\frac{t^2}{U}$$

2.3 Hamiltonien modèle de Heisenberg.

L'hamiltonien modèle de Heisenberg est le modèle magnétique par excellence. Historiquement, c'est Heisenberg [5] qui l'a proposé en 1928, la notation vectorielle a quant elle été introduite par Dirac [6] l'année suivante. Cet hamiltonien modèle entend réduire la physique du système à l'interaction magnétique entre sites. C'est un hamiltonien phénoménologique qui rend compte des écarts d'énergie entre états magnétiques mais ne fournit pas d'explication à ces valeurs.

La simplification qui conduit au modèle de Heisenberg revient, partant du modèle de Hubbard, à considérer que le système est demi-rempli (autant d'électrons célibataires que d'orbitales magnétiques) et fortement corrélé, c'est-à-dire que la répulsion intrasite U est beaucoup plus grande que toutes les autres intégrales, établissant ainsi une large frontière énergétique entre les situations où deux électrons occupent une même orbitale et les autres situations.

Ceci permet de restreindre l'espace modèle en supprimant les situations où deux électrons occupent la même orbitale, mais les effets de tels états sont tout de même pris en compte de manière implicite au travers du paramètre de couplage magnétique J, qui, comme nous l'avons vu, tire sa valeur des mécanismes d'Anderson.

Les électrons sont donc contraints par ce modèle à toujours rester dans la même orbitale, le seul degré de liberté qu'il leur reste concerne donc la projection de leur spin. L'hamiltonien peut alors se mettre sous la forme :

$$H = \sum_{i<j} J_{ij} \vec{S}_i . \vec{S}_j \tag{2.1}$$

où i et j sont les sites magnétiques, $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ leur spin respectif et J_{ij} leur couplage magnétique. D'autres conventions définissent l'hamiltonien avec un signe négatif, un facteur multiplicatif deux, une référence d'énergie différente.

Initialement restreint à la description du couplage entre sites porteurs d'un seul électron célibataire, ce modèle a été étendu dans les années 60 par Nesbet [7] à des sites magnétiques de spin quelconque permettant son utilisation pour reproduire le comportement magnétique de systèmes comportant plusieurs électrons célibataires par centre magnétique. Le paramètre J décrit alors le couplage total entre tous les électrons célibataires de chacuns des sites. Nous étudierons plus précisément le cas d'un hamiltonien de Heisenberg entre sites de spin 1 (deux électrons célibataires couplés ferromagnétiquement) dans le chapitre 3.

Cet hamiltonien décrit les interactions entre sites magnétiques deux à deux et ne fait pas apparaître de termes impliquant trois sites ou plus. On peut donc reproduire le couplage entre deux sites en les prenant seuls en considération. Soient deux centres magnétiques A et B portant des spins localisés $\vec{S_A}$ et $\vec{S_B}$. L'hamiltonien se simplifie en

$$H = J\vec{S_A}.\vec{S_B} \tag{2.2}$$

décrivant les états dont le spin est compris entre $|S_A - S_B|$ et $|S_A + S_B|$.

Le spin total $\vec{S} = \vec{S_A} + \vec{S_B}$ permet d'exprimer l'énergie des états de multiplicité de spin S comme une fonction du seul paramètre J et du spin total S :

$$E(S) = \frac{S(S+1)}{2}J \tag{2.3}$$

L'écart entre deux états de multiplicité consécutives $(S-1)$ et S devient :

$$E(S) - E(S-1) = J \times S \tag{2.4}$$

C'est la célèbre règle des intervalles de Landé.

La simplicité de l'hamiltonien de Heisenberg en fait un modèle largement utilisé aussi bien en chimie des composés magnétiques qu'en physique du solide. Dans les solides, on restreint souvent les interactions magnétiques entre premiers voisins ou premiers et deuxièmes voisins, le couplage diminuant généralement très rapidement avec la distance entre sites. C'est alors tout le but des modèles macroscopiques que de reproduire le comportement général du système à partir de la valeur de ces couplages.

2.4 Modèle t-J.

Considérons toujours un système magnétique fortement corrélé mais dopé en trous, c'est-à-dire comportant moins d'électrons magnétiques que d'orbitales magnétiques. Les situations à deux électrons par sites étant alors beaucoup plus hautes en énergie que les situations où les orbitales possèdent soit un électron soit aucun, il convient, entre deux sites couplés, de tenir compte des trois situations qui peuvent se présenter :

* chaque site possède un électron, ils sont couplés magnétiquement ;

* un site ne possède pas d'électron, l'autre en possède un ; l'électron a donc la possibilité de sauter d'un site à l'autre ;

* aucun des deux sites ne possède d'électron, il n'y a donc aucune interaction (entre électrons célibataires).

Pour un système où toutes les orbitales magnétiques sont équivalentes, l'hamiltonien modèle adapté à reproduire ces trois situations peut se mettre sous la forme de l'hamiltonien $t-J$:

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

où i et j désignent les sites magnétiques, t_{ij} et J_{ij} l'intégrale de saut et le couplage magnétique entre les sites i et j, $c^{\dagger}_{i\sigma}$ et $c_{i\sigma}$ les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de spin σ sur le site i, n_i l'opérateur de comptage des électrons sur le site i.

Dans le cas de deux sites A et B équivalents porteurs d'une orbitale magnétique chacun (a et b), l'hamiltonien se simplifie en :

$$H = t \sum_{\sigma} \left(c^{\dagger}_{a\sigma} c_{b\sigma} + c^{\dagger}_{b\sigma} c_{a\sigma} \right) - J \left(\vec{S}_a . \vec{S}_b - \frac{1}{4} n_a n_b \right)$$

où t et J sont respectivement l'intégrale de saut et le couplage magnétique entre A et B.

Dans le cas où deux électrons célibataires sont présents, on se retrouve dans le cas du modèle de Heisenberg, le paramètre J correspond alors à l'écart entre le singulet et le triplet :

$$J = E_S - E_T$$

Un développement perturbatif à l'ordre deux du modèle de Hubbard permet de retrouver le relation :

$$J \simeq -4\frac{t^2}{U}$$

Dans la seconde situation que doit reproduire ce système, l'unique électron célibataire peut former soit un doublet $|\Psi_{D_+}\rangle$ de même symétrie que l'orbitale $(a+b)$, soit un doublet $|\Psi_{D_-}\rangle$ de même symétrie que l'orbitale $(a-b)$. Le paramètre t est lié à l'écart en énergie entre ces deux états par la relation :

$$t = \frac{E_{D_+} - E_{D_-}}{2}$$

Dans le cas où les orbitales de sites A et B ne sont pas équivalentes, il convient de tenir compte dans le modèle de la différence entre les énergies orbitalaires. L'hamiltonien doit alors se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} H &= \alpha_a c^{\dagger}_{a_\sigma} c_{a_\sigma} + \alpha_b c^{\dagger}_{b_\sigma} c_{b_\sigma} \\ &+ t \sum_{\sigma} \left(c^{\dagger}_{a_\sigma} c_{b_\sigma} + c^{\dagger}_{b_\sigma} c_{a_\sigma} \right) - J \left(\vec{S_a}.\vec{S_b} - \frac{1}{4} n_a n_b \right) \end{aligned}$$

où α_a et α_b sont respectivement l'énergie de l'orbitale *a* et de l'orbitale *b*.

L'expression de *t* en fonction de l'énergie des doublets devient plus compliquée et fait aussi intervenir les différences entre énergies orbitalaires. La section 6.3, qui concerne les interactions entre vanadiums premiers voisins dans le composé $\alpha' NaV_2O_5$ à basse température, traite ce cas particulier.

Pour des systèmes magnétiques dopés en électrons, c'est-à-dire pour lesquels le nombre d'électrons magnétiques est supérieur au nombre d'orbitales magnétiques, l'analogie entre électrons et trous permet d'établir selon le même principe un modèle $t-J$ où le couplage magnétique et le saut concernent les trous.

Bibliographie

[1] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **276**, 238 (1963) ;
J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **277**, 237 (1963) ;
J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **281**, 401 (1964).

[2] R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953) ;
R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 767 (1953) ;
J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).

[3] J.P. Malrieu, Ph. Durand et J.P. Daudey, *J. Phys. A : Math. Gen.* **18**, 809 (1985) ;

[4] P. W. Anderson, *Sciences* **23**, 1196 (1987) ;
F. C. Zhang et T. M. Rice, *Phys. Rev.* **B37**, 3759 (1988).

[5] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **49**, 619 (1928).

[6] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London A* **123**, 714 (1929) ;
P. A. M. Dirac, *"The Principles of Quantum Mechanics."* Clarendon Press. Oxford. 1947.
J. H. Van Vleck, *"The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities."* Oxford University Press, Oxford, 1932.

[7] R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **4**, 87 (1958) ;
R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **119**, 658 (1960) ;
R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **122**, 1497 (1961).

Chapitre 3

Hamiltonien de Heisenberg pour des systèmes à deux électrons magnétiques par site.

De par sa simplicité et sa justification pour de très nombreux composés magnétiques, l'hamiltonien de Heisenberg [1, 2, 3] est sans doute l'hamiltonien modèle le plus utilisé par tous ceux qui s'intéressent aux systèmes magnétiques, qu'ils soient expérimentateurs ou théoriciens, chimistes ou physiciens. Initialement restreint à la description d'interactions entre spins $S = 1/2$ localisés, l'hamiltonien a été étendu par Nesbet à la représentation du couplage magnétique entre spins localisés de valeur quelconque [4]. Mais cette généralisation n'est pas sans rencontrer de problèmes, notamment lorsqu'il s'agit de bien reproduire les niveaux d'énergie de certains composés. Nous détaillerons ici les discussions de la référence [5] portant sur la validité des hamiltoniens de Heisenberg et les problèmes liés à leur utilisation pour représenter des systèmes à plusieurs électrons magnétiques par centre.

Les systèmes qui nous intéressent sont des systèmes demi-remplis, c'est-à-dire des composés ayant autant d'électrons célibataires que d'orbitales magnétiques, dans lesquels certains sites portent plusieurs orbitales magnétiques. Plutôt que d'aborder ce problème général dans toute sa généralité, nous resteindrons notre étude au prototype le plus simple, à savoir un système de deux sites magnétiques équivalents possèdant chacun deux orbitales magnétiques équivalentes.

Nous verrons tout d'abord comment l'hamiltonien de Heisenberg basé sur les états triplets locaux (désigné comme hamiltonien de Heisenberg $S = 1$), peut échouer dans la mise en place du spectre de basse énergie et des fonctions d'onde des multiplets. Nous verrons ensuite les solutions qu'apporte l'élargissement du modèle à l'hamiltonien de Heisenberg basé sur les spins $S = 1/2$. Nous verrons surtout les problèmes qu'il engendre, notamment la non-invariance de l'espace modèle par rotation des orbitales

magnétiques, qui peuvent nous inciter à utiliser un espace modèle plus large encore incluant toutes les formes à deux électrons par site. La complexité de ce modèle par rapport aux deux premiers et la présence permanente d'états intrus soulèvent la question de son intérêt.

Finalement, nous présenterons un modèle de type Hubbard, dans lequel l'intégrale d'échange intra-site est aussi prise en compte. Ce modèle est basé sur l'espace contenant tous les déterminants à quatre électrons et quatre orbitales qui interagissent avec les états précédents. Nous montrerons comment un développement perturbatif de cet hamiltonien nous permet d'y voir plus clair quant à la validité des modèles plus simples et d'obtenir l'expression des paramètres qui les caractérisent à partir des paramètres du modèle de Hubbard.

3.1 Les espaces modèles.

L'espace total généré par un système comportant 2 sites, 4 électrons et 4 orbitales compte 70 déterminants (2 de $M_s = \pm 2$, 32 de $M_s = \pm 1$ et 36 de $M_s = 0$) correspondant à toutes les situations à 0,1,2,3 et 4 électrons par site. Signalons tout de suite qu'il est possible de réduire cet espace, sans perdre d'information, en ne considérant que la composante de $M_s = 0$ de chaque état, conduisant à l'espace de 36 déterminants sur lequel sont basés toutes les explications et tous les résultats qui suivent.

La répulsion entre électrons situés sur un même site, importante pour les systèmes où les électrons magnétiques sont localisés, va favoriser les situations ayant un nombre minimal d'électrons par site, soit deux électrons par site. Au sein de ces déterminants, ceux où les électrons occupent chacun une orbitale magnétique différente réduiront la répulsion électrostatique, le couplage en triplet des électrons d'un même site sera finalement favorisé par l'intégrale d'échange. Les trois premiers modèles décrits dans les sections suivantes correspondent à la prise en compte successive des états suivants :

* uniquement les triplets locaux dans le modèle de Heisenberg entre spins $S = 1$ (section 3.1.1),

* les formes à un électron par orbitale magnétique dans le modèle de Heisenberg entre spins $S = 1/2$ (section 3.1.2),

* toutes les formes neutres (deux électrons par site) dans le troisième modèle (section 3.1.3),

* le dernier modèle, le plus ambitieux, prend aussi en considération les formes ioniques.

Dans tout ce qui suit, nous noterons les deux sites magnétiques A et B respectivement, et leurs orbitales a_1, a_2 et b_1, b_2. Il est naturel de choisir une base où a_1 et a_2 d'une part et b_1 et b_2 d'autre part sont orthogonales. Nous imposerons de plus à a_1 et b_2, et à a_2 et b_1, d'être orthogonales.

Pour fixer ces idées, si $\vec{z}$ est l'axe inter-atomique, on peut supposer que les orbitales a_1 et b_1 sont des orbitales p_x et que a_2 et b_2 sont des orbitales p_y.

3.1.1 Heisenberg sur les triplets locaux.

L'hamiltonien de Heisenberg entre les triplets locaux basés sur chacun des sites (que nous désignerons par Heisenberg S=1), est le modèle (raisonnable) le plus simple qu'on puisse imaginer pour reproduire les phénomènes physiques actifs dans le système :

$$H = -J\vec{S_A}.\vec{S_B} = -J\left(S_A^z S_B^z + \frac{1}{2}\left(S_A^+ S_B^- + S_A^- S_B^+\right)\right) \tag{3.1}$$

où $\vec{S_A}$ et $\vec{S_B}$ sont les spins des sites A et B, S_A^z et S_B^z leurs projections sur l'axe $\vec{z}$ et S_A^+, S_A^-, S_B^+ et S_B^- sont les opérateurs d'échelle agissant sur les composantes des triplets locaux portés respectivement par A et B. Le couplage magnétique J entre les sites est le seul paramètre du modèle.

A partir des composantes de $m_S = +1$, $m_S = 0$ et $m_S = -1$ des triplets locaux portés par les sites A et B, notées T_A^+, T_A^0, T_A^- et T_B^+, T_B^0, T_B^-, on peut exprimer les trois états (un quintuplet, un triplet et un singulet) pris en compte par le modèle. Soit leur composante de $M_S = 0$:

$$\begin{aligned} |Q\rangle &= \frac{T_A^+ T_B^- + T_A^- T_B^+ + 2T_A^0 T_B^0}{\sqrt{6}} \\ |T\rangle &= \frac{T_A^+ T_B^- - T_A^- T_B^+}{\sqrt{2}} \\ |S\rangle &= \frac{T_A^+ T_B^- + T_A^- T_B^+ - T_A^0 T_B^0}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

dont les énergies sont :

$$E_Q = -J \qquad E_T = J \qquad E_S = 2J \tag{3.2}$$

Les niveaux énergétiques sont contraints par l'hamiltonien modèle à conserver un écart quintuplet-triplet deux fois plus grand que l'écart triplet-singulet.

Si c'est la symétrie du système qui implique l'équivalence entre les déterminants $T_A^+ T_B^-$ et $T_A^- T_B^+$ et donc un rapport de ± 1 entre leurs coefficients, c'est le seul choix de l'hamiltonien modèle de Heisenberg entre triplets locaux qui fixe les coefficients des configurations $T_A^0 T_B^0$ par rapport à ceux des deux autres configurations dans la fonction d'onde du singulet. Pour comprendre à quel point la perte de ce degré de liberté peut être dommageable, tant la "physique" de la troisième configuration est différente de celle des deux premières, il faut considérer la base de spin $S = 1/2$ sur laquelle sont basés les triplets locaux. Les trois configurations s'écrivent alors comme :

$$\begin{aligned} T_A^+ T_B^- &= |a_1 a_2 \bar{b_1} \bar{b_2}\rangle \\ T_A^- T_B^+ &= |\bar{a_1} \bar{a_2} b_1 b_2\rangle \\ T_A^0 T_B^0 &= \frac{|a_1 \bar{a_2} \bar{b_1} b_2\rangle + |\bar{a_1} a_2 b_1 \bar{b_2}\rangle + |a_1 \bar{a_2} b_1 \bar{b_2}\rangle + |\bar{a_1} a_2 \bar{b_1} b_2\rangle}{2} \end{aligned} \tag{3.3}$$

Les figures 3.1, 3.2 et 3.3 représentent de façon plus imagée les déterminants qu'elles font intervenir afin de faire ressortir leur nature très différente. Les orbitales magnétiques de chaque site sont symbolisées par des segments orthogonaux liés par une de leurs extrémités, les ovales gris signalent la possibilité pour les électrons de se délocaliser vers l'autre site magnétique.

Les déterminants $|1\rangle = |a_1 a_2 \bar{b_1} \bar{b_2}\rangle$ et $|2\rangle = |\bar{a_1} \bar{a_2} b_1 b_2\rangle$, non seulement satisfont localement aux règles de Hund ($S^z_{a_1} = S^z_{a_2}$ et $S^z_{b_1} = S^z_{b_2}$), mais encore, permettant le saut des électrons entre les deux sites ($S^z_{a_1} \neq S^z_{b_1}$ et $S^z_{a_2} \neq S^z_{b_2}$), interagissent avec des déterminants ioniques :

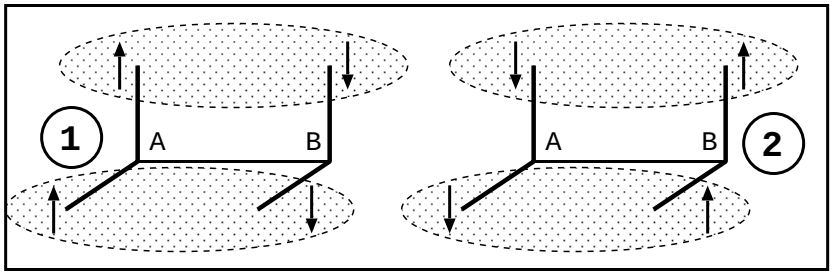


FIG. 3.1 – Les déterminants $|1\rangle = |a_1 a_2 \bar{b_1} \bar{b_2}\rangle = T_A^+ T_B^-$ et $|2\rangle = |\bar{a_1} \bar{a_2} b_1 b_2\rangle = T_A^- T_B^+$. Les ovales gris symbolisent la délocalisation possible des électrons entre les deux sites.

Les déterminants $|3\rangle = |a_1 \bar{a_2} \bar{b_1} b_2\rangle$ et $|4\rangle = |\bar{a_1} a_2 b_1 \bar{b_2}\rangle$ ne satisfont pas localement aux règles de Hund ($S^z_{a_1} \neq S^z_{a_2}$ et $S^z_{b_1} \neq S^z_{b_2}$) mais permettent le saut des électrons entre les deux sites ($S^z_{a_1} \neq S^z_{b_1}$ et $S^z_{a_2} \neq S^z_{b_2}$) :

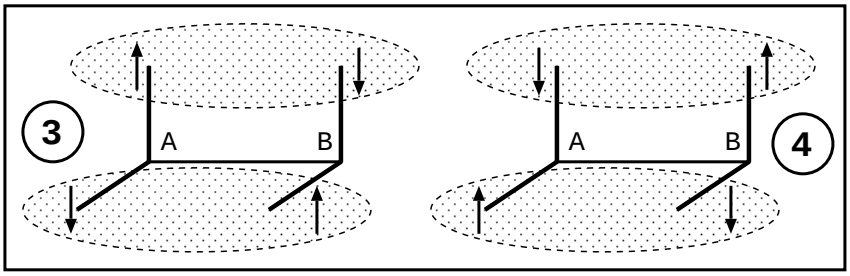


FIG. 3.2 – Les déterminants $|3\rangle = |a_1\bar{a_2}\bar{b_1}b_2\rangle$ et $|4\rangle = |\bar{a_1}a_2b_1\bar{b_2}\rangle$. Les ovales gris symbolisent la délocalisation possible des électrons entre deux orbitales.

Les déterminants $|5\rangle = |a_1\bar{a_2}b_1\bar{b_2}\rangle$ et $|6\rangle = |\bar{a_1}a_2\bar{b_1}b_2\rangle$ ne satisfont pas localement aux règles de Hund ($S^z_{a_1} \neq S^z_{a_2}$ et $S^z_{b_1} \neq S^z_{b_2}$) et ne permettent pas non plus la délocalisation des électrons entre les deux sites ($S^z_{a_1} = S^z_{b_1}$ et $S^z_{a_2} = S^z_{b_2}$) :

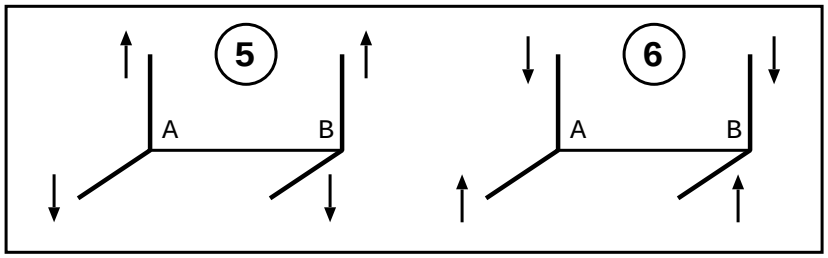


FIG. 3.3 – Les déterminants $|5\rangle = |a_1\bar{a_2}b_1\bar{b_2}\rangle$ et $|6\rangle = |\bar{a_1}a_2\bar{b_1}b_2\rangle$.

Ainsi, les déterminants $|1\rangle$ et $|2\rangle$ ont une énergie plus basse de $2K$ que les quatre autres, où K est l'intégrale d'échange intra-site et par interaction au travers de l'intégrale de saut t avec les formes ioniques, les déterminants $|1\rangle$ à $|4\rangle$ sont favorisés par rapport aux déterminants $|5\rangle$ et $|6\rangle$.

L'hamiltonien de Heisenberg $S = 1$ qui fixe une bonne fois pour toutes le rapport entre les coefficients des six déterminants entre eux dans les fonctions d'onde des multiplets (cf équations 3.3) n'a pas la souplesse de s'adapter aux modifications qu'engendrent les variations de t et K. La présence d'états intrus, c'est-à-dire d'états non pris en compte par le modèle mais dont l'énergie est inférieure à celle d'un des états du modèle, en est un autre grave problème.

Ces propos sont illustrés par les résultats des développements perturbatifs de la section 3.2 montrant, selon l'importance relative des couplage intra et inter-sites, la validité et les défaillances du modèle.

3.1.2 Modèle de Heisenberg $S = 1/2$.

Face à cette situation, on est naturellement tenté de libérer les degrés bloqués dans le modèle précédent. Considérons alors l'espace des six déterminants détaillés précédemment ayant un électron par orbitale magnétique. Les interactions peuvent être représentées par un modèle de Heisenberg basé sur les interactions entre spins $S = 1/2$ (désigné par Heisenberg S=1/2) :

$$H = -K\left(\vec{S_{a_1}}.\vec{S_{a_2}} + \vec{S_{b_1}}.\vec{S_{b_2}}\right) - J\left(\vec{S_{a_1}}.\vec{S_{b_1}} + \vec{S_{a_2}}.\vec{S_{b_2}}\right)$$

où $\vec{S_{a_1}}$, $\vec{S_{a_2}}$, $\vec{S_{b_1}}$ et $\vec{S_{b_2}}$ sont les spins des électrons portés par les orbitales a_1, a_2, b_1 et b_2, K est l'intégrale d'échange entre les orbitales a_1 et a_2 ou b_1 et b_2, J est le couplage magnétique effectif entre les orbitales a_1 et b_1 ou a_2 et b_2.

On peut récrire cet hamiltonien sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} H = & -K\left(S^z_{a_1}S^z_{a_2} + S^z_{b_1}S^z_{b_2} + \frac{S^+_{a_1}S^-_{a_2} + S^-_{a_1}S^+_{a_2} + S^+_{b_1}S^-_{b_2} + S^-_{b_1}S^+_{b_2}}{2}\right) \\ & -J\left(S^z_{a_1}S^z_{b_1} + S^z_{a_2}S^z_{b_2} + \frac{S^+_{a_1}S^-_{b_1} + S^-_{a_1}S^+_{b_1} + S^+_{a_2}S^-_{b_2} + S^-_{a_2}S^+_{b_2}}{2}\right) \end{aligned}$$

ce qui fait ressortir l'action des opérateurs de projection du spin sur l'axe $\vec{z}$ ($S^z_{a_1}$, $S^z_{a_2}$, $S^z_{b_1}$, $S^z_{b_2}$) et des opérateurs d'échelle s'appliquant sur les projections des spins électroniques ($S^\pm_{a_1}$, $S^\pm_{a_2}$, $S^\pm_{b_1}$ et $S^\pm_{b_2}$).

On retrouve dans cet espace les trois configurations précédentes, notées $|Q_{TT}\rangle$, $|T_{TT}\rangle$ et $|S_{TT}\rangle$, où l'indice rappelle leur appartenance au modèle basé sur les triplets locaux sur A et B, auxquelles s'ajoutent trois configurations, deux triplets $|T_{TS}\rangle$ et $|T^b_{TS}\rangle$ (issus du couplage entre un triplet local et un singulet local) et un singulet $|S_{SS}\rangle$ (issu du couplage des deux singulets locaux) :

$$
\begin{aligned}
|Q_{TT}\rangle &= \frac{T_A^+T_B^- + T_A^-T_B^+ + 2T_A^0T_B^0}{\sqrt{6}} = \frac{|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle + |5\rangle + |6\rangle}{\sqrt{6}} \\
|T_{TT}\rangle &= \frac{T_A^+T_B^- - T_A^-T_B^+}{\sqrt{2}} = \frac{|1\rangle - |2\rangle}{\sqrt{2}} \\
|S_{TT}\rangle &= \frac{T_A^+T_B^- + T_A^-T_B^+ - T_A^0T_B^0}{\sqrt{3}} = \frac{2*|1\rangle + 2*|2\rangle - |3\rangle - |4\rangle - |5\rangle - |6\rangle}{2\sqrt{3}} \\
|T_{TS}\rangle &= \frac{S_AT_B^0 - T_A^0S_B}{\sqrt{2}} = \frac{|3\rangle - |4\rangle}{\sqrt{2}} \\
|T_{TS}^b\rangle &= \frac{S_AT_B^0 + T_A^0S_B}{\sqrt{2}} = \frac{|5\rangle - |6\rangle}{\sqrt{2}} \\
|S_{SS}\rangle &= S_AS_B = \frac{|3\rangle + |4\rangle - |5\rangle - |6\rangle}{\sqrt{2}}
\end{aligned}
$$

écrites d'abord à partir des composantes des triplets et singulets locaux (T_A^+, T_A^0, T_A^-, T_B^+, T_B^0, T_B^-, S_A et S_B) puis dans la base des déterminants $|1\rangle$ à $|6\rangle$ à un électron par orbitale.

On peut montrer que les trois triplets n'interagissent pas pour des raisons de symétrie, alors que les configurations $|S_{TT}\rangle$ et $|S_{SS}\rangle$ sont couplées, l'état propre singulet le plus bas en énergie qu'elles forment pouvant s'écrire de la sorte :

$$
\begin{aligned}
\lambda|S_{TT}\rangle - \mu|S_{SS}\rangle &= 2\lambda*|1\rangle + 2\lambda*|2\rangle \\
&+ (\lambda+\mu)*|3\rangle + (\lambda+\mu)*|4\rangle \\
&+ (\lambda-\mu)*|5\rangle + (\lambda-\mu)*|6\rangle
\end{aligned}
$$

avec λ et μ de même signe.

On voit ici clairement que l'action des singulets locaux modifie les rapports entre les coefficients des configurations de spin $(|1\rangle + |2\rangle)$, $(|3\rangle + |4\rangle)$ et $(|5\rangle + |6\rangle)$ qui composent le singulet fondamental.

Ces rapports, qui évoluent en faveur de $(|3\rangle + |4\rangle)$ (λ et μ sont de même signe) et au détriment de $(|5\rangle + |6\rangle)$ sont en accord avec le fait que les deux premiers autorisent la délocalisation d'un site à l'autre à l'inverse des deux derniers.

L'analyse de ces rapports nous fournit un moyen simple de vérification de la validité du modèle basé sur les triplets locaux que nous avons mis à profit dans l'étude du complexe du nickel (cf section 5.7).

Outre la présence d'états intrus, le principal problème de ce modèle réside dans la non-invariance de son espace déterminantal sous-jacent par rotation des orbitales. Considérons la rotation des orbitales de 45˚autour de l'axe inter-atomique conduisant aux orbitales g_a, u_a, g_b et u_b :

$$g_a = \frac{a_1 + a_2}{\sqrt{2}} \qquad u_a = \frac{a_1 - a_2}{\sqrt{2}}$$

$$g_b = \frac{b_1 + b_2}{\sqrt{2}} \qquad u_a = \frac{b_1 - b_2}{\sqrt{2}}$$

Les déterminants $|1\rangle$ et $|2\rangle$ donnent par rotation les déterminants à un électron par orbitale $|g_a u_a \bar{g_b} \bar{u_b}\rangle$ et $|\bar{g_a} \bar{u_a} g_b u_b\rangle$ respectivement qui gardent la même forme dans les deux bases. Les autres, par contre, se transforment en des combinaisons faisant apparaître des déterminants à couche(s) fermée(s). On a par exemple :

$$|5\rangle = |a_1 \bar{a_2} b_1 \bar{b_2}\rangle \Rightarrow \tfrac{1}{4}(|g_a \bar{g_a} g_b \bar{g_b}\rangle - |g_a \bar{g_a} u_b \bar{u_b}\rangle - |g_a \bar{g_a} g_b \bar{u_b}\rangle + |g_a \bar{g_a} u_b \bar{g_b}\rangle \ldots$$

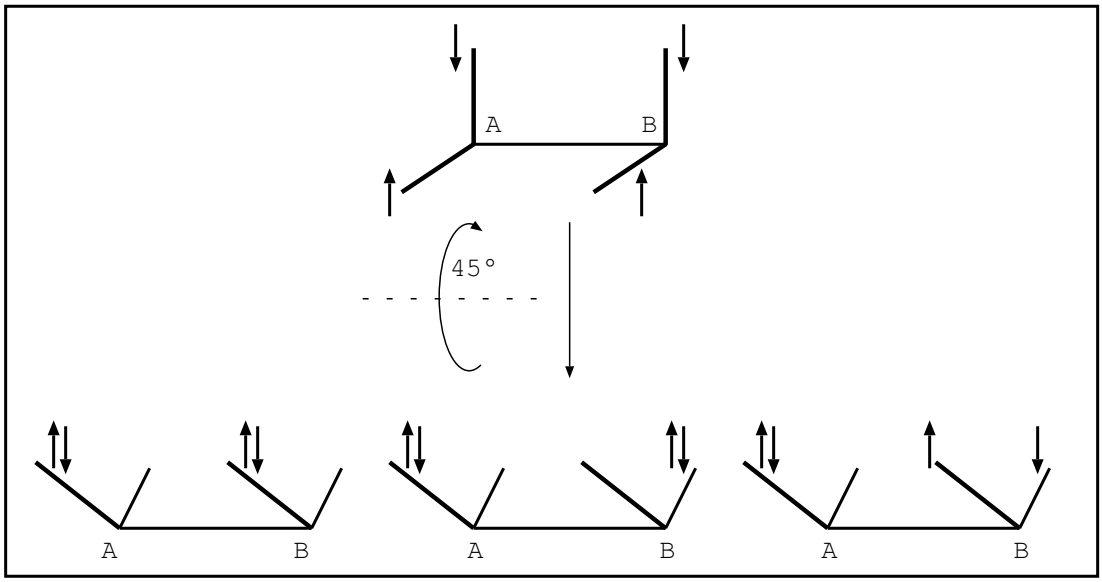


FIG. 3.4 – Transformation des déterminants $|5\rangle$ ou $|6\rangle$ par une rotation des orbitales de 45˚autour de l'axe inter-atomique.

Appliquée aux états propres de spin, la rotation fait apparaître deux groupes d'états. Les trois états du modèle de Heisenberg basé sur les triplets locaux $|Q_{TT}\rangle$, $|T_{TT}\rangle$ et $|S_{TT}\rangle$ s'expriment toujours uniquement sur des déterminants à un électron par orbitale et gardent exactement la même expression qu'avant la rotation. L'hamiltonien de Heisenberg $S = 1$ est donc invariant par rotation :

$$
\begin{aligned}
|Q_{TT}\rangle &= \frac{|1'\rangle + |2'\rangle + |3'\rangle + |4'\rangle + |5'\rangle + |6'\rangle}{\sqrt{6}} \\
|T_{TT}\rangle &= \frac{|1'\rangle - |2'\rangle}{\sqrt{2}} \\
|S_{TT}\rangle &= \frac{2*|1'\rangle + 2*|2'\rangle - |3'\rangle - |4'\rangle - |5'\rangle - |6'\rangle}{2\sqrt{3}}
\end{aligned}
$$

où les déterminants sont semblables aux déterminants précédents non "primés" mais sont exprimés dans la nouvelle base d'orbitale :
$|1'\rangle = |g_a u_a \bar{g_b} \bar{u_b}\rangle$, $|2'\rangle = |\bar{g_a} \bar{u_a} g_b g_u\rangle$, ...

Les autres états par contre prennent des expressions compliquées faisant intervenir des déterminants hors du modèle (zéro ou deux électrons par orbitale magnétique). L'hamiltonien de Heisenberg $S = 1/2$ n'est donc pas invariant par rotation des orbitales sur lesquelles il est exprimé ce qui constitue un problème majeur puisqu'une invariance fondamentale est brisée.

3.1.3 Modèle basé sur toutes les formes neutres.

Afin de sortir de cette impasse, ajoutons à l'espace précédent les déterminants adéquats pour le rendre invariant par rotation. Il s'agit des déterminants pseudo-ioniques $|7\rangle = |a_1 \bar{a_1} b_2 \bar{b_2}\rangle$, $|8\rangle = |a_2 \bar{a_2} b_1 \bar{b_1}\rangle$, $|9\rangle = |a_1 \bar{a_1} b_1 \bar{b_1}\rangle$ et $|10\rangle = |a_2 \bar{a_2} b_2 \bar{b_2}\rangle$, ceux qui autorisent une double occupation des orbitales sur un site mais qui conservent fixé à deux le nombre d'électrons par site. Ils sont représentés sur la figure 3.5.

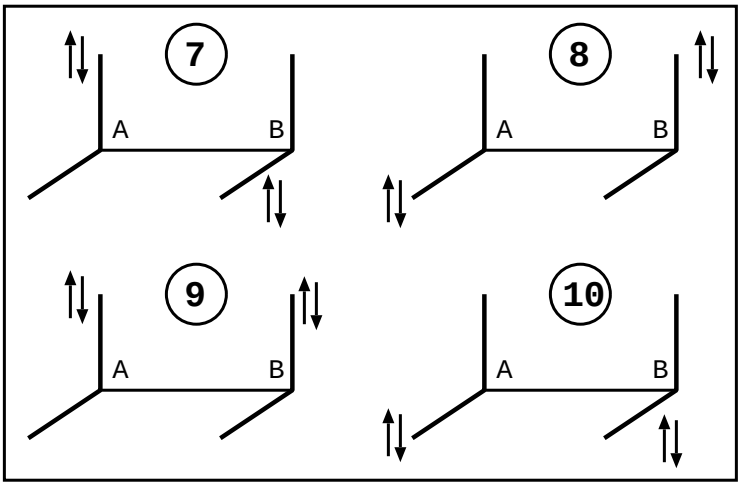


FIG. 3.5 – Les déterminants pseudo-ioniques à deux couches fermées.

On note la différence entre les déterminants $|7\rangle$ et $|8\rangle$ qui, autorisant le saut d'un électron d'un site vers l'autre, peuvent se coupler avec des déterminants ioniques et les déterminants $|9\rangle$ et $|10\rangle$ qui eux ne connaissent pas de tels couplages.

Les déterminants représentés sur la figure 3.6 permettent de former des états qui, pour des raisons de symétrie, n'interagissent pas avec les états des modèles qui nous intéressent. Nous ne les considèrerons donc pas.

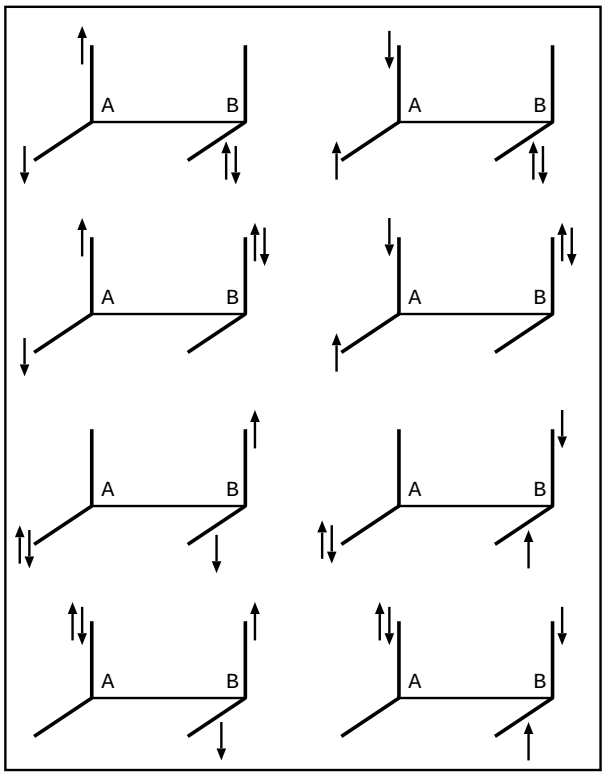


FIG. 3.6 – Les déterminants pseudo-ioniques à une couche ouverte qui ne se couplent pas aux états précédents.

L'espace modèle obtenu en ajoutant les déterminants pseudo-ioniques $|7\rangle$ à $|10\rangle$ contient alors l'ensemble des déterminants à deux électrons par site, c'est-à-dire les formes neutres, qui peuvent coupler les six états du modèle de Heisenberg $S = 1/2$. Apparaissent alors quatre singulets supplémentaires qui se décomposent uniquement sur les déterminants pseudo-ioniques $|7\rangle$ à $|10\rangle$:

$$
\begin{aligned}
|S^a_{pi}\rangle &= \frac{|7\rangle + |8\rangle - |9\rangle - |10\rangle}{2} \\
|S^b_{pi}\rangle &= \frac{|7\rangle - |8\rangle}{\sqrt{2}} \\
|S^c_{pi}\rangle &= \frac{|9\rangle - |10\rangle}{\sqrt{2}} \\
|S^d_{pi}\rangle &= \frac{|7\rangle + |8\rangle + |9\rangle + |10\rangle}{2}
\end{aligned}
$$

Ces configurations ont pour énergie :

$$E_{S^a_{pi}} = 4K \qquad E_{S^b_{pi}} = 6K \qquad E_{S^c_{pi}} = 6K \qquad E_{S^d_{pi}} = 8K$$

L'introduction des formes pseudo-ioniques rend le modèle dépendant de la distribution spatiale des électrons, sa représentation n'est alors plus possible par un hamiltonien de spin de type Heisenberg. Sa complexité le rend difficilement manipulable et il subit la présence d'états intrus. En effet, les déterminants de la figure 3.7, dont l'énergie est dans de nombreux cas inférieure à celle des déterminants $|9\rangle$ et $|10\rangle$, peuvent engendrer une multitude d'états intrus et gravement perturber les capacités du modèle à représenter le spectre du composé.

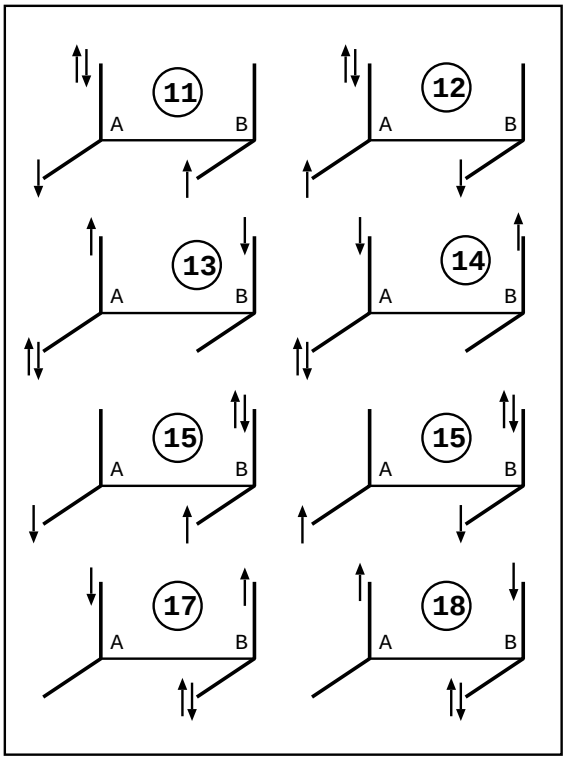


FIG. 3.7 – Déterminants mono-ioniques qui engendrent de nombreux états intrus dans l'espace des formes neutres.

3.1.4 Le modèle de Hubbard sur l'espace total.

L'introduction des états intrus $|11\rangle$ à $|18\rangle$ dans le modèle précédent et des deux déterminants diioniques $|19\rangle$ et $|20\rangle$ (représentés sur la figure 3.8 qui suit) nous conduit à l'espace contenant tous les déterminants de la même symétrie. Il est de dimension 20.

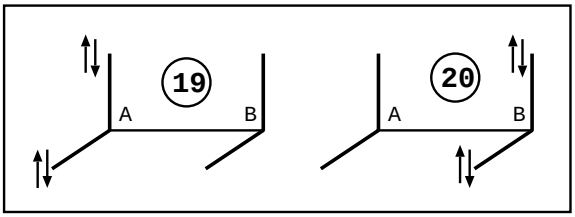


FIG. 3.8 – Les deux déterminants diioniques.

Considérons uniquement les termes d'interaction de type Hubbard :

* la répulsion U entre deux électrons portés par la même orbitale ;

* la répulsion $V = V_{a_1a_2} = V_{b_1b_2}$ entre deux électrons portés par deux orbitales situées sur le même site ;

* l'intégrale de saut inter-site $t = F_{a_1b_1} = F_{a_2b_2}$.

et l'intégrale d'échange intra-site $K = K_{a_1a_2} = K_{b_1b_2}$.

Nous ne tenons pas compte de la répulsion coulombienne entre des électrons portés par des sites différents qui est faible devant V ni de l'intégrale d'échange inter-site $k = K_{a_1b_1} = K_{a_2b_2}$ qui est la plupart du temps petite devant le couplage effectif en t^2/U.

L'énergie $2U-2V+2K$ commune à tous les déterminants pseudo-ioniques $|7\rangle$ à $|10\rangle$ se simplifie, grâce à la relation $V = U-2K$, en $E_7 = E_8 = E_9 = E_{10} = 6K$.

L'expression exacte de l'énergie des déterminants di-ioniques $|19\rangle$ et $|20\rangle$ est $E_{19} = E_{20} = 2(U+V)$. Cependant, dans la mesure où :

* ces déterminants n'interagissent avec les déterminants neutres qu'au travers des formes mono-ioniques,

* la répulsion U est toujours beaucoup plus grande que la répulsion V dans les systèmes fortement corrélés,

l'approximation $2(U+V) \simeq 2U$ n'aura pas de conséquences sérieuses pour représenter le bas du spectre mais nous permet de nous débarrasser complètement du paramètre V.

Ainsi l'hamiltonien de Hubbard du système se résume à un modèle à trois paramètres t, K et U et se met, dans la base des déterminants $|1\rangle$ à $|20\rangle$, sous la forme :

$\|1\rangle$	0																			
$\|2\rangle$	0	0																		
$\|3\rangle$	0	0	2K																	
$\|4\rangle$	0	0	0	2K																
$\|5\rangle$	0	0	-K	-K	2K															
$\|6\rangle$	0	0	-K	-K	0	2K														
$\|7\rangle$	0	0	0	0	0	0	6K													
$\|8\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	6K												
$\|9\rangle$	0	0	0	0	0	0	+K	+K	6K											
$\|10\rangle$	0	0	0	0	0	0	+K	+K	0	6K										
$\|11\rangle$	-t	0	0	+t	0	0	+t	0	0	0	U									
$\|12\rangle$	0	+t	-t	0	0	0	-t	0	0	0	0	U								
$\|13\rangle$	-t	0	+t	0	0	0	0	+t	0	0	0	0	U							
$\|14\rangle$	0	+t	0	-t	0	0	0	-t	0	0	0	0	0	U						
$\|15\rangle$	0	-t	+t	0	0	0	0	+t	0	0	0	0	0	0	U					
$\|16\rangle$	+t	0	0	-t	0	0	0	-t	0	0	0	0	0	0	0	U				
$\|17\rangle$	0	-t	0	+t	0	0	+t	0	0	0	0	0	0	0	0	0	U			
$\|18\rangle$	+t	0	-t	0	0	0	-t	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	U		
$\|19\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+t	-t	+t	-t	0	0	0	0	2U	
$\|20\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+t	-t	+t	-t	0	2U

TAB. 3.1 – Hamiltonien de Hubbard du système. K est l'intégrale d'échange entre deux électrons sur un même site, t est l'intégrale de saut entre sites, U est la répulsion coulombienne entre deux électrons situés sur la même orbitale.

où le zéro des énergies est l'énergie des déterminants $|1\rangle$ et $|2\rangle$.

Nous avons pris cet hamiltonien comme référence pour cerner le domaine de validité de chacun des modèles plus simples (basés sur les formes neutres, sur les formes à un électron par orbitale et sur les triplets locaux) à partir du traitement perturbatif des interactions de chacun des espaces modèles avec les déterminants qui sont en-dehors. Ce développement nous permet une analyse formelle de la validité des modèles selon l'importance des termes perturbatifs d'ordre croissant.

3.2 Développement perturbatif du modèle de Hubbard dans la base des états propres de spin.

Plusieurs développements perturbatifs du modèle de Hubbard s'offrent à nous selon que l'on utilise une technique d'hamiltonien effectif ou intermédiaire [6] et selon les espaces modèles et/ou intermédiaires choisis (les déterminants neutres, à un électron par orbitale ou les états du modèle de Heisenberg basé sur les triplets locaux).

Le développement qui consisterait à travailler dans la base des déterminants aurait l'avantage de mettre en évidence le comportement différent des déterminants $|3\rangle$, $|4\rangle$ et $|5\rangle$, $|6\rangle$ ou $|7\rangle$, $|8\rangle$ et $|9\rangle$, $|10\rangle$ sous l'effet de la per-

turbation par les déterminants mono-ioniques. Il permettrait aussi de montrer que la perturbation des déterminants $|1\rangle$ à $|6\rangle$ par les formes ioniques et pseudo-ioniques conduit à l'apparition de termes de couplage à quatre corps entre $|1\rangle$ et $|2\rangle$ et entre $|3\rangle$ et $|4\rangle$ qui inversent simultanément tous les spins. Mais le choix de perturber des bases déterminantales n'est pas judicieux dans la mesure où il ne permet pas de distinguer l'espace sous-jacent au modèle basé sur les triplets locaux de l'espace de tous les états à un électron par orbitale. C'est donc dans la base des configurations de spin définie page 63 et page 67 que nous avons choisi de mener la perturbation.

Le passage depuis la base des déterminants à deux électrons par site à la base des états correspondants nous donne la matrice de Hubbard suivante :

$\|Q_{TT}\rangle$	0												
$\|T_{TT}\rangle$	0	0											
$\|S_{TT}\rangle$	0	0	0										
$\|T_{TS}\rangle$	0	0	0	2K									
$\|T^b_{TS}\rangle$	0	0	0	0	2K								
$\|S_{SS}\rangle$	0	0	0	0	0	4K							
$\|S^a_{pi}\rangle$	0	0	0	0	0	0	4K						
$\|S^b_{pi}\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	6K					
$\|S^c_{pi}\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0	6K				
$\|S^d_{pi}\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8K			
$\|11\rangle$	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}t$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}t$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$+\frac{t}{2}$	$+\frac{t}{2}$	$+\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$+\frac{t}{2}$	U		
$\|12\rangle$	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}t$	$+\frac{\sqrt{3}}{2}t$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$-\frac{t}{2}$	$-\frac{t}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$-\frac{t}{2}$	0	U	
$\|13\rangle$	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}t$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}t$	$+\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$+\frac{t}{2}$	$+\frac{t}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$+\frac{t}{2}$	0	0	U
$\|14\rangle$	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}t$	$+\frac{\sqrt{3}}{2}t$	$+\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$-\frac{t}{2}$	$-\frac{t}{2}$	$+\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$-\frac{t}{2}$	...		
$\|15\rangle$	0	$+\frac{\sqrt{2}}{2}t$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}t$	$+\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$+\frac{t}{2}$	$+\frac{t}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$+\frac{t}{2}$			
$\|16\rangle$	0	$+\frac{\sqrt{2}}{2}t$	$+\frac{\sqrt{3}}{2}t$	$+\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$-\frac{t}{2}$	$-\frac{t}{2}$	$+\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$-\frac{t}{2}$			
$\|17\rangle$	0	$+\frac{\sqrt{2}}{2}t$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}t$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$+\frac{t}{2}$	$+\frac{t}{2}$	$+\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$+\frac{t}{2}$			
$\|18\rangle$	0	$+\frac{\sqrt{2}}{2}t$	$+\frac{\sqrt{3}}{2}t$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$-\frac{t}{2}$	$-\frac{t}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}t$	0	$-\frac{t}{2}$			

TAB. 3.2 – Hamiltonien de Hubbard écrit dans la base des états à deux électrons par site. Les doubles traits mettent en évidence les trois espaces modèles possibles.

Elle montre clairement les problèmes d'états intrus que rencontrent l'espace modèle à un électron par orbitale (états $|Q_{TT}\rangle$, $|T_{TT}\rangle$, $|S_{TT}\rangle$, $|T_{TS}\rangle$, $|T^b_{TS}\rangle$ et $|S_{SS}\rangle$) qui ne considère pas l'état $|S^a_{pi}\rangle$ pourtant dégénéré avec l'état $|S_{SS}\rangle$ jusqu'au deuxième ordre de perturbation. Quant au modèle basé sur les formes neutres, s'il résoud ce problème, il est confronté aux états intrus basés sur les formes ioniques dans la mesure où, dans de nombreux composés, ils ont une énergie plus basse que l'état $|S^d_{pi}\rangle$ $(U < 8K)$, voire même que $|S^b_{pi}\rangle$ et $|S^c_{pi}\rangle$ $(U < 6K)$.

A partir de cette matrice, il est possible d'obtenir les matrices effectives

représentatives de chacun des sous-espaces modèles par une perturbation dont la validité dépend du sous-espace modèle choisi.

3.2.1 Développement perturbatif de l'espace des formes neutres.

Considérons tout d'abord l'espace des formes neutres comme espace modèle. L'expression perturbative de l'hamiltonien peut être obtenue si U est grand devant $8K$ mais elle souffre de problèmes de non-hermiticité faisant apparaître des dénominateurs en U, $(U-4K)$ et $(U-8K)$ différents au-dessus et en-dessous de la diagonale. Tant que la condition $U >> 8K$ est vérifiée, cette non-hermiticité est faible et nous la négligerons, et prendrons $(U-8K) \simeq (U-4K) \simeq U$. On obtient alors, au deuxième ordre de perturbation, la matrice hermitique qui suit :

$\|Q_{TT}\rangle$	0									
$\|T_{TT}\rangle$	0	$-4\frac{t^2}{U}$								
$\|S_{TT}\rangle$	0	0	$-6\frac{t^2}{U}$							
$\|T_{TS}\rangle$	0	0	0	$2K-4\frac{t^2}{U}$						
$\|T^b_{TS}\rangle$	0	0	0	0	2K					
$\|S_{SS}\rangle$	0	0	$+2\sqrt{3}\frac{t^2}{U}$	0	0	$4K-2\frac{t^2}{U}$				
$\|S^a_{pi}\rangle$	0	0	$+2\sqrt{3}\frac{t^2}{U}$	0	0	$-2\frac{t^2}{U}$	$4K-2\frac{t^2}{U}$			
$\|S^b_{pi}\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	$6K-4\frac{t^2}{U}$		
$\|S^c_{pi}\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0	6K	
$\|S^d_{pi}\rangle$	0	0	$+2\sqrt{3}\frac{t^2}{U}$	0	0	$-2\frac{t^2}{U}$	$-2\frac{t^2}{U}$	0	0	$8K-2\frac{t^2}{U}$

TAB. 3.3 – Les états à forme neutre perturbés par les états ioniques.

La rotation des configurations dégénérées $|S_{SS}\rangle$ et $|S^a_{pi}\rangle$ vers les configurations :

$$|S'\rangle = \frac{|S_{SS}\rangle + |S^a_{pi}\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{|3\rangle+|4\rangle-|5\rangle-|6\rangle+|7\rangle+|8\rangle-|9\rangle-|10\rangle}{2\sqrt{2}}$$

$$|S''\rangle = \frac{|S_{SS}\rangle - |S^a_{pi}\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{|3\rangle+|4\rangle-|5\rangle-|6\rangle-|7\rangle-|8\rangle+|9\rangle+|10\rangle}{2\sqrt{2}}$$

qui mélangent des formes à un électron par orbitale et des formes pseudo-ioniques, permet d'obtenir la matrice représentative des singulets qui suit :

$\|S_{TT}\rangle$	$-6\frac{t^2}{U}$				
$\|S'\rangle$	$+2\sqrt{6}\frac{t^2}{U}$	$4K-4\frac{t^2}{U}$			
$\|S''\rangle$	0	0	4K		
$\|S^b_{pi}\rangle$	0	0	0	$6K-4\frac{t^2}{U}$	
$\|S^d_{pi}\rangle$	$+2\sqrt{3}\frac{t^2}{U}$	$-2\sqrt{2}\frac{t^2}{U}$	0	0	$8K-2\frac{t^2}{U}$

TAB. 3.4 – Les singulets à forme neutre perturbés par les états ioniques.

Considérons maintenant que K est grand devant $\frac{t^2}{U}$, c'est-à-dire que le couplage magnétique inter-site est faible devant le couplage intra-site, pour obtenir perturbativement l'énergie des trois singulets qui interagissent entre eux et en déduire le spectre formé par l'ensemble des formes à deux électrons par site.

L'énergie des états issus essentiellement du couplage de triplets locaux est au quatrième ordre de perturbation :

$$E_{S_{TT}} = -6\frac{t^2}{U} - \frac{15}{2}\frac{t^4}{KU^2} \qquad E_{T_{TT}} = -4\frac{t^2}{U} \qquad E_{Q_{TT}} = 0$$

L'énergie des deux autres triplets issus de l'espace des formes à un électron par orbitale est :

$$E_{T_{TS}} = 2K - 4\frac{t^2}{U} \qquad E_{T^b_{TS}} = 2K$$

Finalement l'énergie des singulets issus des formes neutres est :

$$E_{S'} = 4K - 2\frac{t^2}{U} + 4\frac{t^4}{KU^2} \qquad E_{S''} = 4K$$

$$E_{S^b_{pi}} = 6K - 4\frac{t^2}{U} \qquad E_{S^c_{pi}} = 6K$$

$$E_{S^d_{pi}} = 8K - 2\frac{t^2}{U} + \frac{7}{2}\frac{t^4}{KU^2}$$

On constate que les corrections du quatrième ordre de perturbation n'affectent que les états singulets. En effet, elles proviennent des interactions avec les quatre états singulets pseudo-ioniques qui n'impliquent donc que les états de cette multiplicité.

On constate que le modèle de Heisenberg basé sur les triplets locaux est à même de reproduire les écarts énergétiques provenant des corrections d'ordre 2 si on prend $J = -2\frac{t^2}{U}$ mais est incapable de mettre correctement en place la perturbation du quatrième ordre en $-\frac{15}{2}\frac{t^4}{KU^2}$ qui n'affecte que le singulet.

3.2.2 Développement perturbatif de l'espace des états à un électron par orbitale.

Afin de réduire l'espace modèle et d'élargir le domaine de validité de la perturbation, il peut être tentant de ne considérer que l'espace des six états à un électron par orbitale. La perturbation au deuxième ordre due aux états ioniques et pseudo-ioniques est alors autorisée tant que U est grand devant $4K$ et donne :

$\|Q_{TT}\rangle$	0					
$\|T_{TT}\rangle$	0	$-4\frac{t^2}{U}$				
$\|S_{TT}\rangle$	0	0	$-6\frac{t^2}{U}$			
$\|T_{TS}\rangle$	0	0	0	$2K-4\frac{t^2}{U}$		
$\|T^b_{TS}\rangle$	0	0	0	0	2K	
$\|S_{SS}\rangle$	0	0	$+2\sqrt{3}\frac{t^2}{U}$	0	0	$4K-2\frac{t^2}{U}$

TAB. 3.5 – Les états à un électron par orbitale perturbés au deuxième ordre par les états ioniques.

Mais au troisième ordre de perturbation, le couplage entre les états dégénérés $|S_{SS}\rangle$ et $|S^a_{pi}\rangle$ au travers des formes ioniques donne un terme en $\frac{1}{E_{S_{SS}}-E_{S^a_{pi}}}$ qui diverge.

On comprend que les tentatives pour obtenir un hamiltonien modèle basé sur les formes à un électron par orbitale butent sur des problèmes qui nous permettent de penser que cet espace n'est pas utilisable pour représenter un système de deux sites équivalents portant deux orbitales équivalentes chacun.

Cependant, il serait intéressant de regarder de plus près comment évolue la pertinence de cet espace quand K se rapproche de $\frac{t^2}{U}$ car le système devient alors équivalent à carré de spins $S = 1/2$ (un système de quatre électrons portés par quatre orbitales situées sur quatre sites distincts) pour lequel l'espace des déterminants à un électron par orbitale est pertinent tant que U est grand devant t.

3.2.3 Développement perturbatif de l'espace des états Heisenberg sur les triplets locaux.

Le dernier développement perturbatif que nous souhaitons présenter consiste à utiliser une technique d'hamiltonien effectif où l'espace modèle est formé par l'ensemble des formes neutres et l'espace principal est réduit aux produits de triplets locaux. La matrice obtenue est identique à celle reproduite

par le tableau 3.3 page 72 mais ce développement présente deux avantages :

* la matrice est hermitique, il ne s'agit plus d'une approximation seulement valable pour $U >> K$;

* le domaine de validité du développement perturbatif est considérablement élargi, il passe de $U >> 8K$ à $U >> t$.

La perturbation de l'état singulet $|S_{TT}\rangle$ par les autres singulets basés sur les formes neutres donne les même valeurs des énergies que précédemment :

$$E_{Q_{TT}} = 0 \qquad E_{T_{TT}} = -4\frac{t^2}{U} \qquad E_{S_{TT}} = -6\frac{t^2}{U} - \frac{15}{2}\frac{t^4}{KU^2} \tag{3.4}$$

Les écarts en énergie prévus par le modèle de Heisenberg basé sur les triplets locaux ne sont donc vérifiés que si la correction du quatrième ordre est faible devant les termes du deuxième ordre, c'est-à-dire dans les cas où $\frac{5t^2}{4U} << K$.

3.2.4 Conclusions

Au travers des trois procédures perturbatives précédentes, nous avons souligné les difficultés que pourrait représenter l'utilisation de l'espace basé sur les états à un électron par orbitale comme espace modèle. Quant à l'hamiltonien basé sur l'espace qui englobe toutes les formes neutres, outre sa complexité, son domaine de validité restreint ($U >> 8K$) est un grave problème qui empêche son utilisation pour représenter le comportement de métaux de transition à plusieurs électrons célibataires où le rapport $\frac{U}{K}$ est de l'ordre de 5. Il constitue par contre un bon choix d'espace intermédiaire pour représenter les états basés sur les triplets locaux et nous avons montré qu'une telle procédure perturbative possède un large domaine de validité à savoir $t << U$ et $\frac{t^2}{U} << K$, c'est-à-dire qu'il peut s'appliquer à la modélisation du comportement de systèmes fortement corrélés pour lesquels le couplage inter-site reste faible devant le couplage intra-site.

Nous avons finalement fait apparaître que, parmi les états basés sur les triplets locaux, seul l'état singulet voit son énergie affectée par un terme du quatrième ordre qui, bien que faible devant le terme "Heisenberg" du deuxième ordre tant que $\frac{t^2}{U} << K$, ne peut être reproduit par le seul couplage entre spins $S = 1$ locaux.

C'est ce qui nous conduit à proposer un nouvel hamiltonien modèle, basé uniquement sur les états triplets locaux, qui tient compte de l'influence des

termes du quatrième ordre :

$$\begin{aligned} H &= -J\vec{S_A}\vec{S_B} - \Delta\,|S_{TT}\rangle\langle S_{TT}| \\ &= -J\vec{S_A}\vec{S_B} - \Delta\,P_S \end{aligned}$$

où $\vec{S_A}$ et $\vec{S_B}$ sont les spins des sites A et B et $P_S = |S_{TT}\rangle\langle S_{TT}|$ est le projecteur sur l'état singulet. J est le paramètre de couplage magnétique et Δ le paramètre "post-Heisenberg".

La perturbation à partir du modèle de Hubbard donne aux paramètres les valeurs $J = -2\frac{t^2}{U}$ et $\Delta = -\frac{15}{2}\frac{t^4}{KU^2}$.

Nous projetons d'étudier la capacité de cet hamiltonien à reproduire le comportement de polyines, des chaînes carbonées où les carbones forment entre eux des liaisons σ et portent chacun deux électrons célibataires fortement couplés. Notre démarche consistera d'abord à extraire de calculs *ab-initio* sur le dimère la valeur des paramètres J et Δ en fonction de la distance qui sépare les deux carbones. Puis nous utiliserons ces résultats pour prévoir la géométrie d'équilibre et l'énergie de transition du trimère et du quadrimère. La comparaison avec les résultats de calculs *ab-initio* sur ces entités nous renseignera sur la transférabilité des paramètres extraits du dimère. Si cette transférabilité est bonne, nous serons alors tentés d'utiliser notre modèle pour décrire des polymères de grande taille hors de portée de calculs *ab-initio*...

Ce travail a été effectué avec Jean-Paul Malrieu. Nous le publierons dès que possible.

Bibliographie

[1] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **49**, 619 (1928).

[2] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London A* **123**, 714 (1929) ;
P. A. M. Dirac, *"The Principles of Quantum Mechanics."* Clarendon Press. Oxford. 1947.

[3] J. H. Van Vleck, *"The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities."* Oxford University Press, Oxford, 1932.

[4] R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **4**, 87 (1958) ;
R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **119**, 658 (1960) ;
R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **122**, 1497 (1961).

[5] D. Maynau, M. A. Garcia-Bach et J. P. Malrieu *J. Physique* **47**, 207 (1986).

[6] J.P. Malrieu, Ph. Durand et J.P. Daudey, *J. Phys. A : Math. Gen.* **18**, 809 (1985) ;

Chapitre 4

Méthodes de calcul ab-initio

4.1 Petit historique de la chimie quantique.

Le défi de la chimie quantique est de trouver les solutions de l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ pour des systèmes chimiques. Devant la complexité de l'hamiltonien, un certain nombre de simplifications couramment utilisées et dont nous nous sommes servi dans cette thèse, ont été proposées :

* Les termes gravitationnels et magnétiques étant de plusieurs ordre de grandeur inférieurs aux termes électrostatiques, il est évident, dès que l'on considère des particules chargées, de les négliger. Il peut paraître surprenant dans une thèse consacrée à l'étude de phénomènes magnétiques de ne pas prendre en compte les termes magnétiques, mais comme nous l'avons montré dans la section 1.2.2, ce sont les forces électrostatiques et les phénomènes de délocalisation qui, associées au principe de Pauli, expliquent les propriétés magnétiques des matériaux.

* Dès 1927, Max Born et Robert Oppenheimer proposèrent l'approximation à laquelle leurs noms sont restés attachés autrement appelée "approximation adiabatique" [1]. Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux des atomes de celui des électrons. En effet le rapport de masse entre le noyau et l'électron étant de 1836 dans l'atome d'hydrogène, si l'on suppose l'équipartition de l'énergie, ($\frac{1}{2}M_pV^2 = \frac{1}{2}m_ev^2$ où M_p (m_e) et V (v) sont la masse et la vitesse du noyau (de l'électron)), on voit facilement que le rapport entre la vitesse de l'électron et celle du proton ou de façon équivalente le rapport entre la longueur d'onde associée au proton et celle de l'électron, est très grand ($\sqrt{1836} \simeq 43$). Ce rapport évoluant avec la racine carrée de la masse du noyau, cet exemple lui donne une valeur minimale. La mobilité des électrons est donc beaucoup plus importante que celle des noyaux, ils s'adaptent à toute modification de la position des noyaux en des temps beaucoup plus courts que ceux typiques du mouvement des noyaux. Du point de vue des noyaux, l'adaptation des électrons est quasi instantanée. Cette

approximation permet alors de calculer le mouvement des électrons pour une position donnée des noyaux, l'évolution du système pouvant être définie comme une succession de position des noyaux, la fonction d'onde des électrons s'adaptant à chaque étape.

Dans certains cas, dont les trois qui suivent, cette approximation ne peut plus être utilisée :

i) lorsque la description de l'état considéré nécessite plusieurs surfaces de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire plusieurs jeux de position des atomes, on ne peut plus considérer ces jeux comme des paramètres de la fonction d'onde. C'est le cas de certaines réactions photo-chimiques [2] ou à transfert d'électrons [3] ;

ii) lors de croisement évités, quand le couplage entre deux états électroniques devient grand devant l'écart en énergie ;

iii) pour décrire des états de Rydberg où la vitesse des électrons peut devenir de l'ordre de celle des noyaux.

* Enfin, pour tous les atomes considérés, la vitesse des électrons étant suffisamment faible devant la vitesse de la lumière, nous resterons dans le cadre d'une approximation non relativiste.

Pour un système à N électrons en l'absence de champ extérieur, l'hamiltonien se réduit alors à (en unités atomiques) :

$$H = \sum_{i=1}^{N} h_i + \sum_{i,j=1,i<j}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{4.1}$$

où h_i est l'opérateur monoélectronique de l'électron i, somme des opérateurs d'énergie cinétique $(-\frac{\Delta_i^2}{2})$ et de l'attraction des noyaux $(\sum_\mu -\frac{Q_\mu}{R_{i\mu}})$ où Q_μ est la charge du noyau μ et $R_{i\mu}$ la distance entre l'électron i et le noyau μ, μ parcourant tous les noyaux. Le deuxième terme correspond à la répulsion coulombienne entre les électrons i et j séparés par la distance r_{ij}. La position des noyaux étant fixée, l'énergie de répulsion entre eux est elle aussi fixée et peut donc être prise comme référence des énergies.

Même ainsi simplifié, l'hamiltonien n'admet de résolution analytique que pour des systèmes monoélectroniques. Sa projection dans une base de dimension finie admet par contre théoriquement toujours une solution. C'est ce qui est donc fait, la base choisie étant constituée par l'ensemble des déterminants à N électrons pouvant être construits à partir d'une base d'orbitales atomiques.

Dans la suite de ce travail, les énergies, fonctions d'onde et autres choses que nous appellerons exactes s'entendront exactes dans la base d'orbitales considérée et dans le cadre des approximations de Born-Oppenheimer non relativistes en champ extérieur nul quand seules les interactions électrostatiques sont considérées.

C'est en utilisant l'hamiltonien ainsi simplifié qu'historiquement fut mené le tout premier calcul de chimie quantique dont la paternité revient à Walter Heitler et Fritz London [4] qui, en 1927, dans le but de vérifier la validité des équations de la toute jeune mécanique quantique, calculèrent l'énergie de la molécule la plus simple, H_2.

Au-delà de cet exemple extrêmement simple, le grand nombre d'électrons qui compose les systèmes chimiques d'intérêt et la taille des bases d'orbitales nécessaires à une description correcte font que les calculs exacts sont généralement hors de portée des calculateurs même les plus puissants. C'est dans le but de trouver une bonne approximation à ces impossibles diagonalisations que de nombreuses méthodes de chimie quantique ont été mises au point.

La plus célèbre d'entre elles est sans conteste la méthode Hartree-Fock, qui a été proposée sous une forme primitive par Douglas Hartree [5] en 1928 et qui a pris sa forme définitive dans les travaux de Vladimir Fock [6] en 1930. Elle consiste à chercher une fonction d'onde monoélectronique, c'est-à-dire où chaque électron est traité indépendemment des autres même s'il est sensible à leur potentiel moyen, d'où son appellation de méthode de champ moyen ou SCF (pour "Self Consistent Field"). Cela revient à déterminer un jeu d'orbitales occupées qui minimise l'énergie du système.

Les orbitales $\{\psi_i\}$ qui ont cette propriété sont les vecteurs propres de l'hamiltonien monoélectronique (ou opérateur de Fock F), les valeurs propres ε_i associées étant leur énergie :

$$F\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

où F est la somme de l'opérateur cinétique, de l'opérateur représentant l'attraction des noyaux et du potentiel de Hartree-Fock qui représente le potentiel moyen créé sur un électron par tous les autres.

4.1.1 Hückel, la méthode LCAO et les bases d'orbitales atomiques utilisées.

En 1931, l'objectif des applications de la mécanique quantique devient clairement la chimie avec les travaux de Erich Hückel [8] où il développe la méthode des orbitales moléculaires et l'applique avec succès au benzène,

moyennant les approximations dites de Hückel. Cette méthode, aussi appelée LCAO-MO (pour "Linear Combination of Atomic Orbitals Molecular Orbital"), consiste à développer les orbitales moléculaires sur une base d'orbitales atomiques :

$$\phi_i = \sum_\mu C_{i\mu}\chi_\mu \tag{4.2}$$

où ϕ_i sont les orbitales moléculaires et χ_μ les orbitales atomiques.

Robert Mulliken, Friedrich Hund et John Edward Lennard-Jones utiliseront avec succès cette méthode pour expliquer en 1933 l'origine de la liaison chimique (ce dernier fondera cette même année à Cambridge le premier laboratoire de chimie quantique au monde).

Peu avant, John C. Slater, remarquant que les orbitales des atomes isolés ressemblent aux orbitales hydrogénoïdes, avait proposé d'adapter ces dernières selon des règles qu'il établit [7]. Connues sous le nom de "Slater Type Orbitals" (STO), ces orbitales $\chi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$ lorentziennes servent comme base d'orbitales atomiques :

$$\chi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = N_{n,l,m,\zeta}Y_{l,m}(\theta,\phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \tag{4.3}$$

caractérisées par les nombres quantiques n, l et m, et par l'exposant ζ, normalisées par le terme $N_{n,l,m,\zeta}$. Le terme $Y_{l,m}$, connu sous le nom d'harmonique sphérique, donne leurs formes caractéristiques aux orbitales *s*, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{xy}, ...

Pourtant les STO sont aujourd'hui très peu utilisées. En effet, l'usage des ordinateurs pour résoudre les équations de l'hamiltonien a imposé l'utilisation de fonctions de base sélectionnées non pour leur meilleure ressemblance avec les fonctions atomiques mais par les simplifications de calcul qu'elles permettent. C'est ainsi que sont apparues les bases de fonctions gaussiennes dont la partie radiale fait apparaître une gaussienne :

$$e^{-\zeta r^2} \tag{4.4}$$

Les orbitales gaussiennes sphériques utilisent la même partie angulaire $Y_{l,m}$ que les STO alors que dans les orbitales gaussiennes cartésiennes cette partie prend la forme :

$$\frac{x^a y^b z^c}{r^{a+b+c}} \tag{4.5}$$

Les complications dues au nombre beaucoup plus élevé de fonctions de base que nécessite, à précision comparable, l'utilisation de gaussiennes par rapport à l'utilisation de lorentziennes (beaucoup mieux adaptées à décrire la physique d'un atome) sont largement compensées par les énormes simplifications que ce type de base autorise quant au calcul des intégrales entre

les orbitales de deux atomes.

4.1.2 Les méthodes RHF, UHF et ROHF.

"*Quels que soient les mérites de l'approximation de Hückel, ils n'auraient probablement pas suffi pour assurer le succès permanent de la méthode des orbitales moléculaires. Celui-ci fut définitivement garanti par la mise en forme magistrale de la méthode LCAO SCF par Roothaan en 1951, qui a transformé l'outil primitif en une machine puissante et perfectionnée. Une conjoncture heureuse a voulu que cette transformation fondamentale ait lieu à l'aube du développement des ordinateurs fournissant aux chimistes théoriciens l'outil pratique de travail indispensable pour l'exploitation à fond de ce nouveau cadre.*" (Alberte Pullman, propos d'introduction au Colloque International sur les Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine de 1970, Editions du CNRS, 1971.)

La contribution majeure de Roothaan à la chimie quantique fut de montrer comment l'introduction de fonctions de base permet de convertir l'équation de Hartree-Fock en un jeu d'équations algébriques qui admettent une résolution matricielle.

Cette idée est la base de la méthode RHF [9] (pour "Restricted Hartree-Fock") qui permet, pour des systèmes à couches fermées, d'obtenir de façon auto-cohérente le jeu d'orbitales moléculaires qui minimise l'énergie du déterminant où tous les électrons sont appariés dans les orbitales de plus basse énergie. C'est une méthode fondamentalement monodéterminantale basée sur la symétrie entre les électrons de spin α et β et qui impose aux spin-orbitales d'avoir deux à deux la même partie spatiale. Elle ne permet donc de traiter que des systèmes à couches fermées, les plus nombreux en chimie.

Fin 1953 Berthier [10] puis peu après Pople et Nesbet [11], proposèrent indépendamment une méthode permettant d'obtenir des résultats auto-cohérents pour des systèmes comportant des couches ouvertes en levant la contrainte sur l'équivalence spatiale entre les spin-orbitales α et β. C'est la célèbre méthode UHF (pour "Unrestricted Hartree Fock") qui fournit un jeu d'orbitales orthogonales $\{\chi_i^{\alpha}\}$ pour les spin-orbitales α et un jeu d'orbitales orthogonales $\{\chi_i^{\beta}\}$ pour les spin-orbitales β qui minimisent l'énergie du déterminant où les électrons occupent les orbitales de plus basse énergie. Mais ces orbitales n'étant plus contraintes à rester orthogonales d'un jeu à l'autre, leur utilisation peut entraîner de sérieux problèmes. De plus, la fonction d'onde obtenue est monodéterminantale et n'est pas fonction propre de l'opérateur de spin.

En 1960, Roothaan propose la méthode ROHF [12] (pour "Restricted Open-shell Hartree Fock") qui permet d'obtenir de façon auto-cohérente la

base commune d'orbitales pour les spin-orbitales α et β qui minimise l'énergie d'un état multidéterminantal formé d'une seule configuration de spin qui respecte les symétries du système.

Cette méthode impose de différencier les orbitales selon leur occupation :

* celles, appelées occupées, qui sont toujours doublement occupées ;

* celles, appelées actives, dont l'occupation, variable entre les déterminants qui forment la fonction d'onde, est déterminée par les symétries de spin et d'espace du système.

On tient compte de cette distinction pour décomposer la fonction d'onde ROHF $|\Psi^{ROHF}\rangle$:

$$|\Psi^{ROHF}\rangle \quad = \quad |\phi_1^2 \cdots \phi_n^2\rangle \otimes |\Psi\rangle$$

où les orbitales ϕ_1 à ϕ_n sont les n orbitales occupées et $|\Psi\rangle$, basées sur les p orbitales actives ϕ_{n+1}, ..., ϕ_{n+p}, se met sous la forme :

$$|\Psi\rangle = \sum_I C_I |\phi_{n+1}^{\alpha_{n+1}^I} \cdots \phi_{n+p}^{\alpha_{n+p}^I}\rangle$$

où I parcourt les déterminants qui forment $|\Psi\rangle$, C_I est le coefficient du déterminant I.

L'exposant α_{n+i}^I correspond à l'occupation de la $i^{\text{ème}}$ orbitale active dans le déterminant I. Il vaut :

* 0 si l'orbitale est vide ;

* 1 si l'orbitale est occupée par un électron α ;

* -1 si l'orbitale est occupée par un électron β ;

* 2 si l'orbitale est doublement occupée ;

Les contraintes sur la fonction d'onde (une seule configuration fonction propre de spin qui respecte les symétries du système) implique que les α_{n+i}^I et C_I sont entièrement déterminés par le choix du système.

4.2 Méthodes post Hartree-Fock.

Les méthodes de champ moyen souffrent d'un grave problème lié au fait que, par définition, le champ ressenti par un électron ne tient pas compte de la position instantanée qu'occupe chacun des autres électrons. Si, à la suite des travaux de Fock, le principe de Pauli est pris en compte dans les méthodes Hartree-Fock (les déterminants sont antisymétriques) et permet à deux électrons (parce qu'ils sont des fermions) de s'éviter quand ils ont même projection de spin, les méthodes de champ moyen ne tiennent pas explicitement compte de la répulsion instantanée entre deux électons de spin opposé.

Les phénomènes d'évitement entre électrons de même projection de spin, en dehors des effets liés à leurs charges, créent le "trou de Fermi", zone qui entoure chaque électron et dans laquelle la probabilité de trouver un autre électron de même spin est faible. Le "trou de Coulomb", zone dans laquelle la probabilité de trouver deux électrons de projection de spin opposée est faible, provient quant à lui de la répulsion coulombienne entre électrons. La position d'un électron est donc corrélée à celle des autres. On désigne généralement par phénomènes de corrélation dynamique les mécanismes qui, au-delà de l'approximation de champ moyen, permettent de reproduire de trou de Coulomb.

De nombreuses méthodes, dites post Hartree-Fock, ont été proposées dans le but de récupérer les phénomènes de corrélation dynamique, souvent au prix d'approximations dont la pertinence se vérifie selon le type de système et de paramètre étudiés et le degré de précision recherché. Elles ont permis d'élargir à toute la chimie le domaine, déjà important au niveau Hartree-Fock, où la chimie quantique est pertinente et trouve son intérêt : spectroscopie de molécules et de cristaux, calcul d'énergies de transition, de chemins de réaction, de géométries d'équilibre, pour des composés organiques ou inorganiques comprenant même des atomes lourds pour lesquels les effets relativistes sont alors pris en compte. Les énergies mises en jeu vont de quelques meV pour des couplages magnétiques faibles à des dizaines d'eV pour des transitions électroniques voire des milliers d'eV pour des barrières de transition. La chimie quantique permet de confirmer des résultats expérimentaux, d'apporter des valeurs inaccessibles à l'expérience ou même de conclure quand les résultats expérimentaux ne le permettent pas et donne de précieuses informations aux biologistes, aux chimistes et aux physiciens qu'ils soient expérimentateurs ou théoriciens.

Dans les sections qui suivent, nous présenterons uniquement les méthodes que nous avons utilisées dans cette thèse pour extraire les valeurs du couplage magnétique et de l'intégrale de saut agissant dans des composés de métaux de transition.

La méthode CASSCF [13] va au-delà des méthodes de champ moyen précédentes en tenant compte des interactions exactes entre un nombre restreint d'électrons (les électrons actifs) soumis au champ moyen créé par tous les autres électrons.

Nous aborderons ensuite des méthodes qui tentent de récupérer une partie de la corrélation dynamique entre les électrons actifs et les électrons des orbitales occupées, perturbativement avec CASPT2 [14] (pour "Complete Active Space Perturbation Theory 2nd order") et variationellement avec les méthodes d'interaction de configuration DDCI [15, 16] (pour "Difference Dedicated Configuration Interaction").

Nous présenterons finalement la méthode IDDCI [17, 22] qui permet, à partir de calculs d'IC, d'obtenir un jeu d'orbitales spécifiquement adapté à l'extraction de paramètres. Ces orbitales tiennent compte, selon le raffinement de la méthode, des seuls effets sur ces paramètres de la polarisation dynamique ou des effets de la polarisation dynamique et de la corrélation dynamique.

4.2.1 Méthodes CASSCF et CASCI.

La méthode CASSCF [13] est un cas particulier de méthode de champ auto-cohérent multiconfigurationnelle MCSCF [18]. L'énergie totale d'un état est minimisée variationnellement en optimisant simultanément toutes les orbitales et tous les coefficients de sa fonction d'onde développée sur un espace CAS ("Complete Active Space"). C'est le choix de cet espace qui fait la spécificité de la méthode par rapport aux autres méthodes MCSCF : l'espace CAS est constitué par toutes les configurations (dont le groupe de symétrie et la multiplicité de spin sont donnés) qui peuvent être formées à partir d'un nombre d'électrons et d'orbitales fixés appelés électrons actifs et orbitales actives. Les interactions entre les électrons actifs sont ainsi traitées exactement dans le champ moyen créé par tous les autres électrons.

Comme en ROHF, c'est par rapport à la définition des orbitales actives que sont définies les orbitales dites occupées et les orbitales dites virtuelles. Les premières sont celles qui sont doublement occupées dans tous les déterminants de l'espace CAS, les secondes sont vides dans tous ces déterminants.

Un état CASSCF satisfait au théorème de Brillouin généralisé qui assure que cet état n'est pas couplé par les opérateurs de monoexcitation :

$$\langle \Psi^{CAS} | H \, a_i^\dagger a_r | \Psi^{CAS} \rangle \quad = \quad 0$$

où $a_i^\dagger a_r$ représente l'excitation d'un électron de l'orbitale r vers l'orbitale i.

Une variante de la méthode CASSCF, disponible dans la chaîne MOLCAS [19], consiste en l'optimisation des orbitales simultanément pour plusieurs états de même symétrie et de même multiplicité, les fonctions d'onde, contraintes à rester orthogonales, étant optimisées pour chaque état. Elle est particulièrement intéressante pour le calcul de différences d'énergie entre états mais n'est pas utilisable pour le calcul de couplages magnétiques qui fait intervenir des états de multiplicité différente.

La méthode CASCI consiste en l'optimisation des coefficients de la fonction d'onde dans l'espace CAS d'un état sans optimisation simultanée des orbitales et permet ainsi d'obtenir plusieurs états sur un jeu commun d'orbitales. Le théorème de Brillouin ne s'applique pas dans ce cas même si on peut montrer [20] qu'en général le couplage des états CASCI avec les états mono-ioniques reste faible quand sont utilisées, pour le calcul de différents multiplets de spin, les orbitales CASSCF de l'état de multiplicité maximale.

Très souvent, pour le calcul d'états magnétiques, on sélectionne comme électrons actifs et orbitales actives les électrons et orbitales magnétiques. Les méthodes CASSCF et CASCI incluent alors l'échange direct et le super-échange entre ces électrons (cf modèle d'Anderson, section 1.2.2.3, page 23).

Nous verrons dans le chapitre relatif au composé du vanadium un cas où le rôle d'une orbitale pontante occupée est si important qu'il est absolument nécessaire d'inclure cette orbitale dans l'espace actif.

4.2.2 Calcul perturbatif des effets dynamiques : CASPT2.

La méthode CASPT2 [14] est une méthode perturbative de deuxième ordre multiconfigurationnelle. Elle permet de récupérer (perturbativement à l'ordre deux) la partie de la polarisation et de la corrélation dynamiques due aux mono et diexcitations sur le CAS.

C'est une méthode contractée, c'est-à-dire que le rapport entre les coefficients des déterminants qui composent la fonction d'onde d'ordre zéro (qui doit nécessairement être de type CAS) n'est pas modifié par la perturbation. Les effets dynamiques interviennent par l'addition à la fonction d'onde d'ordre zéro des configurations dont le coefficient est déterminé perturbativement à l'ordre deux :

$$|\Psi^{CASPT2}\rangle = \frac{1}{N}\left(|\Psi^{CAS}\rangle + \sum_{I\in SD} c_I \Phi_I\right)$$

où $|\Psi^{CASPT2}\rangle$ est la fonction d'onde issue du calcul CASPT2, $|\Psi^{CAS}\rangle$ la fonction d'onde d'ordre zéro issue d'un calcul CASSCF ou CASCI, Φ_I est

un déterminant mono ou diexcité par rapport aux déterminants du CAS, c_I son coefficient évalué perturbativement, I parcourt toutes les mono et diexcitations. N assure la normalisation de $|\Psi^{CASPT2}\rangle$.

On comprend donc l'importance fondamentale du choix de l'espace actif qui doit contenir les principaux effets physiques à l'œuvre dans le système étudié, de telle façon que les rapports entre les coefficients des différentes configurations qui composent les états calculés ne soient pas profondément modifiés par les effets dynamiques.

4.2.3 Calcul variationnel des effets dynamiques : IC-MONO, DDCI2 et DDCI.

4.2.3.1 IC-MONO.

L'IC des monexcitations sur le CAS consiste en la diagonalisation (même si en pratique on ne calcule que certains vecteurs propres et leurs énergies) de la matrice contenant les déterminants du CAS et tous les déterminants qui participent à la polarisation dynamique des orbitales actives.

On peut représenter ces excitations par les trois schémas de la figure suivante :

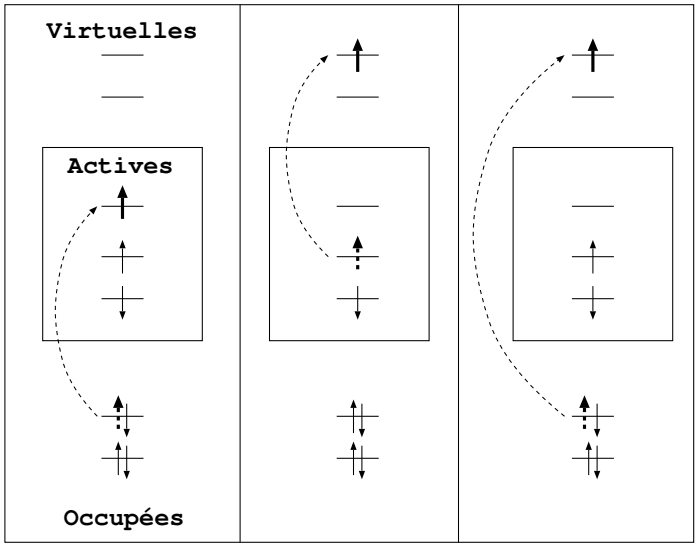


FIG. 4.1 – Monoexcitations sur le CAS. Les orbitales sont ditinguées selon qu'elles sont occupées, actives ou virtuelles. Les flèches épaisses symbolisent l'électron excité, en pointillé dans son orbitale initiale et en trait plein dans son orbitale finale. Ces excitations s'appliquent à l'ensemble des déterminants du CAS. Le nombre d'électrons actifs et d'orbitales actives ont été choisi arbitrairement.

où les excitations portent sur tous les déterminants du CAS.

Les deux schémas de gauche correspondent respectivement aux excitations d'un électron depuis une orbitale occupée vers une orbitale active et d'un électron depuis une orbitale active vers une orbitale virtuelle. Elles permettent respectivement la polarisation des orbitales occupées et la polarisation des orbitales actives.

Le troisième schéma correspond à l'excitation d'un électron depuis une orbitale occupée vers une orbitale virtuelle et permet la polarisation des orbitales occupées.

Ces trois mécanismes sont les seuls concernés par le théorème de Brillouin : ils n'agissent pas sur un état CASSCF.

Les schémas de la figure suivante représentent des excitations qui ne sont pas à proprement parler des monoexcitations mais qui sont incluses dans l'espace "IC-MONO" tel que nous l'utilisons dans tout ce travail. Elles assurent que les états obtenus soient fonctions propres de l'opérateur de spin.

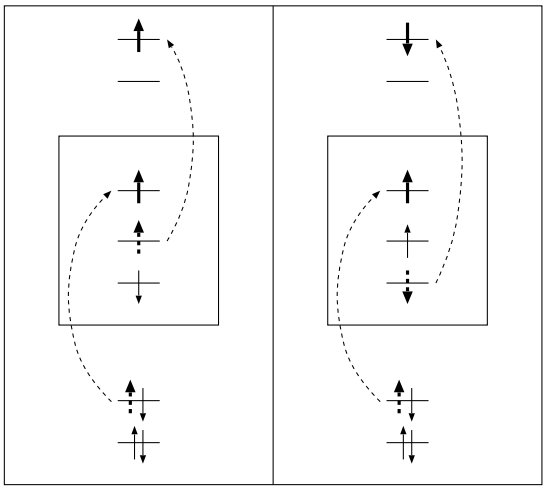


FIG. 4.2 – Représentation des déterminants participant aux mécanismes de superéchange+polarisation (à gauche) et de double polarisation de spin (à droite). Les orbitales sont distinguées selon qu'elles sont occupées, actives ou virtuelles. Les flèches épaisses symbolisent l'électron excité, en pointillé dans son orbitale initiale et en trait plein dans son orbitale finale. Ces excitations s'appliquent à l'ensemble des déterminants du CAS. Le nombre d'électrons actifs et d'orbitales actives ont été choisi arbitrairement.

Le schéma de gauche représente les déterminants participant aux mécanismes de superéchange+polarisation dans lesquels un électron est excité vers une orbitale active et un électron actif est excité vers une orbitale virtuelle. Le troisième schéma de la figure précédente en est un cas particulier.

Le schéma de droite représente les diexcitations qui résultent de l'excitation d'un électron depuis une orbitale occupée vers une orbitale active et de l'excitation simultanée d'un électron dont la projection de spin est opposée à celle du premier électron, d'une orbitale active vers une orbitale virtuelle. Les déterminants concernés permettent les mécanismes de double polarisation de spin (cf mécanismes de de Loth, pages 25 à 30). Ce sont les mécanismes qui peuvent apporter les contributions les plus importantes.

Le critère de sélection des déterminants se met sous la forme simple de deux inégalités :

$$n_t \leq 1 \text{ et } n_p \leq 1$$

où n_t et n_p représentent respectivement le nombre de trous et le nombre de particules, c'est-à-dire respectivement le nombre d'orbitales occupées ou virtuelles dont l'occupation a changé par rapport aux déterminants du CAS.

Ainsi définie, l'espace IC-MONO tient compte de tous les effets de polarisation dynamique des états du CAS. Les deux mécanismes détaillés dans la section 1.2.2.5 page 30 et suivantes qui apportent (pour une développement perturbatif au troisième ordre) une contribution ferromagnétique au couplage, n'impliquent que des déterminants contenus dans l'espace IC-MONO et sont donc aussi pris compte dans le traitement variationnel de cet espace.

Soit un système magnétique ne possédant pas de symétrie et comportant deux électrons actifs, deux orbitales actives, n_o orbitales occupées et n_v orbitales virtuelles. Supposons que le nombre d'orbitales occupées et virtuelles est beaucoup plus grand que le nombre d'orbitales actives. La taille de l'espace IC-MONO est alors dominée par les excitations directes des occupées vers les virtuelles, et par les excitations simultanées occupées-actives et actives-virtuelles. Elles sont au nombre de $(5\ n_o \times n_v)$.

4.2.3.2 DDCI2.

Dans la section 1.2.2.4 (page 26), nous avons établi, dans le cas particulier d'un espace actif composé de deux électrons et deux orbitales *a* et *b*, que tous les déterminants qui ne se couplent pas simultanément avec les déterminants $|(coeur)a\bar{b}\rangle$ et $|(coeur)b\bar{a}\rangle$ apportent, au deuxième ordre de perturbation, des contributions identiques à l'énergie des états neutres :

$$\begin{aligned} |\psi_T\rangle &= \frac{|(coeur)a\bar{b}\rangle - |(coeur)b\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}} \\ |\psi_S\rangle &= \frac{|(coeur)a\bar{b}\rangle + |(coeur)b\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Ils ne participent donc pas, à cet ordre de perturbation, au couplage magnétique. Les seuls déterminants $|\Phi_I\rangle$ qui apportent une contribution au couplage vérifient donc :

$$\langle a\bar{b}|H|\Phi_I\rangle\langle\Phi_I|H|b\bar{a}\rangle \neq 0$$

On peut montrer que cette condition est équivalente à l'inégalité suivante :

$$n_t + n_p \leq 2 \tag{4.6}$$

où n_t et n_p sont définis par rapport aux déterminants de l'espace actif.

Ce critère de sélection des déterminants qui participent à la différence d'énergie peut être étendu à tous les états essentiellement basés sur un espace de déterminants (fondés sur un nombre quelconque d'électrons actifs et d'orbitales actives) qui présentent la même répartition spaciale des électrons (un électron par orbitale pour les systèmes demi-remplis) :

> les déterminants qui, à l'ordre deux de perturbation, apportent une contribution à l'écart en énergie entre ces états sont les déterminants qui interagissent directement et simultanément avec deux déterminants de l'espace actif.

On peut montrer que ceci revient encore à sélectionner l'ensemble des déterminants qui vérifient l'inéquation 4.6. Cet espace de déterminants contient donc l'espace IC-MONO.

Les deux schémas de la figure suivante représentent l'ensemble de ces déterminants qui ne sont pas déjà inclus l'espace IC-MONO :

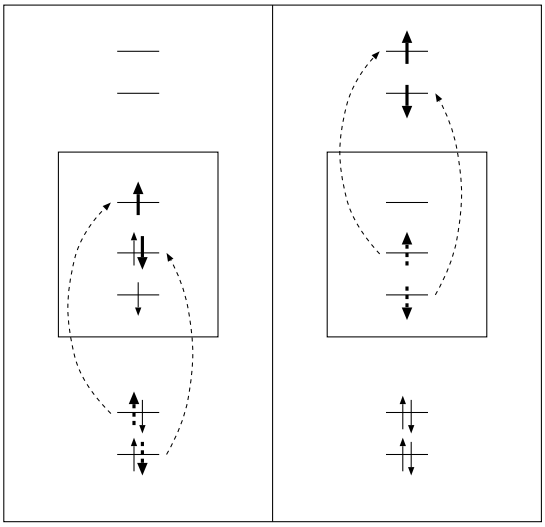


FIG. 4.3 – Déterminants qui, en plus de ceux de l'espace IC-MONO, composent l'espace DDCI2. Ces excitations s'appliquent à l'ensemble des déterminants du CAS.

La méthode DDCI2 [16] ("Difference Dedicated Configuration Interaction" niveau 2) consiste à ne considérer que ces déterminants et à traiter variationnellement l'espace ainsi obtenu. Elle permet donc, si le choix de l'espace actif est pertinent, de récupérer l'essentiel des effets dynamiques qui apportent une contribution aux couplages magnétiques.

Une condition absolument indispensable pour que la corrélation dynamique due aux déterminants qui ne sont pas pris dans l'espace DDCI2 soit exactement la même sur tous les états, est l'utilisation d'un jeu commun d'orbitales pour tous les calculs. On voit les problèmes que peut rencontrer cette méthode quand le jeu d'orbitales utilisé n'est pas adapté à décrire les phénomènes physiques qui agissent sur certains des états. Nous reviendrons sur ce point dans la présentation de la méthode IDDCI qui permet de s'affranchir partiellement des problèmes liés au choix du jeu d'orbitale en fournissant un jeu adapté à la différence d'énergie recherchée.

La taille de l'espace DDCI2 varie comme $(5\ n_o \times n_v + n_o^2 + n_v^2)$ pour un système possédant deux orbitales actives.

4.2.3.3 DDCI.

La méthode DDCI [15] consiste à ne prendre en compte que les effets dynamiques qui apportent des contributions différentes à l'énergie de tous les états basés sur un même espace actif (et non plus uniquement les états qui présentent essentiellement la même répartition spatiale des électrons). Elle est donc justifiée pour le calcul de la différence d'énergie entre tous les états qui s'appuient sur le même nombre d'électrons actifs et le même

espace d'orbitales actives.

Concernant le cas particulier de deux électrons actifs et deux orbitales actives, la méthode DDCI permet de tenir compte de tous les effets dynamiques qui apportent une contribution aux écarts en énergie entre l'état triplet, l'état singulet neutre et les deux états singulets ioniques qui composent l'espace actif.

Le critère logique de sélection des déterminants de l'espace DDCI peut se mettre sous la forme d'une simple inéquation :

$$n_t + n_p \leq 3$$

où n_t et n_p représentent respectivement le nombre de trous et le nombre de particules d'un déterminant par rapport à l'un des déterminants de l'espace actif. Pour éviter toute confusion, on appelle alors souvent cette méthode DDCI3.

Les déterminants excités qui composent cet espace sont ceux de l'espace DDCI2 et tous ceux qui correspondent aux schémas de la figure suivante :

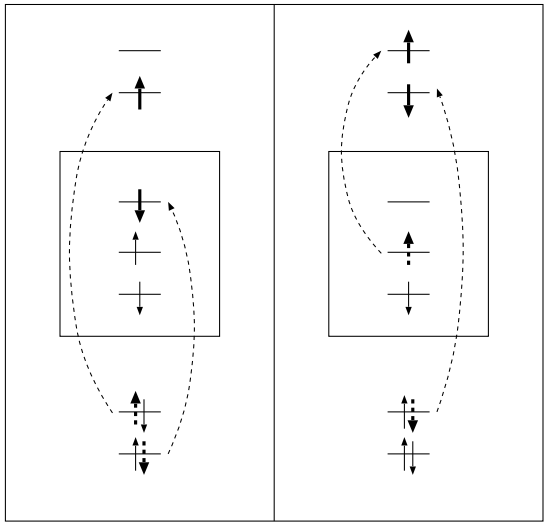


FIG. 4.4 – Déterminants qui, en plus de ceux de l'espace DDCI2, composent l'espace DDCI. Ces excitations s'appliquent à l'ensemble des déterminants du CAS.

La taille de l'espace varie comme varie comme $(n_v \times n_o^2 + n_o \times n_v^2)$.

La méthode DDCI est parfois utilisée pour le calcul de l'énergie entre des états pour lesquels la répartition spatiale électronique est la même [21]. Ceci permet, outre la polarisation dynamique des orbitales actives et la corrélation dynamique différentielle des électrons actifs, de tenir compte de

la polarisation des formes où le nombre des électrons dans l'espace actif a changé. Dans les systèmes magnétiques pontés, le principal intérêt de la méthode DDCI pour un espace actif restreint aux électrons et orbitales magnétiques est qu'elle permet de récupérer les mécanismes de polarisation des formes issues des transferts de charge entre les orbitales magnétiques et les orbitales pontantes [21].

La voie que nous avons choisie pour traiter le composé du vanadium dans lequel un oxygène pontant entre deux vanadiums joue un rôle primordial dans les interactions métal-métal a été d'introduire l'orbitale pontante et les deux électrons qu'elle porte au sein de l'espace actif, permettant leur polarisation dynamique dès le niveau d'IC des monoexcitations sur ce CAS (qui sinon serait traitée uniquement au niveau DDCI).

Les déterminants doublement excités qui ne sont pas dans l'espace DDCI correspondent à $n_t = 2$ et $n_p = 2$. Ils sont de loin les plus nombreux $(2n_o^2 \times n_v^2)$ et correspondent à des contributions ne participant pas aux effets différentiels à l'ordre deux de perturbation du CAS. Nous les avons représentés sur le schéma suivant :

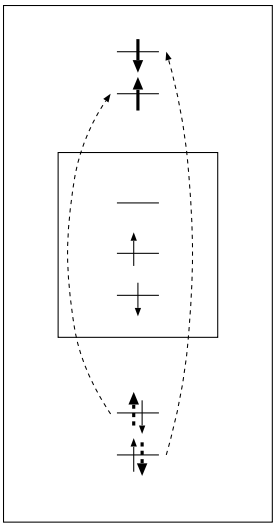


FIG. 4.5 – Déterminants diexcités qui ne font pas partie de l'espace DDCI. Ces excitations s'appliquent à l'ensemble des déterminants du CAS.

4.2.3.4 Optimisation des orbitales en tenant compte des effets dynamiques : IDDCI.

La procédure IDDCI [17] ("Iterative Difference Dedicated CI") est une procédure itérative qui permet d'obtenir un jeu d'orbitales spécifiquement adapté au calcul d'une différence d'énergie entre états portés essentiellement par le même CAS. Elle permet non seulement d'obtenir un jeu com-

mun d'orbitales pour tous les états (condition nécessaire pour que soient justifiées les méthodes DDCI2 et DDCI) qui n'en favorise aucun au dépend des autres, mais elle permet en plus d'adapter ces orbitales en prenant en compte un certain nombre d'effets dynamiques.

La procédure est représentée dans la figure suivante dans le cas du calcul de l'écart en énergie entre un singulet et un triplet. Les orbitales sont optimisées dans cet exemple en tenant compte de la polarisation dynamique sur les deux états obtenue grâce à l'IC des monoexcitations.

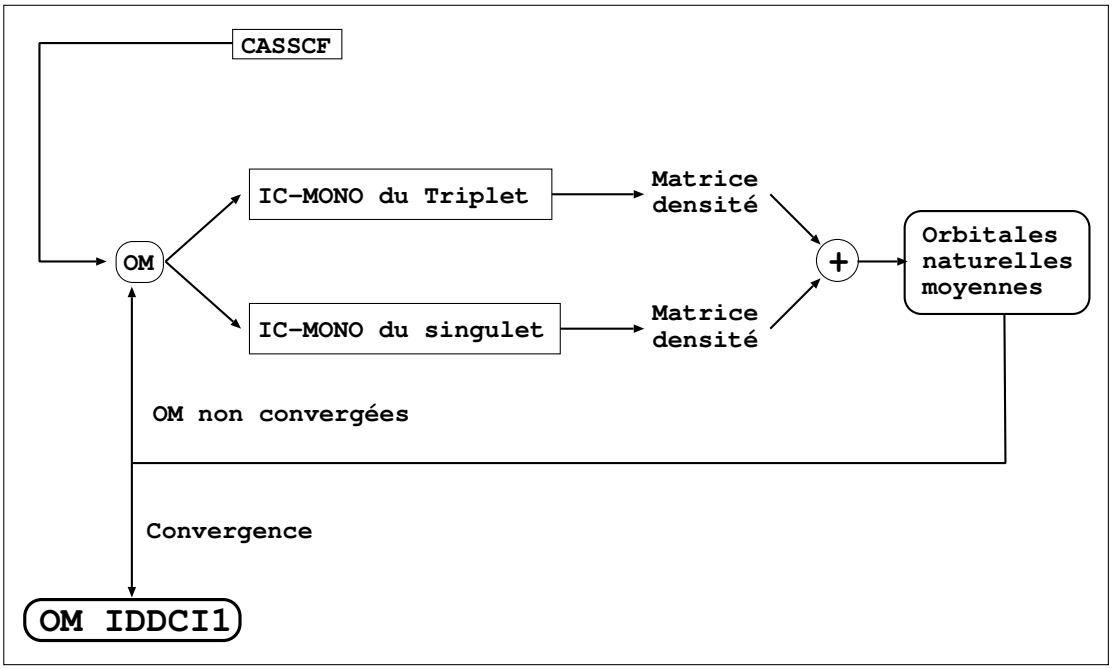


FIG. 4.6 – Schéma de la procédure IDDCI dans le cas d'une IC des monoexcitations.

Sur un jeu initial d'orbitales communes (obtenu par exemple par une méthode CASSCF), l'IC des monoexcitations sur le CAS puis la matrice densité monoélectronique sont calculées séparément pour les états triplet et singulet. La matrice densité monoélectronique moyenne est alors diagonalisée, ses valeurs propres étant les orbitales naturelles moyennes dont la valeur propre est le taux d'occupation. Les orbitales naturelles occupées ou virtuelles qui sont le moins sollicitées par les monoexcitations ont les taux d'occupation les plus proches de 2 ou 0 respectivement. Ce jeu d'orbitales est alors utilisé pour une nouvelle IC des monoexcitations jusqu'à convergence de ces orbitales.

Outre qu'elle permette de concentrer les effets des excitations sur un nombre restreint d'orbitales en "poussant" progressivement le plus possible d'orbitales naturelles vers une occupation de 2 ou 0, cette procédure, par

mélange entre des orbitales occupées, actives et virtuelles, permet d'adapter les orbitales actives au-delà du simple champ moyen dû aux électrons des orbitales occupées.

L'utilisation d'une IC des monoexcitations dans notre exemple ne permet de prendre en compte que les effets de polarisation dynamique des orbitales actives mais la procédure peut tout à fait être employée en utilisant des calculs DDCI2 ou DDCI.

Dans les calculs sur le composé du vanadium, nous avons choisi une IC des monoexcitations (qui conduit à la procédure nommée IDDCI1 [22]) car c'est la polarisation dynamique qui est la principale cause de modification des orbitales actives. Dans la mesure où nous avons inclu les orbitales pontantes dans l'espace actif, cette procédure adapte simultanément les orbitales magnétiques et les orbitales pontantes au calcul de la transition souhaitée.

Bibliographie

[1] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).

[2] J. Michl et V. Bonačić-Koutecký, *"Electronic Aspects of Organic Photochemistry"*, Wiley-Interscience, New-York, 1990.

[3] M. D. Newton, *Chem. Rev.* **81**, 767 (1991) ;
V. Sidis, *Adv. Chem. Phys.* **82(2)**, 73 (1992) ;

[4] W. Heitler et H. London, *Z. Physik* **44**, 455 (1927).

[5] D. R. Hartree , *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).

[6] V. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930).

[7] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930) ;
J. C. Slater, *Phys. Rev.* **42**, 33 (1932).

[8] E. Hückel, *Z. Physik* **60**, 423 (1930) ;
E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931).

[9] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).

[10] G. Berthier *Séance C. R. Acad. Sc. Paris* **238**, 91 (1954) ;
G. Berthier, *J. Chem. Phys.* **51**, 363 (1954).

[11] J. A. Pople et R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).

[12] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).

[13] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 399 (1987).

[14] K. Andersson, P-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej et K. Wolinski, *J. Chem. Phys.* **94**, 5483 (1990) ;
K. Andersson, P-Å. Malmqvist et B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).

[15] J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **47**, 4555 (1967) ;
J. Miralles, O. Castell, R. Caballol et J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **172**, 33 (1993).

[16] P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey et J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4007 (1981) ;
M. F. Charlot, M. Verdaguer, Y. Journaux, P. de Loth et J. P. Daudey, *Inorg. Chem.* **23**, 3802 (1984) ;
J. Miralles, J. P. Daudey et R. Caballol, *Chem. Phys. Lett.* **198**, 555 (1992) ;
K. Handrick, J. P. Malrieu et O. Castell, *J. Chem. Phys.* **101**, 2205 (1994).

[17] V. M. García, O. Castell, R. Caballol et J.P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett* **238**, 222 (1995).

[18] Pour une explication complète de la procédure MCSCF et des problèmes qu'elle engendre, lire le chapitre 8 (pages 255 à 284) du livre de R. McWeeny "Methods Of Molecular Quantum Mechanics".

[19] Suite de programmes MOLCAS4.
K. Anderson, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P. A. Malqvist, J. Olsen, B. Roos, A. J. Sadlej, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, V. Kello, J. Noga, M. Urban, P. O. Widmark, MOLCAS Version 4, Département de Chimie Théorique, Centre de Chimie, Université de LUND, P. O. B. 124, S-221 00 Lund, Suède, Lund 1994.

[20] J. P. Malrieu, résultats non publiés.

[21] C. Jimenez Calzado, J. Fernandez Sanz, J. P. Malrieu et F. Illas, *Theor. Chem. Acc.* **98**, 50 (1997).

[22] V. M. García, M. Reguero et R. Caballol, *Chem. Phys. Letters* **307**, 102 (1999).

Chapitre 5

Magnétisme dans un complexe de transition moléculaire : couplage entre un ion Ni(II) et deux radicaux nitroxydes

5.1 Présentation du composé.

Le composé étudié dans ce chapitre a été synthétisé et analysé pour la première fois en 1993 par Ovcharenko et son équipe à Novosibirsk en Russie [1]. Il est basé sur un ion nickel(II) et sur un ligand organique tridentate chélatant pontant (cf. figure 5.1) dont une des parties coordinantes est un radical nitroxyde qui possède un moment magnétique non nul. Dans le complexe, le nickel(II) (placé dans un environnement quasi-octaédrique) qui possède deux électrons célibataires, est lié et couplé magnétiquement à deux radicaux nitroxydes. Les deux formes cristallines qui ont été obtenues présentent des propriétés magnétiques très différentes. Alors que dans la phase α (voir figure 5.5 page 103) les deux nitroxydes, en position *trans*, sont équivalents et sont couplés antiferromagnétiquement avec le nickel ($J \simeq -138,8 cm^{-1}$), dans la phase β (voir figure 5.6 page 105), les deux nitroxydes, en position *cis*, ne sont plus équivalents et présentent l'un un couplage ferromagnétique ($J \simeq 19,6 cm^{-1}$) et l'autre un couplage antiferromagnétique ($J' \simeq -230 cm^{-1}$) avec le centre métallique.

Les valeurs des couplages magnétiques correspondent aux paramètres d'un hamiltonien de Heisenberg couplant le spin total du nickel et le spin de chacun des nitroxydes, qui reproduisent au mieux la courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température dans chaque phase. La section 1.3.4 détaille la méthode d'ajustement qui a permis d'obtenir ces paramètres et présente une autre méthode, proposée par Malinovskaya et Schastnev [2], qui, appliquée à la phase β donne des valeurs assez différentes mais de même signe : $+36,4 cm^{-1}$ et $-308 cm^{-1}$.

5.1.1 Le ligand.

Le ligand, un 3-imidazoline nitroxyde-bis[(1-(2,2,5,5-tétraméthyl-1-oxyl-3-imidazolin-4-yl)-3',3',3'-trifluoro-1'-propenyl)-2'-oxy-O',N^3], est schématisé sur la figure 5.1. Les flèches pointillées symbolisent les liaisons de coordination qu'il est susceptible de former.

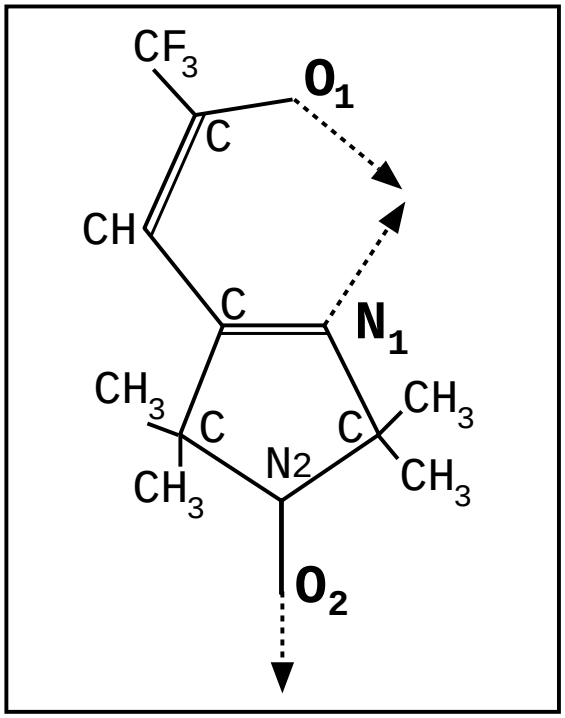


FIG. 5.1 – Le ligand 3-imidazoline nitroxyde-bis[(1-(2,2,5,5-tétraméthyl-1-oxyl-3-imidazolin-4-yl)-3',3',3'-trifluoro-1'-propenyl)-2'-oxy-O',N^3] du complexe. Les flèches symbolisent les liaisons de coordination qu'il est susceptible de former.

Les trois parties coordinantes (celles qui participent aux liaisons de coordination avec un centre métallique) sont de deux types :

* Une partie bidentate chélatante, c'est-à-dire pouvant former deux liaisons de coordination avec un même centre métallique (cf figure 5.2).

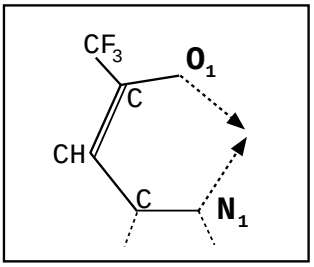


FIG. 5.2 – Détail de la "pince" (partie bidentate chélatante) du ligand.

Elle est constituée par une chaîne d'énaminekétone courbée quasiment plane. Ses extrémités sont un oxygène et un azote (*O*1 et *N*1 de la figure 5.1) qui créent un champ de ligand de type σ donneur. La proximité de ces deux atomes (environ 2,8 Å) leur permet de se lier à un même centre métallique telle une pince. Par commodité, nous appellerons "pince" cette partie bidentate chélatante dans la suite de ce travail.

* Une partie monodentate radicalaire.

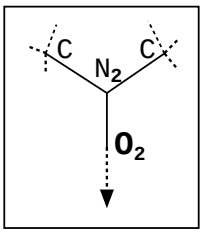


FIG. 5.3 – Détail du radical nitroxyde coordinant.

L'extrémité est formée par l'oxygène d'un radical nitroxyde (*O*2 et *N*2 de la figure 5.1), l'azote faisant partie d'un cycle imidazoline quasiment plan. L'électron célibataire se trouve dans une orbitale π^*, principalement localisée sur le nitroxyde, perpendiculaire au plan du groupe imidazoline. En plus de créer un champ de ligand de type σ donneur, le nitroxyde se couple magnétiquement au centre métallique.

Les groupes imidazoline et énamikétone ont en commun la double liaison C=N qui les rend presque coplanaires (l'angle entre les plans formés par les deux groupes est inférieur à 8°).

Dans les deux phases obtenues, le centre métallique est dans un environnement quasi-octaédrique formé à partir des atomes coordinants de quatre ligands (cf figure 5.4) : deux ligands se lient au nickel par leur radical nitroxyde et permettent les couplages magnétiques, les deux autres se lient au nickel par leur "pince" (leur partie chélatante). Les ligands ont des structures suffisamment rigides pour ne pas être sensiblement modifiés d'une phase à l'autre. Ovcharenko [1] a trouvé que cette structure est aussi conservée

quand ce ligand se lie à d'autres métaux de transition.

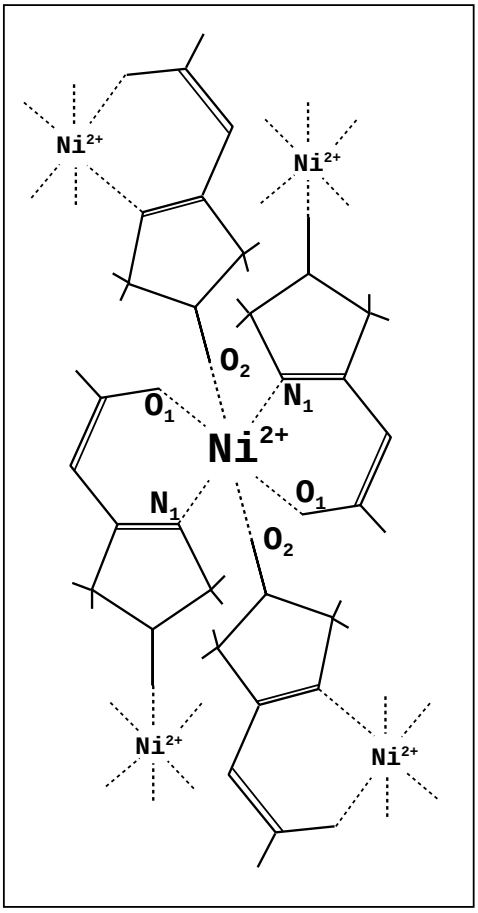


FIG. 5.4 – Schéma de la structure générale du complexe. Chaque nickel est lié à deux "pinces" et à deux radicaux.

Il a aussi montré que ce type de ligand conduit à des couplages très faibles d'un centre magnétique (formé par le nickel et les deux nitroxydes) à l'autre au travers des ligands ($|J| < 1,5 cm^{-1}$). Il l'explique par la barrière que forment les liaisons σ de l'imidazoline à la délocalisation de l'orbitale magnétique π^* du radical nitroxyde. Ainsi le couplage au travers du ligand est beaucoup trop faible pour permettre un arrangement à trois dimensions des moments magnétiques mais permet de simplifier la modélisation du complexe : le cristal est un système paramagnétique dont les centres magnétiques proviennent du couplage de trois entités, l'ion nickel(II) et les deux nitroxydes.

Le comportement magnétique du nickel est celui d'un triplet local basé sur le couplage des deux électrons célibataires portés par les deux orbitales pseudo-e_g. Ses interactions avec les doublets situés sur les nitroxydes, donneront, selon leur nature, un état fondamental quintuplet, triplet ou singulet.

5.1.2 La phase α.

La phase α possède un centre d'inversion situé sur le nickel. Les deux radicaux nitroxydes sont en position *trans* et sont symétriques. Ils sont couplés antiferromagnétiquement au nickel ($J \simeq -138,8 cm^{-1}$).

Les angles qui caractérisent cette phase sont représentés sur la figure 5.5, leurs valeurs sont résumées dans le tableau 5.1 de la page 106.

Afin de distinguer les oxygènes et azotes selon la partie coordinante à laquelle ils appartiennent, le nom des atomes des pinces porte un indice "1", celui des atomes des radicaux un indice "2".

* θ est l'angle que forme la liaison $O_2 - N_2$ du radical avec la liaison de coordination $Ni - O_2$ du même oxygène. Il vaut 22,8°.

* φ est l'angle que forment les plans $Ni - O_2 - N_2$ et $N_1 - Ni - O_2$. Il est équivalent à l'angle $\widehat{PNiN_2}$ (où P est le projeté de l'azote du nitroxyde dans le plan des "pinces"). Le choix de l'azote de l'autre pince pour définir l'angle transforme φ en $\varphi + 180°$, d'où les deux valeurs données dans le tableau 5.1.

* γ est l'angle que forment le plan de l'imidazoline et le plan contenant l'azote et l'oxygène du radical et le nickel.

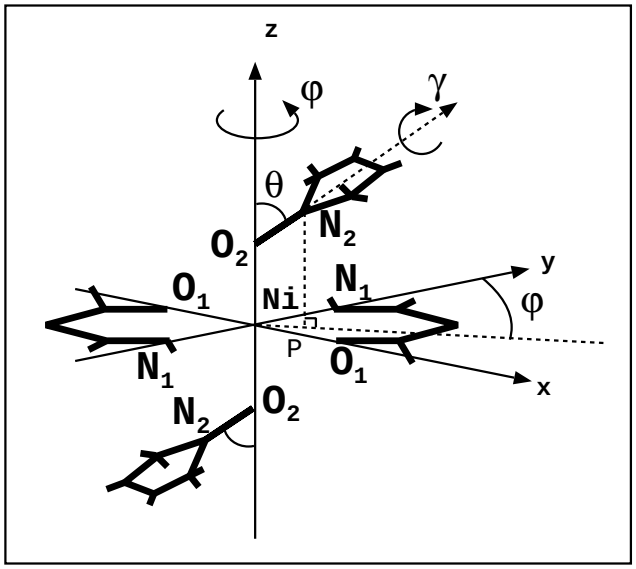


FIG. 5.5 – Structure du composé dans la phase α.

La distance R entre le nickel et l'oxygène O_2 est de 2,206 Å. Les distances du nickel à l'oxygène O_1 et à l'azote N_1 sont respectivement de 1,974 et 2,098 Å, l'angle $\widehat{ONiN}$ qu'ils forment est de 89,3°.

L'orbitale magnétique π^* du radical, perpendiculaire au groupe imidazoline, se recouvre essentiellement avec l'orbitale magnétique d_{z^2} du nickel qui pointe vers elle alors que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, pointant vers les atomes coordinants des "pinces", occupe une région d'espace très différente. L'environnement quasi-octaédrique du nickel, conduisant l'orbitale d_{z^2} à être presque symétrique par rotation autour de l'axe z, fait que le recouvrement de cette orbitale avec les orbitales magnétiques des radicaux est peu sensible à la valeur de l'angle φ. On comprend donc que cette valeur n'est pas très importante pour comprendre le couplage entre les nitroxydes et le nickel.

5.1.3 La phase β.

Dans la phase β les deux radicaux sont en position *cis* l'un par rapport à l'autre et ne sont pas équivalents. Les "pinces" elles non plus ne sont pas équivalentes.

Le nom des atomes des pinces porte un indice "1", celui des atomes des radicaux un indice "2". La "prime" qui apparaît dans le nom d'un atome sur deux permet de les distinguer selon le nitroxyde ou la "pince" auquels ils appartiennent.

Ainsi le radical $O_2 - N_2$ désigne celui qui est couplé antiferromagnétiquement au nickel ($J \simeq -230 cm^{-1}$) alors que le radical $O'_2 - N'_2$ désigne celui couplé ferromagnétiquement ($J' \simeq +19,6 cm^{-1}$) au nickel. La pince dont les atomes ne sont pas "primés" est celle dont le plan est presque perpendiculaire à l'axe $Ni - O_2$, la pince "primée" est celle presque perpendiculaire à l'axe $Ni - O'_2$.

Les définitions des angles qui caractérisent cette phase (voir figure 5.6 page 105) sont similaires à celles de la phase α mais, ni les nitroxydes ni les pinces n'étant équivalentes, il convient de les préciser :

* θ est l'angle que forme la liaison $O_2 - N_2$ du radical avec la liaison de coordination $Ni - O_2$. Il vaut 26,3°.

  θ' est l'angle que forme la liaison $O'_2 - N'_2$ du radical avec la liaison de coordination $Ni - O'_2$. Il vaut 25,8°.

* φ est l'angle que forment les plans $Ni - O_2 - N_2$ et $N_1 - Ni - O_2$. Il est équivalent à l'angle $\widehat{PNiN_2}$ (où P est le projeté de l'azote du nitroxyde

dans le plan $N_1 - Ni - O_1$). Il vaut -60°.

φ' est l'angle que forment les plans $Ni - O_2' - N_2'$ et $N_1' - Ni - O_2'$. Il est équivalent à l'angle $\widehat{P'NiN_2'}$ (où P' est le projeté de l'azote du nitroxyde dans le plan $N_1' - Ni - O_1'$). Il vaut -120°.

* γ est l'angle que forment le plan de l'imidazoline qui contient N_2 et le plan $N_2 - Ni - O_2$. Il vaut +59,0°.

  γ' est l'angle que forment le plan de l'imidazoline qui contient N_2' et le plan $N_2' - Ni - O_2'$. Il vaut +5,4°.

La non-équivalence des nitroxydes conduit aux deux jeux de paramètres, un pour chaque radical, qui sont rassemblés avec ceux de la phase α dans le tableau 5.1 de la page 106.

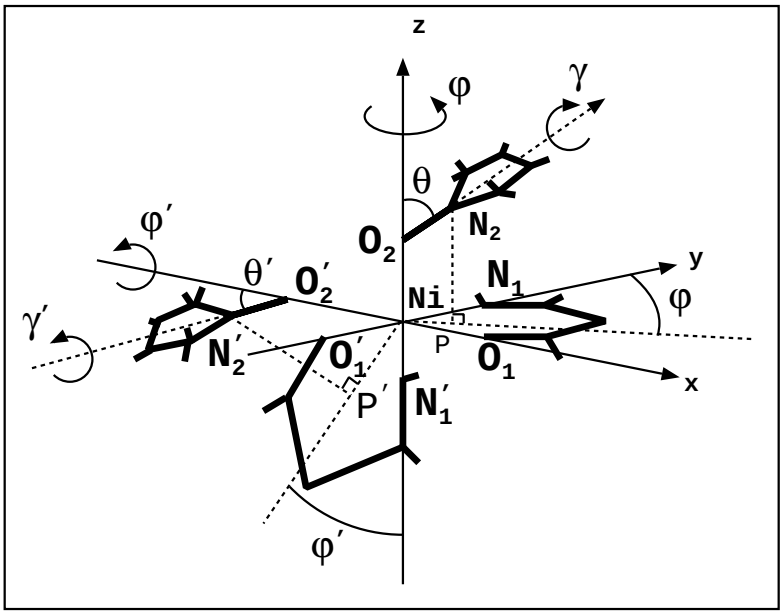


FIG. 5.6 – Structure du composé dans la phase β.

De même que dans la phase α, la valeur des angles φ et φ' associés à chacun des nitroxydes n'a que peu d'influence sur leur couplage magnétique avec le nickel. En effet, ils ne modifient que très faiblement le recouvrement de l'orbitale π^* avec l'orbitale magnétique du nickel qui pointe vers le nitroxyde considéré. Le recouvrement avec l'autre orbitale magnétique du nickel (qui ne pointe pas vers le nitroxyde) variera avec ces angles mais restera de toute façon toujours très faible.

Les distances entre le nickel et les oxygènes et azotes des "pinces" sont

quasiment inchangées par rapport à la phase α :

* les distances $Ni-O$ sont de 1,963 et 1,957 Å, à comparer au 1,974 Å de la phase α,

* les distances $Ni-N$ sont de 2,057 et 2,059 Å, à comparer au 2,098 Å de la phase α.

Les angles $\widehat{ONiN}$ (des "pinces") sont eux aussi très proches : 90,6˚et 91,7˚à comparer au 89,3˚de la phase α.

5.1.4 Comparaison entre les deux phases.

Composé	R(Å)	θ(degrés)	φ(degrés)	γ(degrés)	$J(cm^{-1})$
α	2,206	22,8	97 (-83)	40,2	-138,8
β	2,489	26,3	-60	59,0	-230,0
	2,302	25,8	-120	5,4	+19,6

TAB. 5.1 – Les principaux paramètres géométriques expérimentaux des structures α et β du complexe. Les deux valeurs données pour φ dans la phase α correspondent aux deux choix de référence possible.

On voit que d'une phase à l'autre, seul le paramètre θ ne change pas significativement. La distance entre le nickel et l'oxygène des radicaux est sensiblement augmentée dans la phase β (+0,1Å et +0,3Å), les valeurs de φ sont très différentes. L'angle γ passe de 40˚dans la phase α à 59˚pour le nitroxyde couplé antiferromagnétiquemant et à seulement 5˚pour le nitroxyde couplé ferromagnétiquement dans la phase β.

La structure des ligands étant quasiment la même dans les deux phases, seules les positions relatives des ligands, conduisant aux conformations *cis* et *trans* avec leur propre jeu de paramètres R, θ, φ et γ, peuvent expliquer les modifications du comportement magnétique.

5.2 Etude du complexe.

L'étude des deux phases de ce composé nous a paru particulièrement intéressante dans la mesure où deux effets pouvaient être mis en avant pour expliquer les propriétés magnétiques très différentes qu'elles exhibent. Sont-elles dues au changement de conformation entre *trans* et *cis*, comme c'est le cas pour certains complexes du cuivre ? Ou bien les modifications des paramètres *R*, θ, φ et γ peuvent-elles seules expliquer ces transformations ?

L'effet *cis-trans* peut être important dans la mesure où dans la conformation *trans*, c'est la même orbitale magnétique d_{z^2} du nickel qui pointe vers les deux nitroxydes alors que dans la conformation *cis*, chacune des deux orbitales magnétiques du nickel pointe vers l'un des deux nitroxydes. On s'attend donc à ce que dans la phase α, le couplage des électrons des nitroxydes soit fort avec le même électron du nickel et faible avec l'autre. Dans la phase β par contre, l'électron du nickel qui est fortement couplé avec un nitroxyde l'est faiblement avec l'autre.

Les angles sous lesquels se présentent les nitroxydes peuvent quant à eux modifier considérablement le recouvrement entre orbitales magnétiques et donc le couplage.

Pour conclure quant à l'effet qui est en cause, nous avons tenté de quantifier séparément les effets de chacun de ces paramètres.

La première difficulté provient de la taille du système. Mais la très faible valeur du couplage au travers des ligands nous autorise à ne pas en tenir compte et à ne reproduire que les interactions entre le métal et les nitroxydes. Ainsi nous avons pu restreindre les ligands aux atomes importants pour le champ de ligand et pour les propriétés magnétiques des radicaux nitroxydes.

Nous avons ensuite mis en situation ces modèles de ligand autour du nickel dans différentes positions, proches ou non de la réalité, afin de mettre en évidence les effets du changement d'angle ou de conformation. Six géométries correspondant à trois jeux de paramètres (R, θ, φ, γ) en conformations *trans* ou *cis* nous ont été nécessaires. Pour chacune, le calcul *ab-initio* des écarts d'énergie entre les états issus du couplage entre le spin $S = 1$ du nickel et les deux spins $S = 1/2$ des nitroxydes, nous a permis d'extraire les paramètres d'un hamiltonien modèle de Heisenberg qui reproduisent au mieux ces écarts. La comparaison entre les couplages obtenus nous a alors permis d'évaluer l'influence de chacun des paramètres.

Mais la valeur du couplage calculée dans une géométrie pourtant proche de celle du composé en phase α étant très différente de la valeur expérimentale, nous nous sommes intéressés aux effets de la modélisation du radical. Nous avons alors montré qu'une meilleure description du radical, qui respecte la nature cyclique du groupe dont l'azote du radical fait partie, donne de meilleurs résultats mais que les conclusions sur l'influence des paramètres ne sont pas remises en cause.

Nous nous sommes aussi intéressés à la validité du modèle de Heisenberg fondé sur l'état triplet du nickel à reproduire le comportement magnétique du composé. La comparaison entre la fonction d'onde réelle et la fonction d'onde théorique qui ne prend pas en considération les états singulets locaux

a montré à quel point cette simplification est justifiée.

5.2.1 Modélisation des deux parties coordinantes.

La taille du ligand rendant impossible le calcul des propriétés magnétiques avec les méthodes de calcul qui nous sont apparues nécessaires, nous avons tâché de modéliser le ligand en reproduisant au mieux d'une part le champ de ligand qu'il crée, et d'autre part l'orbitale magnétique du radical. Pour cela, nous avons modélisé séparément chacune des deux parties coordinantes. La section 5.6 de ce mémoire s'intéresse aux effets de la modélisation du radical.

5.2.1.1 La partie bidentate.

Pour modéliser la "pince" du ligand, nous avons gardé la chaîne de trois carbones qui lie l'azote et l'oxygène coordinants et remplacé les atomes ou groupes d'atomes qui s'y lient par des hydrogènes. Ils sont placés à une distance typique de la liaison qu'ils forment avec un atome de la chaîne et de manière à conserver au mieux l'orientation de la liaison qu'ils remplacent.

La chaîne énaminekétone $N-C-C-C-O$ et les atomes qui lui sont directement liés étant pratiquement dans le même plan, nous avons avons choisi un modèle plan afin de réduire la taille des calculs.

Les angles et distances entre les atomes du modèle sont donnés sur la figure 5.7.

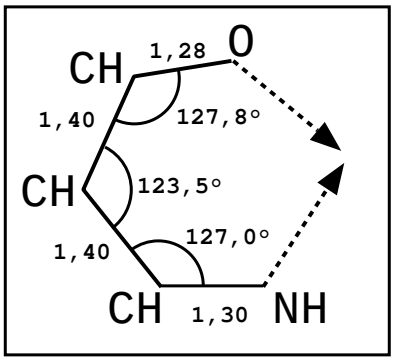


FIG. 5.7 – Structure du modèle plan choisi pour représenter la "pince". Les distances sont données en Å.

La principale défaillance de cette modélisation tient certainement au remplacement du groupe CF_3 lié au carbone (celui qui est lié à l'oxygène, se reporter au dessin du ligand de la figure 5.1 page 100) par un hydrogène.

L'électronégativité très forte du groupe est mal reproduite et on peut s'attendre à un excès d'électron sur l'oxygène dont la conséquence sera d'un peu trop destabiliser l'orbitale magnétique du nickel qui pointe vers cet atome. Nous discuterons de l'importance de ces effets avec les résultats de la section 5.6.3.

5.2.1.2 La partie radicalaire.

Nous avons choisi de modéliser le radical nitroxyde du ligand en remplaçant les carbones liés à l'azote dans le cycle imidazoline par des hydrogènes. L'angle entre ces liaisons a été délaissé au profit de l'angle $\widehat{HNH}$ typique d'un groupe $X-NH_2$ afin d'obtenir un modèle qui ne soit pas trop chimiquement instable. La molécule modèle est alors un dihydronitroxyde symétrique par rotation autour de l'axe de la liaison $O-N$.

Les angles et distances entre les atomes du modèle sont donnés dans la figure 5.8 qui suit.

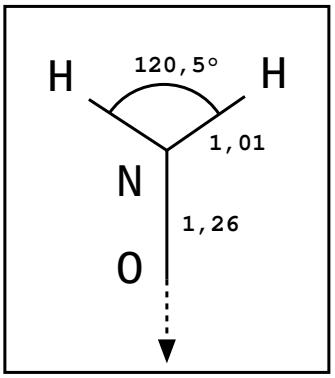


FIG. 5.8 – Structure du modèle choisi pour représenter le radical nitroxyde. La liaison $N-O$ est un axe de symétrie d'ordre deux du système. Les distances sont données en Å.

5.2.2 Modélisation du complexe.

Nous avons utilisé les modèles précédents et les avons placés autour de l'ion nickel(II). Les six géométries modèles choisies correspondent à trois jeux de paramètres (θ, φ, γ) pour $R = 2,21$ Å (la valeur de la phase α) dans les conformations *cis* et *trans*. Dans tous les cas, les deux nitroxydes sont équivalents et se transforment l'un en l'autre par une symétrie centrale en conformation *trans* et par une rotation d'ordre deux en conformation *cis* (alors qu'en réalité, dans la phase β, les nitroxydes ne sont équivalents).

5.2.2.1 Premières géométries modèles du complexe.

La première géométrie a été choisie avec un angle θ nul. Le nickel, l'oxygène et l'azote du radical sont alors alignés, ne définissant plus un plan unique. γ n'a plus de raison d'être et l'angle φ, défini alors comme l'angle entre le plan perpendiculaire au cycle imidazoline et le plan $N - Ni - O$ (contenant l'oxygène du radical et l'azote d'une des deux pinces), suffit à décrire le système. On a pris la valeur de φ correspondant au nitroxyde couplé antiferromagnétiquement dans la phase β, soit 120˚(ou -60˚selon l'origine choisie pour la définition de cet angle).

Deux modèles ont été bâtis avec ces paramètres en conformation *trans* (géométrie 1a) et *cis* (géométrie 1b). Dans les deux cas, les nitroxydes sont équivalents par symétrie.

La géométrie 1a se tranforme selon les opérations d'un groupe de symétrie C_{2h}, l'axe *z* passant par le nickel, les azotes et les oxygènes des deux radicaux. Il est perpendiculaire au plan des "pinces".

La géométrie 1b obéit aux règles de transformation d'un groupe de symétrie C_2 dont l'axe de rotation est la droite médiatrice de l'angle nitroxyde-nickel-nitroxyde.

Dans la conformation *trans* (géométrie 1a), la direction des orbitales magnétiques π^* (perpendiculaires au plan des dihydronitroxydes) est parallèle au plan qui contient les deux "pinces". Les combinaisons de ces deux orbitales adaptées à la symétrie du système appartiennent à des groupes de symétrie différents de celui auquel appartiennent les deux orbitales magnétiques du nickel. Elles leur sont donc orthogonales.

Dans la conformation *cis*, les orbitales magnétiques des nitroxydes restent quasiment orthogonales aux deux orbitales magnétiques du nickel. Ceci reste vrai quel que soit φ à partir du moment où $\theta = 0$.

Sur le schéma de la géométrie 1b dans la figure 5.9, pour clarifier le dessin, nous n'avons pas choisi l'axe de rotation selon *z* préférant prendre comme repère les axes joignant le nickel aux atomes de sa sphère de coordination.

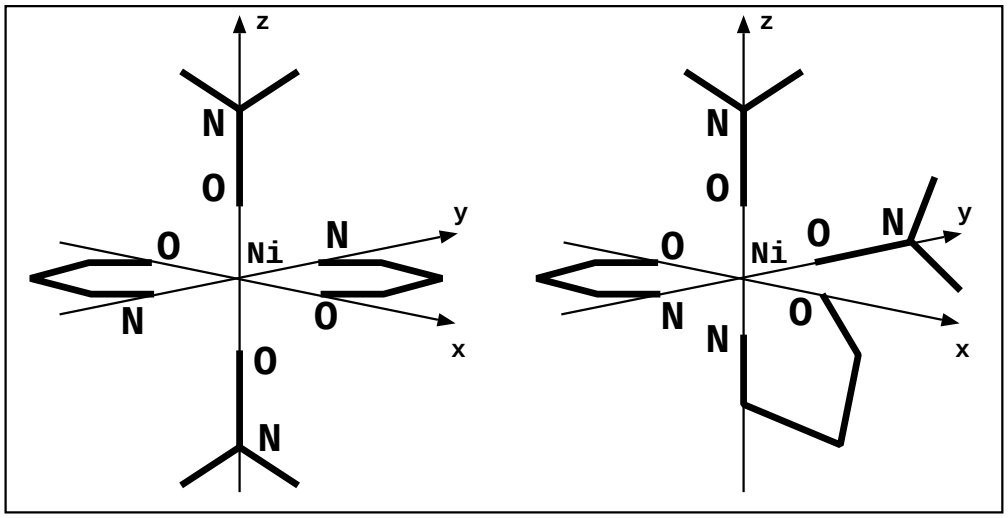


FIG. 5.9 – La première géométrie modèle du complexe. En configuration *trans* à gauche (géométrie 1a) et *cis* à droite (géométrie 1b).

La comparaison des résultats des calculs sur les géométries 1a et 1b nous permettra de voir l'effet du changement de configuration dans le cas où les orbitales magnétiques sont orthogonales ou quasi-orthogonales.

La grande symétrie de la géométrie 1a, allégeant les calculs, nous a permis de mener une étude méthodologique par la comparaison des résultats CASSCF, CASCI et CASPT2 avec les résultats DDCI2, plus fiables mais beaucoup plus lourds.

5.2.2.2 Deuxièmes géométries modèles du complexe.

Nous avons défini les géométries 2a et 2b à partir d'un deuxième jeu de paramètres $\theta = 24^{\circ}$, $\varphi = 97^{\circ}$et $\gamma = 0^{\circ}$, les géométries étant respectivement en conformation *trans* et *cis*.

L'angle θ a une valeur proche de celle qu'il a dans les deux phases du composé.

L'angle φ a la valeur de la phase α. Les effets de cet angle restent faibles dans cette géométrie modèle pour les raisons invoquées précédemment.

La valeur de γ rend la direction des orbitales magnétiques de chacun des nitroxydes perpendiculaire à la direction $Ni-O$, où l'oxygène est celui du nitroxyde considéré. Ainsi, leur recouvrement avec les orbitales magnétiques du nickel est quasiment nul.

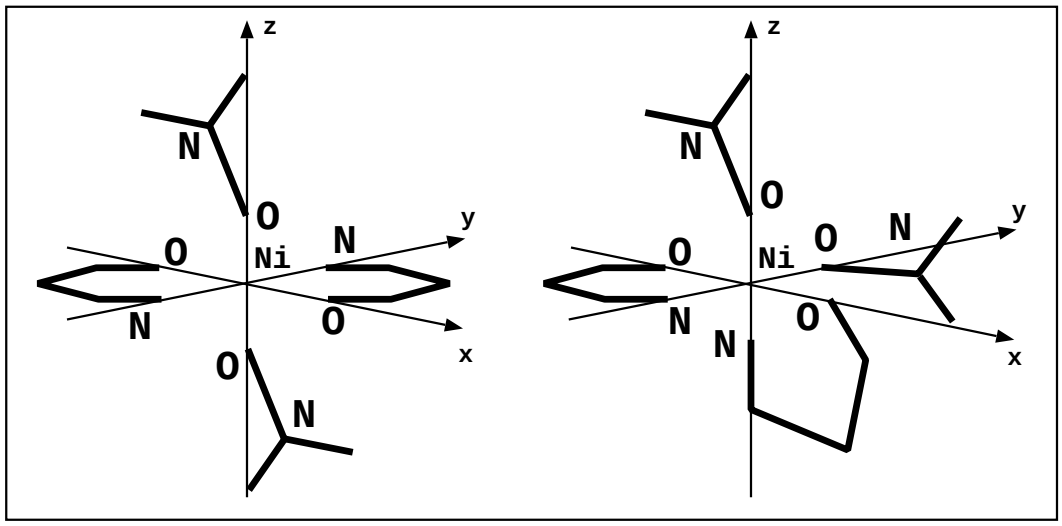


FIG. 5.10 – Les deuxièmes géométries modèles du complexe. En configuration *trans* à gauche (géométrie 2a) et *cis* à droite (géométrie 2b).

La comparaison entre les résultats de calcul sur les géométries 2a et 2b nous permettra de vérifier les effets du changement de conformation dans le cas où le recouvrement entre les orbitales magnétiques des nitroxydes et celles du nickel est faible mais où la valeur de θ est raisonnable.

La comparaison avec les résultats de calcul sur les géométries 1a et 1b nous permettra de quantifier l'effet de l'angle θ dans la mesure où le couplage change très peu avec φ. On peut par contre s'attendre à ce que le couplage entre les deux nitroxydes soit sensible à la valeur de φ.

5.2.2.3 Troisièmes géométries modèles du complexe.

Nous avons défini les géométries 3a et 3b à partir d'un dernier jeu de paramètres $\theta = 24^{\circ}$, $\varphi = 97^{\circ}$et $\gamma = 40^{\circ}$, les géométries étant respectivement en conformations *trans* et *cis*. Les angles θ et φ sont les mêmes que pour les géométries 2a et 2b mais l'angle γ a changé pour prendre la valeur qu'il a dans la phase α.

Tous les paramètres R, θ, φ, γ et la conformation de la géométrie 3a étant ceux de la phase α du composé, nous espérons obtenir dans ce cas une valeur du couplage magnétique proche de la valeur expérimentale ($J \simeq -138,8 cm^{-1}$).

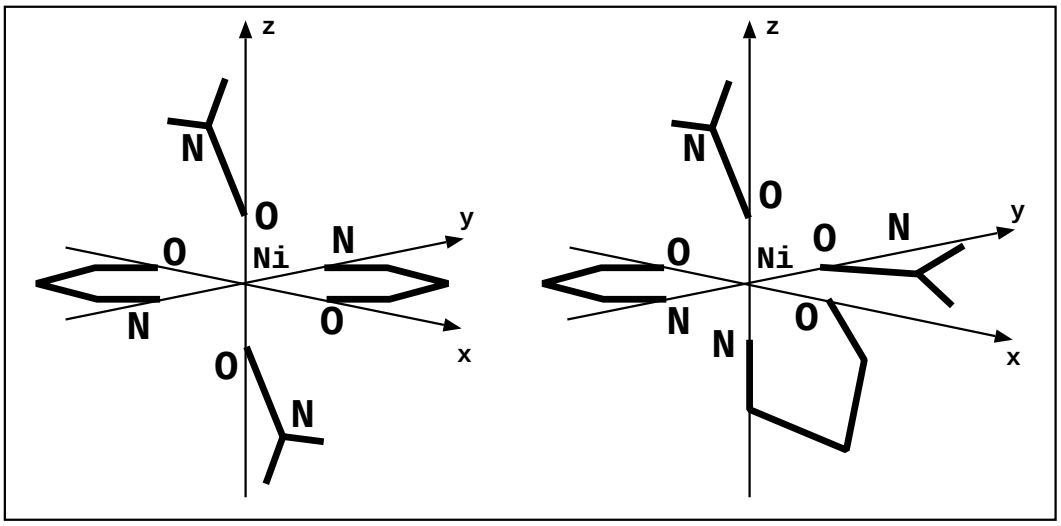


FIG. 5.11 – Les troisièmes géométries modèles du complexe. En configuration *trans* à gauche (géométrie 3a) et *cis* à droite (géométrie 3b).

La comparaison entre les résultats des calculs sur les géométries 3a et 3b nous permettra d'avoir une idée de l'effet *cis-trans* dans un cas où le recouvrement entre orbitales magnétiques est important. Nous pouvons espérer que la valeur du couplage issue des calculs sur la géométrie 3b serait celle d'une phase β où seule la conformation diffèrerait de la phase α.

La comparaison avec les résultats des calculs sur les géométries 2a et 2b nous donnera une idée de l'effet de l'angle γ pour une valeur de θ proche des valeur réelles. C'est de la modification de γ que l'on peut attendre les effets les plus importants sur le couplage magnétique dans la mesure où le recouvrement entre les orbitales magnétiques va énormément changer avec cet angle.

La géométrie 3a, bien qu'ayant moins de symétrie que la géométrie 1a, nous a servi au même titre pour comparer les résultats des méthodes de calcul entre elles. Il est en effet important de ne pas baser notre approche méthodologique uniquement sur un cas où le recouvrement est nul, et donc où les effets de superéchange sont petits sinon nuls.

5.3 Hamiltonien modèle et extraction de ses paramètres.

L'hamiltonien de Heisenberg étant bien adapté pour reproduire le comportement magnétique de systèmes demi-remplis, nous avons choisi de l'utiliser dans notre cas. Nous n'avons considéré que l'état triplet formé sur le

nickel donnant lieu au couplage de ce spin $S_{Ni} = 1$ avec les spins $S_{NO_a} = S_{NO_b} = 1/2$ des deux nitroxydes et au couplage entre ces deux derniers spins :

$$H = -J(\vec{S}_{Ni} \cdot \vec{S}_{NO_a} + \vec{S}_{Ni} \cdot \vec{S}_{NO_b}) - j\vec{S}_{NO_a} \cdot \vec{S}_{NO_b} \tag{5.1}$$

où $\vec{S}_{Ni}$, $\vec{S}_{NO_a}$ et $\vec{S}_{NO_b}$ sont les opérateurs de spin associés respectivement au nickel et à l'un et l'autre des nitroxydes. J représente le couplage magnétique entre le nickel et chacun des nitroxydes et j le couplage magnétique entre les deux nitroxydes. Dans toutes les géométries modèles proposées, les deux nitroxydes sont équivalents par symétrie donnant lieu à un couplage identique avec le nickel décrit donc par un seul paramètre J.

Appelons $\vec{S}_{NO}$ le spin total des deux nitroxydes et $\vec{S}_{tot}$ le spin total du système. Les états pris en compte par l'hamiltonien modèle sont complètement décrits par l'ensemble de nombres quantiques $|S_{Ni}; S_{NO}; S_{tot}\rangle$. On obtient quatre états :

* un singulet $|S\rangle = |1;1;0\rangle$,

* deux triplets $|T_0\rangle = |1;0;1\rangle$ et $|T_1\rangle = |1;1;0\rangle$

* un quintuplet $|Q\rangle = |1;1;2\rangle$.

Le triplet T_0 correspond à un couplage singulet entre les nitroxydes ($S_{NO} = 0$) alors que le triplet T_1 correspond à un couplage triplet entre les nitroxydes ($S_{NO} = 1$).

Les écarts d'énergie entre ces états sont les suivants :

$$\begin{aligned} E_Q - E_{T_0} &= J + j \\ E_{T_0} - E_{T_1} &= J - j \\ E_{T_1} - E_S &= J \end{aligned} \tag{5.2}$$

Pour chaque géométrie, les écarts d'énergie issus des différents calculs *ab-initio* ont été reproduits au mieux en ajustant les paramètres J et j grâce à une méthode de moindres carrés. L'extraction de ces deux paramètres à partir de trois écarts en énergie nous a de plus permis d'évaluer la qualité de l'ajustement à partir de la variance définie comme :

$$var = \frac{[\sum_{i=1}^{3}(E^i_{ab} - E^i_{Heis})^2]^{1/2}}{3} \tag{5.3}$$

où E^i_{ab} et E^i_{Heis} correspondent respectivement aux valeurs numériques des écarts en énergie obtenus à partir de calculs *ab-initio* et à leurs expressions théoriques 5.2. Le chiffre 3 qui apparaît comme borne supérieure de la somme et au dénominateur correspond au nombre d'écarts en énergie.

5.4 Approche méthodologique.

Dans tout ce travail sur le composé du nickel, nous avons utilisé des bases ANO (pour "Atomic Neutral Orbital") contractées [5]. Pour le nickel, il s'agit de primitives (17s12p9d4f) contractées en [5s4p3d2f], pour le carbone, l'azote et l'oxygène, de primitives (10s6p) contractées en [3s2p] et pour l'hydrogène de primitives (7s) contractées en [2s]. Le système comporte 136 électrons répartis dans 196 orbitales.

Le CAS que nous avons utilisé est basé sur les quatre orbitales magnétiques du système, d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ pour le nickel et π^* pour les nitroxydes. Dans les calculs CASSCF, toutes les orbitales ont été optimisées.

Au niveau CASPT2 ou DDCI2, les effets de configurations provenant d'excitations impliquant les orbitales de coeur (1s2s2p pour le nickel 1s pour les carbones, oxygènes et azotes, aucune pour les hydrogènes) et/ou leurs pendantes virtuelles, n'ont pas été pris en compte.

Notre approche méthodologique a consisté à vérifier la validité des méthodes CASSCF, CASCI et CASPT2 (calculées à l'aide des programmes de la chaîne MOLCAS4 [3]) sur ce type de système en comparant le couplage magnétique qu'elles prévoient avec celui issu de calculs DDCI2 (obtenus avec les programmes de la chaîne CASDET-CASDI écrits par Nadia Ben-Amor et Daniel Maynau à Toulouse [4]).

La validité des calculs DDCI2 a elle aussi été vérifiée, non pas au moyen de calculs supplémentaires, mais en analysant la fonction d'onde.

Chaque calcul CASSCF donnant un jeu d'orbitales propres, nous avons tenu aussi à quantifier l'influence du choix du jeu d'orbitales sur le résultat des calculs CASCI, CASPT2 et DDCI2 :

* CASSCI. Ces calculs permettent, pour un état donné, d'obtenir les coefficients de sa fonction qui minimisent son énergie sur un jeu d'orbitales donné. Il est naturellement intéressant de prendre un jeu commun pour les quatre états. Nous avons choisi de prendre les orbitales issues de l'optimisation CASSCF de l'état quintuplet, donnant les résultats "CASCI OM2" du tableau 5.2 (OM2 indique ce type d'orbitales). Ce choix n'est pas anodin. Il provient du fait que les orbitales magné-

tiques du multiplet supérieur sont souvent mieux localisées sur les différents centres magnétiques indépendants par symétrie. Mais, ces orbitales n'étant pas optimales pour le singulet et les triplets alors qu'elles le sont pour le quintuplet, il s'en suit un relèvement systématique de l'énergie de ces trois états. Ce choix favorise donc artificiellement le ferromagnétisme (ou diminue l'antiferromagnétisme).

* CASPT2. D'une part, l'énergie des quatre états a été calculée par cette méthode sur le jeu d'orbitales CASSCF adapté à chaque état. Il s'agit des calculs "CASPT2 OM1". D'autre part, ces calculs ont été menés sur un jeu d'orbitales commun, celui optimisé pour le quintuplet. Il s'agit des calculs "CASPT2 OM2".

* DDCI2. Les fondements de cette méthode reposent sur l'utilisation d'un jeu commun d'orbitales pour le calcul de l'énergie des multiplets de spin. Devant l'importante durée de tels calculs, nous avons choisi deux jeux d'orbitales sur les quatre possibles, ceux optimisés par CASSCF sur les multiplets extrêmes, le quintuplet et le singulet. Cela nous a conduit aux résultats appelés respectivement "DDCI2 OM2" et "DDCI2 OM3". Dans le dernier cas, nous n'avons calculé l'énergie que du quintuplet et du singulet, nous permettant d'extraire le couplage J mais pas la variance.

Les géométries 1a et 3a ont été choisies pour ces tests, la première pour sa simplicité et son absence de recouvrement entre orbitales magnétiques, la seconde au contraire pour le grand recouvrement que présentent ses orbitales magnétiques.

5.4.1 Comparaison entre les méthodes.

Le tableau 5.2 qui suit donne, dans les géométries 1a et 3a, la valeur des paramètres de l'hamiltonien de Heisenberg choisi pour représenter le système, extraits à partir des résultats des différentes méthodes de calcul sur lesquelles se fonde notre approche méthodologique.

	Géométrie 1a		Géométrie 3a	
Méthode	J	var.	J	var.
CASSCF OM1	138,0	6,3	47,3	10,9
CASCI OM2	161,5	0,7	83,5	0,2
CASPT2 OM1	229,3	7,7	50,6	17,4
CASPT2 OM2	145,4	5,6	9,1	10,8
DDCI2 OM2	188,2	1,2	39,4	1,4
DDCI2 OM3	183,3		6.0	

TAB. 5.2 – Valeur en cm^{-1} du couplage magnétique entre les nitroxydes et le nickel obtenue à partir de différentes méthodes de calcul sur les géométries 1a et 3a. Les orbitales appelées OM1 sont les orbitales spécifiques pour chaque état issues d'un calcul CASSCF. Les orbitales appelées OM2 sont les orbitales issues du calcul CASSCF du quintuplet. Les orbitales appelées OM3 sont les orbitales issues du calcul CASSCF du singulet. Un seul écart d'énergie a été calculé pour extraire le couplage à partir de "DDCI2 OM3" ne permettant pas d'évaluation de la variance.

Pour tous les calculs, la variance reste faible (moins de $20cm^{-1}$) et au niveau DDCI2, le plus précis, elle est quasiment nulle (inférieure à $1,5cm^{-1}$), ce qui conforte notre choix d'hamiltonien modèle. La variance pour les calculs CASSCF ou CASPT2 est moins bonne et a tendance à empirer dans la conformation *cis*.

Remarquons que le paramètre j de l'équation 5.1 n'apparaît pas dans le tableau. En effet, dans tous les cas, sa valeur ($\pm 10cm^{-1}$) est inférieure à la variance et n'est donc pas significative. De plus, que nous prenions ce paramètre en compte ou non, la variance et la valeur extraite pour J ne changent pratiquement pas. On peut donc conclure que le couplage magnétique entre les nitroxydes est faible sinon nul. Les valeurs du tableau sont donc celles obtenues sans tenir compte du paramètre j (c'est-à-dire qu'il est fixé à zéro) dans l'ajustement des paramètres aux calculs *ab-initio*.

Les résultats CASPT2 sont sensibles au jeu d'orbitales sur lequel ils sont obtenus, selon que le calcul est effectué sur les orbitales optimisées pour chaque état au niveau CASSCF (OM1) ou sur un jeu commun (celui optimisé pour le quintuplet, OM2). Par contre, les résultats DDCI2, qui nécessitent un jeu commun d'orbitales, varient peu ($\simeq 5cm^{-1}$), qu'on prenne les orbitales optimisées pour le quintuplet ou pour le singulet.

L'écart entre les résultats issus des différentes méthodes est de l'ordre de $\pm 50cm^{-1}$ par rapport aux résultats DDCI2, que les effets dynamiques soient ou non pris en compte. Ces effets sont donc de l'ordre de grandeur de l'incertitude et bien qu'importants, il ne sont pas primordiaux.

Comme prévu, la méthode CASCI sur les orbitales optimisées pour l'état quintuplet augmente systématiquement le caractère ferromagnétique du couplage par rapport à la méthode CASSCF.

Nous avons aussi vérifié que le fait de faire participer les orbitales de coeur au niveau CASPT2 modifie très peu les résultats : $141,0cm^{-1}$ au lieu de $145,4cm^{-1}$ dans la géométrie 1a sur les orbitales du quintuplet.

Au vu de ces résultats, nous avons choisi de poursuivre notre étude du composé avec trois méthodes :

* CASSCF bien qu'elle nécessite une optimisation des orbitales pour chaque état.

* CASCI sur les orbitales OM2 optimisées pour le quintuplet qui donne des résultats à faible coût.

* CASPT2 sur ces mêmes orbitales. La comparaison du couplage ainsi obtenu avec celui obtenu avec les méthodes CASSCF ou CASCI nous permettra de vérifier que les effets dynamiques ne changent pas radicalement la valeur du couplage. L'analyse du poids de la fonction d'onde dans le CAS nous permettra aussi de vérifier que le choix des orbitales du CAS reste pertinent.

Les calculs CASPT2 sur les orbitales propres ont été écartés pour des raisons de temps de calcul.

Malgré son coût, nous avons utilisé la méthode DDCI2 pour calculer l'énergie des états quintuplet et singulet dans la géométrie 1b afin de disposer, par comparaison avec les résultats sur la géométrie 1a, du calcul au niveau DDCI2 des effets du changement de conformation dans le cas où le recouvrement entre orbitales magnétiques est faible.

N'ayant pas, pour des raisons de temps de calculs, utilisé la méthode DDCI2 sur les géométries modèles, il nous faut rester modestes dans nos comparaisons et nous fixer une barre d'erreur de l'ordre de $\pm 50cm^{-1}$.

5.4.2 Justification des résultats DDCI2.

Pour comparer les méthodes entre elles, nous avons utilisé les résultats DDCI2 comme référence, il est donc important de les justifier eux aussi. Mais l'étape suivante de calcul qui consisterait à élargir l'espace d'IC, par exemple à DDCI ou à toutes les excitations simples et doubles sur le CAS (SDCI) demanderait des ressources informatiques hors de notre portée. Nous justifierons ce choix de référence de manière plus élégante et rapide en analysant plus à fond les résultats disponibles :

* A partir de la fonction d'onde DDCI2. Pour les quatre états dans les

deux géométries, elle est décrite à 97% par des déterminants du CAS qui ne sont qu'une dizaine alors que l'espace DDCI2 en compte de 200.000 (géométrie 1a) à 415.000 (géométrie 3a) . Notre choix d'orbitales actives se trouve donc justifié, et par là même, la méthode DDCI2 (cf section 4.2.3.2).

* A partir de la comparaison CASCI/CASSCF. Au niveau CASCI sur le jeu d'orbitales optimisées pour le quintuplet, l'énergie du singulet est à peine augmentée d'environ $70cm^{-1}$ (géométrie 1a) à $110cm^{-1}$ (géométrie 3a) par rapport au calcul CASSCF. Cette petite valeur reflète le peu de différence que présentent les jeux d'orbitales d'un multiplet à l'autre. Si des mécanismes de saut d'électrons entre les orbitales magnétiques (Anderson), qui ne sont pas décrits par le modèle de Heisenberg (mais qui sont bien sûr pris de manière effective), intervenaient de façon importante dans l'état singulet alors qu'ils sont impossibles dans le quintuplet à cause de sa multiplicité, ils induiraient une grande différence entre les orbitales magnétiques de ces deux états. Les électrons sont donc essentiellement localisés à un par orbitale. La méthode DDCI2 et son choix comme référence pour les autres calculs sont donc justifiés.

La très faible variance des résultats, qui montre que les écarts en énergie sont bien reproduits par un modèle de Heisenberg, n'apporte pas de preuve mais nous incite encore plus à croire en l'exactitude des résultats DDCI2.

5.5 Résultats et conclusions sur le rôle des paramètres géométriques.

Le tableau 5.3 présente les valeurs du couplage J obtenu avec les différentes méthodes de calcul dans toutes les géométries modèles. Les calculs au niveau CASCI, CASPT2 et DDCI2 (quand ils ont été menés) utilisent les orbitales optimisées pour le quintuplet.

Géométrie	CASSCF	CASCI	CASPT2	DDCI2
1a	138,0	161,5	145,4	188,2
1b	129,3	151,9	128,1	168,7
2a	139,9	162,9	147,0	-
2b	127,8	150,7	124,4	-
3a	47,3	83,5	9,1	39,4
3b	59,0	90,0	6,7	-

TAB. 5.3 – Valeur en cm^{-1} du couplage magnétique entre les nitroxydes et le nickel obtenue à partir de calculs CASSCF, CASCI, CASPT2 et DDCI2. Les trois dernières utilisent le jeu d'orbitales optimisé pour le quintuplet (OM2).

Le tableau 5.4 qui suit donne, à partir des résultats précédents, les différences de couplage entre les conformations : $(J_{1b} - J_{1a})$, $(J_{2b} - J_{2a})$ et $(J_{3b} - J_{3a})$:

	CASSCF	CASCI	CASPT2	DDCI2
$1a \rightarrow 1b$	-8,7	-9,6	-17,3	-19,5
$2a \rightarrow 2b$	-12,1	-12,2	-22,6	-
$3a \rightarrow 3b$	+11,7	+6,5	-2,4	-

TAB. 5.4 – Effet du changement de conformation *trans* vers *cis* sur le couplage nickel-nitroxydes. Les valeurs sont données en cm^{-1}.

Le passage de *trans* (géométries a) à *cis* (géométries b) fait apparaître une variation du couplage faible (généralement antiferromagnétique), comprise entre $-22,6cm^{-1}$ et $+11,7cm^{-1}$ selon les méthodes et les géométries.

Le tableau 5.5 qui suit présente différemment les valeurs du tableau 5.3 pour faire apparaître l'importance des valeurs des angles θ, φ et γ. Nous y donnons les différences de couplage magnétique entre les géométries 1 et 2 et entre les géométries 2 et 3 en conformation *trans* et *cis*.

	trans			*cis*			angle
	CASSCF	CASCI	CASPT2	CASSCF	CASCI	CASPT2	
$1 \rightarrow 2$	+1,9	+1,4	+1,6	-1,5	-1,2	-3,7	θ, φ
$2 \rightarrow 3$	-92,6	-79,4	-137,9	-68,8	-60,7	-117,7	γ

TAB. 5.5 – Effet du changement de paramètres θ, φ et γ dans les conformations *trans* et *cis* sur le couplage nickel-nitroxydes. La colonne "angle" indique le ou les angles impliqués par la transformation de géométrie. Les valeurs sont données en cm^{-1}.

Les couplages sont quasiment identiques dans les géométries 1 et 2, par contre, la géométrie 3 présente un couplage beaucoup plus petit, en conformation *trans* comme en *cis*. Cette diminution est plus marquée en CASPT2 qu'en CASSCF ou CASCI.

Comme nous l'avons abondamment discuté, l'angle φ, qui ne change pas la position relative des orbitales magnétiques des radicaux et du métal, n'a pas d'effet important sur le couplage magnétique nickel-nitroxydes. Au vu des très faibles changements entre les géométries 1 et 2, on peut conclure de même pour θ quand $\gamma = 0$.

L'effet du changement de conformation est faible ($|\Delta J| < 25cm^{-1}$) devant les changements d'angles ($|\Delta J| > 60cm^{-1}$) et donc la position de chaque nitroxyde par rapport au nickel joue un rôle beaucoup plus important dans les modifications de la valeur du couplage que la position relative des deux

nitroxydes.

L'angle θ a une grande importance pour permettre aux effets de l'angle γ de "s'exprimer", mais ses changements, qui sont minimes entre les deux phases, ne peuvent être invoqués pour expliquer les différences de comportement magnétique. Ce sont donc essentiellement les modifications de γ d'une phase à l'autre qui expliquent que les couplages soient si différents.

Enfin, dans la mesure où dans la conformation *cis*, φ modifie le recouvrement entre les orbitales magnétiques des deux nitroxydes, on pouvait s'interroger sur son importance pour leur couplage. Mais nos calculs montrent que les deux nitroxydes restent toujours très faiblement couplés ($|j| < 10cm^{-1}$).

5.5.1 Effet de la distance nickel-nitroxyde.

Nous avons calculé le couplage magnétique entre le nickel et les nitroxydes pour les valeurs de la distance nickel-nitroxyde R=2,3Å et R=2,5Å observées dans la phase β. Il est en ressorti la conclusion attendue que le couplage diminue exponentiellement avec la distance.

5.6 Effets de la modélisation.

On peut s'interroger sur la validité de nos calculs et de nos conclusions quand on voit que les résultats sur la géométrie 3a, dont les paramètres sont pourtant proches de ceux de la phase α, donnent J compris entre $+7cm^{-1}$ et $+90cm^{-1}$ au lieu des $-138,8cm^{-1}$ observés.

Nous allons montrer ici comment un modèle plus réaliste de la partie radicalaire donne des résultats satisfaisants mais que les conclusions auxquelles nous sommes arrivés ne sont pas remises en cause.

5.6.1 Un autre modèle pour le nitroxyde.

Nous avons choisi pour représenter la partie radicalaire du ligand, un second modèle qui respecte la nature cyclique du groupe auquel appartient l'azote du nitroxyde. Nous avons donc pris la structure exacte du cycle imidazoline du composé en remplaçant les liaisons externes par des liaisons hydrogènes. La figure 5.12 représente ce modèle avec les distances et les angles qui le définissent.

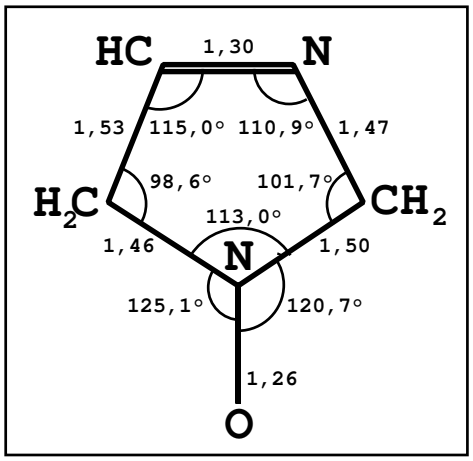


FIG. 5.12 – Structure de l'imidazoline choisie comme second modèle au radical nitroxyde. Les distances sont données en angstroms.

Devant la taille des systèmes modèles utilisant ce radical (192 électrons dans 280 orbitales avec comme seule symétrie un centre d'inversion (*trans*) ou un axe C_2 (*cis*) ! !), nous nous sommes restreints aux calculs du couplage dans les géométries 1a, 1b, 3a et 3a correspondant aux situations extrêmes de recouvrement entre les orbitales magnétiques dans les conformations *trans* et *cis*. Seuls des calculs CASSCF et CASCI sur les orbitales optimisées pour le quintuplet ont été menés sauf pour la géométrie 3a (celle pour laquelle on espère obtenir les couplages de la phase α) où nous avons poussé nos calculs jusqu'aux niveaux DDCI2 sur ce même jeu d'orbitales (au prix d'une bonne centaine d'heures de calculs sur une machine très performante installée début 2000 à l'IDRIS !).

5.6.2 Evaluation des mécanismes d'échange direct et de superéchange.

Afin de mieux comprendre les effets de la modélisation du nitroxyde, il est intéressant d'extraire séparément les contributions au couplage total de l'échange direct, des mécanismes de superéchange et des effets dynamiques. Dans le cas d'un système à deux électrons dans deux orbitales équivalentes, l'utilisation de la théorie perturbative permet une décomposition évidente telle que De Loth *et al.* [6] l'ont faite. Suivant la classification proposée par Anderson [7], ils ont exprimé le couplage magnétique en fonction de l'ordre de perturbation. L'échange direct est obtenu à l'ordre zéro comme l'interaction directe entre les électrons des orbitales magnétiques. Le superéchange apparaît à l'ordre deux comme la corrélation à l'intérieur de l'espace défini par la répartition de tous les électrons célibataires sur toutes les orbitales magnétiques. Les contributions d'ordre deux impliquant des états hors de l'espace de valence et les contributions d'ordre supérieur correspondent à la

polarisation et à la corrélation dynamique.

Cette décomposition, simple pour un développement perturbatif, devient moins évidente en terme d'IC dans la mesure où les différentes contributions ne sont plus additives. Nous avons tenté d'obtenir une décomposition similaire à partir de nos calculs :

* L'échange direct peut être obtenu par l'IC restreinte à l'espace de tous les déterminants covalents à un électron par orbitale magnétique.

* Les contributions de l'échange direct et du superéchange correspondent à l'IC restreinte à tous les déterminants de valence, c'est-à-dire à nos calculs CASSCF ou CASCI.

* Les principaux effets dynamiques sont finalement aussi pris en compte dans les calculs CASPT2 ou DDCI2.

Le calcul de l'échange direct requiert trois étapes :

* Premièrement, l'espace généré par les déterminants à un électron par orbitale magnétique n'étant pas invariant par rotation, les quatre orbitales magnétiques adaptées dans les calculs à la symétrie du système, doivent être localisées.

  Dans la géométrie 1a avec le dihydronitroxyde comme modèle pour le radical, la symétrie du système simplifie la tâche. Les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ du nickel appartiennent toutes deux au groupe de symétrie A_g alors que les orbitales des nitroxydes sortent dans les groupes de symétrie B_g et B_u. Les deux premières orbitales sont déjà localisées sur le nickel, les deux dernières le sont simplement à partir des relations $\pi_A = \frac{g+u}{\sqrt{2}}$ et $\pi_B = \frac{g-u}{\sqrt{2}}$, où π_A et π_B sont les orbitales localisées sur chacun des nitroxydes et g et u les orbitales magnétiques de symétrie B_g et B_u.

  Les autres géométries ne possédant que deux représentations irréductibles de symétrie, les orbitales doivent être localisées numériquement. Une procédure basée sur les idées de Boys [8], bien que non justifiée dans les cas à deux électrons sur un même site, a convergé dans toutes les géométries. Une autre procédure, adaptée à ce type de problème, basée sur la projection des orbitales moléculaires sur les orbitales atomiques de chaque centre magnétique [9], nous a toujours redonné exactement les mêmes résultats. Les deux programmes de localisation ont été obtenus grâce à une adaptation des programmes de la chaîne PSHF.

  Pour alléger les écritures, nous noterons différemment les orbitales

magnétiques localisées :

$$d = d_{z^2} \text{ et } d' = d_{x^2-y^2} \text{ sur le nickel ;}$$

$$a = \pi_A \text{ et } b = \pi_B \text{ sur chacun des nitoxydes.}$$

* La deuxième étape consiste à calculer les intégrales d'échange entre les orbitales magnétiques localisées à partir des intégrales d'échange et de Coulomb entre les orbitales magnétiques délocalisées.

  Dans le cas de la géométrie 1a avec le dihydronitroxyde, on obtient simplement :

$$\begin{aligned} K_{da} = K_{db} &= \frac{K_{dg} + K_{du}}{2} \\ K_{d'a} = K_{d'b} &= \frac{K_{d'g} + K_{d'u}}{2} \\ K_{ab} &= \frac{J_{gg} + J_{uu} - 2K_{ug}}{2} \end{aligned}$$

  où les indices g et u désignent les combinaisons respectivement symétrique et antisymétrique (de symétrie B_g et B_u) des orbitales π^* des nitroxydes. Les K_{ij} et J_{ij} sont respectivement les intégrales d'échange et coulombiennes entre les orbitales i et j.

  Dans les autres géométries, c'est la matrice de rotation entre les orbitales en symétrie et localisées qui permet de passer des intégrales d'échange entre orbitales en symétrie aux intégrales d'échange entre orbitales localisées.

* Enfin, le couplage magnétique est extrait à partir des écarts d'énergie issus de la diagonalisation de la matrice hamiltonienne (donnée dans le tableau 5.6 qui suit) écrite dans l'espace des déterminants à un électron par orbitale magnétique localisée. Ce couplage donne alors l'échange direct K entre les électrons magnétiques.

  Dans la matrice 5.6, le terme $E = K_{dd'} + K_{ab} - K_{da} - K_{d'b}$ représente l'énergie des déterminants pour lesquels le spin des électrons du nickel ont une projection de signe opposé.

$\lvert d\underline{d'}\bar{a}\bar{b}\rangle$	0					
$\lvert d\underline{\bar{d}'}a\underline{b}\rangle$	0	0				
$\lvert d\underline{\bar{d}'}a\bar{b}\rangle$	$-K_{d'a}$	$-K_{db}$	E			
$\lvert d\underline{\bar{d}'}\bar{a}\underline{b}\rangle$	$-K_{d'b}$	$-K_{da}$	$-K_{ab}$	E		
$\lvert \bar{d}\underline{d'}a\underline{b}\rangle$	$-K_{da}$	$-K_{d'b}$	$-K_{dd'}$	0	E	
$\lvert \bar{d}\underline{d'}\bar{a}b\rangle$	$-K_{db}$	$-K_{d'a}$	0	$-K_{dd'}$	$-K_{ab}$	E

TAB. 5.6 – Hamiltonien écrit dans la base des déterminants à un électron par orbitale magnétique localisée. $E = K_{dd'} + K_{ab} - K_{da} - K_{d'b}$ est l'énergie des déterminants où les deux électrons du nickel ont une projection de spin différente. Les orbitales désignées par d, d', a et b sont respectivement les orbitales magnétiques du nickel d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ et de chacun des nitroxydes π_A et π_B. K_{ij} représente l'intégrale d'échange entre les orbitales i et j.

Une fois obtenue la valeur de K, la différence entre la valeur obtenue pour le couplage au niveau CASCI et l'échange direct nous donne ensuite la contribution des mécanismes de superéchange au couplage magnétique. Les résultats CASCI étant invariants par rotation, on peut utiliser directement les valeurs obtenues sur les orbitales en symétrie.

La différence entre les résultats obtenus avec CASPT2 ou DDCI2 et les résultats CASCI sur le même jeu d'orbitales nous donne finalement la valeur de la contribution des mécanismes de polarisation et de corrélation dynamiques.

5.6.3 Résultats et conclusions.

Pour les géométries utilisant le dihydronitroxyde comme modèle pour le radical, pratiquement aucun calcul supplémentaire n'est nécessaire, les orbitales en symétrie déjà obtenues étant suffisantes pour obtenir l'intégrale d'échange grâce à la méthode ci-dessus. Ensuite, une simple soustraction entre le couplage obtenu au niveau CASCI, CASPT2 ou DDCI2 et l'intégrale d'échange nous donne la contribution des mécanismes de superéchange et des effets dynamiques. Devant le peu de calculs nécessaires, nous ne nous sommes pas privés d'effectuer la décomposition du couplage dans toutes les géométries modèles.

Pour les géométries utilisant l'imidazoline comme modèle pour le radical, nous avons dû mener à bien les calculs CASCI (et DDCI2 pour la géométrie 3a) avant de localiser les orbitales et d'extraire indépendamment chaque contribution au couplage. Ces calculs demandent des ressources informatiques beaucoup plus grandes qu'avec le dihydronitroxyde, et n'ont pu être effectués que sur des machines qui n'existaient pas au début de ce travail.

Tous ces résultats sont présentés dans le tableau 5.7.

Géom.	Dihydronitroxyde				Imidazoline		
	Ech. direct	Superéchange	Effets dynamiques		Ech. direct	Superéchange	Effets dynam.
		CASCI	CASPT2	DDCI2		CASCI	DDCI2
1a	161,5	0,0	-16,1	+26,7	146,4	-0.5	-
1b	153,9	-2,0	-23,8	+16,8	138.5	-3,4	-
2a	162,9	0,0	-15,9	-	-	-	-
2b	159,6	-8,9	-26,3	-	-	-	-
3a	165,7	-82,2	-74,4	-44,1	152,3	-121,8	-69,0
3b	165,9	-75,9	-83,3	-	149,0	-136,6	-

TAB. 5.7 – Contribution (en cm^{-1}) des différents mécanismes au couplage magnétique total pour les deux modèles du radical dans différentes géométries. Le superéchange a été obtenu à partir de calculs CASSCF et de calculs CASCI sur le jeu d'orbitales OM2 optimisé pour le quintuplet. Les effets dynamiques ont été obtenus à partir de calculs CASPT2 et DDCI2 sur le jeu d'orbitales OM2.

L'échange direct est presque constant d'une géométrie à l'autre quand le même modèle est utilisé, ne variant que d'une quinzaine de cm^{-1} au maximum. Il change aussi peu (de $15cm^{-1}$ à $16cm^{-1}$) avec le modèle choisi pour représenter le radical, si on compare (en ligne) les mêmes géométries avec des modèles différents.

Dans la géométrie 1a utilisant le dihydronitroxyde comme modèle, la contribution nulle du superéchange s'explique facilement en remarquant que la symétrie du système ne permet pas au singulet de se coupler avec un autre état du CAS. Dans la géométrie 1a utilisant l'imidazoline et dans la géométrie 1b, même si ces contraintes de symétrie sont partiellement levées, le très faible recouvrement entre les orbitales magnétiques explique que le superéchange soit si petit.

Avec les dihydronitroxydes, bien que les calculs CASPT2 menés sur les géométries 1a et 1b donne un caractère antiferromagnétique aux effets dynamiques alors que DDCI2 prévoit qu'ils apportent une contribution ferromagnétique, on voit que ces effets ne sont pas très importants et restent inférieurs à une trentaine de cm^{-1} en valeur absolue (avec le dihydronitroxyde).

Dans les géométries 3a et 3b avec le dihydronitroxyde comme modèle pour le radical, le superéchange est important, de l'ordre de $-80cm^{-1}$ et il est augmenté de plus de 50% par l'utilisation de l'autre modèle, et vaut alors entre -120 et -135 cm^{-1}. Les méthodes DDCI2 et CASPT2 s'accordent à donner aux effets dynamiques un caractère antiferromagnétique assez marqué : $-83cm^{-1}$ pour CASPT2 et pour DDCI2 $-44cm^{-1}$ avec le dihydronitroxyde et $-69cm^{-1}$ avec l'imidazoline.

Le couplage magnétique issu de calculs utilisant le second modèle ($J = +152,3 - 121,8 - 69,0 = -38,5$ cm^{-1}), bien que meilleur qu'avec le dihydronitroxyde, n'est pas en accord avec la valeur observée (-140 cm^{-1}). On peut voir là l'effet de l'utilisation du modèle de la partie bidentate dans

lequel nous avons purement et simplement remplacé un groupe CF_3 fortement électronégatif par un hydrogène. Dans l'état actuel des moyens informatiques disponibles, tout calcul utilisant un modèle de la partie bidentate qui contiendrait le groupe CF_3 est impossible en un temps raisonnable.

L'analyse de la fonction d'onde du singulet obtenu au niveau DDCI2 permet de voir le poids des déterminants participant au superéchange et aux effets dynamiques (dans le cas le plus raisonnable de la géométrie 3a) :

* de 0,75% dans les calculs utilisant le dihydronitroxyde comme modèle, le poids des 36 déterminants qui participent au superéchange monte à 1% avec l'imidazoline ;

* le poids des quelques centaines de milliers de déterminants qui participent aux effets dynamiques est de 1,5% avec le dihydronitroxyde et de 2,5% avec l'imidazoline.

On voit donc clairement le renforcement de la participation des effets de superéchange et des effets dynamiques quand le modèle du radical est amélioré, bien que le poids des déterminants correspondant reste toujours très faible. La détermination de l'origine exacte de ces changements nécessiterait de regarder plus attentivement la nature de chaque déterminant participant.

Le tracé des orbitales magnétiques localisées nous permet de voir comment elles changent avec le modèle du radical. Les figures 5.13 et 5.14 représentent les orbitales issues du calcul CASSCF sur le quintuplet dans la géométrie 1a avec respectivement le dihydronitroxyde et l'imidazoline comme modèle.

Dans la première figure, les orbitales magnétiques des nitroxydes et l'orbitale d_{z^2} du nickel sont représentées dans le plan perpendiculaire au plan nodal des π^* contenant le nickel et les oxygènes et azotes. Dans la seconde, le choix du plan de coupe a été plus délicat : le plan les atomes du cycle étant le plan "quasi-nodal" des orbitales π^*, pour bien voir leur délocalisation simultanément sur tous les atomes du cycle, nous les avons représentées (ainsi que l'orbitale d_{z^2}) dans un plan formant un petit angle avec le plan nodal des orbitales π^* et contenant le nickel et les oxygènes et azotes des radicaux. Dans les deux cas, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est représentée dans le plan des "pinces".

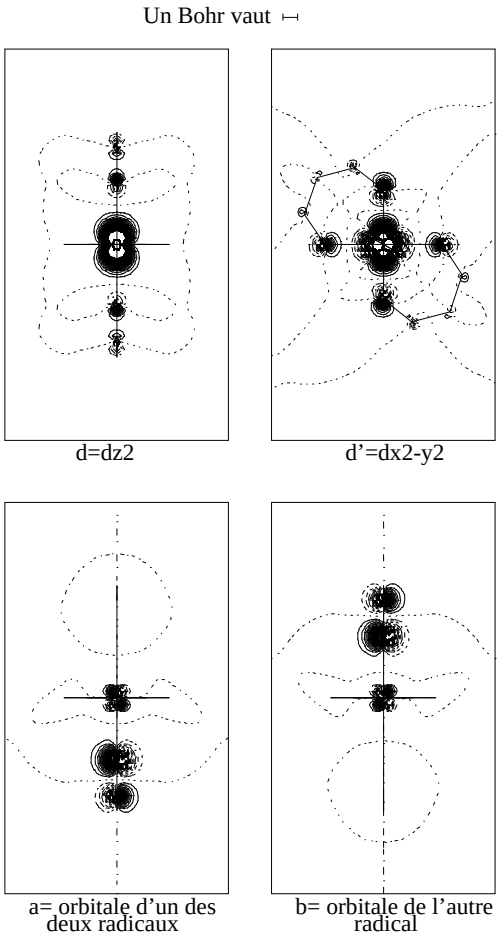


FIG. 5.13 – Les orbitales magnétiques du quintuplet issues d'un calcul CASSCF dans la géométrie 1a avec le dihydronitroxyde comme modèle pour le radical. L'orbitales $d' = d_{x^2-y^2}$ est représentée dans le plan des "pinces", les autres dans le plan perpendiculaire au plan nodal des orbitales π^* contenant le nickel.

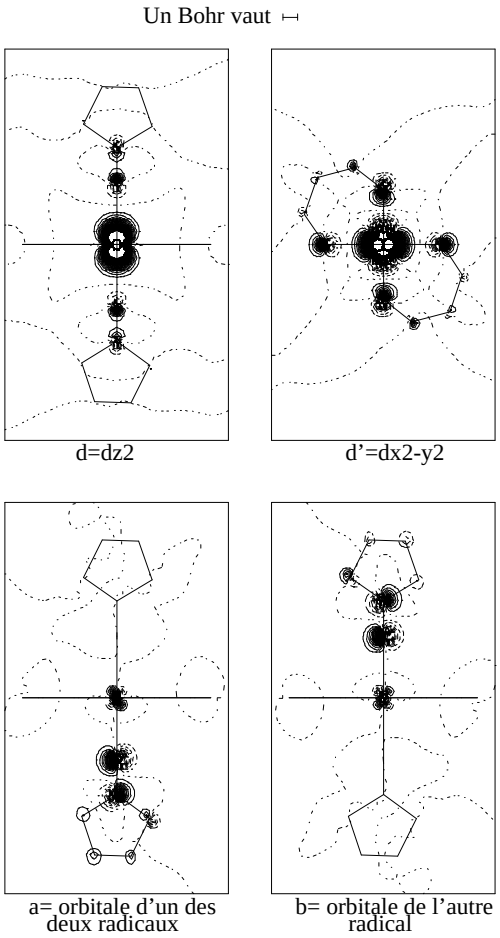


FIG. 5.14 – Les orbitales magnétiques du quintuplet issues d'un calcul CASSCF dans la géométrie 1a avec l'imidazoline comme modèle pour le radical. L'orbitale $d' = d_{x^2-y^2}$ est représentée dans le plan des "pinces", les autres dans un plan qui lui est perpendiculaire contenant le nickel et les azotes et oxygènes des radicaux.

On voit que la forme des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ ne change pratiquement pas d'un modèle à l'autre mais on constate par contre, une légère délocalisation de l'orbitale magnétique de l'imidazoline sur les atomes du cycle autre que l'azote du radical qui dans le cas du dihydronitroxyde est impossible.

On peut proposer une explication au renforcement des contributions des mécanismes de superéchange et dynamiques qui survient quand on utilise le second modèle. La délocalisation, si petite qu'elle ne diminue l'échange direct avec le nickel que d'une quinzaine de cm^{-1}, permet quand même aux électrons d'un peu mieux s'éviter quand deux sont présents sur la même orbitale magnétique d'un nitroxyde. Surtout les effets dynamiques impliquant des orbitales du cycle imidazoline augmentent, de manière effective, ils abaissent l'énergie de l'orbitale magnétique π^* et renforcent ainsi les mécanismes de superéchange.

En conclusion, l'échange direct est bien reproduit par une modélisation très simple du radical alors que les mécanismes de superéchange et dynamiques demandent, pour être bien mis en place, un modèle plus soigné qui respecte la nature cyclique du groupe dont l'azote du radical fait partie. Notre premier modèle traduit tout de même bien, avec un certain amortissement, la tendance du couplage à augmenter ou diminuer d'une géométrie à l'autre, ce qui nous permet de garder confiance dans les conclusions que nous en avons tirées dans la section précédente.

5.7 De l'état triplet local sur le nickel(II).

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que les deux électrons célibataires du nickel formaient un triplet, justifiant l'utilisation d'un modèle de Heisenberg basé sur un triplet et deux doublets. Nous avons voulu vérifier le degré de validité de cette assertion par l'analyse des fonctions d'onde qui permet d'établir un lien entre ce cas concret et l'étude théorique du chapitre 3. Ce travail a montré, dans le cas de deux sites portant chacun deux électrons dans deux orbitales dégénérées, que la valeur des coefficients des diverses configurations dans les fonctions d'onde des multiplets donne des informations sur la participation d'états hors du modèle de Heisenberg basé sur les triplets locaux.

Une petite adaptation des fonctions d'onde et énergies prévues par cette approche théorique est nécessaire pour représenter le couplage entre un site à deux électrons et deux orbitales magnétiques (le nickel) et deux sites équivalents à un électron et une orbitale magnétique chacun (les nitroxydes). Nous avons déjà montré (cf équations 5.2, page 114) que les écarts d'énergie prévus entre les états du modèle de Heisenberg basé sur le triplet du nickel obéissent, dans le cas où le couplage entre nitroxydes est négligeable, aux relations :

$$E_Q - E_{T_0} \;=\; E_{T_0} - E_{T_1} \;=\; E_{T_1} - E_S \;=\; J$$

où J est le couplage entre les nitroxydes et le nickel et E_Q, E_{T_0}, E_{T_1} et E_S les

énergies des quatre états.

On peut facilement obtenir la décomposition théorique des fonctions d'onde comme suit :

$$\begin{aligned}
\Psi_Q &= \frac{|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle + |5\rangle + |6\rangle}{\sqrt{6}} \\
\Psi_{T0} &= \frac{|3\rangle - |4\rangle + |5\rangle - |6\rangle}{2} \\
\Psi_{T1} &= \frac{|1\rangle - |2\rangle}{\sqrt{2}} \\
\Psi_S &= \frac{2\times(|1\rangle + |2\rangle) - |3\rangle - |4\rangle - |5\rangle - |6\rangle}{2\sqrt{3}}
\end{aligned}$$

Rappelons que $\frac{1}{\sqrt{6}} \simeq 0,4082$, $\pm\frac{\sqrt{2}}{2} \simeq \pm 0,7071$, $\frac{1}{\sqrt{3}} \simeq +0,5774$ et $\frac{1}{2\sqrt{3}} \simeq 0,2887$.

Les déterminants $|1\rangle$ à $|6\rangle$ sont les déterminants à un électron par orbitale ainsi définis :

$$|1\rangle = |dd'\bar{a}\bar{b}\rangle,\ |2\rangle = |\bar{d}\bar{d'}ab\rangle,$$
$$|3\rangle = |d\bar{d'}\bar{a}b\rangle,\ |4\rangle = |\bar{d}d'a\bar{b}\rangle,\ |5\rangle = |d\bar{d'}a\bar{b}\rangle \text{ et } |6\rangle = |\bar{d}d'\bar{a}b\rangle.$$

où les orbitales d et d' sont les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ du nickel et les orbitales a et b sont les orbitales magnétiques de chacun des nitroxydes.

Notre approche théorique a aussi montré l'importance du rapport entre l'intégrale d'échange intra-site et le couplage magnétique inter-site pour ce qui est de la validité du modèle. Nous nous sommes alors intéressés aux deux situations "extrêmes" que nous avons rencontrées dans l'étude du complexe du nickel, à savoir la géométrie 1a utilisant le dihydronitroxyde comme modèle pour le radical et dans laquelle le superéchange est nul, et la géométrie 3a formée avec l'imidazoline pour laquelle le superéchange est le plus important.

Le modèle étant basé sur des orbitales implicitement localisées sur les différents sites magnétiques, nous avons besoin d'écrire les fonctions d'onde issues de nos calculs dans une base équivalente. C'est "calculatoirement" très peu coûteux, seule la matrice de rotation entre orbitales délocalisées et localisées, déjà obtenue pour extraire l'échange direct, est nécessaire pour récrire la fonction d'onde dans la base des orbitales localisées, à partir de son expression sur les orbitales délocalisées. La fonction d'onde DDCI2 (la plus précise) est alors projetée dans le CAS, renormalisée puis récrite en

orbitales localisées.

5.7.1 Cas de la géométrie 1a utilisant le dihydronitroxyde.

Dans le tableau 5.8 sont représentées les composantes de $m_s = 0$ des fonctions d'onde des quatre états. Nous avons regroupé par types les déterminants autorisés à se coupler dans la géométrie 1a :

* au sein des déterminants à un électron par orbitale, nous avons distingué ceux qui vérifient localement la règle de Hund sur le nickel :
$$|1\rangle = |dd'\bar{a}\bar{b}\rangle \text{ et } |2\rangle = |\bar{d}\bar{d}'ab\rangle$$
de ceux qui ne la vérifient pas :
$$|3\rangle = |d\bar{d}'\bar{a}b\rangle,\ |4\rangle = |\bar{d}d'a\bar{b}\rangle,\ |5\rangle = |d\bar{d}'a\bar{b}\rangle \text{ et } |6\rangle = |\bar{d}d'\bar{a}b\rangle$$

* ceux qui s'obtiennent à partir des déterminants précédents par un transfert de charge entre nitroxydes ($|dd'a\bar{a}\rangle$,...) ou entre orbitales du nickel ($|ddab\rangle$,...) ;

* les autres qui sont autorisés par la symétrie ont une participation si faible que nous n'en avons pas tenu compte.

Les symétries d'espace et de spin du système imposent à tous les déterminants à transferts de charge du même type ("Transferts nitroxyde→nitroxyde" ou "Transferts nickel→nickel") d'apparaître avec des coefficients de même norme, le signe de chacun étant fixé par ces symétries. Dans le but de montrer la très faible participation des mécanismes correspondants sans excessivement surcharger le tableau, nous n'avons fait figurer, par groupe de déterminants, que la valeur absolue de leurs coefficients.

Type de déterminant		Ψ_Q	Ψ_{T0}	Ψ_{T1}	Ψ_S
Un électron par orbitale	$\|1\rangle = \|d\underline{d'}\bar{a}\bar{b}\rangle$	+0,4082	0	0,7070	+0,5774
	$\|2\rangle = \|dd'ab\rangle$	+0,4082	0	-0,7070	+0,5774
	$\|3\rangle = \|d\bar{d'}\bar{a}b\rangle$	+0,4082	0,4999	0,0046	-0,2887
	$\|4\rangle = \|\bar{d}d'a\bar{b}\rangle$	+0,4082	0,4999	-0,0046	-0,2887
	$\|5\rangle = \|d\bar{d'}a\bar{b}\rangle$	+0,4082	-0,4999	0,0046	-0,2887
	$\|6\rangle = \|\bar{d}d'\bar{a}b\rangle$	+0,4082	-0,4999	-0,0046	-0,2887
Transferts nitroxyde→nitroxyde	a→b ou b→a	0	0,0034	0,0005	0
Transferts nickel→nickel	d→d'	0	0	0,0046	0
	d'→d	0	0	0,0043	0

TAB. 5.8 – Projection sur les déterminants de $m_S = 0$ du CAS de la fonction d'onde DDCI2 des quatre états Ψ_Q, Ψ_{T0}, Ψ_{T1} et Ψ_S, dans le cas de la géométrie 1a avec le dihydronitroxyde comme modèle pour le radical. Les orbitales *d* et *d'* sont les orbitales magnétiques localisées sur le nickel, les orbitales *a* et *b* sont les orbitales magnétiques localisées sur les nitroxydes. Les coefficients des déterminants à transfert de charge sont donnés en valeur absolue.

Notre travail théorique a montré que l'écart à la valeur -2 du rapport entre les coefficients des déterminants $|1\rangle$ ou $|2\rangle$ et $|3\rangle$, $|4\rangle$, $|5\rangle$ ou $|6\rangle$ dans le singulet est un bon révélateur des défaillances du modèle basé sur l'état triplet local puisqu'il est le signe d'une contribution des singulets locaux sur le nickel(II) (cf page 63). Le parfait accord entre les coefficients issus des calculs et les coefficients théoriques nous conduit à conclure que l'utilisation de l'hamiltonien de Heisenberg basé sur l'état triplet du nickel est tout à fait justifiée pour représenter le couplage magnétique dans cette géométrie.

5.7.2 Cas de la géométrie 3a utilisant l'imidazoline.

Le tableau 5.9 suivant donne la décomposition des fonctions d'onde (projetées dans le CAS, renormalisées puis récrites en terme d'orbitales localisées) obtenues dans le cas où l'imidazoline est utilisée comme modèle pour le radical et ce pour la géométrie 3a. Les déterminants ont été regroupés selon leur nature.

Les mêmes considérations que dans la géométrie précédente nous ont conduit à ne faire figurer, par type de transfert de charge, que la valeur absolue des coefficients des déterminants qui interviennent.

Type de déterminant		Ψ_Q	Ψ_{T0}	Ψ_{T1}	Ψ_S
Un électron par orbitale	$\|1\rangle = \|d\underline{d'}\bar{a}\bar{b}\rangle$	+0,4082	0	0,7049	+0,5747
	$\|2\rangle = \|\bar{d}d'ab\rangle$	+0,4082	0	-0,7049	+0,5747
	$\|3\rangle = \|d\bar{d'}\bar{a}\underline{b}\rangle$	+0,4082	0,4992	0	-0,2873
	$\|4\rangle = \|\bar{d}d'a\underline{b}\rangle$	+0,4082	0,4992	0	-0,2873
	$\|5\rangle = \|d\bar{d'}ab\rangle$	+0,4082	-0,4992	0	-0,2873
	$\|6\rangle = \|\bar{d}d'\bar{a}b\rangle$	+0,4082	-0,4992	0	-0,2873
Transferts de charge nitroxyde→nickel	a,b→d	0	0,0184	0,0275	0,0341
	a,b→d'	0	0,0004	0,0006	0,0007
Transferts de charge nickel→nitroxyde	d→a,b	0	0,0202	0,0280	0,0342
	d'→a,b	0	0,0007	0,0010	0,0011
Transferts de charge nitroxyde→nitroxyde	a→b ou b→a	0	0,0057	0,0026	0,0028
Transferts de charge nickel→nickel	d'→d	0	0,0002	0,0003	0
	d→d'	0	0,0001	0,0001	0
Transferts de charge nickel→nickel et nitroxyde→nitroxyde	d'→d et (a→b ou b→a)	0	0	0	0,0002
	d→d' et (a→b ou b→a)	0	0	0	0,0002

TAB. 5.9 – Projection sur les déterminants de $m_S = 0$ du CAS de la fonction d'onde DDCI2 des quatre états pour la géométrie 3a avec l'imidazoline comme modèle pour le radical.

On voit encore l'excellent accord entre la valeur des coefficients calculés et les coefficients prévus par l'hamiltonien modèle.

Les rapports entre les coefficients des déterminants qui forment l'état singulet montrent que les divergences au modèle de Heisenberg basé sur le triplet local du nickel sont infinitésimales.

Nous pouvons donc conclure que dans ce complexe le comportement

magnétique de l'ion nickel(II) est parfaitement bien reproduit par un modèle basé uniquement sur le couplage triplet entre les deux électrons célibataires du métal.

5.8 Conclusion.

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à un complexe du nickel pour lequel a été observé un changement profond des propriétés magnétiques selon la phase α ou β sous laquelle il est obtenu.

Le ligand impliqué est tridentate chélatant pontant, c'est-à-dire qu'il possède trois sites susceptibles de former des liaisons de coordination (tridentate), que deux de ces sites se lient au même centre métallique (chélatant) et que le troisième se lie avec un autre métal (pontant). Ce dernier site coordinant est un radical nitroxyde et possède donc un électron célibataire qui se couple magnétiquement aux électrons célibataires du métal auquel ce site est lié. Dans les deux phases, le nickel est dans un environnement quasi-octaédrique formé par la partie chélatante de deux ligands et la partie radicalaire de deux autres ligands.

Il a été montré que le couplage magnétique d'un métal à l'autre au travers du ligand est très faible si bien que le complexe se comporte comme un système magnétique formé d'un site à deux électrons et deux orbitales magnétiques (le nickel) et de deux sites à un électron et une orbitale magnétique chacun (la partie radicalaire des ligands).

Alors que dans la phase α les deux nitroxydes de la sphère de coordination du métal (auxquels il se couple antiferromagnétiquement) sont équivalents et en conformation *trans*, dans la phase β ils sont en conformation *cis* et ne sont plus équivalents (l'un étant couplé ferromagnétiquement au nickel alors que l'autre se couple antiferromagnétiquement).

Nous avons voulu quantifier, grâce à des méthodes de calculs *ab-initio*, les effets sur le couplage magnétique métal-nitroxydes du changement de conformation et des modifications des angles qui caractérisent les liaisons des radicaux au nickel.

Devant la taille du ligand, nous avons été amenés à proposer des modèles chimiques simples qui représentent ses parties coordinantes (un modèle pour la partie bidentate en entier et un modèle pour la partie radicalaire). La méthode qui nous a permis de conclure quant à l'importance des divers paramètres a consisté, à partir d'une géométrie très simplifiée, à faire varier chacun des paramètres indépendamment.

Une approche méthodologique basée sur un cas très symétrique et donc moins coûteux en temps de calcul, nous a d'abord permis de conclure quant à la contribution qu'apportent les phénomènes dynamiques à la valeur du couplage magnétique. Elle est importante pour la valeur totale du couplage même si elle n'est pas primordiale quand il s'agit de comprendre qualitativement les effets des paramètres géométriques que nous avons étudiés. Nous avons ainsi choisi de calculer le couplage à partir de méthodes qui prennent en compte à moindre coût ces effets.

Nous avons alors pu montrer que le couplage magnétique entre le nickel et les nitroxydes dépend très peu de la conformation *trans* ou *cis* et que le paramètre pertinent pour comprendre le changement des propriétés magnétiques entre les deux phases est l'angle γ (en rapport avec l'angle entre l'orbitale magnétique du radical et la liaison de coordination que forme ce groupe) qui varie sensiblement d'une phase à l'autre. C'est en effet cet angle qui gouverne principalement le recouvrement entre les orbitales magnétiques et donc les mécanismes de superéchange. Il explique à lui seul l'essentiel des modifications du comportement du composé.

Face à des résultats (sur une géométrie proche de celle qui caractérise la phase α) en désaccord avec les valeurs expérimentales du couplage magnétique nickel-nitroxyde, nous nous sommes ensuite intéressés aux conséquences de la modélisation du ligand. Nous avons alors remplacé la molécule de dihydronitroxyde qui tenait lieu de radical par un modèle plus réaliste qui inclut le cycle auquel appartient ce radical. Les résultats en ont été considérablement améliorés. La décomposition du couplage en terme d'intégrale d'échange direct, de superéchange et d'effets dynamiques nous a permis de mettre en évidence les défaillances de la modélisation du radical par un dihydronitroxyde. En effet, alors que l'intégrale d'échange est bien reproduite, le superéchange et les effets dynamiques sont largement sous-estimés dans ce modèle trop simpliste. Malgré ceci, nous avons montré que les conclusions tirés des calculs utilisant le dihydronitroxyde restent valables dans la mesure où ce modèle permet de correctement reproduire les tendances que suit la valeur du couplage magnétique quand varient les paramètres géométriques.

Une autre particularité de ce composé est qu'il est basé sur un centre métallique porteur de deux électrons célibataires. N'importe quel chimiste dirait, sans faire une thèse là-dessus, que d'après la règle de Hund (que confirment ses connaissances empiriques), le nickel(II) "est" un triplet. Il nous a tout de même semblé intéressant de donner un caractère quantitatif à cette affirmation et d'analyser l'importance des fluctuations du spin local du nickel(II).

La décomposition des fonctions d'onde issues de nos calculs en termes de déterminants basés sur des orbitales localisées sur les sites magnétiques

nous a permis de comparer les divers coefficients aux valeurs théoriques que prévoit un modèle de Heisenberg couplant un spin 1 à deux spins 1/2. Nous avons poursuivi cette analyse dans le cas où les mécanismes de superéchange sont bloqués par la symétrie et dans le cas où ils ont une participation raisonnable. Ceci a clairement confirmé qu'un hamiltonien basé sur le seul couplage triplet entre les deux électrons célibataires du nickel(II) est parfaitement justifié pour reproduire les couplages magnétiques de l'ion avec les radicaux, les fluctuations du spin local étant négligeables.

Dans ce complexe, le nickel(II) est un triplet.

Une partie de ce travail a donné lieu à un article publié dans "Inorganic Chemistry" en 1999 (pages 6089 à 6095 du volume 38), sous le titre "*Ab Initio Calculations of the Magnetic Coupling between a Ni(II) Ion and Two Nitroxide Radicals in cis and trans Positions*", avec Hélène Bolvin et Jean-Pierre Daudey.

Bibliographie

[1] V. I. Ovcharenko, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, R. N. Musin et R. Z. Sagdeev, *Inorg. Chem.* **33**, 3370 (1994).

[2] S. A. Malinovskaya et P. V. Schastnev, *Zh. Strukt. Khim.* **33**,N4, 66 (1993).

[3] Chaîne de programmes MOLCAS.
K. Anderson, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P. A. Malqvist, J. Olsen, B. Roos, A. J. Sadlej, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, V. Kello, J. Noga, M. Urban, P. O. Widmark, MOLCAS Version 4, Dpt of Theor. Chem., Chem. Center, Université de LUND, P. O. B. 124, S-221 00 Lund, Suède, Lund 1994.

[4] Chaîne de programmes CASDI.
N. Ben Amor et D. Maynau, *Chem. Phys. Letters* **286**, 211 (1998).

[5] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark et B. O. Roos *Theor. Chim. Acta* **90**, 87 (1995).

[6] P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey et J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4007 (1981).

[7] P. W. Anderson, *Solid State Phys.* **14**, 99 (1963).

[8] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960) ; J. M. Foster et S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960).

[9] N. Suaud et J. P. Malrieu, résulats non publiés.

Chapitre 6

Magnétisme dans un système cristallin

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'étude de $\alpha' NaV_2O_5$, un composé ionique cristallin qui a été synthétisé et étudié par A. Hardy et J. Galy [1] en 1965 à Toulouse. Ce n'est qu'en 1996 que sa propriété la plus remarquable a été observée [2] : il est le seul composé inorganique, avec $CuGeO_3$ [3], qui présente une transition de Spin-Peierls, trahie par une brusque diminution de la susceptibilité magnétique associée à l'ouverture d'un gap de spin Δ (écart en énergie entre l'état fondamental et le premier état excité de multiplicité différente) et à une distorsion du cristal quand la température descend au-dessous de $T_{SP} \simeq 34K$. Le gap de spin a été évalué à $\Delta = 9,8meV$ par des mesures de diffraction de neutrons [4] ou de réflectivité infra-rouge [5], à $\Delta = 8,4meV$ par des mesures NMR [6], à $\Delta = 8,13meV$ par des mesures de résonance de spin électronique [7] et à $\Delta = 7,3meV$ par des mesures de susceptibilité magnétique [8].

L'idée que dans ce composé les vanadiums (porteurs du magnétisme), répartis en deux groupes non équivalents par les premières expériences cristallographiques [9, 10], puissent être différenciés en ions magnétiques et ions diamagnétiques permit une interprétation élégante de la nature de la transition [11] qui fut cependant réfutée dès 1998. En effet, de nouvelles expériences [12] ont montré que tous les vanadiums du composé sont équivalents, supprimant tout fondement à cette interprétation et faisant de $\alpha' NaV_2O_5$ un système à valence mixte à bande quart-remplie pour lequel les électrons célibataires, responsables des propriétés magnétiques, sont au nombre de un pour deux vanadiums.

Cette remise en cause de la structure électronique du composé augmenta encore, si besoin était, l'intérêt des recherches qui visent à expliquer ses nombreux comportements inattendus :

* $\alpha' NaV_2O_5$ possède la valeur de $T_{SP} \simeq 34K$ la plus grande connue, elle n'est que de 14K pour $CuGeO_3$ et de 10K à 20K dans les composés

organiques type $TTF-TCNQ$ [13] ou $MEM-(TCNQ)_2$ [14] ;

* le rapport $\frac{2\Delta}{k_B T_{SP}} \simeq 6,44$ s'écarte fortement de la valeur de 3,53 que prédit la théorie BCS et qui se retrouve dans $CuGeO_3$;

* la dépendance de T_{SP} avec le champ magnétique appliqué est beaucoup plus faible [15] que les prévisions théoriques [16] ;

* la variation de la conductivité thermique avec la température est beaucoup plus grande que les prévisions théoriques [17] ;

* certains résultats récents laissent penser que le composé ne connaît pas une mais deux transitions qui interviennent à des températures très proches [18, 19] ($T_1 = 34K$ et $T_2 = 33K$), correspondant à une localisation de charge [20] suivie d'une transition de spin-Peierls ;

* Mostovoy et Khomskii [21] pensent même que la transition n'est pas de type Spin-Peierls et que la localisation des charges suffit à expliquer l'ouverture du gap de spin.

Des expériences, des calculs de chimie quantique et de physique du solide, aussi nombreux que variés apportent, petit à petit, des idées plus précises sur la nature de la transition. Nous avons nous aussi voulu apporter notre contribution à cette œuvre en tentant, par une approche différente de toutes celles publiées jusque-là, de donner des valeurs précises aux interactions entre les électrons actifs du composé, au-dessus et au-dessous de la température de transition. Notre souci permanent a non seulement été de justifier et de vérifier chacune de nos assertions mais encore de permettre à des chercheurs étrangers à la chimie quantique de se faire une idée de la validité de nos résultats quand certains sont surprenants ou complètement différents de ceux obtenus par d'autres moyens.

Les calculs des interactions entre les vanadiums (sièges des électrons célibaires) premiers voisins ont été effectués sur des fragments constitués des vanadiums dont nous voulons connaître les interactions, et des atomes d'oxygènes les plus proches qui les entourent. Ces fragments sont immergés dans un bain qui vise à reproduire les principaux effets du reste du cristal. Nous avons développé une méthode originale qui permet, par comparaison des densités d'états calculées sur le fragment immergé et sur le système périodique infini, de vérifier si le bain atteint effectivement le but recherché. Les états à partir desquels nous avons extrait les paramètres ont été obtenus grâce à des calculs DDCI2 sur un jeu d'orbitales, spécifiquement adapté à chaque paramètre, qui tient compte des effets de la polarisation dynamique sur chaque état intervenant (IDDCI1).

Les résultats sur la structure haute température du composé nous ont

permis de montrer qu'il se comporte comme un système magnétique 2D triangulaire asymétrique frustré, dont les sites magnétiques effectifs, tous équivalents, sont basés sur des entités $V-O-V$. A basse température, ce modèle subsiste mais les distorsions du composé brisent l'équivalence entre les entités et diminue la frustration.

6.1 Etude de la phase à haute température.

6.1.1 Structure du composé.

Le composé est un cristal orthorhombique. Il est composé de feuillets, empilés selon l'axe cristallographique $\vec{c}$, formés de pyramides VO_5 à base presque carrée, les oxygènes en étant les sommets et le vanadium se situant à l'intérieur des pyramides. Pour un même feuillet, tous les oxygènes de la base des pyramides sont quasiment répartis selon un plan qui s'étire le long des axes cristallographiques $\vec{a}$ et $\vec{b}$. Les pyramides pointent alternativement au-dessus et au-dessous de ce plan. Périodiquement, le vanadium et l'oxygène apical d'une pyramide sont remplacés par un ion Na^+ formant des chaînes qui s'étirent selon l'axe $\vec{b}$.

La figure 6.1 présente le composé selon les plans *ac* (perpendiculaire aux feuillets) et *ab* (parallèle aux feuillets).

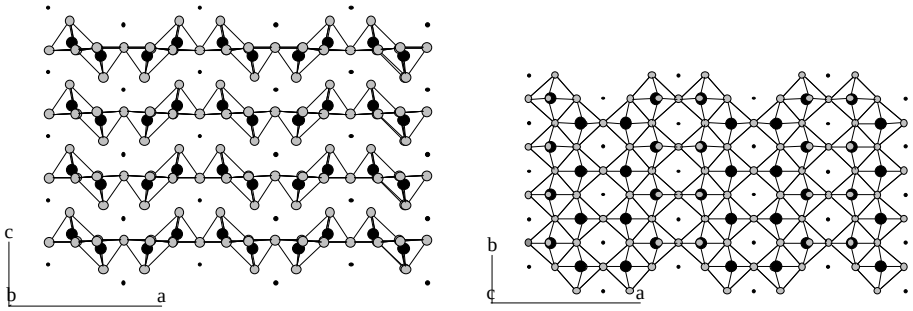


FIG. 6.1 – La structure du composé $\alpha' NaV_2O_5$ représentée selon les plans cristallographiques *ac* (à gauche) et *ab* (à droite). Les points symbolisent les ions Na^+, les cercles noirs les vanadiums et les cercles gris les oxygènes.

Une façon pratique de se représenter le composé consiste à le voir comme formé d'échelles couplées parallèles à l'axe $\vec{b}$:

* les deux montants sont formés par des pyramides, jointes par un oxygène de leur base carrée, qui pointent dans le même sens ;

* les pyramides des montants qui se font face tiennent lieu de barreaux perpendiculaires aux montants, elles ont elles aussi en commun un oxygène de leur base ;

* les échelles adjacentes ($\pm\vec{a}/2$), dont les pyramides sont tête-bêches, sont décalées d'un demi pas d'échelle ($\pm\vec{b}/2$) les unes par raport aux autres.

Ces explications un peu laborieuses deviennent plus claires en regardant la figure 6.2 :

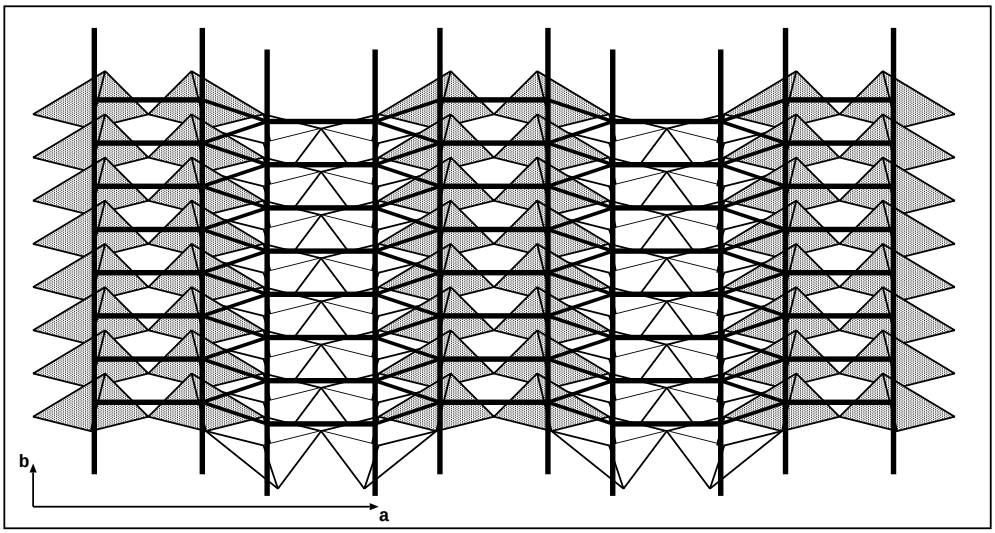


FIG. 6.2 – La structure du composé $\alpha' NaV_2O_5$ vue, dans le plan *ab* en termes d'échelles s'étirant selon *b*. Les pyramides grises pointent vers le "haut", les blanches vers le "bas". Les échelles sont portées par les bipyramides grises ou blanches.

Dans tout ce qui suit, c'est à cette représentation que doivent être rattachés les termes échelles, montants et barreaux (= échelons).

Les charges formelles du sodium (Na^+) et de l'oxygène (O^{2-}) donnent une charge moyenne de $+4,5\bar{e}$ aux vanadiums, ce qui leur attribue des couches $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ et $3p$ fermées et un électron célibataire, responsable des propriétés magnétiques, pour deux vanadiums.

Les mesures de la structure du composé qu'il a effectuées en 1966 [9] puis affinées en 1975 [10] conduisirent Galy à attribuer un groupe non-centrosymétrique $P2_1mn$ à $\alpha' NaV_2O_5$, impliquant qu'il existe deux vanadiums non-équivalents. Ces conclusions permirent de penser que les vanadiums sont différenciés en V^{4+} et V^{5+} et forment des chaînes magnétiques de V^{4+} (porteurs d'un électron célibataire) le long d'un des montants, isolées les unes des autres par des chaînes diamagnétiques de V^{5+}, fournis-

sant une explication simple à la transition de spin-Peierls. A l'instar des phénomènes caractérisant ce type de transition dans des composés organiques [13, 14], on pouvait penser que la transition de spin-Peierls dans $\alpha' NaV_2O_5$ provient de la dimérisation unidimentionnelle des chaînes de vanadiums V^{4+} le long d'un des montants et de la formation concomitante de singulets sur les dimères.

La figure 6.3 illustre cette façon d'imaginer la transition.

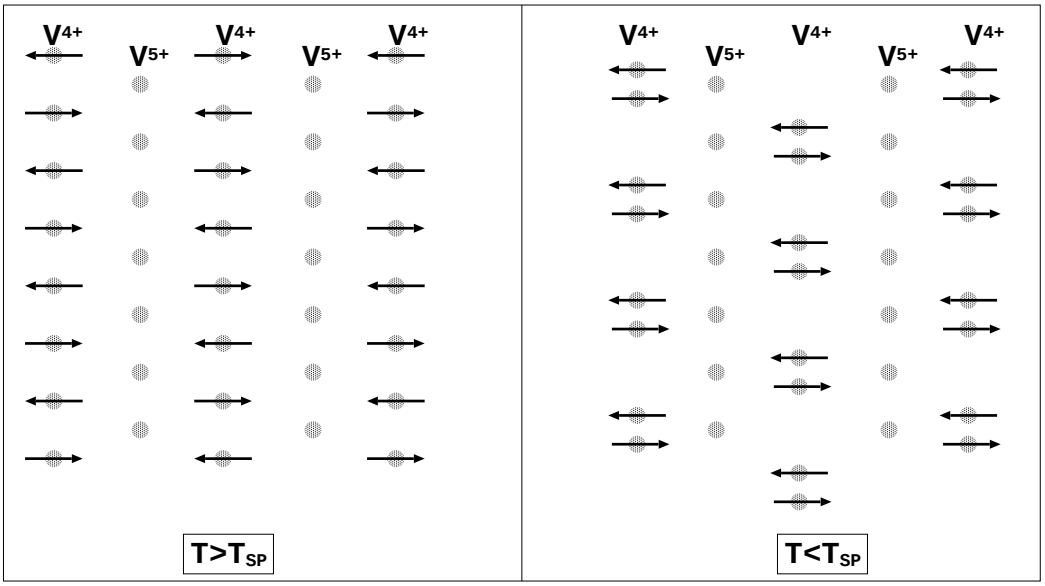


FIG. 6.3 – Transition de spin-Peierls dans un système de chaînes isolées. Les cercles gris représentent les vanadiums.

Cependant, le fait que ces données cristallographiques fassent apparaître un centre de pseudo-inversion (par rapport auquel les atomes sont quasiment symétriques) a conduit plusieurs groupes à redéterminer la structure à l'aide de méthodes plus modernes et plus précises [12]. Ils ont trouvé que le groupe de symétrie de $\alpha' NaV_2O_5$ est en fait centrosymétrique (*Pmmn*). Ainsi, tous les vanadiums étant équivalents, $\alpha' NaV_2O_5$ est un composé à valence mixte quart-rempli [22], supprimant alors tout fondement à la différenciation entre chaînes de V^{4+} et de V^{5+} et à la vision de la transition qu'elle suggère. Il est intéressant de noter que les "nouvelles" coordonnées cristallographiques diffèrent très peu des "anciennes", pas suffisamment pour justifier la différenciation entre vanadiums V^{4+} et V^{5+}, comme l'aurait sans doute montré un calcul de chimie quantique.

Devant la défaillance du modèle précédent se pose alors à nouveau le problème de l'explication de la transition qui ne peut être rapprochée à aucun des mécanismes à l'œuvre dans les autres composés spin-Peierls

connus.

6.1.2 Un hamiltonien $t-J$ pour représenter le comportement du composé.

Afin de proposer un hamiltonien modèle capable de représenter le comportement du système, il faut bien comprendre les phénomènes physiques à l'œuvre. La répulsion entre deux électrons présents sur un même vanadium étant très forte, la structure électronique du système est essentiellement portée par des formes à zéro ou un électron célibataire par vanadium. Si deux sites voisins portent un électron célibataire chacun, ils sont couplés magnétiquement, s'ils ont un seul électron, il interagissent au travers d'une intégrale de saut. Les deux principales interactions que doit donc prendre en compte un modèle raisonnable sont le saut et le couplage magnétique entre vanadiums plus proches voisins.

La question de la nature de l'orbitale active des vanadiums a donné lieu a des propositions contradictoires avant que soit finalement admis qu'il s'agit d'une orbitale $3d_{xy}$ [23] (en choisissant les axes x, y et z selon a, b et c respectivement). Nous avons confirmé ce résultat par deux moyens : directement en regardant les orbitales optimisées par nos calculs et par une méthode de champ de ligand présentée dans la section 1.2.1.2. Les orbitales actives des vanadiums sont donc quasiment parallèles aux feuillets et pointent entre les oxygènes de la base des pyramides.

Un modèle $t-J$ [24] entre vanadiums premiers voisins basé sur leurs orbitales $3d_{xy}$ est alors particulièrement bien adapté pour représenter le comportement de ce composé :

$$H = \sum_{<i,j>} t_{ij} \sum_{\sigma} \left(c^{\dagger}_{i\sigma} c_{j\sigma} + c^{\dagger}_{j\sigma} c_{i\sigma} \right) - \sum_{<i,j>} J_{ij} \left(\vec{S}_i . \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) \quad (6.1)$$

où la somme $<i,j>$ porte sur les sites i et j premiers voisins, $\vec{S}_i$ est l'opérateur de spin local sur le site i, $c^{\dagger}_{i\sigma}$ et $c_{i\sigma}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de spin σ sur le site i, n_i est l'opérateur de comptage du nombre d'électrons du site i, J_{ij} est l'intégrale d'échange magnétique entre les sites i et j, et t_{ij} est l'intégrale de saut d'un électron entre les sites i et j.

Galy a montré que les différents feuillets ne sont pas couplés [25] si bien que la somme $<i,j>$ précédente peut être réduite aux trois couples de vanadiums premiers voisins appartenant au même feuillet qui sont représentés sur la figure 6.4. Les trois jeux de paramètres (t, J) sont notés respectivement ($t_{\|}$, $J_{\|}$), ($t_{\perp}$, $J_{\perp}$) et (t', J') selon qu'ils agissent le long des montants, le

long des barreaux ou entre les vanadiums de deux échelles adjacentes.

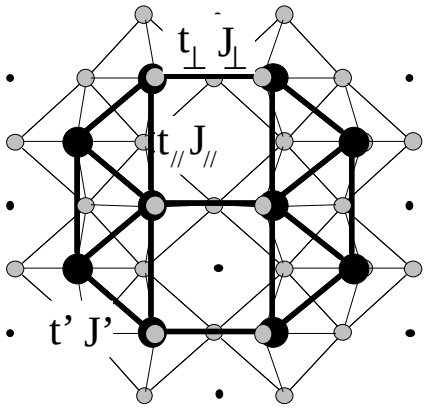


FIG. 6.4 – Les trois types d'interactions entre vanadiums premiers voisins appartenant au même feuillet : $t_{\|}$ et $J_{\|}$ le long les montants, $t_{\perp}$ et $J_{\perp}$ pour les échelons et t' et J' entre les pyramides de deux échelles adjacentes. Les points représentent les ions Na^{+}, les cercles gris les oxygènes et les cercles noirs les vanadiums.

Selon la valeur relative des paramètres, le composé pourra présenter des structures électroniques très différentes. Si t' et J' sont négligeables, le composé se comportera comme un système unidimensionnel basé sur un ensemble d'échelles de spin isolées portant un spin pour deux sites, si $t_{\perp}$ et $J_{\perp}$ sont faibles, le système sera encore unidimensionnel mais basé sur un ensemble d'échelles en zig-zag indépendantes. Si aucun des paramètres n'est nul, le composé aura un comportement bidimensionnel.

L'évaluation précise de la valeur des interactions agissant entre les vanadiums du composé est donc cruciale pour qui veut comprendre son comportement.

6.1.3 Extraction de la valeur des paramètres à partir de calculs sur des fragments immergés dans un bain de charges.

Les intégrales de couplage magnétique et de saut étant des interactions essentiellement locales [26], il est possible de donner une évaluation précise de leur valeur à partir de la spectroscopie de fragments dans un bain prennant correctement en compte l'influence du reste du cristal.

Pour extraire un couple de paramètres (t, J), nous avons mené des calculs sur le fragment contenant les deux vanadiums impliqués par l'interaction et les pyramides d'oxygènes auquelles ils appartiennent, le tout immergé dans

un bain reproduisant non seulement le champ de Madelung mais encore les effets d'exclusion de Pauli sur les électrons du fragment par les autres électrons du cristal. Les trois fragments utilisés sont reproduits sur la figure 6.5, chacun vu selon les axes *ab* et *ac*.

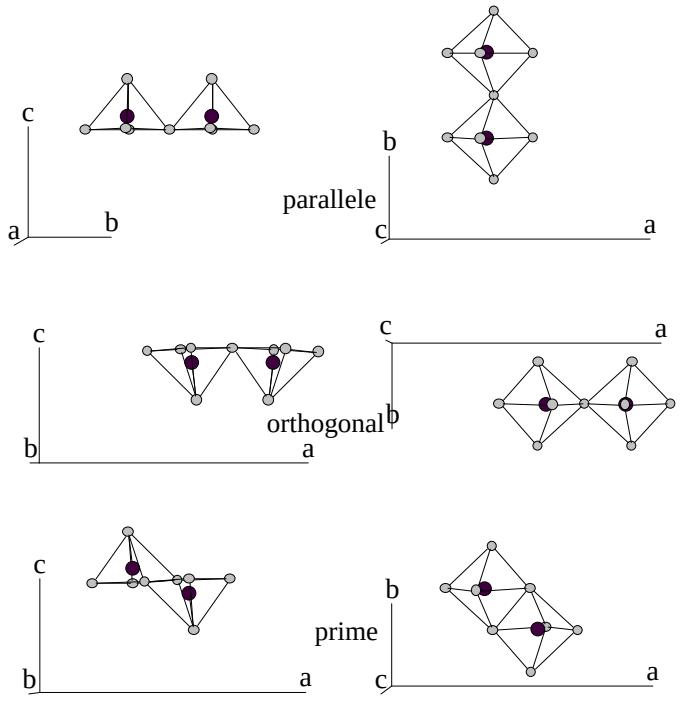


FIG. 6.5 – Les trois fragments utilisés dans nos calculs, chacun vu sous deux angles différents. *para* est basé sur un montant (fragment noté $\|$), *ortho* sur un barreau (noté $\perp$) et *prime* sur les pyramides de deux montants d'échelles adjacentes.

Les fragments notés *para*, *ortho* et *prime* ont respectivement servi pour calculer les paramètres le long des montants ($t_{\|} - J_{\|}$), sur les barreaux ($t_{\perp} - J_{\perp}$) et entre les échelles ($t' - J'$). Dans les deux premiers fragments, les deux pyramides pointent dans le même sens et sont liées par un coin de leur base, dans le dernier, elles sont tête-bêches et liées par un côté de leur base. Le premier fragment possède un plan de symétrie perpendiculaire à la direction $V - V$; le deuxième fragment possède deux plans de symétrie, l'un est perpendiculaire à la direction $V - V$, l'autre contient les vanadiums et les oxygènes apicaux ; le troisième fragment possède un centre d'inversion.

La distance entre les vanadiums appartenant à deux échelles adjacentes (fragments "prime") est de 3,04 Å, le long des barreaux (fragment $\perp$) elle vaut 3,44 Å et le long des montants (fragment $\|$) cette distance est de 3,61 Å.

Sur chaque fragment, deux séries de calculs ont été menées. La première,

impliquant tous les électrons des couches fermées et un seul électron célibataire, permet d'extraire la valeur effective du saut t entre les vanadiums à partir de la différence d'énergie entre le doublet fondamental et le premier doublet excité. Le doublet de même symétrie que les orbitales moléculaires délocalisées $3d_1 + 3d_2$ est noté D_+, celui de même symétrie que $3d_1 - 3d_2$ est noté D_- ($3d_1$ et $3d_2$ sont les orbitales actives des deux vanadiums du fragment).

$$t = \frac{E_{D_+} - E_{D_-}}{2} \tag{6.2}$$

t est donc positif si D_- est le doublet fondamental et négatif si D_+ est l'état fondamental.

La seconde série de calculs, impliquant tous les électrons des couches fermées et deux électrons célibataires, permet d'extraire la valeur effective du couplage magnétique J entre les vanadiums à partir de la différence d'énergie entre le singulet et le triplet les plus bas dans le spectre.

$$J = E_S - E_T \tag{6.3}$$

Comme nous venons de l'indiquer, cette méthode de calcul sur fragments n'est raisonnable que si les principaux effets du reste du cristal sont correctement reproduits. Dans les systèmes ioniques fortement corrélés, ces effets sont de deux types : les effets d'exclusion de Pauli qui agissent à courte distance et les effets du champ de Madelung qui sont à longue portée.

Pour ce faire, nous avons utilisé une technique classique d'immersion du fragment :

* Le champ de Madelung a été reproduit à l'aide de charges positives et négatives placées en lieu et place des cations et anions non traités dans le fragment contenus dans une sphère de rayon $R \simeq 13$Å centrée sur le fragment. Les bords de cette sphère ont été coupés de manière à conserver entières les pyramides VO_5 (les entités chimiquement sensées), les charges externes ont été adaptées, feuillet par feuillet, par une méthode de type Evjen.

* La constriction des électrons du fragment, créée par l'exclusion de Pauli due aux électrons du reste du cristal, est reproduite à l'aide de pseudo-potentiels TIP ("Total Ion Pseudo-potential") [27] superposés aux charges positives du bain. En effet, sans ces pseudo-potentiels, le fragment, qui est très négativement chargé ($-8\bar{e}$ ou $-9\bar{e}$), verrait ses électrons fuir vers les charges positives du bain. Les charges négatives

ponctuelles représentant les anions suffisent à elles seules à assurer les effets constringents.

$\alpha' NaV_2O_5$ présente quatre types d'ions qu'il faut modéliser dans le bain par des charges de valeurs différentes : les ions sodium Na^+ complètement ionisés, les ions vanadiums de valence mixte et deux types d'oxygènes. En effet nos calculs montrent que le vanadium et l'oxygène apical de la pyramide forment une liaison covalente multiple, alors que les oxygènes de la base des pyramides portent des charges proches de $-2\bar{e}$ et forment des liaisons ioniques. Des mesures Raman [28] ont confirmé l'existence d'une liaison covalente forte entre le vanadium et l'oxygène apical avec l'observation de bandes très différentes attribuées aux vibrations internes au vanadyle ($954cm^{-1}$ et $970cm^{-1}$) et aux vibrations du vanadyle par rapport au plan carré d'oxygènes (entre $400cm^{-1}$ et $480cm^{-1}$).

La modélisation du reste du cristal par un bain de charges se trouve alors confrontée au problème de savoir quelles charges attribuer aux vanadiums et aux oxygènes apicaux : les charges formelles $V^{4.5+}$ et O^{2-} ou les charges de Mulliken calculées qui sont de l'ordre de V^{3+} et $O^{0.5-}$? Et comment savoir si un bain donné reproduit convenablement les effets qu'il est sensé mettre en place ?

Nous proposons ici une méthode originale qui nous a permis de vérifier que le bain formé avec les charges de Mulliken reproduit bien les effets du champ de Madelung et de l'exclusion de Pauli.

6.1.4 Une méthode pour vérifier la qualité du bain.

Les phénomènes dont nous voulons vérifier la bonne reproduction par un bain de charges et de pseudo-potentiels ont un effet essentiellement monoélectronique et agissent donc sur la forme et l'énergie des orbitales du fragment. Nous avons utilisé ce fait afin de vérifier la validité du bain choisi et comparé au niveau Hartree-Fock les densités d'état du cristal projetées (PDOS) sur les orbitales des vanadiums et des oxygènes pontants aux densités correspondantes du fragment immergé (nous tenons à remercier P. Reinhardt pour les discussions qui nous ont conduits à proposer ces vérifications).

Pour un système périodique, la densité d'état ρ projetée sur l'orbitale atomique μ en fonction de l'énergie ε s'écrit comme :

$$\rho_\mu(\varepsilon) = \frac{2}{V}\sum_j \sum_\nu \sum_{\vec{g}} \int_{ZB} d\vec{k} S_{\mu\nu}(\vec{k}) a^{\vec{g}}_{\mu j}(\vec{k}) a^{\vec{g}*}_{\nu j}(\vec{k}) e^{i\vec{k}.\vec{g}} \delta[\varepsilon - \varepsilon_j(\vec{k})]$$

où V est le volume de la maille élémentaire, j parcourt les orbitales cristal-

lines du système, ν parcourt les orbitales atomiques, $\vec{g}$ est l'indice de maille et $\vec{k}$ est un vecteur du réseau réciproque qui parcourt la zone de Brillouin (ZB), $S_{\mu\nu}$ est le recouvrement entre les orbitales μ et ν, $a_\mu^{\vec{g}}$ est le coefficient de l'orbitale cristalline j sur l'orbitale atomique ν de la cellule $\vec{g}$, δ est le symbole de Kronecker.

L'équivalent sur les fragments consiste à prendre le carré de la projection des orbitales moléculaires j sur les orbitales atomiques ν en tenant compte des recouvrements entre orbitales atomiques :

$$\rho_\mu(\varepsilon) \quad = \quad \sum_\nu \sum_j S_{\mu\nu} a_{\mu j} a^*_{\nu j} \delta[\varepsilon - \varepsilon_j]$$

où ε_j est l'énergie de l'orbitale moléculaire j. Le spectre de la PDOS est donc discret dans ce cas.

Tous les effets monoélectroniques étant inclus dans des calculs de type Hartree-Fock (HF), il n'est pas nécessaire de pousser la comparaison avec des calculs plus sophistiqués et c'est à ce niveau que nous avons comparé les PDOS. Les calculs périodiques sur le cristal ont été obtenus grâce aux programmes de la chaîne CRYSTAL98 [29], les calculs sur les fragments l'ont été avec la chaîne de programmes MOLCAS4 [30].

Notre comparaison a porté sur toutes les orbitales de valence des vanadiums, du (ou des) oxygène(s) pontant(s) et des oxygènes apicaux. Ces densités d'états sont représentées autour du niveau de Fermi sur les schémas des figures 6.6, 6.7 et 6.8 dans le cas du fragment basé sur les échelons permettant l'extraction des interactions $t_\perp$ et $J_\perp$. Les orbitales les plus importantes sont les d_{xy} des vanadiums et l'orbitale pontante $2p_y$ de l'oxygène central.

Les bases nécessaires à nos calculs sur fragments devant être beaucoup plus étendue pour permettre les effets dynamiques que celles permises par les calculs CRYSTAL, seule, dans nos calculs sur fragment, la densité portée par les orbitales atomiques qui ont un exposant comparable à celui des bases des calculs CRYSTAL est considérée. La comparaison rigoureuse des effets du bain consisterait à utiliser la base du calcul CRYSTAL pour les calculs sur fragments. Les résultats que nous exposons nous ont paru suffisement convaincants avec des bases différentes pour nous passer de cette vérification supplémentaire.

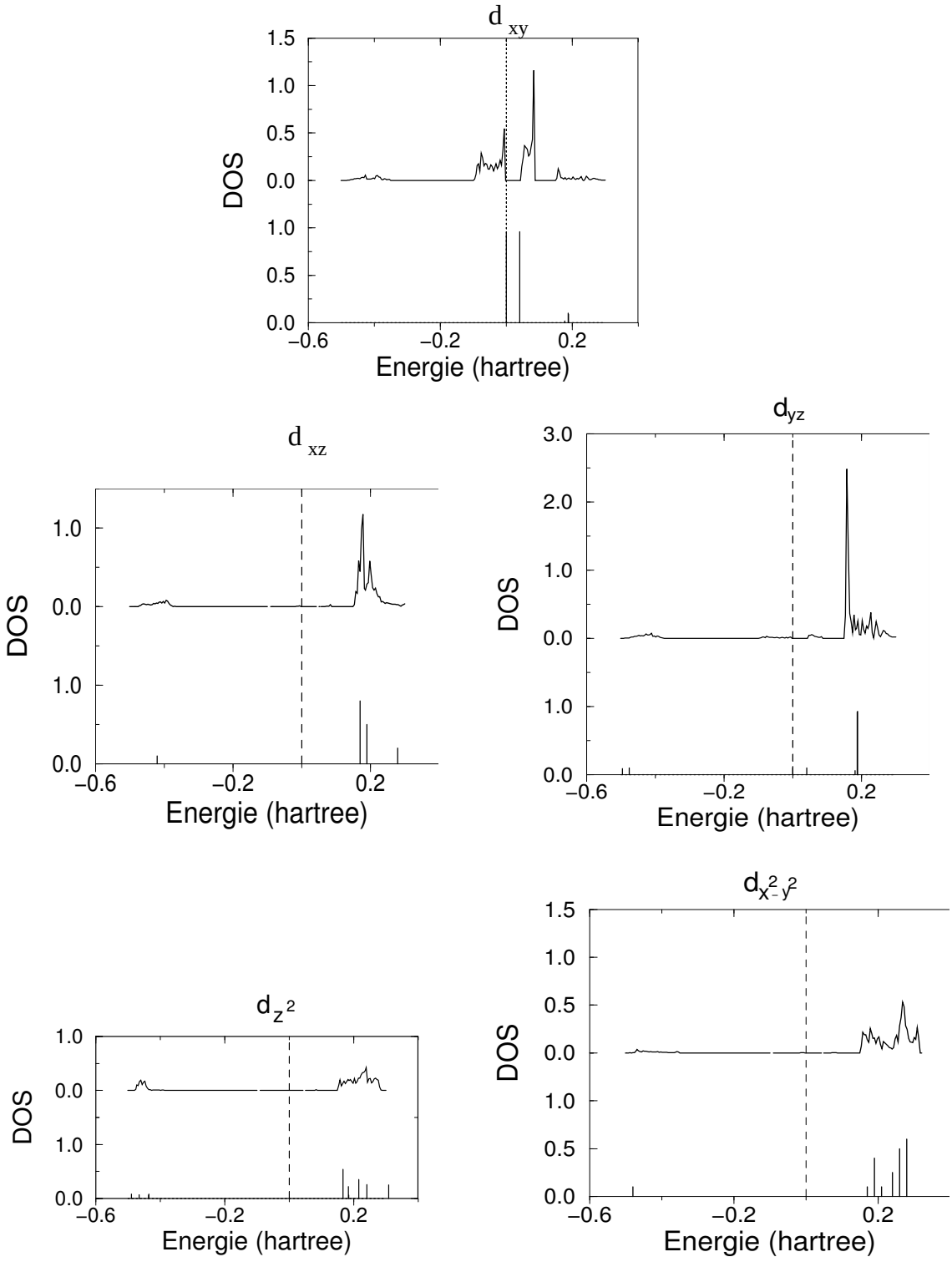


FIG. 6.6 – Densité d'état projetée sur les orbitales 3*d* du vanadium issues d'un calcul HF sur le cristal (spectres continus) et de calculs HF sur le fragment immergé (spectres discrets). Les schémas correspondent à l'orbitale active d_{xy}, aux orbitales d_{xz} et d_{yz} qui forment les liaisons π, à l'orbitale d_{z^2} qui forme la liaison σ avec l'oxygène apical et à l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. La ligne pointillée verticale signale le niveau de Fermi.

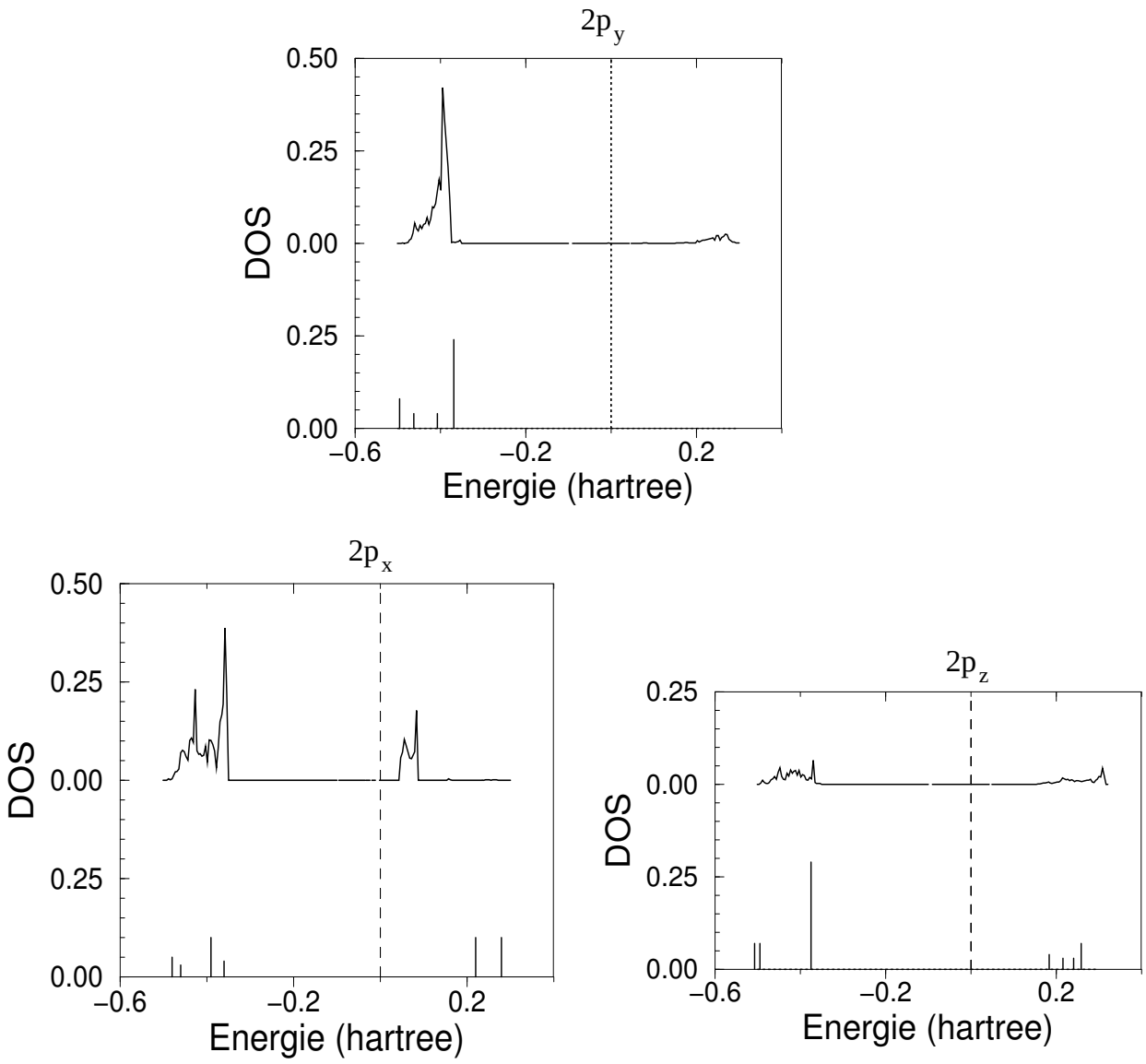


FIG. 6.7 – Densité d'état projetée sur les orbitales $2p$ de l'oxygène central des barreaux issues d'un calcul HF sur le cristal (spectres continus) et de calculs HF sur le fragment immergé (spectres discrets). Les schémas correspondent à l'orbitale pontante p_y et aux deux autres orbitales p_x et p_z. La ligne pointillée verticale signale le niveau de Fermi.

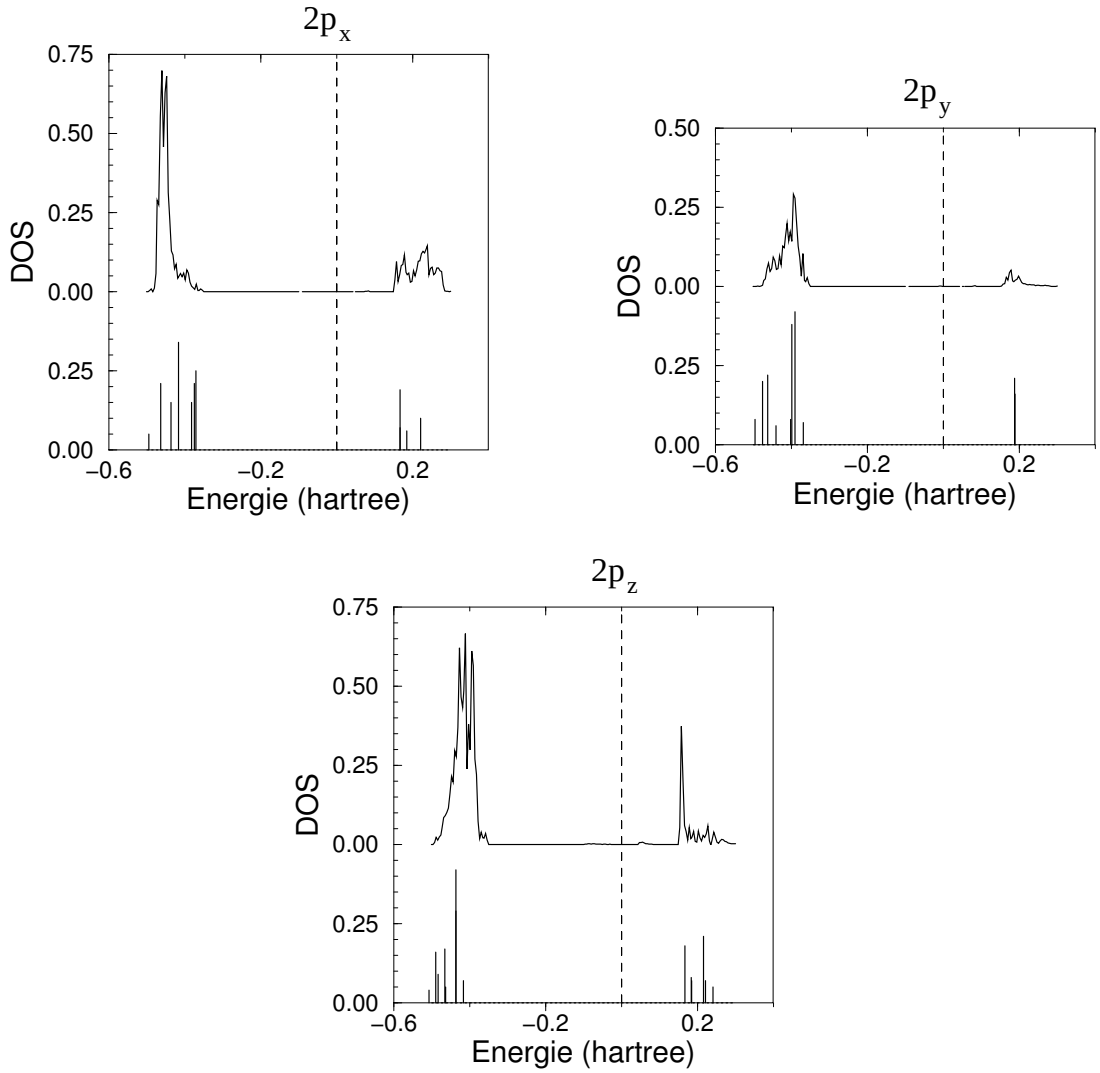


FIG. 6.8 – Densité d'état projetée sur les orbitales $2p$ de l'oxygène apical des barreaux issues d'un calcul HF sur le cristal (spectres continus) et de calculs HF sur le fragment immergé (spectres discrets). Les schémas correspondent aux orbitales p_x et p_y qui forment les liaisons π et à l'orbitale p_z qui forme la liaison σ avec le vanadium. La ligne pointillée verticale signale le niveau de Fermi.

On voit que les raies obtenues par le calcul sur le fragment correspondent assez bien aux formes caractéristiques du spectre continu obtenu sur le cristal. Ceci nous permet d'affirmer que notre bain remet bien en place les principaux effets du cristal.

On peut raisonnablement penser que ce type d'environnement, dont les charges sont celles de Mulliken, qui s'est avéré judicieux pour le fragment basé sur un barreau, le sera aussi pour les deux autres fragments. Chaque bain a été constitué selon le même principe et tous ne sont donc pas strictement identiques puisque centrés sur leur fragment propre et coupés de

manière à garder entières les pyramides. Mais la principale différence apparaît pour le fragment qui est à cheval entre deux échelles pour lequel deux des charges du bain apparaissent comme voisins directs des oxygènes pontants. Nous avons procédé aux mêmes vérifications sur tous les fragments immergés et constaté que leurs PDOS correspondent bien à celles obtenues sur le système périodique.

6.1.5 Détails de calculs.

Dans tous les calculs post Hartree-Fock, le choix de l'espace actif est crucial, il doit contenir tous les principaux phénomènes physiques. Dans un composé comme le nôtre, même si de manière effective ce sont les interactions entre les vanadiums qui sont recherchées, devant la grande distance qui sépare ces sites (entre 3,04 et 3,61Å), les oxygènes qui se situent entre eux vont jouer un rôle très important. C'est pourquoi nous avons choisi d'adjoindre systématiquement les orbitales $2p$ des oxygènes pontants pouvant participer aux phénomènes de superéchange ou de délocalisation, aux orbitales magnétiques d_{xy} des deux vanadiums dans l'espace actif.

Selon le fragment étudié, les interactions pontées ont à leur disposition des orbitales très différentes. Pour le fragment basé sur les barreaux seule l'orbitale $2p_y$ de l'oxygène central peut conduire l'interaction mais deux orbitales sont disponibles dans les deux autres fragments :

* pour celui basé sur les montants, il s'agit de l'orbitale $2p_y$ et d'une combinaison des orbitales $2p_x$ et $2p_z$;

* pour celui à cheval entre deux échelles, les deux orbitales qui peuvent servir de pont sont les combinaisons symétrique et antisymétrique d'orbitales basées sur les oxygènes centraux (qui forment un quadrilatère presque carré avec les vanadiums).

Ces orbitales sont représentées schématiquement sur la figure 6.9 avec les combinaisons symétriques et antisymétriques des orbitales d_{xy} des vanadiums. Les distorsions de la base des pyramides (par rapport à un carré parfait) ont été accentuées pour ne pas faire croire abusivement que certaines orbitales pontantes (l'orbitale u du fragment $\|$ et les deux du fragment "prime") sont orthogonales aux orbitales des vanadiums.

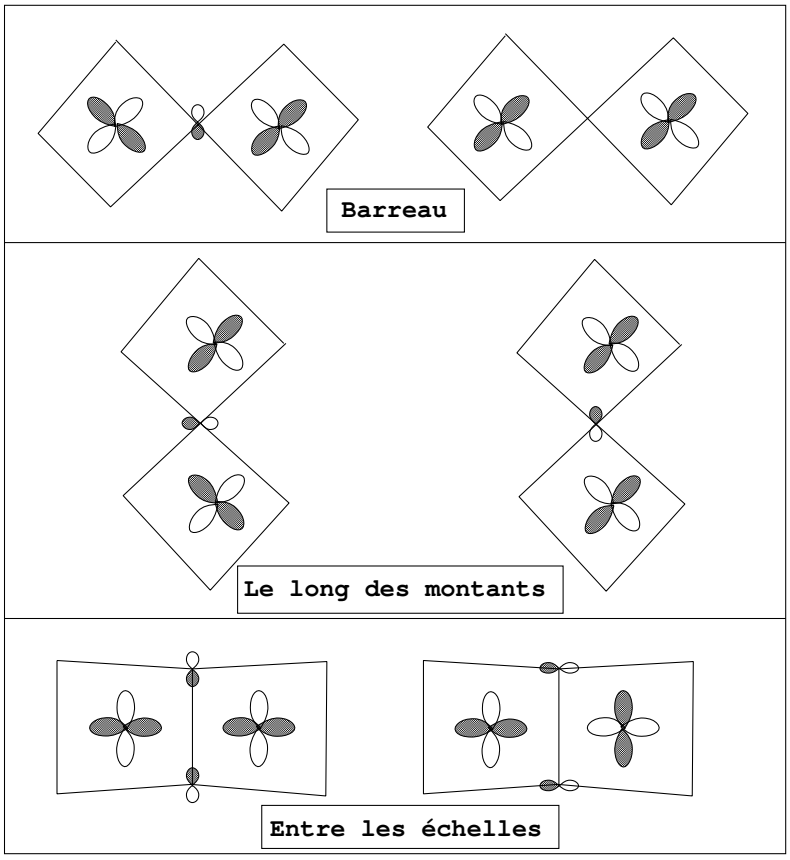


FIG. 6.9 – Schémas des orbitales pontantes entre les orbitales actives des vanadiums pour les trois fragments. Les distorsions de la base de la pyramide par rapport au carré ont volontairement été accentuées pour faire ressortir les ponts et ne pas faire croire à des symétries inexistantes.

Etant situées entre les vanadiums, ces orbitales pontantes vont être très sensibles au dipôle électrique instantané créé par le mouvement du ou des électrons célibataires d'un vanadium à l'autre. Leur bonne description nécessite donc de les obtenir à un niveau tenant compte de la polarisation dynamique. De plus, la méthode DDCI2 [31] nécessitant un jeu commun d'orbitales pour tous les calculs afin que soit exacte la compensation des effets qu'elle permet de ne pas considérer, il est important de choisir un jeu "moyen" qui ne favorise artificiellement aucun des états.

Nous avons donc été conduits à utiliser la procédure suivante, dite IDDCI1 [32], que nous décrivons dans le cas du calcul du paramètre J :

* sur un jeu initial d'orbitales (issu par exemple de calculs CASSCF), l'IC des monoexcitations sur l'espace CAS (IC-MONO) de l'état triplet et du singulet est calculée ;

* la matrice densité monoélectronique de chaque état permet d'obtenir

la matrice densité monoélectronique moyenne entre les deux états. Sa diagonalisation fourni alors les orbitales naturelles moyennes qui servent de nouveau jeu d'orbitales pour le calcul d'IC.

Une fois convergée, cette procédure nous donne une jeu d'orbitales adapté au calcul du paramètres J. Le jeu d'orbitales nécessaire au calcul du paramètre t est obtenu de la même manière mais en calculant l'IC des deux états doublets D_+ et D_-.

Nous pouvons finalement extraire, sur le jeu d'orbitale adapté, la valeur des deux paramètres en tenant compte progressivement des phénomènes physiques qui interviennent :

* au niveau CASCI sont incluses la polarisation et la corrélation statiques (internes aux orbitales actives) ;

* les calculs IC-MONO ajoutent les effets de la polarisation dynamique ;

* les calculs DDCI2 apportent finalement les effets différentiels de la corrélation dynamique.

Ces résultats ont tous été obtenus grâce aux programmes de la chaîne CASDI.

Finalement, une localisation de type Boys [35] des orbitales actives nous a permis de récrire les fonctions d'onde dans une forme qui met mieux en évidence les interactions locales et qui donne une base physique aux orbitales locales implicites utilisées dans les modèles de Hubbard, $t-J$ ou Heisenberg. Fournissant la valeur du poids de la fonction d'onde exacte dans les espaces modèles sous-jacents, cette procédure permet aussi de juger de leur pertinence.

Tous les calculs ont été menés avec la même base d'orbitales atomiques, à savoir des bases de Barandiaran [34] contractées avec les coefficients recommandés : $3s3p4d$ pour les vanadiums et $2s4p1d$ pour les oxygènes. Les effets des électrons internes ont été reproduits à l'aide de pseudo-potentiels de cœur [34], $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2]$ pour les vanadiums et $[1s^2]$ pour les oxygènes.

6.1.6 Résultats et discussion.

Le tableau suivant résume l'ensemble des valeurs des paramètres t et J que nous avons obtenus sur les trois fragments immergés représentatifs des trois types d'interactions entre vanadiums premiers voisins. Pour chacun des six paramètres, c'est sur le même jeu d'orbitales adapté par la méthode IDDCI1 que sont menés les calculs CASCI, IC-MONO et DDCI2 (les calculs DDCI2 étant les plus précis).

Niveau de calcul	CASCI	IC-MONO	DDCI2
Phénomènes physiques inclus	Internes à la couche de valence	+polarisation dynamique	+polarisation et corrélation dynamique
J'	+5,48	+4,14	+4,87
t'	+37,5	+28,7	+44,2
$J_{\parallel}$	-1,05	-4,64	-5,04
$t_{\parallel}$	-115,8	-176,5	-124,6
$J_{\perp}$	-60,6	-321,1	-293,5
$t_{\perp}$	-420,6	-542,7	-538,2

TAB. 6.1 – Paramètres d'échange magnétique et de saut (en *meV*) d'un hamiltonien modèle $t-J$ obtenus à différents niveaux de calculs. J' et t' correspondent aux interactions entre les vanadiums de deux échelles adjacentes, $J_{\parallel}$ et $t_{\parallel}$ le long des montants et $J_{\perp}$ et $t_{\perp}$ sur les échelons.

La grande différence entre les résultats CASCI et IC-MONO, plus particulièrement marquée sur le paramètre J et sur le fragment basé sur les barreaux ($J_{\perp}$ varie d'un facteur 5 !), met en avant l'importance de la polarisation dynamique et justifie le choix de la méthode IDDCI1 pour obtenir les orbitales moyennes. Les effets de corrélations dynamiques sont généralement plus faibles.

Les fonctions d'ondes développées sur les déterminants écrits en orbitales localisées sont données dans l'annexe 8.1.1. Elles font ressortir les phénomènes cruciaux qui expliquent que les interactions soient si différentes :

* Pour le fragment basé sur un barreau, on s'aperçoit que la contribution des formes faisant apparaître un oxygène pontant O^- qui pèse pour 15% de la fonction d'onde du triplet et pour 25% dans le cas du singulet, va jusqu'à représenter 49% et 53% de la fonction d'onde des doublets D_- et D_+ ! On comprend alors que les interactions entre les vanadiums, conduites par la grande délocalisation de(s) l'électron(s) célibataire(s), soient si fortes. L'importance de ces effets nous conforte dans notre choix d'inclure les orbitales pontantes dans l'espace actif au même titre que les orbitales $3d_{xy}$ des vanadiums.

* Dans le cas du fragment porté par les montants, le poids de toutes les formes où l'oxygène pontant est O^- dans la fonction d'onde des états singulet et triplet est inférieur à 1 %. Ce poids reste important mais ne dépasse pas respectivement 20% et 26% de le fonction d'onde des états D_- et D_+, ce qui reflète l'amoindrissement des valeurs des intégrales par rapport aux valeurs qu'elles ont sur les barreaux. Deux arguments viennent expliquer non seulement que le recouvrement soit diminué mais encore que la valeur du saut effectif soit plus faible que sur les barreaux :

– Rappelons-nous que l'orbitale active du vanadium est dans le plan perpendiculaire au vanadyle et regardons de plus près l'orientation de ces molécules. Dans le fragment $\perp$, les oxygènes des vanadyles pointent légèrement l'un vers l'autre et tendent à orienter l'orbitale magnétique du vanadium vers l'orbitale pontante, conduisant à un fort recouvrement et à d'importants phénomènes de délocalisation et de superéchange. Dans le fragment $\|$, les oxygènes apicaux sont tous les deux tournés vers le même bord du fragment et ne favorisent pas le recouvrement de l'orbitale du vanadium avec l'orbitale pontante, d'où les valeurs plus faibles obtenues pour les intégrales $t_{\|}$ et $J_{\|}$ que pour les intégrales $t_{\perp}$ et $J_{\perp}$.

– La symétrie du fragment $\|$ autorise deux orbitales de symétries *g* et *u* à être pontantes. Alors que la première permet la diminution de l'énergie du doublet D_+ (qui est de symétrie *g* dans ce fragment) et tend donc à diminuer la valeur du paramètre de saut ($t = \frac{E_{D_+} - E_{D_-}}{2}$), la seconde orbitale diminue l'énergie du doublet D_- (de symétrie *u*) et apporte donc une contribution positive à la valeur du saut. Les effets du pont sur l'intégrale de saut effective entre les deux vanadiums se compensent donc partiellement.

* Pour le fragment basé sur les vanadiums de deux échelles adjacentes, la contribution des formes O^- est inférieur à 1% pour tous les états. Ceci était prévisible : l'angle $V-O-V$ que forment les vanadiums et les oxygènes pontants étant proches de 90°, les orbitales pontantes sont quasiment orthogonales aux orbitales des vanadiums, ce qui explique leur très faible participation aux interactions entre vanadiums. C'est la raison qui fait que le paramètre *t* est si petit, bien que cette interaction porte sur les vanadiums les plus proches. Le superéchange est par conséquent lui aussi très faible, si bien que l'échange direct est prédominant est donne un caractère ferromagnétique au couplage.

La très forte valeur de $t_{\perp}$ est confirmée par l'observation faite par Bacsa *et al.* [28] de l'anisotropie du couplage électron-phonon et de l'apparition de bandes continues dans le spectre Raman qu'il attribue à une forte délocalisation des électrons actifs sur les barreaux.

6.1.7 Proposition d'un modèle magnétique équivalent.

Les interactions basées sur les barreaux étant de loin les plus importantes ($t_{\perp} = -538,2meV$ et $J_{\perp} = -293,5meV$), ce sont elles qui détermineront l'aspect d'ordre zéro de la structure électronique. La question est alors de savoir s'il est plus stable pour les électrons de se coupler par deux en singulets sur les barreaux et d'en laisser vide un sur deux, ou au contraire que

les électrons occupent tous un barreau différent. Un calcul simple montre que l'énergie moyenne par barreaux est moindre dans le second cas ($E_2 = t_\perp = -538,2meV$ par barreau par rapport à $E_1 = 1/2J_\perp = -147meV$ par barreau), favorisant donc fortement les situations à un électron par barreau. Ceci nous permet alors de proposer le système magnétique bidimentionnel triangulaire frustré représenté sur la figure 6.10, comme modèle au comportement de $\alpha' NaV_2O_5$. Dans cette représentation, les sites magnétiques, tous équivalents, sont délocalisés sur les trois atomes des barreaux $V-O-V$, en accord avec les résultats de Horsch et Mack [36]. Les couplages effectifs de ce modèle sont antiferromagnétiques selon l'axe cristallographique *b* (avec $J_\parallel^{eff} = J_\parallel/2 = -2,5meV$) et ferromagnétiques selon les autres directions (avec $J'_{eff} = J'/4 = +1,2meV$).

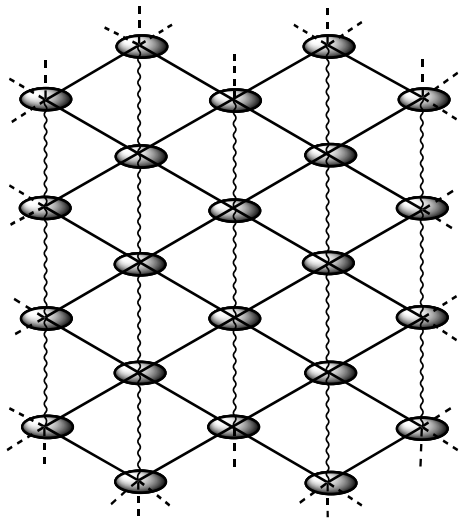


FIG. 6.10 – Le système magnétique équivalent. Les lignes doites symbolisent les couplages ferromagnétiques, les lignes ondulées les couplages antiferromagnétiques.

6.1.8 Un modèle de Hubbard étendu.

6.1.8.1 Cohérence de nos résultats.

Un des premiers réflexes devant des couples de paramètres effectifs ($t-J$) est de vérifier la relation :

$$\frac{J_\perp}{J_\parallel} = \left(\frac{t_\perp}{t_\parallel}\right)^2 \tag{6.4}$$

obtenue à partir de l'expression du superéchange $J = -4\frac{t^2}{U}$, dérivée des équations d'Anderson (cf section 1.2.2.3 page 23), dans laquelle U, l'éner-

gie de répulsion entre deux électrons sur le vanadium, est identique pour tous les couples de paramétres ($t-J$) car tous les vanadiums sont équivalents.

Il est clair que le couple (t',J') ne relève pas de ce modèle puisque le superéchange y est négligeable mais un coup d'oeil aux valeurs de $t_{\|}$, $J_{\|}$, $t_{\perp}$ et $J_{\perp}$ nous montre combien celles-ci s'écartent de cette relation. Faut-il jeter tous nos résultats ? Heureusement non, et nous allons montrer comment lever cet apparent paradoxe en considérant le modèle de Hubbard sous-jacent au modèle $t-J$ dans ce système.

Au vu du rôle majeur des configurations basées sur la forme O^{-} de l'oxygène pontant, un modèle de Hubbard réaliste doit inclure non seulement les orbitales actives des vanadiums mais encore l'orbitale pontante de l'oxygène central des barreaux.

Nous utiliserons les notations suivantes :

* les exposants ou indices p et d font référence respectivement à l'orbitale $2p$ pontante de l'oxygène des barreaux et à l'orbitale active $3d_{xy}$ du vanadium ;

* $\Delta\varepsilon = \varepsilon_d - \varepsilon_p$ est la différence d'énergie entre ces deux orbitales ;

* U_p et U_d sont les énergies de répulsion sur le vanadium et sur l'oxygène ;

* V_{pd} est l'énergie de répulsion coulombienne entre un vanadium et un oxygène premiers voisins ;

La définition des intégrales de saut requiert un peu plus d'attention pour bien tenir compte des situations très différentes dans lesquelles peut se trouver l'électron qui saute. Selon le nombre et la nature des électrons présents sur les deux atomes entre lesquels s'effectue le saut on distingue quatre intégrales différentes :

$$\begin{aligned}
\langle \bar{p}|H|\bar{d}\rangle &= \langle \bar{p}|h|\bar{d}\rangle \\
\langle d\bar{p}|H|d\bar{d}\rangle &= \langle \bar{p}|h|\bar{d}\rangle + \langle d\bar{p}|V|d\bar{d}\rangle \\
\langle p\bar{p}|H|p\bar{d}\rangle &= \langle \bar{p}|h|\bar{d}\rangle + \langle p\bar{p}|V|p\bar{d}\rangle \\
\langle dp\bar{p}|H|dp\bar{d}\rangle &= \langle \bar{p}|h|\bar{d}\rangle + \langle p\bar{p}|V|p\bar{d}\rangle + \langle d\bar{p}|V|d\bar{d}\rangle
\end{aligned}$$

où h est la partie mono-électronique (énergie cinétique et attraction nucléaire) de l'hamiltonien et $V = 1/r_{12}$ est la répulsion biélectronique.

Les orbitales p et d étant localisées sur des sites premiers voisins, les intégrales biélectroniques $\langle p\bar{p}|V|p\bar{d}\rangle$ et $\langle d\bar{p}|V|d\bar{d}\rangle$ sont a priori du même

ordre de grandeur que la partie mono-électronique du saut $\langle \bar{p}|h|\bar{d}\rangle$. Il faut donc considérer les quatre types d'intégrales de saut définies ainsi :

$$\begin{aligned} t &= \langle \bar{p}|H|\bar{d}\rangle \\ t^d &= \langle d\bar{p}|H|d\bar{d}\rangle \\ t^p &= \langle p\bar{p}|H|p\bar{d}\rangle \\ t^{pd} &= \langle dp\bar{p}|H|dp\bar{d}\rangle \end{aligned}$$

illustrées sur la figure 6.11.

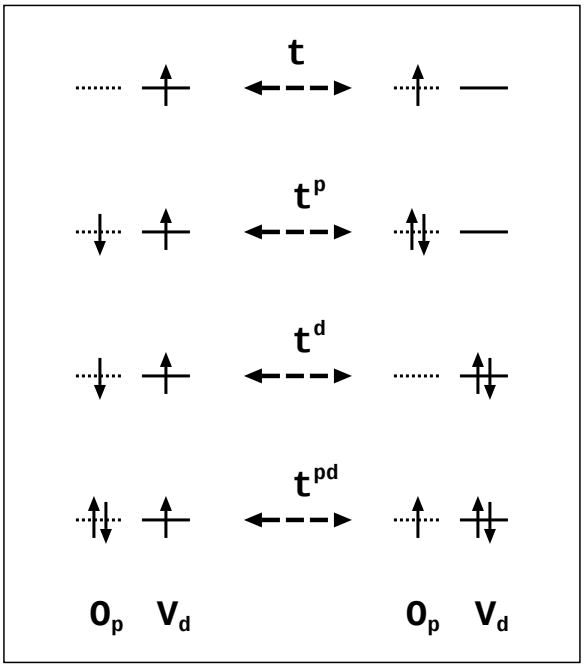


FIG. 6.11 – Les quatre types d'intégrales de saut différenciées dans le modèle de Hubbard basé sur les barreaux.

Le développement au quatrième ordre du méchanisme de superéchange passant par le pont est représenté sur la figure 6.12, les termes directs étant considérés négligeables :

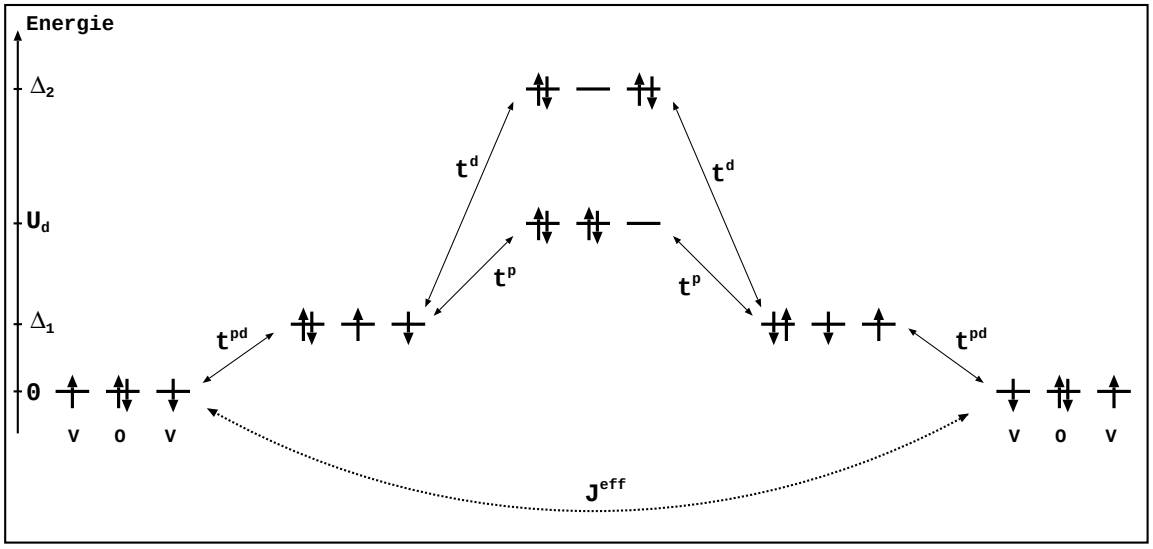


FIG. 6.12 – Les mécanismes indirects qui conduisent au couplage magnétique entre les vanadiums. L'énergie des déterminants à un électron par vanadium a été choisie comme référence.

La développement perturbatif à l'ordre 4 du couplage magnétique est donc :

$$J_\perp = -4\frac{\left(t^p t^{pd}\right)^2}{\left(\Delta_1\right)^2 U_d} - 8\frac{\left(t^d t^{pd}\right)^2}{\left(\Delta_1\right)^2 \Delta_2} \quad (6.5)$$

$$= 4J_{1,\perp} + 8J_{2,\perp} \quad (6.6)$$

où $\Delta_1 = \Delta\varepsilon - U_p + U_d - V_{pd}$ et $\Delta_2 = 2\Delta\varepsilon - U_p + 2U_d - 4V_{pd}$ sont les énergies des déterminants $|d_1\bar{d}_1 p\bar{d}_2\rangle$ (et équivalents) et $|d_1\bar{d}_1 d_2\bar{d}_2\rangle$ relativement à l'énergie des déterminants $|d_1 p\bar{p}\bar{d}_2\rangle$ et $|\bar{d}_1 p\bar{p}\bar{d}_2\rangle$ prise comme référence. $4J_{1,\perp}$ représente la contribution au couplage due au chemin du "bas", $8J_{2,\perp}$ celle due au chemin du "haut".

Dans la plupart des systèmes, l'énergie Δ_2 est beaucoup plus grande que l'énergie U_d si bien que la contribution $8J_{2,\perp}$ peut être négligée. Notons que le calcul perturbatif au deuxième ordre de $t_\perp$ montre que le terme $4J_{1,\perp}$ peut se mettre alors sous la forme approximative :

$$4J_{1,\perp} \simeq 4\frac{t_\perp^2}{U_d}$$

Mais, du fait de la grande délocalisation de l'électron célibataire sur l'oxygène pontant, il n'est pas justifié dans notre cas de négliger $J_{2,\perp}$. En effet, l'analyse du développement perturbatif à l'ordre 2 de la fonction d'onde du singulet nous fourni un moyen d'évaluer le rapport entre $J_{1,\perp}$ et $J_{2,\perp}$:

$$
\begin{aligned}
|\psi_{Sg}\rangle &= \frac{|d_1 p\bar{p}\bar{d_2}\rangle - |\bar{d_1} p\bar{p} d_2\rangle}{\sqrt{2}} + \\
& C_1 \frac{|d_1\bar{d_1} p\bar{d_2}\rangle - |d_1\bar{d_1}\bar{p} d_2\rangle - |d_1\bar{p} d_2 p\bar{d_2}\rangle + |\bar{d_1} p d_2 p\bar{d_2}\rangle}{2} + \\
& C_2 \frac{|d_1\bar{d_1} p\bar{p}\rangle + p\bar{p}|d_2\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} + C_2' |d_1\bar{d_1} d_2\bar{d_2}\rangle
\end{aligned}
$$

avec

$$
\begin{aligned}
C_1 &= \frac{\sqrt{2} t^{pd}}{\Delta_1} \\
C_2 &= \frac{2 t^p t^{pd}}{\Delta_1 U_d} \\
C_2' &= \frac{2\sqrt{2} t^d t^{pd}}{\Delta_1 \Delta_2}
\end{aligned}
$$

Et donc :

$$(4J_{1,\perp})/(8J_{2,\perp}) = \sqrt{2} C_2 / 2C_2'$$

Ainsi, à partir des coefficients du singulet obtenus au niveau DDCI2, on trouve :

$$(4J_{1,\perp})/(8J_{2,\perp}) \simeq 1,11$$

Sachant que $4J_{1,\perp} + 8J_{2,\perp} = J_\perp = 293,5 meV$, on en déduit les contributions dues à chaque chemin :

$$
\begin{aligned}
4J_{1,\perp} &\simeq -154,3 meV \\
8J_{2,\perp} &\simeq -139,2 meV
\end{aligned}
$$

Le mécanisme habituellement négligé participe ici à près de la moitié de la valeur du couplage magnétique le long des barreaux !

Si l'on considère maintenant le fragment basé sur les montants, les très faibles coefficients de la fonction d'onde du singulet et du triplet sur les formes où l'oxygène pontant est électriquement neutre permet de ne considérer que le chemin "habituel". On peut montrer que la participation de deux orbitales pontantes donne au superéchange une forme en $-4\frac{t_\parallel^{\,2}}{U_d}$ mais où $t_\parallel$ provient de la différence entre les termes $t_\parallel^{p_y}$ et $t_\parallel^{p_x+p_z}$ issus des chemins employant respectivement l'orbitale p_y ou la combinaison des orbitales p_x et p_z comme pont :

$$t_\parallel = t_\parallel^{p_y} - t_\parallel^{p_x+p_z}$$

De plus, devant la très faible valeur du couplage magnétique total ($-5,04meV$), il est nécessaire de tenir aussi compte du terme d'échange direct. Son calcul direct à partir des orbitales localisées donne :

$$K_{\parallel} = +2,0meV.$$

De la relation $J_{\parallel} = 2K_{\parallel} - 4\frac{t_{\parallel}^2}{U_d}$ on déduit la participation du superéchange :

$$4J_{1,\parallel} = -4\frac{t_{\parallel}^2}{U_d} = -9,1meV.$$

Nous pouvons maintenant vérifier la cohérence de nos résultats en considérant le rapport entre les contributions "habituelles" au couplage magnétique dans les géométries $\parallel$ et $\perp$:

$$\left(\frac{t_{\perp}}{t_{\parallel}}\right)^2 = 18,7 \qquad \simeq \qquad \frac{4J_{1,\perp}}{4J_{1,\parallel}} = 17,0$$

De ces raisonnements on comprend bien que toute tentative pour obtenir des paramètres effectifs qui ne prenne pas en compte la délocalisation des électrons sur l'oxygène pontant des barreaux est vouée à l'échec.

6.1.8.2 Les paramètres effectifs du modèle de Hubbard étendu.

Principes d'extraction des paramètres. Nous allons montrer comment l'utilisation d'une méthode d'hamiltonien intermédiaire [40] nous permet d'extraire, à partir de l'expression des fonctions d'onde, la valeur des paramètres $t, t^p, t^d, t^{pd}, U_d, U_p, V_{pd}$ et $\Delta\varepsilon$ qui composent le modèle de Hubbard basé sur les orbitales d_{xy} des vanadiums et $2p$ des oxygènes pontants des barreaux.

L'hamiltonien intermédiaire que nous avons utilisé est l'hamiltonien de Hubbard basé sur les formes à trois ou quatre électrons, l'espace cible est composé des deux doublets, du singulet et du triplet qui nous servent à extraire les paramètres effectifs du modèle $t-J$. Ainsi défini, l'hamiltonien intermédiaire doit redonner les énergies exactes de ces quatre états et leur projection exacte dans la base des déterminants sur laquelle s'appuie l'hamiltonien de Hubbard :

$$H\mathfrak{P}\Psi_{D_g} = E_g\mathfrak{P}\Psi_{D_g} \quad (6.7)$$
$$H\mathfrak{P}\Psi_{D_u} = E_u\mathfrak{P}\Psi_{D_u} \quad (6.8)$$
$$H\mathfrak{P}\Psi_S = E_S\mathfrak{P}\Psi_S \quad (6.9)$$
$$H\mathfrak{P}\Psi_T = E_T\mathfrak{P}\Psi_T \quad (6.10)$$

où H est l'hamiltonien de Hubbard, $\mathfrak{P}$ est le projecteur dans l'espace modèle, E_g, E_u, E_S et E_T sont les énergies exactes (DDCI2) des états doublets g et u, du singulet et du triplet, Ψ_{D_g}, Ψ_{D_u}, Ψ_S et Ψ_T sont leurs fonctions propres.

L'hamiltonien intermédiaire exacte est celui qui vérifierait ces quatre équations, mais les contraintes d'orthogonalité et la forme souhaitée du modèle (Hubbard étendu) font que toutes les relations ne peuvent exactement être vérifiées simultanément. Nous avons donc utilisé une méthode de moindres carrés.

Un autre point important est la stabilité des équations. En effet, les procédures de localisation ont toujours un certain degré arbitraire et même si la nature de la fonction d'onde en est indépendante, les petits coefficients (par exemple celui du déterminants $|d_1\bar{d}_1d_2\bar{d}_2\rangle$ dans le singulet, cf annexe 8.1.1) peuvent être affectés de manière importante en valeur relative. La conséquence en est que les équations où ces coefficients ont une importance dominante sont instables dans la procédure de minimisation. Nous avons donc décidé de les éliminer du processus, la seule conséquence étant qu'il ne sera plus possible d'obtenir indépendament certains paramètres comme U_d et V_{pd} ou U_p et $\Delta\varepsilon$.

Technique d'extraction des paramètres. Considérons tout d'abord le système à trois électrons. La matrice représentative du modèle de Hubbard dans la base des déterminants localisés s'écrit ainsi :

$\|d_1p\bar{p}\rangle$	0								
$\|p\bar{p}d_2\rangle$	0	0							
$\|\bar{d}_1\bar{p}d_2\rangle$	$+t^p$	$+t^p$	E_1						
$\|d_1pd_2\rangle$	0	$-t^p$	0	E_1					
$\|d_1\bar{p}d_2\rangle$	$-t^p$	0	0	0	E_1				
$\|d_1d_1p\rangle$	$-t^{pd}$	0	0	0	0	U_d+E_1			
$\|pd_2d_2\rangle$	0	$+t^{pd}$	0	0	0	0	U_d+E_1		
$\|d_1d_1d_2\rangle$	0	0	$+t^d$	$-t^d$	0	-t	0	E_2	
$\|d_1d_2d_2\rangle$	0	0	$+t^d$	0	$-t^d$	0	+t	0	E_2

où $E_1 = \Delta\varepsilon - U_p$ et $E_2 = 2\Delta\varepsilon - U_p + U_d - 2V_{pd}$, d_1 et d_2 sont les orbitales des vanadiums, p celle de l'oxygène.

Dans la base des configurations de symétrie g :

$$\begin{aligned}
|1\rangle &= \frac{|d_1 p\bar{p}\rangle + |p\bar{p}d_2\rangle}{\sqrt{2}},\\
|2\rangle &= \frac{-2|d_1\bar{p}d_2\rangle + |\bar{d_1}pd_2\rangle + |d_1 p\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{6}},\\
|3\rangle &= \frac{|d_1\bar{d_1}p\rangle - |pd_2\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}},\\
|4\rangle &= \frac{|d_1\bar{d_1}d_2\rangle + |d_1 d_2\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}},\\
|5\rangle &= \frac{|d_1\bar{p}d_2\rangle + |\bar{d_1}pd_2\rangle + |d_1 p\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{3}},
\end{aligned}$$

On obtient la matrice :

$\|1\rangle$	0				
$\|2\rangle$	$-\sqrt{3}t^p$	E_1			
$\|3\rangle$	$-t^{pd}$	0	$U_d + E_1$		
$\|4\rangle$	0	$-\sqrt{3}t^d$	-t	E_2	
$\|5\rangle$	0	0	0	0	E_1

Et dans la base des configurations de symétrie u :

$$\begin{aligned}
|6\rangle &= \frac{|d_1 p\bar{p}\rangle - |p\bar{p}d_2\rangle}{\sqrt{2}},\\
|7\rangle &= \frac{|\bar{d_1}pd_2\rangle - |d_1 p\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{6}},\\
|8\rangle &= \frac{|d_1\bar{d_1}p\rangle + |pd_2\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}},\\
|9\rangle &= \frac{|d_1\bar{d_1}d_2\rangle - |d_1 d_2\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}},
\end{aligned}$$

On obtient :

$\|6\rangle$	0			
$\|7\rangle$	$-t^p$	E_1		
$\|8\rangle$	$-t^{pd}$	0	$U_d + E_1$	
$\|9\rangle$	0	$-t^d$	-t	E_2

Les équations 6.7 et 6.8 nous conduisent alors au système de huit équations suivant (la configuration $|5\rangle$ ne participe qu'au quartet g) :

$$\left\{\begin{array}{cccccc}
 & -\sqrt{3}t^p\,\beta_{D_g} & -t^{pd}\,\gamma_{D_g} & & = E_g\,\alpha_{D_g} \\
-\sqrt{3}t^p\,\alpha_{D_g} & +E_1\,\beta_{D_g} & -\sqrt{3}t^d\,\gamma_{D_g} & & = E_g\,\beta_{D_g} \\
-t^{pd}\,\alpha_{D_g} & & +(U_d+E_1)\,\gamma_{D_g} & -t\,\delta_{D_g} & = E_g\,\gamma_{D_g} \\
 & -\sqrt{3}t^d\,\beta_{D_g} & -t\,\gamma_{D_g} & +E_2\,\delta_{D_g} & = E_g\,\delta_{D_g}
\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{cccccc}
 & -t^p\,\beta_{D_u} & -t^{pd}\,\gamma_{D_u} & & = E_u\,\alpha_{D_u} \\
-t^p\,\alpha_{D_u} & +E_1\,\beta_{D_u} & & -t^d\,\delta_{D_u} & = E_u\,\beta_{D_u} \\
-t^{pd}\,\alpha_{D_u} & & +(U_d+E_1)\,\gamma_{D_u} & -t\,\delta_{D_u} & = E_u\,\gamma_{D_u} \\
 & -t^d\,\beta_{D_u} & -t\,\gamma_{D_u} & +E_2\,\delta_{D_u} & = E_u\,\delta_{D_u}
\end{array}\right.$$

où α_{D_g}, β_{D_g}, γ_{D_g} et δ_{D_g} sont les coefficients de la fonction d'onde Ψ_{D_g} sur les configurations $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ et $|4\rangle$, et où α_{D_u}, β_{D_u}, γ_{D_u} et δ_{D_u} sont les coefficients de la fonction d'onde Ψ_{D_u} sur les configurations $|6\rangle$, $|7\rangle$, $|8\rangle$ et $|9\rangle$.

On peut les transformer de manière à ne faire apparaître que des énergies au second membre :

$$\left\{\begin{array}{cccccc}
(1a) & & -\sqrt{3}t^p\,\frac{\beta_{D_g}}{\alpha_{D_g}} & -t^{pd}\,\frac{\gamma_{D_g}}{\alpha_{D_g}} & & = E_g \\
(1b) & -\sqrt{3}t^p\,\frac{\alpha_{D_g}}{\beta_{D_g}} & +E_1 & -\sqrt{3}t^d\,\frac{\gamma_{D_g}}{\beta_{D_g}} & & = E_g \\
(1c) & -t^{pd}\,\frac{\alpha_{D_g}}{\gamma_{D_g}} & & +(U_d+E_1) & -t\,\frac{\delta_{D_g}}{\gamma_{D_g}} & = E_g \\
(1d) & & -\sqrt{3}t^d\,\frac{\beta_{D_g}}{\delta_{D_g}} & -t\,\frac{\gamma_{D_g}}{\delta_{D_g}} & +E_2 & = E_g
\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{cccccc}
(2a) & & -t^p\,\frac{\beta_{D_u}}{\alpha_{D_u}} & -t^{pd}\,\frac{\gamma_{D_u}}{\alpha_{D_u}} & & = E_u \\
(2b) & -t^p\,\frac{\alpha_{D_u}}{\beta_{D_u}} & +E_1 & & -t^d\,\frac{\delta_{D_u}}{\beta_{D_u}} & = E_u \\
(2c) & -t^{pd}\,\frac{\alpha_{D_u}}{\gamma_{D_u}} & & +(U_d+E_1) & -t\,\frac{\delta_{D_u}}{\gamma_{D_u}} & = E_u \\
(2d) & & -t^d\,\frac{\beta_{D_u}}{\delta_{D_u}} & -t\,\frac{\gamma_{D_u}}{\delta_{D_u}} & +E_2 & = E_u
\end{array}\right.$$

Nous utiliserons pour les coefficients α, β, γ et δ les valeurs numériques les plus précises que avons obtenues, à savoir celles issues des résultats de la méthode DDCI2. Dans la mesure où seules les différences d'énergies ont un sens, les équations qui font apparaître des énergies totales E_g et E_u ne sont pas utilisables telles quelles. Nous devons calculer des différences

entre ces équations afin de ne faire apparaître que des différences d'énergies au second terme, ce qui nous conduit donc à un système de sept équations indépendantes (2a-1a), (2b-1b), (2c-1c), (2d-1d), (1b-1a), (2b-2a) et (1d-1a).

Les équations (2c-1c), (2d-1d) et (1d-1a) étant instables à cause de la faiblesse des valeurs des coefficients γ_{D_g}, δ_{D_g} γ_{D_u} et δ_{D_u}, nous les éliminons. Il reste finalement quatre équations stables indépendantes :

$$\left\{\begin{array}{lllll}
 & -t^p\,\frac{\beta_{D_u}}{\alpha_{D_u}} & -t^{pd}\,\frac{\gamma_{D_u}}{\alpha_{D_u}} & +\sqrt{3}t^p\,\frac{\beta_{D_g}}{\alpha_{D_g}} & +t^{pd}\,\frac{\gamma_{D_g}}{\alpha_{D_g}} = E_u - E_g \\
 & -t^p\,\frac{\alpha_{D_u}}{\beta_{D_u}} & -t^d\,\frac{\delta_{D_u}}{\beta_{D_u}} & +\sqrt{3}t^p\,\frac{\alpha_{D_g}}{\beta_{D_g}} & +\sqrt{3}t^d\,\frac{\gamma_{D_g}}{\beta_{D_g}} = E_u - E_g \\
+E_1 & -\sqrt{3}t^p\,\frac{\alpha_{D_g}}{\beta_{D_g}} & -\sqrt{3}t^d\,\frac{\gamma_{D_g}}{\beta_{D_g}} & +\sqrt{3}t^p\,\frac{\beta_{D_g}}{\alpha_{D_g}} & +t^{pd}\,\frac{\gamma_{D_g}}{\alpha_{D_g}} = 0 \\
+E_1 & -t^p\,\frac{\alpha_{\mathbf{D_u}}}{\beta_{\mathbf{D_u}}} & -t^d\,\frac{\delta_{\mathbf{D_u}}}{\beta_{\mathbf{D_u}}} & +t^p\,\frac{\beta_{\mathbf{D_u}}}{\alpha_{\mathbf{D_u}}} & +t^{pd}\,\frac{\gamma_{\mathbf{D_u}}}{\alpha_{\mathbf{D_u}}} = 0
\end{array}\right.$$

Considérons maintenant l'hamiltonien de Hubbard pour quatre électrons (deux célibataires plus les deux de l'orbitale pontante) :

$\|d_1 p \bar{p} \bar{d_2}\rangle$	0								
$\|d_1 p \bar{p} d_2\rangle$	0	0							
$\|d_1 \bar{d_1} p d_2\rangle$	$-t^{pd}$	0	E_3						
$\|d_1 \bar{d_1} \bar{p} d_2\rangle$	0	$-t^{pd}$	0	E_3					
$\|d_1 p d_2 \bar{d_2}\rangle$	0	$+t^{pd}$	0	0	E_3				
$\|d_1 \bar{p} d_2 d_2\rangle$	$+t^{pd}$	0	0	0	0	E_3			
$\|d_1 \bar{d_1} p \bar{p}\rangle$	0	0	$-t^p$	$+t^p$	0	0	U_d		
$\|p \bar{p} \bar{d_2} d_2\rangle$	0	0	0	0	$-t^p$	$+t^p$	0	U_d	
$\|d_1 \bar{d_1} d_2 \bar{d_2}\rangle$	0	0	$-t^d$	$+t^d$	$-t^d$	$+t^d$	0	0	E_4

où $E_3 = U_d - U_p + \Delta\varepsilon - V_{pd}$, $E_4 = 2U_d - U_p + 2\Delta\varepsilon - 4V_{pd}$.

On en déduit le système d'équations suivant :

$$\left\{\begin{array}{lll}
 & +\sqrt{2}t^{pd}\,\beta_T & = E_T\,\alpha_T \\
-\sqrt{2}t^{pd}\,\alpha_T & +E_3\,\beta_T & = E_T\,\beta_T
\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{llll}
 & +\sqrt{2}t^{pd}\,\beta_S & & = E_S\,\alpha_S \\
+\sqrt{2}t^{pd}\,\alpha_S & +E_3\,\beta_S & -\sqrt{2}t^p\,\gamma_S & -2t^d\,\delta_S = E_S\,\beta_S \\
 & -\sqrt{2}t^p\,\beta_S & +U_d\,\gamma_S & = E_S\,\gamma_S \\
 & -2t^d\,\beta_S & & +E_4\,\delta_S = E_S\,\delta_S
\end{array}\right.$$

où α_T et β_T sont les coefficients de la fonction d'onde Ψ_T sur les configurations :

$$\frac{|d_1 p\bar{p}\bar{d_2}\rangle + |\bar{d_1} p\bar{p} d_2\rangle}{\sqrt{2}}$$

et

$$\frac{|d_1\bar{d_1} p\bar{d_2}\rangle + |d_1\bar{d_1}\bar{p} d_2\rangle - |\bar{d_1} p d_2\bar{d_2}\rangle - |d_1\bar{p} d_2\bar{d_2}\rangle}{2}$$

et où α_S, β_S, γ_S et δ_S sont les coefficients de la fonction d'onde Ψ_S sur les configurations :

$$\frac{|d_1 p\bar{p}\bar{d_2}\rangle - |\bar{d_1} p\bar{p} d_2\rangle}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{|d_1\bar{d_1} p\bar{d_2}\rangle - |d_1\bar{d_1}\bar{p} d_2\rangle + |\bar{d_1} p d_2\bar{d_2}\rangle - |d_1\bar{p} d_2\bar{d_2}\rangle}{2}$$

$$\frac{|d_1\bar{d_1} p\bar{p}\rangle + |p\bar{p} d_2\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}}$$

et

$$|d_1\bar{d_1} d_2\bar{d_2}\rangle$$

Nous utilisons les valeurs issues des calculs DDCI2 et ne prenons que les quatre différences d'équations stables qui font apparaître un 0 ou $E_S - E_T$ au second terme :

$$\begin{cases} & & & +\sqrt{2}t^{pd}\,\frac{\beta_S}{\alpha_S} & -\sqrt{2}t^{pd}\,\frac{\beta_T}{\alpha_T} & = E_S - E_T \\ & +\sqrt{2}t^{pd}\,\frac{\alpha_S}{\beta_S} & -\sqrt{2}t^{p}\,\frac{\gamma_S}{\beta_S} & -2t^{d}\,\frac{\delta_S}{\beta_S} & +\sqrt{2}t^{pd}\,\frac{\alpha_T}{\beta_T} & = E_S - E_T \\ & & +E_3 & -\sqrt{2}t^{pd}\,\frac{\alpha_T}{\beta_T} & -\sqrt{2}t^{pd}\,\frac{\beta_T}{\alpha_T} & = 0 \\ +E_3 & +\sqrt{2}t^{pd}\,\frac{\alpha_S}{\beta_S} & -\sqrt{2}t^{p}\,\frac{\gamma_S}{\beta_S} & -2t^{d}\,\frac{\delta_S}{\beta_S} & -\sqrt{2}t^{pd}\,\frac{\beta_S}{\alpha_S} & = 0 \end{cases}$$

Ces quatre équations ajoutées aux quatre équations stables obtenues pour les états doublets constituent alors un système de huit équations et huit inconnues (U_d, U_p, V, $\Delta\varepsilon$, t, t^p, t^d et t^{pd}). Une méthode de moindres carrés fournit les résultats stables suivants :

$t_{\perp}^{p}$	$t_{\perp}^{d}$	$t_{\perp}^{pd}$	$U_d - V_{pd}$	$U_p - \Delta\varepsilon$
1.1	2.0	1.3	3.6	$< .03$

TAB. 6.2 – Les valeurs (en eV) des paramètres du modèle de Hubbard basé sur les vanadiums et l'oxygène des barreaux.

Trois remarques nous permettent d'avoir relativement confiance en ces résultats :

* les valeurs des t sont du même ordre de grandeur que celles calculées par Horsch [36] (1,2eV) par une toute approche,

* celle de $U_d - V_{pd}$ est raisonnable par rapport à la valeur de U_d qu'on peut extraire directement des calculs sur le fragment du montant :

$$U_d \simeq 4\left(t_{\parallel}\right)^2 / \left(2K_{\parallel} - J_{\parallel}\right) = 6.8eV$$

* la valeur presque nulle de $U_p - \Delta\varepsilon$ entraîne la quasi-dégénerescence entre les configurations où l'électron célibataire est porté par l'orbitale d (configuration $|1\rangle$ de l'état Ψ_{D_g} et $|6\rangle$ de l'état Ψ_{D_u}) et celles où il est porté par l'orbitale p (configuration $|2\rangle$ de l'état Ψ_{D_g} et $|7\rangle$ de l'état Ψ_{D_u}), et explique le poids semblable dans la fonction d'onde de ces configurations.

6.1.9 Conséquences des différences entre nos résultats et ceux couramment admis.

La valeur des interactions dans la phase haute température les plus couramment admises et utilisées sont celles qu'ont publiées Horsch [36] d'une part et Smolinski [22] d'autre part.

Dans le premier article, les valeurs de $t_{\perp}$ et $t_{\parallel}$ entre les vanadiums sont obtenues à partir de la valeur du saut entre les vanadiums et l'oxygène pontant des barreaux $t = 1,2eV$ (proche des valeurs que nous avons calculées) tirée d'une expression due à Harrison [37]. Les valeurs de $J_{\perp}$ et $J_{\parallel}$ sont ensuite extraites indirectement de la valeur des t :

$$t_{\perp} = -350meV \qquad t_{\parallel} = -150meV \qquad t' = -300meV$$
$$J_{\perp} = -13meV \qquad J_{\parallel} = -75meV$$

Dans le second article, les valeurs des t entre vanadiums sont issus de calculs DFT (LDA+U) sur le système périodique, les valeurs des J sont ensuite dérivées de ces résultats par les expressions $J_{\perp} = -4\frac{t^2}{U}$ et $J_{\parallel} = -4\frac{t^2}{E_{tc}}$ où $U \simeq 16,4eV$ et E_{tc} est l'énergie du transfert de charge d'un électron d'un barreau à un autre :

$$t_\perp = -562meV \qquad t_\parallel = -185meV \qquad t' = +12meV$$
$$J_\perp = -77meV \qquad J_\parallel = -65meV$$

On voit que les valeurs des t obtenues par Smolinski sont proches de celles que nous obtenons :

$$t_\perp = -538meV \qquad t_\parallel = -125meV \qquad t' = +44meV$$

Par contre, nos valeurs de J :

$$J_\perp = -294meV \qquad J_\parallel = -5,04meV$$

extraites directement de calculs et donc prennant en compte les deux chemins dont nous avons parlé, sont très différentes et induisent des couplages de nature différente pour le système équivalent.

Les résultats de Horsch diffèrent énormément des nôtres (sauf pour $t_\parallel$), et la différence sur la valeur de $t_\perp$, qui peut sembler peu importante, est cruciale. En effet, c'est à l'excitation entre doublets g et u d'un barreau qu'est attribué le pic de conductivité optique autour d'1eV [38, 39]. Ce résultat ne peut pas être reproduit à partir des résultats de Horsch sans invoquer une différenciation entre vanadiums, représentée par une différence d'énergie Δ entre les orbitales d_1 et d_2. Cela donne une énergie d'excitation $E = \sqrt{4t_\perp^2 + \Delta^2}$ et remet en cause la symétrie du composé à haute température. Nos résultats, par contre, permettent de reproduire le pic à $E = 2t_\perp \simeq 1,076eV$ dans le groupe de symétrie expérimental.

6.2 De l'influence du bain de charge.

6.2.1 Densités d'état.

Munis du moyen de comparaison que nous avons présenté dans la section 6.1.4, nous avons voulu étudier plus précisément l'influence du choix du bain sur les orbitales du fragment et sur les valeurs des paramètres qu'on peut en extraire. Nous avons comparé les densités d'états projetées issues du calcul périodique aux densités correspondantes obtenues sur le fragment constitué par un barreau $V-O-V$ dans quatre types d'environnements :

* pour le fragment sans bain ;

* pour un bain constitué uniquement par les atomes premiers voisins du fragment portant les charges formelles ;

* pour le grand bain (de même taille que celui qui a servi pour les calculs présentés dans les sections précédentes) dont les charges sont les charges formelles, à savoir $+1\bar{e}$ pour les sodiums, $-2\bar{e}$ pour tous les

oxygènes et $+4,5\bar{e}$ pour les vanadiums ;

* dans le bain qui a servi aux calculs présentés dans les sections précédentes. Les charges utilisées sont celles de Mulliken : $+1\bar{e}$ pour les ions sodium, $-2\bar{e}$ pour les oxygènes du plan, $-0,5\bar{e}$ pour les oxygènes apicaux et $+3\bar{e}$ pour les vanadiums.

Les figures des pages suivantes représentent les densités d'états projetées d'abord sur les orbitales $3d$ des vanadiums puis sur les orbitales $2p$ de l'oxygène central des barreaux et enfin sur les orbitales $2p$ des oxygènes apicaux. Sur chaque figure sont mises en parallèle les densités d'états issues des calculs sur le cristal et des calculs sur le fragment immergé dans les différents bains.

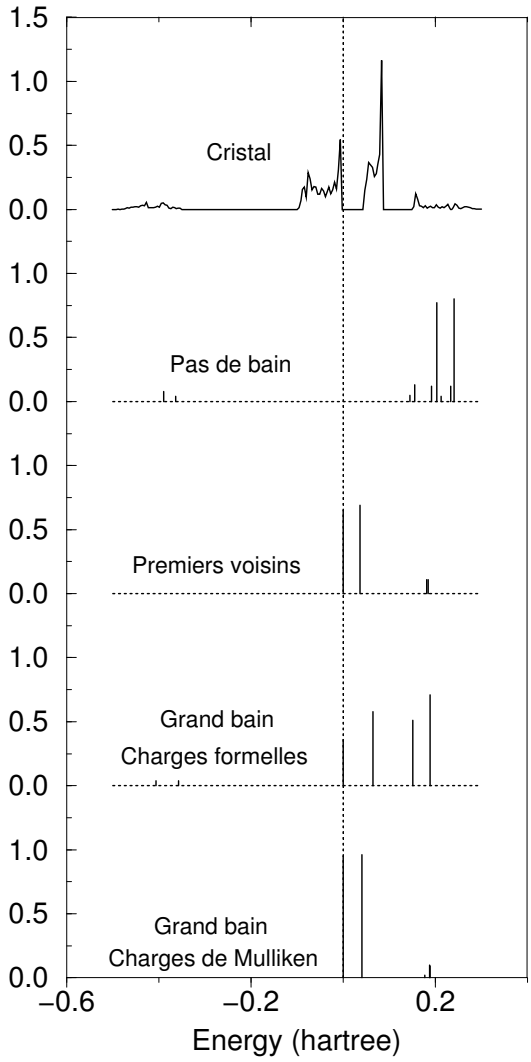


FIG. 6.13 – Densité d'état projetée sur l'orbitale $3d_{xy}$ du vanadium. Le calcul HF sur le cristal est donné en haut. Suivent en descendant les résultats HF sur le fragment nu, sur le fragment immergé dans un bain comprenant les premiers voisins des atomes du fragment, dans un grand bain de 13Å de rayon centré sur le fragment, formé par les charges formelles, puis le même bain formé avec les charges de Mulliken.

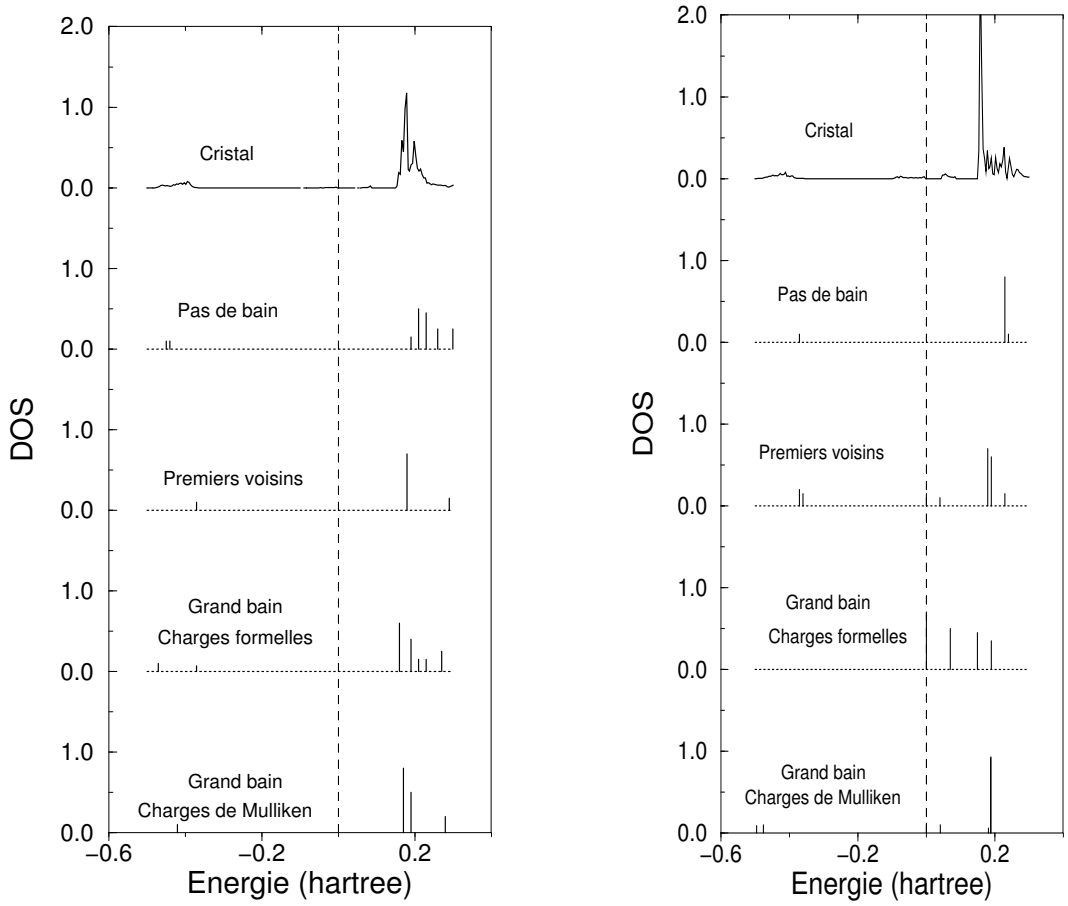


FIG. 6.14 – Densité d'état projetée sur les orbitales orbitale $3d_{xz}$ (à gauche) et $3d_{yz}$ (à droite) du vanadium qui forment la liaison π avec l'oxygène apical. Le calcul HF sur le cristal est donné en haut. Suivent en descendant les résultats HF sur le fragment nu, sur le fragment immergé dans un bain comprenant les premiers voisins des atomes du fragment, dans un grand bain de 13Å de rayon centré sur le fragment, formé par les charges formelles, puis le même bain formé avec les charges de Mulliken.

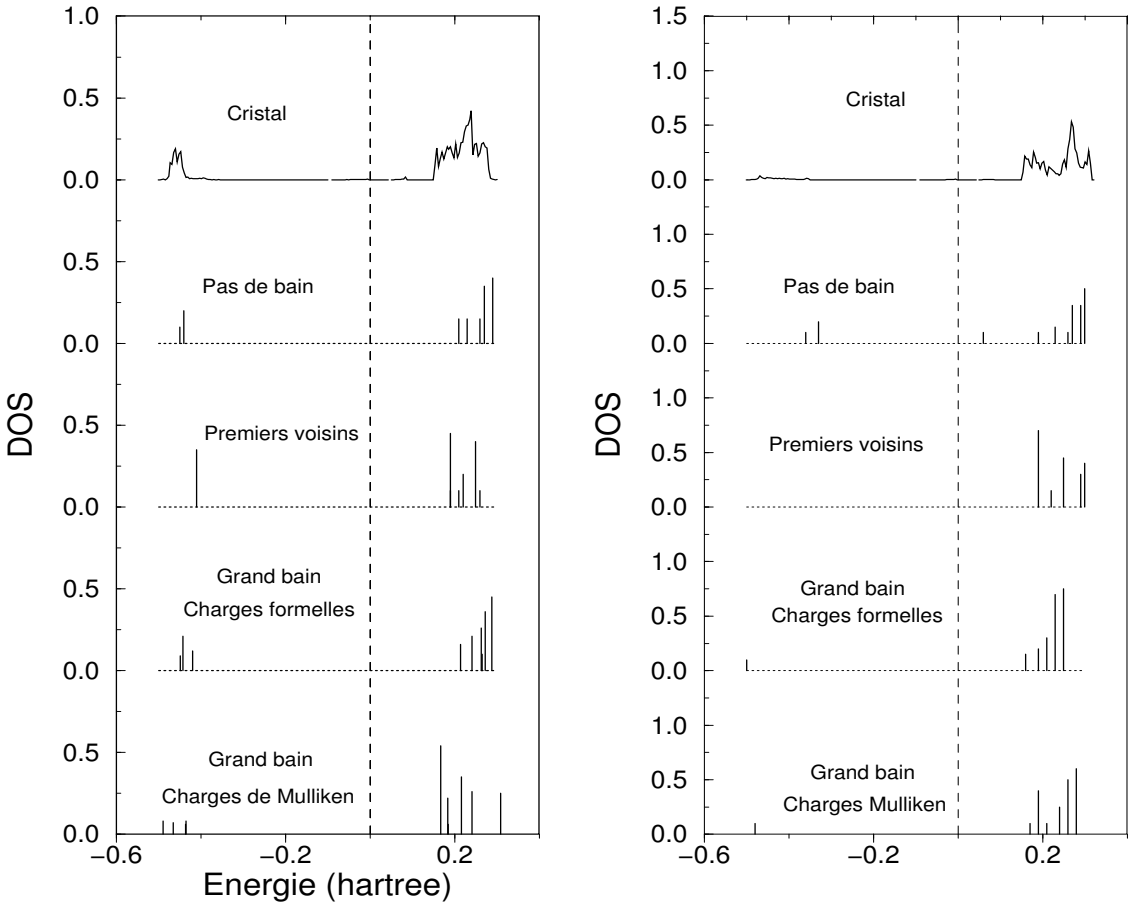


FIG. 6.15 – Densité d'état projetée sur les orbitales $3d_{z^2}$ (à gauche) $3d_{x^2-y^2}$ (à droite) du vanadium. Le calcul HF sur le cristal est donné en haut. Suivent en descendant les résultats HF sur le fragment nu, sur le fragment immergé dans un bain comprenant les premiers voisins des atomes du fragment, dans un grand bain de 13Å de rayon centré sur le fragment, formé par les charges formelles, puis le même bain formé avec les charges de Mulliken.

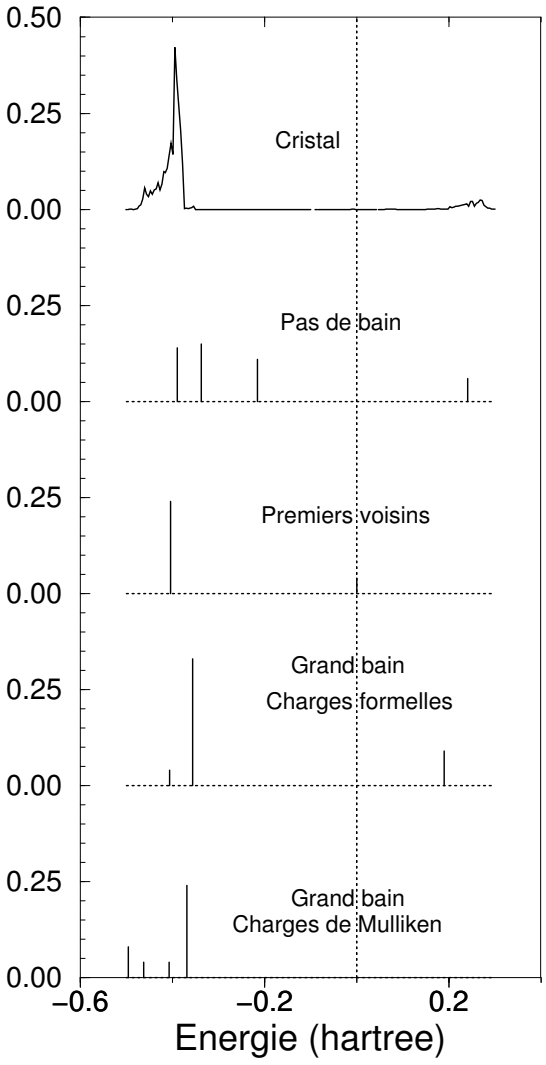


FIG. 6.16 – Densité d'état projetée sur l'orbitale pontante $2p_y$ de l'oxygène central des barreaux. Le calcul HF sur le cristal est donné en haut. Suivent en descendant les résultats HF sur le fragment nu, sur le fragment immergé dans un bain comprenant les premiers voisins des atomes du fragment, dans un grand bain de 13Å de rayon centré sur le fragment, formé par les charges formelles, puis le même bain formé avec les charges de Mulliken.

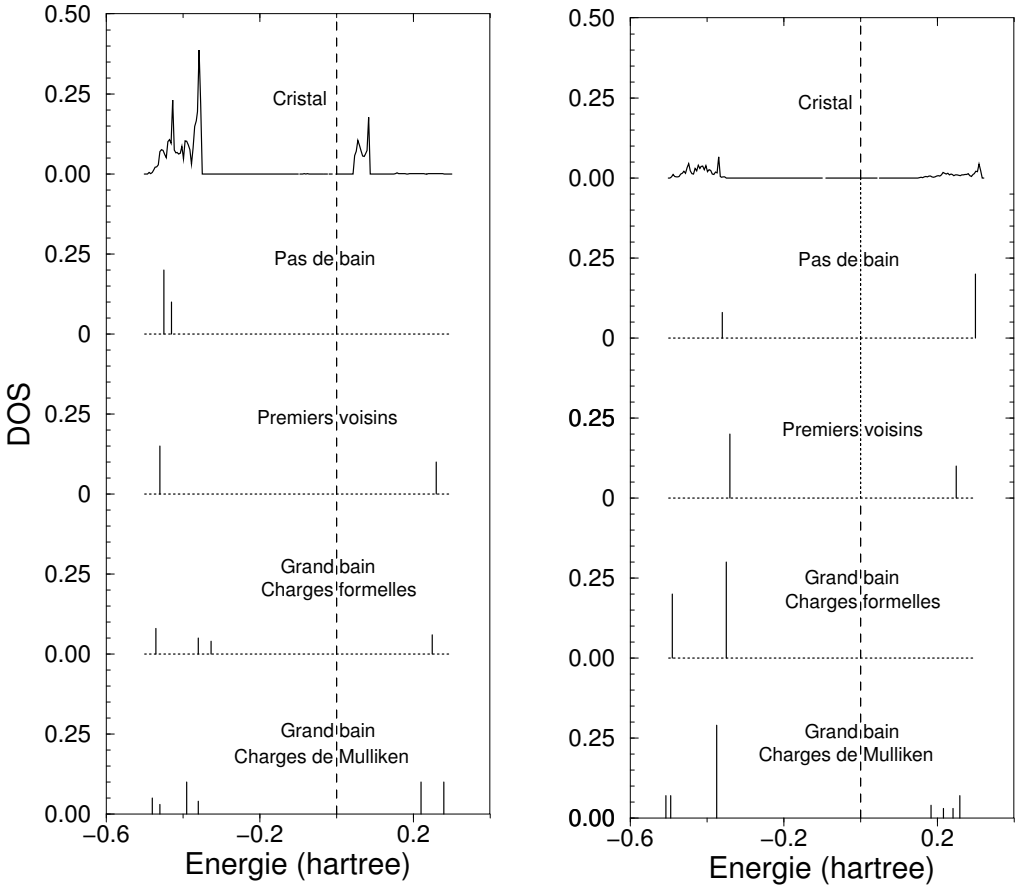


FIG. 6.17 – Densité d'état projetée sur les orbitales $2p_x$ (à gauche) et $2p_z$ (à droite) de l'oxygène central des barreaux. Le calcul HF sur le cristal est donné en haut. Suivent en descendant les résultats HF sur le fragment nu, sur le fragment immergé dans un bain comprenant les premiers voisins des atomes du fragment, dans un grand bain de 13Å de rayon centré sur le fragment, formé par les charges formelles, puis le même bain formé avec les charges de Mulliken.

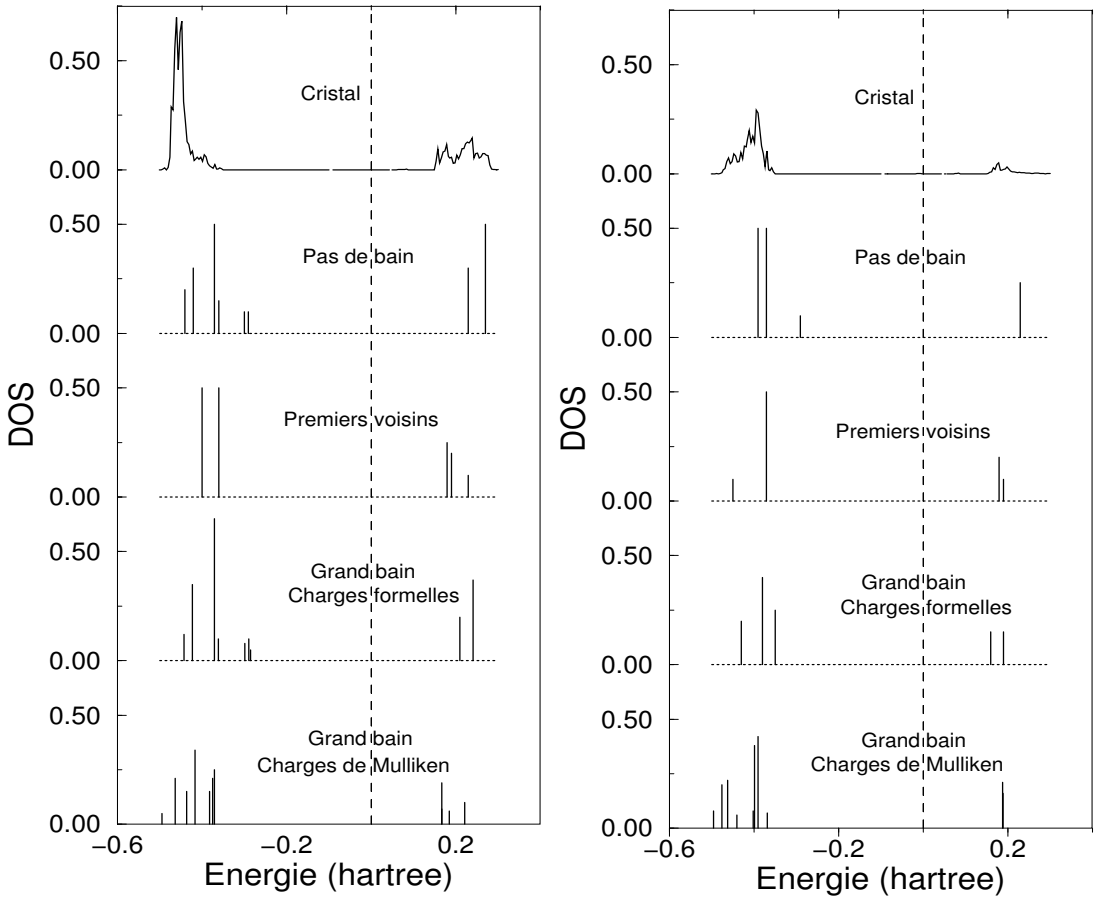


FIG. 6.18 – Densité d'état projetée sur les orbitales $2p_x$ (à gauche) $2p_y$ et (à droite) des oxygènes apicaux. Le calcul HF sur le cristal est donné en haut. Suivent en descendant les résultats HF sur le fragment nu, sur le fragment immergé dans un bain comprenant les premiers voisins des atomes du fragment, dans un grand bain de 13Å de rayon centré sur le fragment, formé par les charges formelles, puis le même bain formé avec les charges de Mulliken.

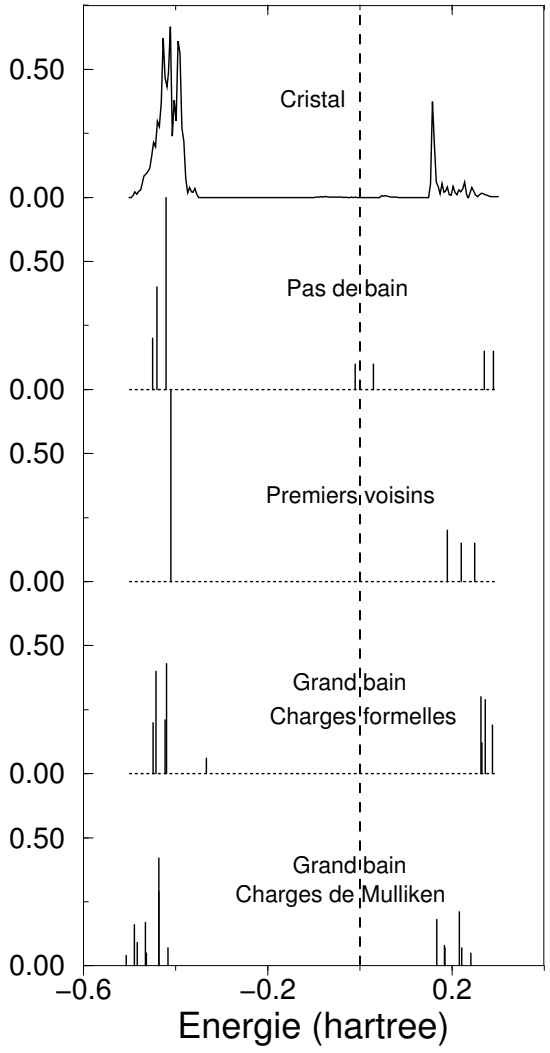


FIG. 6.19 – Densité d'état projetée sur l'orbitale $2p_z$ des oxygènes apicaux. Le calcul HF sur le cristal est donné en haut. Suivent en descendant les résultats HF sur le fragment nu, sur le fragment immergé dans un bain comprenant les premiers voisins des atomes du fragment, dans un grand bain de 13Å de rayon centré sur le fragment, formé par les charges formelles, puis le même bain formé avec les charges de Mulliken.

Les effets des différents bains sur les orbitales sont difficiles à expliquer même s'il ressort clairement que le grand bain dont les charges sont celles de Mulliken est celui qui reproduit le mieux les densités d'état projetées du calcul sur le cristal :

* sans bain, l'orbitale $3d_{xy}$ se retrouve au-dessus du niveau de Fermi, une orbitale délocalisée, basée sur une combinaison d'orbitales *p* des vanadiums, des oxygènes apicaux et de certains des oxygènes du plan, tenant lieu d'orbitale active ! Nous laisserons la conclusion à Fernand [41] :

"On peut dire que les calculs sans bain tombent à l'eau."

* le bain formé par les premiers voisins semble correct pour reproduire les densités d'état sur toutes les orbitales, à une exception de taille près : la densité sur de l'orbitale pontante $2p_y$ (figure 6.16) est significative au niveau de Fermi !

* le grand bain constitué des charges formelles, s'il reproduit assez bien les densités d'état sur l'oxygène pontant, échoue à reproduire l'orbitale $3d_{xy}$ dont le gap au niveau de Fermi est trop grand et qui s'étale trop dans les énergies positives.

Tous les bains représentent assez mal la partie au-dessus du niveau de Fermi de l'orbitale $2p_x$ de l'oxygène pontant (figure 6.17, schéma de droite), celle qui pointe vers les vanadiums. Les orbitales moléculaires dont l'énergie tombe dans la région où les calculs cristallins donnent une densité d'état non nulle sur l'orbitale $2p_x$ de l'oxygène pontant, sont portées par des orbitales diffuses des vanadiums. Nous pensons donc que la densité d'états que prévoient les calculs sur le cristal provient artificiellement de l'utilisation de bases d'orbitales atomiques qui ne sont pas assez diffuses pour bien reproduire la relaxation des orbitales des vanadiums.

De tout façon, ces orbitales virtuelles n'intervenant pas dans les processus de superéchange, on peut penser que même si elles ne sont pas bien reproduites par le bain, cela n'aura pas grande influence sur les résultats.

6.2.2 Les valeurs des paramètres t et J obtenues pour différents bains.

Intéressons nous maintenant aux effets du bain sur les valeurs des paramètres t et J. Les orbitales actives du fragment sans bain étant "délirantes" (moins inspiré que Fernand, je dirais que les orbitales sans bain ne sont pas propres), nous n'avons considéré que les résultats obtenus dans les autres cas. La méthode a été la même que pour nos calculs précédents, à savoir :

* les orbitales pontantes sont adjointes aux orbitales $3d_{xy}$ dans l'espace actif ;

* les orbitales ont été obtenues par un calcul IDDCI1 qui permet d'obtenir des orbitales moyennes qui prennent en compte les effets de la polarisation dynamique sur les deux états nécessaires au calcul ;

* des calculs IC-MONO et DDCI2 sur ce jeu d'orbitales permettent alors d'extraire la valeur des paramètres et de voir la participation des effets

de corrélation dynamique.

Les résultats sont résumés dans le tableau 6.3 où le "bain 1" désigne le bain constitué des premiers voisins des atomes du fragment, le "bain 2" désigne le grand bain formé avec les charges formelles et le "bain 3" désigne le grand bain formé avec les charges de Mulliken.

Niveau de calcul		IC-MONO	DDCI2		IC-MONO	DDCI2
J'	Bain 1	+0,62	+0,79	t'	- 35,3	- 32,8
	Bain 2	+3,08	+3,61		+24,4	+20,7
	Bain 3	+4,14	+4,87		+28,7	+44,2
$J_{\|\|}$	Bain 1	- 4,19	- 3,85	$t_{\|\|}$	-141,4	-102,5
	Bain 2	+0,27	+0,66		-141,9	- 81,3
	Bain 3	- 4,64	- 5,04		-176,5	-124,6
$J_\perp$	Bain 1	-331,6	-308,6	$t_\perp$	-582,1	-595,5
	Bain 2	-533,0	-509,7		-562,8	-581,2
	Bain 3	-321,1	-293,5		-542,7	-538,2

TAB. 6.3 – Paramètres d'échange magnétique et de saut (en *meV*) d'un hamiltonien modèle $t-J$ obtenus à différents niveaux de calculs et pour trois types de bain. Le "bain 1" est constitué des premiers voisins des atomes du fragment, le "bain 2" est le grand bain formé avec les charges formelles, le "bain 3" est le grand bain avec les charges de Mulliken.

Même si l'ordre de grandeur, en valeur absolue, des paramètres est respecté, les résultats montrent une grande dépendance à la modélisation des effets du reste du cristal :

* $J_{||}$, dont la valeur sert pour le modèle magnétique équivalent, change de signe avec le bain 2 ;

* t' change lui de signe avec le bain 1 ;

* J', dont la valeur sert pour le modèle magnétique équivalent, garde le même signe mais diminue d'un facteur 5 avec le bain 1 ;

* le bain 2 surestime fortement la valeur de $J_\perp$ mais sousestime d'un facteur 2 celle de t' ;

* les effets de la corrélation dynamique restent secondaires dans tous les cas, mais le signe de leur contribution peut changer avec le bain. Pour $t_\perp$ par exemple, elle est négative pour les calculs avec le bain 1 ou 2 mais positive avec le bain 3.

Il est clair au vu de ces résultats qu'il faut être très prudent dans la construction du bain.

Un méthode vraiment satisfaisante, plutôt que de vérifier si un bain est adéquat ou non, serait de directement reproduire les effets du champ de Madelung et de l'exclusion de Pauli dus au cristal. Elle pourrait consister en l'extraction, à partir de calculs périodiques, des intégrales monoélectroniques qui doivent agir dans le fragment. Cette voie nécessite cependant de gros investissements et réclame que des calculs périodiques puissent être effectués avec les bases étendues qui permettent de correctement calculer les effets dynamiques sur les fragments.

6.3 Etude de la phase basse température.

Afin de comprendre un peu mieux comment se produit la transition de phase, nous avons voulu chiffrer les effets de la distorsion du cristal sur les paramètres d'interaction qui lient les vanadiums premiers voisins. Nous avons pour cela employé la même méthode de calcul qui nous a permis d'extraire les paramètres effectifs d'un modèle $t-J$ dans la phase haute température du composé.

6.3.1 Structure.

En dessous de la température de transition de phase, le composé reste orthorhombique mais le groupe de symétrie change ($Pmmn \rightarrow Fmm2$). Ses paramètres de maille ($\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$) sont des multiples des paramètres à haute température ($\vec{A} = 2\vec{a}$, $\vec{B} = 2\vec{b}$ et $\vec{C} = 4\vec{c}$), conduisant à une multiplication par 16 de la taille de la cellule élémentaire et à l'apparition de six vanadiums indépendants par symétrie.

Les distorsions de la structure du composé sont faibles si bien que reste toujours valable la représentation du système en termes de pyramides VO_5 sur lesquelles s'appuient des échelles à deux montants réparties par feuillets empilés selon l'axe $\vec{C}$.

Les principales modifications portent sur la position de certains des vanadiums et des oxygènes apicaux auxquels ils sont liés, les oxygènes de la base des pyramides gardant une position proche de celle qu'ils occupent pour une température supérieure à T_{SP}. Il apparaît alors deux types d'échelles :

* Celles dont les atomes des séries de deux pyramides qui les composent ont peu bougé par rapport à leur position dans la phase haute température. Elles possèdent un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe reliant les deux vanadiums qui sont donc équivalents. Ces échelles sont celles portées par les pyramides blanches de la figure 6.20.

* Celles dites modulées, dont les vanadiums, non équivalents, se sont tous les deux déplacés dans le plan AC, entraînant avec eux leurs oxygènes apicaux et, dans une bien moindre mesure, les autres oxygènes de leur pyramide. Elles possèdent un plan de symétrie contenant les vanadiums parallèle au plan AC. Ces échelles s'appuient sur les pyramides grises de la figure figure 6.20.

La figure suivante représente schématiquement la structure basse température du composé, les ions Na^+ n'y figurent pas. Le déplacement des vanadiums par rapport à leur position à haute température y est indiqué par des flèches dont la taille représente la longueur du déplacement amplifié une

cinquantaine de fois. Les modifications de la position des oxygènes ne sont pas représentées. Les déplacements exacts de tous les atomes sont clairement représentés dans les articles de J. Lüdecke [42] et S. van Smaalen [44].

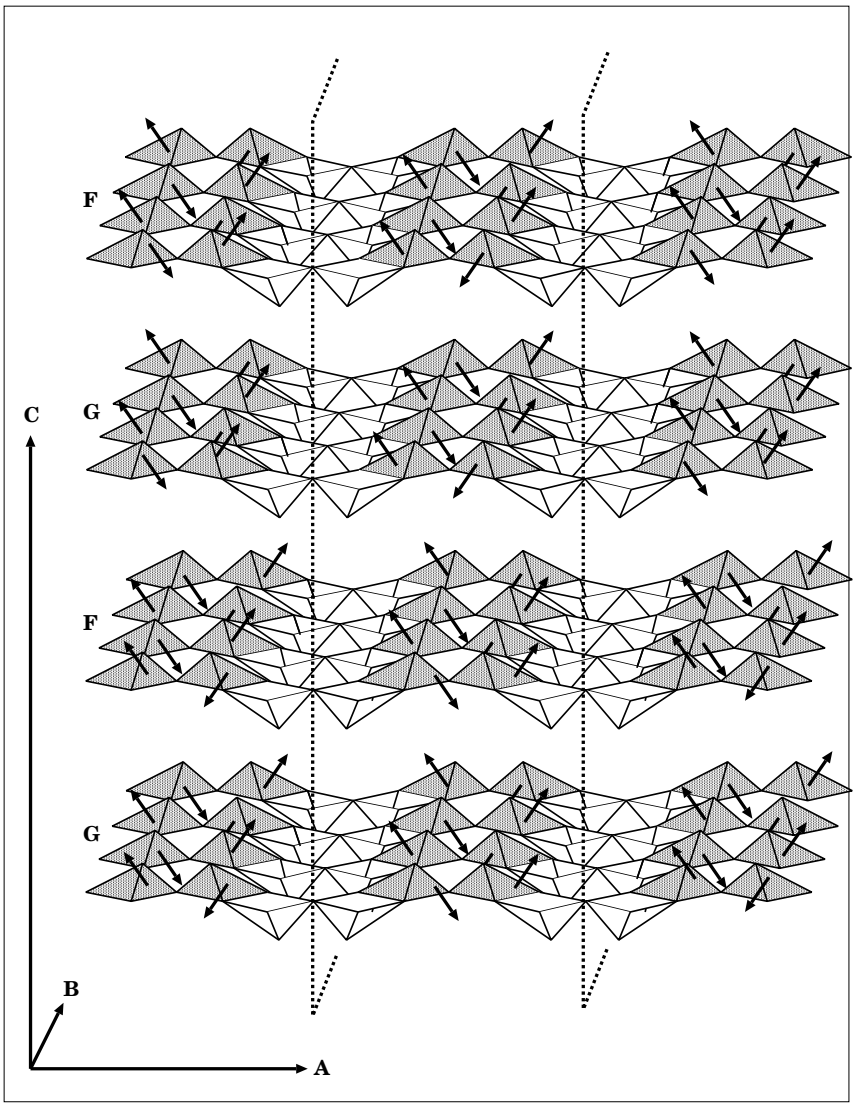


FIG. 6.20 – Schéma de la structure à basse température de $\alpha' NaV_2O_5$. Les flèches indiquent la direction du déplacement des vanadiums par rapport à leur position à haute température. La longueur des flèches symbolise l'importance du déplacement amplifié une cinquantaine de fois. Les échelles blanches sont les échelles peu modifiées et les échelles grises celles dont les atomes se sont le plus déplacés par rapport à leur position à haute température. Les plans de symétrie perpendiculaires à $\vec{A}$ sont indiqués par les traits pointillés, les plans de symétrie parallèles à *AB* ne sont pas représentés. Les deux types de feuillets distincts, repérés par les lettres F et G, alternent selon l'axe $\vec{C}$.

Le quadruplement de la dimension de la maille selon la direction $\vec{C}$ s'accompagne de la différenciation des feuillets en deux groupes non équiva-

lents par symétrie (notés F et G sur le schéma de la structure) qui alternent selon cet axe. Il faut noter que les distorsions affectent d'une manière très similaire les deux feuillets si bien qu'ils ont des structures très ressemblantes.

6.3.2 Modèle $t - J$.

Les deux types d'échelles, modulées et non modulées, alternent selon l'axe $\vec{A}$ et donnent lieu, dans le plan AB, aux interactions représentées sur la figure 6.21 qui caractérisent indifféremment l'un ou l'autre feuillet :

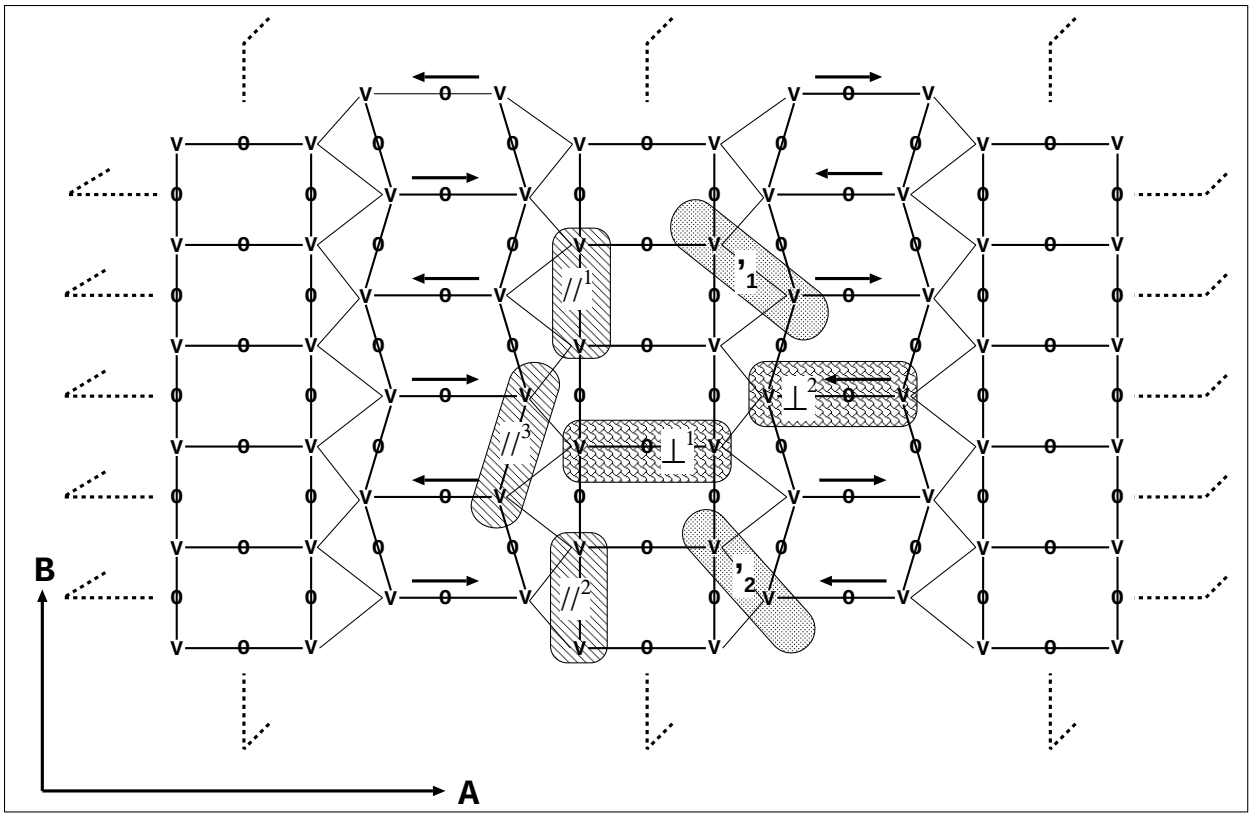


FIG. 6.21 – Représentation schématique du composé à basse température dans le plan AB. Les zones grisées soulignent les interactions "primes" entre échelles adjacentes, les zones écaillées les interactions $\perp$ sur les barreaux et les zones hachurées les interactions $\|$ le long des montants. Les déplacements des vanadiums, indiqués par les flèches, ont été fortement exagérés. Les plans de symétrie parallèles à AC ou BC sont indiqués par les traits pointillés.

Les distorsions dues à la transition étant faibles, on peut raisonnablement considérer que les intégrales de saut et d'échange magnétique restent négligeables entre les feuillets si bien que le comportement du système peut être représenté par des modèles basés sur les seules interactions $\|$, $\perp$ et "prime" agissant au sein des feuillets.

Les interactions entre vanadiums premiers voisins d'un même feuillet peuvent donc être reproduites à l'aide de sept couples $t-J$:

* $(t_\perp^1 - J_\perp^1)$ et $(t_\perp^2 - J_\perp^2)$ agissent respectivement entre vanadiums de barreaux peu modifiés et entre vanadiums de barreaux modulés ;

* $(t_\parallel^1 - J_\parallel^1)$, $(t_\parallel^2 - J_\parallel^2)$ et $(t_\parallel^3 - J_\parallel^3)$ le long des montants des échelles peu modifiées (couples 1 et 2, la distinction entre eux provenant du sens du déplacement du barreau de l'échelle adjacente) ou le long des échelles modulées (couple 3) ;

* $(t_1' - J_1')$ et $(t_2' - J_2')$ entre deux vanadiums appartenant à des échelles adjacentes. L'un des deux sites provient d'une échelle peu modifiée et l'autre d'une échelle modulée. Le couple 1 correspond aux interactions dans le cas où les vanadiums se sont éloignés, le couple 2 au cas inverse.

L'existence de six vanadiums non équivalents par symétrie (trois sur chaque feuillet : deux types dans les échelles modulées, un seul dans les échelles peu modifiées) rend nécessaire la prise en compte explicite des énergies orbitalaires ε dans l'halmiltonien modèle.

Le modèle $t-J$ total qui représente le composé $\alpha' NaV_2O_5$ à basse température se compose donc de quatorze couples $t-J$ entre vanadiums premiers voisins (sept pour chaque feuillet) et de six paramètres α différents caractérisant l'énergie des orbitales (trois pour chaque feuillet). On peut écrire l'hamiltonien de façon à faire ressortir les interactions selon qu'elles agissent sur les feuillets F ou sur les feuillets G :

$$
\begin{aligned}
H &= \sum_{i \in feuillets\ F,\sigma} \varepsilon_i^F \left(c_{i_\sigma}^\dagger c_{i_\sigma} \right) \\
&+ \sum_{<i,j> \in feuillets\ F} \left(t_{ij}^F \sum_\sigma \left(c_{i_\sigma}^\dagger c_{j_\sigma} + c_{j_\sigma}^\dagger c_{i_\sigma} \right) - J_{ij}^F \left(\vec{S}_i . \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) \right) \\
&+ \sum_{i \in feuillets\ G,\sigma} \varepsilon_i^G \left(c_{i_\sigma}^\dagger c_{i_\sigma} \right) \\
&+ \sum_{<i,j> \in feuillets\ G} \left(t_{ij}^G \sum_\sigma \left(c_{i_\sigma}^\dagger c_{j_\sigma} + c_{j_\sigma}^\dagger c_{i_\sigma} \right) - J_{ij}^G \left(\vec{S}_i . \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) \right)
\end{aligned}
$$

où la somme $< i, j >$ porte sur les sites magnétiques premiers voisins appartenant au même feuillet, $\vec{S}_i$ est l'opérateur de spin local sur le site i, $c_{i_\sigma}^\dagger$ et c_{i_σ} sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de spin σ sur le site i, n_i est l'opérateur de comptage du nombre d'électrons du site i, J_{ij}^F

(J_{ij}^G) est l'intégrale d'échange magnétique entre les sites *i* et *j* appartenant au même feuillet F (G), t_{ij}^F (t_{ij}^G) est l'intégrale de saut d'un électron entre les sites *i* et *j* appartenant au même feuillet F (G) et ε_i^F (ε_i^G) est l'énergie de l'orbitale *i* appartenant à l'un des feuillets F (G).

6.3.3 Méthodes de calcul et bains de charges.

Le principe d'extraction des paramètres repose toujours sur le calcul très précis des doublets, du singulet et du triplet formés sur des fragments bipyramidaux immergés, chaque fragment contenant les deux vanadiums dont nous cherchons les interactions et tous les oxygènes des pyramides auxquelles ils appartiennent. Nous avons donc formé les quatorze fragments nécessaires et construit pour chacun un bain selon la méthode qui a montré sa validité sur la structure haute température :

* Le champ de Madelung a été reproduit à l'aide de charges positives et négatives placées en lieu et place des cations et anions non traités dans le fragment contenus dans une sphère de rayon $R \simeq 13$Å centrée sur le fragment. Les bords de cette sphère ont été coupés de manière à conserver entières les pyramides VO_5. Les charges utilisées sont les charges de Mulliken. Les charges externes ont été adaptées, feuillet par feuillet, par une méthode de type Evjen.

* La constriction des électrons du fragment, créée par l'exclusion de Pauli due aux électrons du reste du cristal, est reproduite à l'aide de pseudo-potentiels TIP superposés aux charges positives du bain.

En pratique, pour chaque type d'interaction ($\perp$, $\parallel$ ou "prime"), nous avons récupéré le bain utilisé pour les calculs haute température et fait glisser les charges et les pseudo-potentiels à la position que les ions qu'ils modélisent occupent à basse température.

Pour chaque fragment, les états sont alors obtenus, sur un jeu d'orbitales adapté à chaque paramètre par une méthode IDDCI1, à des niveaux CASCI, IC-MONO et DDCI2 qui permettent de mettre en évidence l'importance des effets de la polarisation et de la corrélation dynamiques.

6.3.4 Extraction des paramètres.

Dans la mesure où l'hamiltonien modèle choisi pour représenter le système fait intervenir l'énergie des orbitales sous-jacentes, la méthode d'extraction des paramètres *t* et *J* demande à être reconsidérée.

6.3.4.1 Extraction du couplage magnétique.

Le couplage magnétique entre deux électrons célibataires des vanadiums portés par les orbitales d_1 et d_2 correspond, comme nous l'avons vu page 20, aux interactions effectives :

$$J = \frac{1}{2}\langle d_1\bar{d_2}|H^{eff}|d_2\bar{d_1}\rangle$$

entre les déterminants à un électron par vanadium.

Dans la base des deux déterminants $|d_1\bar{d_2}\rangle$ et $|\bar{d_1}d_2\rangle$ l'hamiltonien modèle $(t-J)$ s'exprime ainsi :

$\|d_1\bar{d_2}\rangle$	$\varepsilon_1+\varepsilon_2+J/2$	-J/2
$\|\bar{d_1}d_2\rangle$	-J/2	$\varepsilon_1+\varepsilon_2+J/2$

où ε_1 et ε_2 sont les énergies des orbitales $3d_{xy}$ de chacun des vanadiums qui interagissent.

On en déduit que l'écart en énergie entre les états singulet et triplet vaut :

$$J = E_T - E_S$$

Nous pouvons donc toujours extraire simplement la valeur du couplage magnétique effectif entre vanadiums premiers voisins à partir de l'écart singulet-triplet.

6.3.4.2 Extraction de l'intégrale de saut.

L'intégrale de saut t est définie par (cf section 1.2.2.1) :

$$t = \langle d_1|H^{eff}|d_2\rangle$$

Dans la base des deux déterminants $|d_1\rangle$ et $|d_2\rangle$ à un seul électron pour les deux vanadiums, l'hamiltonien $t-J$ s'exprime comme :

$\|d_1\rangle$	ε_1	t
$\|d_2\rangle$	t	ε_2

où ε_1 et ε_2 sont les énergies des orbitales $3d_{xy}$ de chacun des deux vanadiums qui interagissent.

Dans le cas où les deux vanadiums sont équivalents, on a $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ et les deux états se distinguent selon qu'ils sont de même symétrie que l'orbitale d_1+d_2 (D_+) ou que d_1-d_2 (D_-). On retrouve alors l'expression qui nous

a permis d'extraire la valeur des t à haute température :

$$E_{D_+} - E_{D_-} = 2t$$

Cette expression pourra donc toujours être utilisée pour extraire de nos calculs sur la structure basse température la valeur de l'intégrale de saut entre vanadiums équivalents. C'est le cas des interactions basées sur les barreaux ($t_\perp^1$) et le long des montants ($t_\parallel^1$ et $t_\parallel^2$) des échelles peu modifiées.

Par contre, quand les vanadiums ne sont pas équivalents, les deux doublets sont de même symétrie et sont distingués en doublet fondamental D_1 d'énergie E_{D1} et doublet excité D_2 d'énergie E_{D2}. On obtient :

$$E_{D2} - E_{D1} = \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 - 4t^2}$$

si bien que la seule connaissance de la valeur de la différence d'énergie entre ces deux états ne suffit plus à extraire la valeur de t.

Nous avons alors cherché à tirer les informations qui nous manquent de l'expression des fonctions d'onde calculées projetées dans la base des deux déterminants précédents.

De l'équation séculaire $H\Psi = E\Psi$ on tire le système d'équation suivant :

$$\begin{cases} \varepsilon_1\,\alpha & +t\,\beta & = E_{D_1}\,\alpha \\ t\,\alpha & +\varepsilon_2\,\beta & = E_{D_1}\,\beta \\ & & \\ \varepsilon_2\,\gamma & +t\,\delta & = E_{D_2}\,\gamma \\ t\,\gamma & +\varepsilon_2\,\delta & = E_{D_2}\,\delta \end{cases}$$

où α et β (γ et δ) sont les coefficients des déterminants $|d_1\rangle$ et $|d_2\rangle$ dans la fonction d'onde de l'état D_1 (D_2).

Le système se récrit en :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 & +t\,\frac{\beta}{\alpha} & = E_{D_1} \\ t\,\frac{\alpha}{\beta} & +\varepsilon_2 & = E_{D_1} \\ & & \\ \varepsilon_1 & +t\,\frac{\delta}{\gamma} & = E_{D_2} \\ t\,\frac{\gamma}{\delta} & +\varepsilon_2 & = E_{D_2} \end{cases}$$

Dans la mesure où dans nos calculs seules les différences d'énergie ont un sens, il nous faut utiliser le système d'équation issu du précédent qui ne fait apparaître que 0 ou $E_{D_2} - E_{D_1}$ au second membre. Parmi elles, sélectionnons les deux équations qui ne font pas intervenir les énergies orbitalaires que nos calculs ne nous donnent pas explicitement :

$$\begin{cases} t\,(\frac{\delta}{\gamma}-\frac{\beta}{\alpha}) & = E_{D_2}-E_{D_1} \\ t\,(\frac{\gamma}{\delta}-\frac{\alpha}{\beta}) & = E_{D_2}-E_{D_1} \end{cases}$$

La valeur du saut t entre les deux vanadiums doit vérifier simultanément ces deux équations, ce qui impose que $\gamma\alpha = -\delta\beta$.

A ce niveau, deux cas se présentent à nous selon la valeur de l'écart $E_{D_2} - E_{D_1}$ entre les doublets. Si elle est de l'ordre de grandeur des phénomènes qu'entend reproduire le modèle magnétique effectif du système (moins de 5meV d'après ce que nous savons du modèle effectif à haute température), alors les deux doublets peuvent être peuplés. Par contre, si elle est beaucoup plus grande, seul le doublet fondamental est important dans ces phénomènes de basse énergie.

Les résultats de nos calculs donnent des écarts tous supérieurs à 50meV en valeur absolue, quel que soit l'interaction considérée et la méthode CASCI, IC-MONO ou DDCI2 utilisée. Nous utiliserons donc une méthode d'hamiltonien intermédiaire qui ne cherche à reproduire que le doublet fondamental et l'énergie entre les deux doublets. Nous imposerons alors à la projection de la fonction d'onde du doublet excité d'être dans l'espace intermédiaire et d'être strictement orthogonale à la projection du doublet fondamental :

$$\Psi_{D_2} \quad = \quad \beta|d_1\rangle - \alpha|d_2\rangle$$

Ce qui revient à prendre $\gamma = \beta$ et $\delta = -\alpha$.

La surdétermination du système d'équation est alors levée et on trouve que :

$$t \quad = \quad \frac{E_{D_1} - E_{D_2}}{\frac{\alpha}{\beta} + \frac{\beta}{\alpha}}$$

Le calcul de la valeur des coefficients α et β nécessite la localisation sur les vanadiums des orbitales issues de la méthode IDDCI1. Les orbitales d_1 et d_2 ont été obtenues à l'aide d'une méthode de Boys. La matrice de rotation ainsi obtenue nous permet d'extraire les coefficients recherchés à partir des coefficients des fonctions d'onde exprimées sur les déterminants basés sur les orbitales délocalisées.

Les fonctions d'ondes obtenues sont données en annexe 8.1.2, page 213 et suivantes.

6.3.5 Résultats.

Les résultats que nous avons obtenus sont donnés dans les trois tableaux suivants. Le premier résume les interactions "prime" entre échelles adjacentes, le deuxième les interactions agissant le long des montants et le dernier les interactions agissant le long des barreaux des échelles.

Niveau de calcul		CASCI	IC-MONO	DDCI2
J'_1	feuillet F	+5,55	+3,99	+3,79
	feuillet G	+5,59	+4,02	+3,82
J'_2	feuillet F	+5,84	+3,58	+3,42
	feuillet G	+5,89	+3,39	+3,21
t'_1	feuillet F	+76,3	+68,3	+67,2
	feuillet G			$\simeq +70$
t'_2	feuillet F	+38,5	+38,0	+37,2
	feuillet G			$\simeq +40$
J'	Rappels HT	+5,48	+4,14	+4,87
t'	Rappels HT	+37,5	+28,7	+44,2

TAB. 6.4 – Valeur en meV des intégrales effectives de saut et de couplage magnétique entre vanadiums de deux échelles adjacentes dans le composé à basse température.

Niveau de calcul		CASCI	IC-MONO	DDCI2
$J^1_{\parallel}$	feuillet F	-0,79	-5,12	-6,19
	feuillet G	-0,56	-4,73	-5,79
$J^2_{\parallel}$	feuillet F	-1,75	-6,86	-8,04
	feuillet G	-1,64	-6,74	-7,93
$J^3_{\parallel}$	feuillet F	-2,35	-8,33	-9,68
	feuillet G	-2,47	-8,70	-10,10
$t^1_{\parallel}$	feuillet F	-125,4	-188,2	-127,7
	feuillet G	-114,2	-182,2	-122,5
$t^2_{\parallel}$	feuillet F	-125,0	-181,6	-120,9
	feuillet G	-119,7	-176,5	-116,5
$t^3_{\parallel}$	feuillet F			$\simeq -100$
	feuillet G			$\simeq -100$
$J_{\parallel}$	Rappels HT	-1,05	-4,64	-5,04
$t_{\parallel}$	Rappels HT	-115,8	-176,5	-124,6

TAB. 6.5 – Valeur en meV des intégrales effectives de saut et de couplage magnétique entre vanadiums des montants des échelles dans le composé à basse température.

Niveau de calcul		CASCI	IC-MONO	DDCI2
$J_\perp^1$	feuillet F	-38,8	-331,0	-244,2
	feuillet G	-59,7	-326,0	-239,8
$J_\perp^2$	feuillet F	-60,6	-346,3	-252,9
	feuillet G	-59,2	-342,4	-249,5
$t_\perp^1$	feuillet F	-431,3	-559,8	-542,9
	feuillet G	-419,8	-551,1	-535,6
$t_\perp^2$	feuillet F	-365,6	-505,8	-491,4
	feuillet G	-357,8	-496,6	-481,3
$J_\perp$	Rappels HT	-60,6	-321,1	-293,5
$t_\perp$	Rappels HT	-420,6	-542,7	-538,2

TAB. 6.6 – Valeur en meV des intégrales effectives de saut et de couplage magnétique entre vanadiums des barreaux des échelles dans le composé à basse température.

Quelques remarques sur ces valeurs :

* les valeurs des couplages à basse température restent du même ordre de grandeur qu'à haute température, et ce quel que soit le niveau de calcul considéré, il n'y a pas de changement radical des interactions entre vanadiums premiers voisins ;

* les interactions qui prennent place sur les barreaux modulés ou non restent de loin les plus importantes, les intégrales de saut dominant largement les couplages magnétiques ;

* on voit ensuite que d'un feuillet à l'autre, les différences sont de moins de 10%, que ce soit au niveau CASCI, IC-MONO ou DDCI2 ; ceci reflète l'action très similaire de la distorsion sur les deux feuillets ;

* les couplages magnétiques "prime" entre échelles sont diminués de 20 à 30% ;

* la valeur des couplages magnétiques sur les montants est fortement renforcée à basse température, elle est même presque doublée le long des échelles modulées, ceci bien que la valeur du saut ne varie guère ;

* ces deux derniers points impliquent que les couplages magnétiques le long des montants sont deux à quatre fois plus grands (en valeur absolue) que les couplages entre échelles ;

* la valeur du couplage magnétique le long des barreaux est diminuée de 15 à 20% alors que la valeur du saut n'est que très peu modifiée.

* alors que les contributions de la polarisation dynamique gardent à basse température le signe et l'ordre de grandeur qu'elles ont à haute température, la corrélation dynamique a un effet antiferromagnétique

sur J' à basse température alors que son effet est ferromagnétique à haute température ;

6.3.5.1 Localisation de la charge.

Les phénomènes caractérisant la transition ne pouvant s'expliquer par un mécanisme de Spin-Peierls habituel, il a très vite été admis que la dimérisation des sites magnétiques s'accompagne d'une localisation des électrons célibataires. En effet, le groupe de symétrie caractéristique de la phase basse température du composé conduit les vanadiums à se différencier et permet la localisation des charges sur les vanadiums. Plusieurs types de localisation ont alors été proposés :

* des expériences de résonance magnétique nucléaire [45] semblent indiquer que seuls des ions V^{4+} et V^{5+} existent dans la phase basse température, remettant en cause le groupe de symétrie $Fmm2$ déterminé par diffraction de rayon-X [42] ou d'électrons [43]. Plusieurs modèles se distinguant les uns des autres par la place qu'occupent les deux types d'ions, ont alors été proposés [21, 46, 47]. Ohama [45] suggère que la contradiction entre les mesures provient du fait que le groupe de symétrie du composé est un sous-groupe de $Fmm2$ et que les atomes occupent des positions très proches de celles qu'ils auraient dans un groupe $Fmm2$.

* un autre modèle [48, 49] suppose que la localisation des charges est partielle et que les vanadiums existent sous deux formes de charge formelle $4,5 \pm \delta$ avec $\delta < 0,5$.

* d'autres chercheurs, considérant les six types de vanadiums distincts (trois par feuillet) issus du groupe de symétrie $Fmm2$, ont proposé que les vanadiums des barreaux peu modifiés aient une charge formelle de $+4,5$ et que les vanadiums des barreaux modulés aient des charges formelles de $+4$ et $+5$ (dans le cas d'une localisation complète [42, 50]) ou de $4,5 \pm \delta$ (dans le cas d'une localisation partielle [19]) avec $\delta << 0,5$.

Devant cette multitude de propositions contradictoires nous avons jugé important de calculer la répartition des électrons célibataires entre les différents vanadiums.

L'ordre de grandeur des paramètres $t - J$ que nous avons obtenus (cf tableaux 6.4, 6.5 et 6.6) permet d'affirmer que la description de l'état fondamental à partir des seules situations à un électron célibataire par barreau reste pertinente dans la phase basse température du composé. Dans le cas des échelles peu modifiées, l'équivalence entre les vanadiums (dans

un groupe de symétrie $Fmm2$) implique que les électrons célibataires soient équitablement répartis entre les deux métaux. Dans le cas des échelles modulées, les vanadiums des barreaux n'étant pas équivalent, c'est par l'analyse de la fonction d'onde du doublet fondamental basé sur ces barreaux que nous avons pu déterminer la localisation de l'électron célibataire.

En effet, le nombre n_j d'électrons présents dans l'orbitale j quand le système est dans l'état $|\Psi\rangle = \sum_I C_I|\Phi_I\rangle$ peut s'obtenir à partir de la relation suivante :

$$n_j = \sum_\sigma a^\dagger_{j,\sigma} a_{j,\sigma}|\Psi\rangle = \sum_I C_I \sum_\sigma a^\dagger_{j,\sigma} a_{j,\sigma}|\Phi_I\rangle$$

où $a^\dagger_{j,\sigma}$ et $a_{j,\sigma}$ sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de spin σ dans l'orbitale j.

Le doublet fondamental étant essentiellement basé sur les déterminants de l'espace engendré par les électrons de l'orbitale d_{xy} des deux vanadiums des barreaux et de l'orbitale $2p_y$ de l'oxygène pontant, nous restreindrons le décompte aux déterminants correspondants. Les fonctions d'onde DDCI2 (les plus précises) qui servent à ces calculs sont données en annexe 8.1.2.2 dans le cas du feuillet F et en annexe 8.1.2.4 dans le cas du feuillet G. Après renormalisation, elles permettent d'obtenir la répartition suivante des trois électrons actifs :

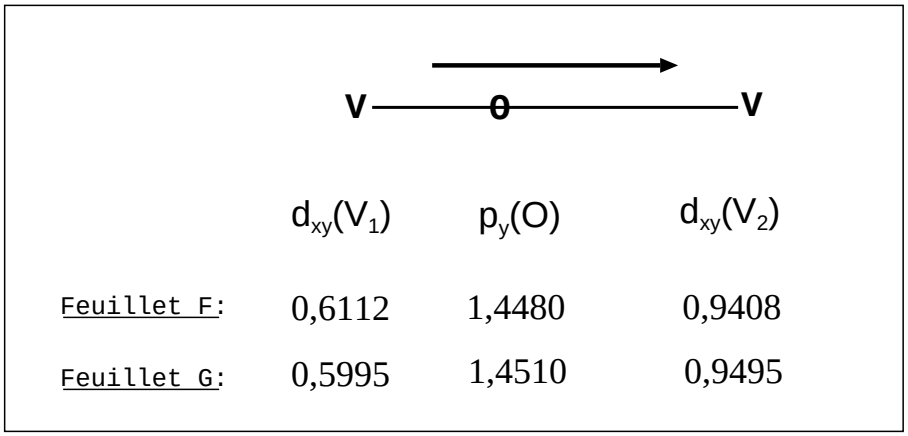


FIG. 6.22 – Localisation des électrons magnétiques sur les différents trois atomes des barreaux modulés. La flèche indique le sens du déplacement des vanadiums par rapport à l'oxygène pontant.

La représentation du comportement du composé par un modèle basé sur la seule orbitale d_{xy} des vanadiums supposant la présence d'un électron célibataire pour deux vanadiums, il convient de renormaliser les valeurs des

charges représentées sur le schéma précédant. On obtient alors une localisation de l'électron célibataire proche de 60% sur le vanadium V1 et 40% sur le vanadium V2 sur chacun des feuillets :

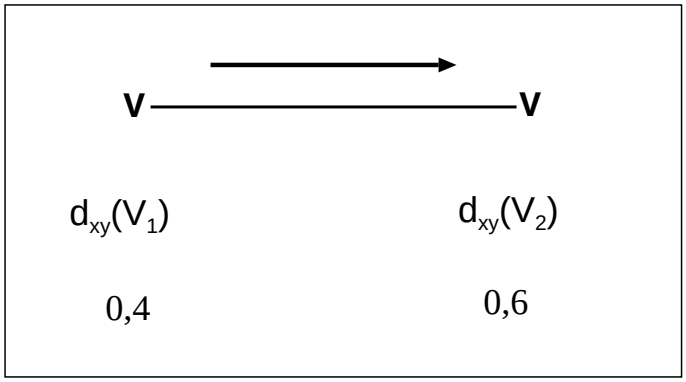


FIG. 6.23 – Répartition de l'électron célibataire d'un modèle quart-rempli entre les vanadiums des barreaux modulés. La flèche indique le sens du déplacement des vanadiums par rapport à l'oxygène pontant.

On peut alors représenter le modèle complet par le schéma suivant :

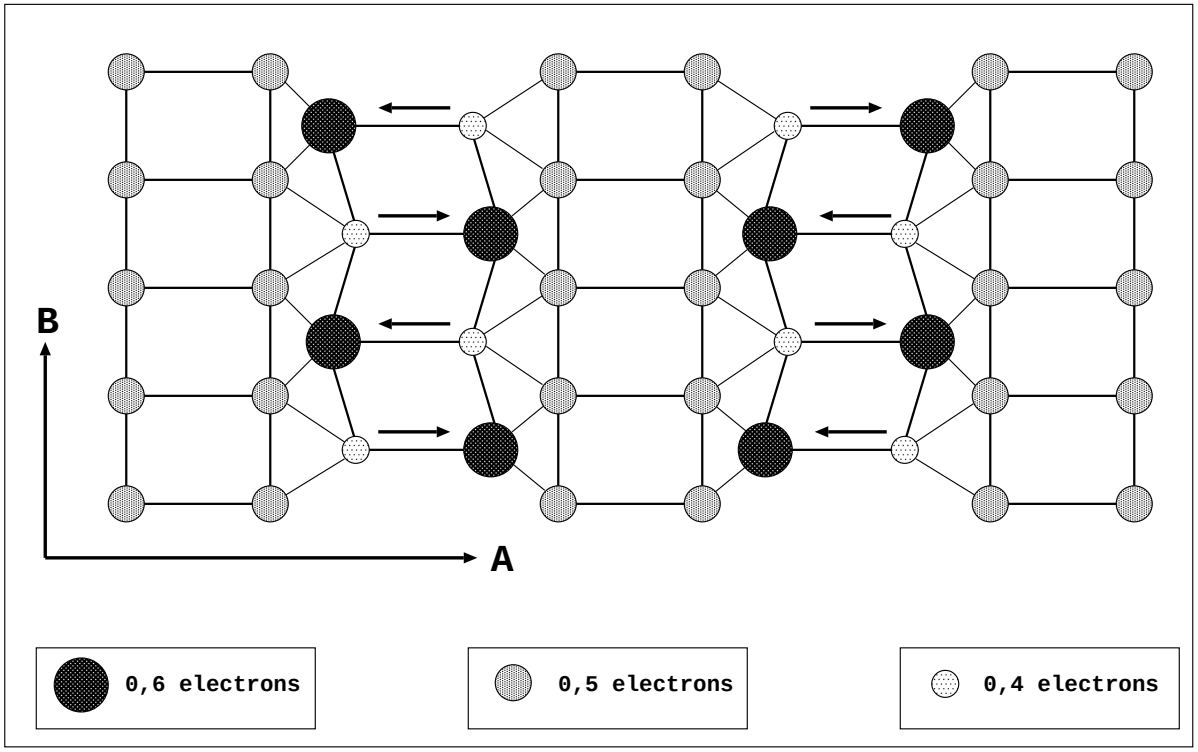


FIG. 6.24 – Localisation des électrons magnétiques sur les différents vanadiums dans le cadre d'un modèle quart-rempli basé sur les orbitales d_{xy} des vanadiums.

6.3.5.2 Système magnétique équivalent.

Les mêmes raisonnements qui nous avaient conduit à représenter le comportement du composé à haute température par un modèle magnétique demi-rempli équivalent dans lequel chaque barreau porte un seul électron nous permettent de conclure que ce modèle reste valable à basse température.

Les couplages magnétiques effectifs entre les barreaux, notés $J^{eff}_{||^1}$, $J^{eff}_{||^2}$, $J^{eff}_{||^3}$, J'^1_{eff} et J'^2_{eff} en référence aux couplages entre vanadiums dont elles peuvent être déduites, permettent de représenter le système équivalent par le schéma suivant :

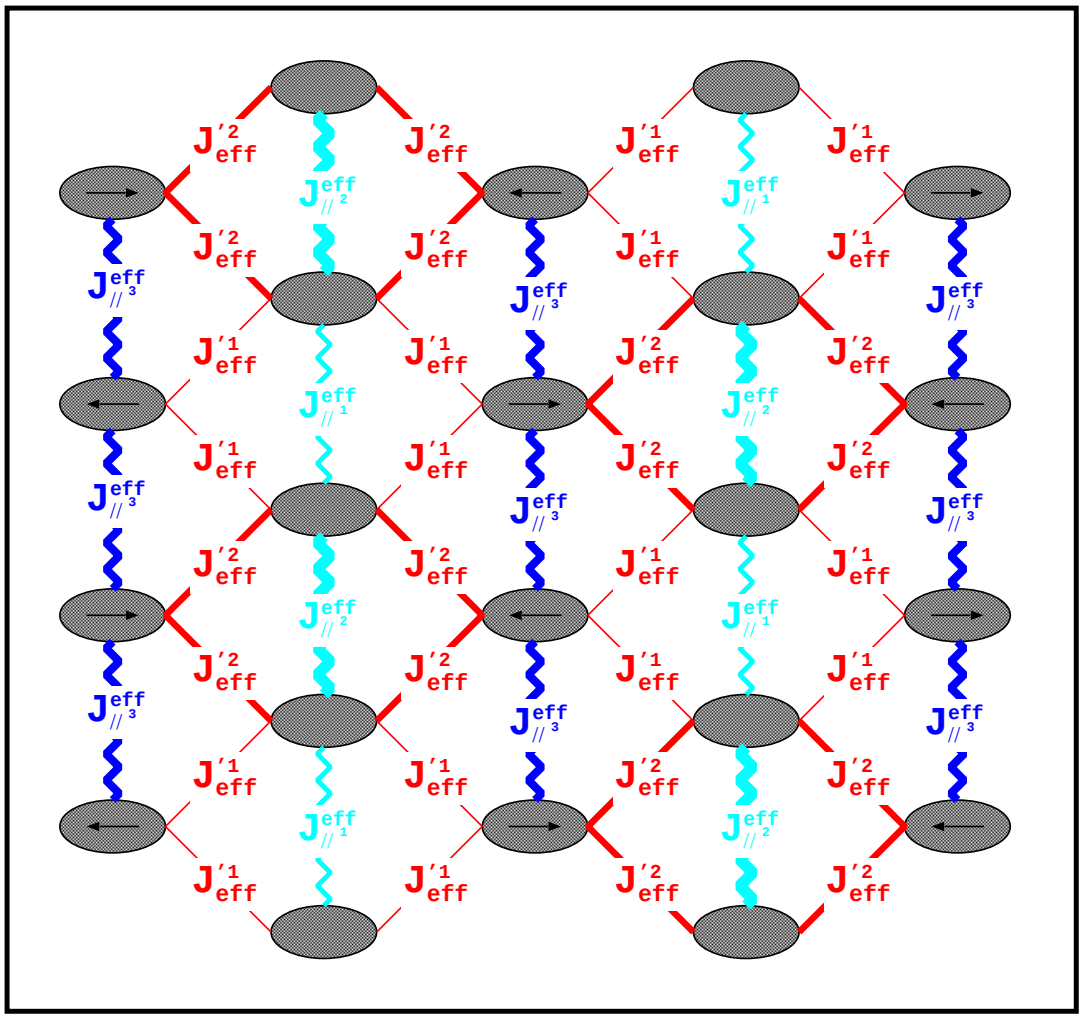


FIG. 6.25 – Le système magnétique équivalent au système quart-rempli dans la phase basse température du composé. Les ovales symbolisent les barreaux porteurs d'un électron célibataire chacun. Les flèches signalent les barreaux modulés et le sens de déplacement des vanadiums du barreau. Les couplages ferromagnétiques sont symbolisés par des traits droits, les couplages antiferromagnétiques par des traits en zig-zag. Les traits les plus épais font ressortir les interactions les plus fortes (voir plus loin le tableau 6.7).

L'extraction de la valeur des paramètres effectifs entre barreaux nécessite de prendre en considération toutes les situations où les électrons de deux vanadiums premiers voisins peuvent interagir magnétiquement. Les deux figures qui suivent représentent de tels couplages dans le cas de barreaux appartenant à la même échelle puis dans le cas de barreaux appartenant à des échelles adjacentes.

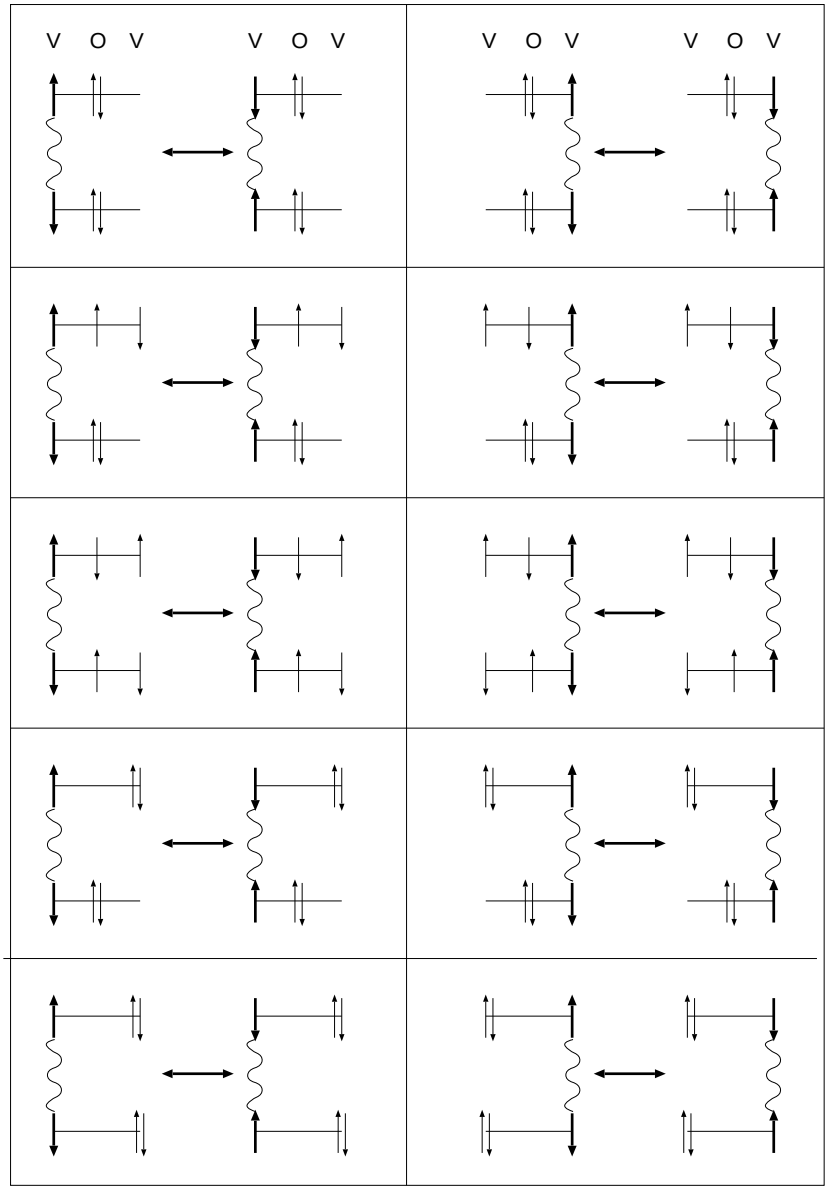


FIG. 6.26 – Représentation schématique des situations où les électrons représentés en traits épais (appartenant à deux barreaux de la même échelle) sont couplés magnétiquement.

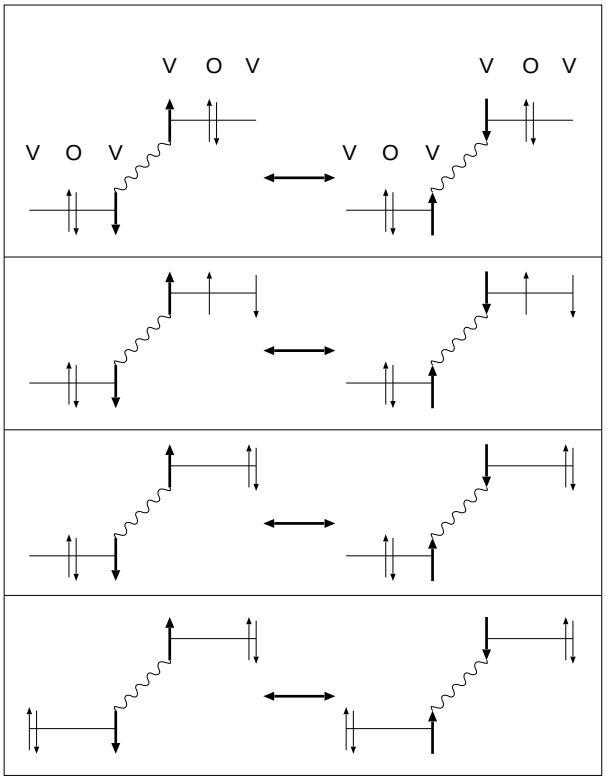


FIG. 6.27 – Représentation schématique des situations où les électrons représentés en traits épais (appartenant à deux barreaux d'échelles adjacentes) sont couplés magnétiquement.

Les fonctions d'onde DDCI2 (annexes 8.1.2.2 et 8.1.2.4) permettent, une fois normalisées, d'extraire les valeurs des paramètres effectifs qui sont rassemblées dans le tableau suivant :

	Feuillet F	Feuillet G
$J^{eff}_{\|^1}$	-4,1	-3,8
$J^{eff}_{\|^2}$	-5,3	-5,2
$J^{eff}_{\|^3}$	-3,8	-4,0
J'^1_{eff}	+0,48	+0,49
J'^2_{eff}	+1,73	+1,62

TAB. 6.7 – Valeur en meV des interactions entre les entités du système magnétique équivalent représentant le comportement du composé dans sa phase basse température.

On peut voir que les rapports entre les couplages antiferromagnétiques ($J^{eff}_{\|^1}$, $J^{eff}_{\|^2}$ et $J^{eff}_{\|^3}$) et les couplages ferromagnétiques (J'_{1eff} et J'_{2eff}) ont des valeurs beaucoup plus grandes que dans la phase haute température. La frustration est donc fortement diminuée avec la transition de phase.

Des résultats de calculs DMRG non encore publiés viennent tout juste d'être obtenus par Philippe Maurel sur le système magnétique équivalent que nous avons proposé pour la phase haute température du composé. Ils montrent que les barreaux forment des chaînes fortement corrélées antiferromagnétiquement selon la direction des montants et décorrélées les unes des autres. L'augmentation du couplage le long des échelles et la diminution du couplage entre échelles à basse température va encore renforcer ce comportement.

6.4 Conclusion.

Nous avons étudié dans ce chapitre le composé $\alpha' NaV_2O_5$ dont la transition à $T = 34K$ et la structure électronique aiguisent la curiosité de la communauté scientifique. La nature même de la transition est sujet à controverse. Les premières expériences annoncèrent qu'il s'agissait d'une transition de Spin-Peierls faisant de $\alpha' NaV_2O_5$ le second composé inorganique présentant cette propriété et le composé (inorganique ou organique) dont la température de transition est la plus élevée. De nombreuses autres particularités contraires aux prévisions des modèles théoriques (un rapport $\frac{2\Delta}{k_B T_{SP}}$ deux fois trop grand, une dépendance de la température de transition au champ magnétique appliqué beaucoup trop faible, une variation de la conductivité thermique avec la température beaucoup trop forte...) incitèrent certains chercheurs à remettre en cause la nature de la transition. On pense maintenant que la transition de Spin-Peierls s'accompagne d'une localisation des charges, comme de récentes expériences semblent l'indiquer, attribuant des températures de transition très proches ($T = 34K$ et $T = 33K$ respectivement) aux deux phénomènes.

De premières expériences cristallographiques attribuèrent un groupe noncentrosymétrique au composé, faisant alors penser que les vanadiums se différenciaient en ions magnétiques et diamagnétiques et que la transition était une transition de Spin-Peierls unidimentionnelle. De nouvelles déterminations de la structure, montrant que le groupe est centro-symétrique, ôtèrent tout fondement à cette interprétation et permirent de savoir que $\alpha' NaV_2O_5$ est un composé à valence mixte quart-rempli. Un modèle $t-J$ entre vanadiums premiers voisins, les interactions formant des échelles à deux montants couplées, semblait alors tout indiqué pour reproduire le comportement de basse énergie du composé.

Nous avons présenté dans ce chapitre les valeurs des paramètres de ce modèle issus de calculs *ab initio* sophistiqués sur des fragments contenant les vanadiums dont nous cherchons les interactions. Ces fragments ont été immergés dans un grand bain (13Å) de charges et pseudo-potentiels, centré sur chaque fragment, qui vise à reproduire les effets du reste du cristal. Face

à la liaison covalente multiple que forment le vanadium et l'oxygène apical se posait alors le problème du choix de la valeur des charges adaptée à reproduire cette molécule. La comparaison entre les densités d'états projetées sur les orbitales importantes des fragments et les orbitales correspondantes issues de calculs périodiques a montré la validité du grand bain dont les charges sont celles de Mulliken. Nous avons aussi montré l'inadaptation d'un grand bain utilisant les charges formelles, d'un petit bain restreint aux premiers voisins des atomes du fragment ou de calculs sur des fragments sans bain.

Nous avons alors pu extraire sur des fragments correctement immergés, les paramètres du modèle $t-J$ à partir des différences d'énergie entre les états obtenus grâce à des calculs d'IC dédiées aux différences d'énergie sur des jeux d'orbitales spécialement adaptés au calcul de chaque paramètre.

Les trois jeux de paramétres (t,J) caractéristiques du comportement du composé à haute température font apparaître une prédominance des interactions basées sur les barreaux, particulièrement de l'intégrale de saut. Nous avons alors proposé pour représenter le comportement de basse énergie de $\alpha' NaV_2O_5$ un modèle équivalent demi-rempli dans lequel chaque barreau porte un électron célibataire. Les valeurs des couplages magnétiques entre vanadiums, extraites de nos calculs, permettent d'obtenir les paramètres effectifs de ce modèle et montrent qu'il est frustré.

Les trois jeux de paramètres (t,J) obtenus ne sont pas consistants avec la relation $(J=-4\frac{t^2}{U})$ couramment admise, liant le couplage magnétique, l'intégrale de saut et la répulsion coulombienne U sur les vanadiums (qui est commune aux trois jeux). Nous nous sommes alors intéressés à l'hamiltonien de Hubbard sous-jacent au modèle $t-J$ dont est extraite la relation. Devant l'importance du rôle de l'oxygène des barreaux dans les interactions entre les vanadiums des barreaux, le modèle de Hubbard considéré tient compte non seulement des orbitales magnétiques des vanadiums mais encore de l'orbitale de cet oxygène qui sert de pont aux interactions. Nous avons alors montré que la relation $J=-4\frac{t^2}{U}$, négligeant l'un des deux chemins d'interaction pontée, est inadaptée dans le cas des paramètres t et J agissant sur les barreaux mais que nos résultats sont cohérents avec le modèle de Hubbard. Une méthode d'hamiltonien intermédiaire, utilisant explicitement la valeur des coefficients des fonctions d'onde issues de nos calculs et les différences d'énergie entre états, nous a alors permis d'extraire une partie des paramètres du modèle de Hubbard.

Nous avons alors utilisé les mêmes méthodes pour extraire la valeur des paramètres du modèle $t-J$ représentatif de la phase à basse température. Mais l'apparition dans cette phase de six vanadiums non équivalents a rendu nécessaire l'utilisation des informations sur les fonctions d'onde pour extraire les paramètres de saut entre vanadiums non équivalents. Les résultats

que nous avons obtenus montrent que le modèle demi-rempli basé sur les barreaux reste valable à basse température et que la frustration du système est affaiblie grâce aux distorsions induites par la transition.

Bibliographie

[1] A. Hardy, J. Galy, A. Casalot, M. Pouchard, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **4**, 1056 (1965).

[2] M. Isobe et Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jnp.* **65**, 1178 (1996) ;
Y. Fujii, H. Nakao, T. Yosihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, M. Isobe, Y. Ueda et H. Sawa, *J. Phys. Soc. Jnp* **66**, 326 (1997).

[3] M. Hase, I. Terasaki et K. Uchinokura, *Phys. Rev Lett.* **70**, 3651 (1993).

[4] T. Yoshihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, Y. Fujii, M. Isobe, C. Kagami et Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 744 (1998).

[5] D. Smirnov, P. Millet, J. Leotin, D. Poilblanc, J. Riera, D. Augier et P. Hansen *Phys. Rev. B* **57**, 11035 (1998).

[6] T. Ohama, M. Isobe, H. Yasuoka et Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 545 (1997).

[7] S. Luther, H. Nojiri, M. Motokawa, M. Isobe et Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jnp* **67**, 3715 (1998).

[8] M. Weiden, R. Hauptmann, C. Geidel, F. Steglich, M. Fischer, P. Lemmens et G. Güntherodt, *Z. Phys. B* **103**, 1 (1997) ;
M. Fischer, P. Lemmens, G. Els, G. Güntherodt, E. Ya. Sherman, E. Morré, C. Geibel et F. Steglich, *Phys. Rev. B* **60**, 7284 (1999).

[9] J. Galy, A. Casalot, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Séance C. R. Acad. Sc. Paris C* **262**, 1055 (1966).

[10] A. Carpy et J. Galy, *Acta Cryst. B* **31**, 1481 (1975).

[11] F. Mila, P. Millet et J. Bonvoisin, *Phys. Rev. B* **54**, 11925 (1996).

[12] H. G. Von Schnering, Y. Grin, M. Kaupp, M. Somer R. K. Kremer, O. Jepsen, T. Chatterji et M. Weiden, *Z. Kristallogr.* **213**, 246 (1998) ;
T. Chatterji, K. D. Liß, G. J. McIntyre, M. Weiden, R. Hauptmann et C. Geibel, *Solid Stat. Comm.* **108**, 23 (1998) ;
A. Meetsma, J. L. de Boer, A. Damascelli, T. T. M. Palstra, J. Jegoudez et A. Revcolevschi, *Acta. Cryst. C* **54**, 1558 (1998) ;
M. N. Popova, A. B. Sushkov, S. A. Golubchik, B. N. Mavrin et V. N. Denisov, *J. Exper. Theor. Phys.* **88**, 1186 (1999) ;
K. Tsuda, S. Amamiya, M. Tanaka, Y. Noda, M. Isobe et Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn* **69**, 1939 (2000).

[13] J. W. Bray, H. R. Hart Jr., L. V. Interrante, I. S. Kasper, G. D. Watkins, S. H. Wee et J. C. Bonner, *Phys. Rev Lett.* **35**, 744 (1975) ;
D. E. Moncton, R. J. Birgeneau, L. V. Interrante et F. Wudl, *Phys. Rev Lett.* **39**, 507 (1977).

[14] S. Huizinga, J. Kommandeur, G. A. Sawatzky, B. T. Thole, K. Kopinga, W. J. M de Jonge et J. Roos, *Phys. Rev B* **19**, 4723 (1979).

[15] W. Schnelle, U. Grin et R. K. Kremer, *Phys. Rev.* **B59**, 73 (1999).

[16] L. N. Bulaevskii, A. I. Buzdin et D. I. Khomskii, *Solid State Commun.* **27**, 5 (1978).

[17] A. N. Vasil'ev, V. V. Pryadun, D. I. Khomskii, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, M. Isobe et Y. Ueda, *Phys. Rev. Letters* **81**, 1949 (1998).

[18] M. Köppen, D. Pankert, R. Hauptmann, M. Lang, M. Weiden, C. Geibel, et F. Steglich, *Phys. Rev. B* **57**, 8466 (1998).

[19] Y. Fagot-Revurat, M. Mehring et R. K. Kremer, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4176 (2000).

[20] Z. V. Popović *J. Phys. Cond. Matter* **10**, 513 (1998) ;
Z. V. Popović *Solid. State. Comm.* **110**, 381 (1999) ;
T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe et Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **59**, 3299 (1999) ;
M. J. Konstantinović, Z. V. Popović, A. N. Vasil'ev, M. Isobe et Y. Ueda, *Solid State Comm.* **112**, 397 (1999).

[21] M. V. Mostovoy et D. I. Khomskii *Solid State Comm.* **113**, 159 (2000).

[22] H. Smolinski, C. Gros, W. Weber, U. Peuchert, G. Roth, M. Weiden et C. Geidel, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5164 (1998).

[23] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe et Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3008 (1997).

[24] P. W. Anderson, *Sciences* **23**, 1196 (1987) ;
F. C. Zhang et T. M. Rice, *Phys. Rev.* **B37**, 3759 (1988).

[25] J. Galy, *J. Solid State Chem.* **100**, 229 (1992).

[26] I. de P. R. Moreira, F.Illas, C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, N. Ben Amor et D. Maynau, *Phys. Rev. B* **59**, 6593 (1999).

[27] P. Durand et J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).

[28] W. S. Bacsa, R. Lewandowska, A. Zwick et P. Millet, *Phys. Rev. B* **61**, 14885 (2000).

[29] Suite de programmes CRYSTAL98.
V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N. M. Harrison, R. Orlando et C. M. Zicovich-Wilson.

[30] Suite de programmes MOLCAS4.
K. Anderson, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P. A. Malqvist, J. Olsen, B. Roos, A. J. Sadlej, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, V. Kello, J. Noga, M. Urban, P. O. Widmark, MOLCAS Version 4, Département de Chimie Théorique, Centre de Chimie, Université de LUND, P. O. B. 124, S-221 00 Lund, Suède, Lund 1994.

[31] J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **47**, 4555 (1967) ;
P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey et J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4007 (1981) ;
M. F. Charlot, M. Verdaguer, Y. Journaux, P. de Loth et J. P. Daudey, *Inorg. Chem.* **23**, 3802 (1984) ;
R. Broer et W.J.A. Maaskant, *Chem. Phys.* **102**, 103 (1986) ;
J. Miralles, J. P. Daudey et R. Caballol, *Chem. Phys. Lett.* **198**, 555 (1992) ;
J. Miralles, O. Castell, R. Caballol et J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **172**, 33 (1993) ;
K. Handrick, J. P. Malrieu et O. Castell, *J. Chem. Phys.* **101**, 2205 (1994).

[32] V. M. García, O. Castell, R. Caballol et J.P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett* **238**, 222 (1995) ;
V. M. García, M. Reguero et R. Caballol, *Theor. Chem. Acc.* **98**, 50 (1997).

[33] Suite de programmes CASDI.
N. Ben Amor et D. Maynau, *Chem. Phys. Letters* **286**, 211 (1998).

[34] Z. Barandiarán et L. Seijo, *Can. J. Chem.* **70**, 409 (1992).

[35] S. F. Boys, *R. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960) ;
J.M. Foster et S. F. Boys, *R. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960).

[36] P. Horsch et F. Mack, *Eur. Phys. J. B* **5**, 367 (1998).

[37] W. A. Harrisson, *"Electronic Structure and Properties of Solids."*, Freeman, San Francisco (1980).

[38] A. Damascelli, C. Presura, D. van der Marel, J. Jegoudez et A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **61**, 2535 (2000) ;
Mémoire de thèse d'Andrea Damascelli.

[39] S. Nishimoto et Y. Ohta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2996 (1998) ;
S. Nishimoto et Y. Ohta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3679 (1998) ;

[40] J.P. Malrieu, Ph. Durand et J.P. Daudey, *J. Phys. A : Math. Gen.* **18**, 809 (1985) ;
Pour plus d'informations sur les hamiltoniens effectifs, voir :
Ph. Durand et J.P. Malrieu in *"Ab-initio methods in quantum chemistry."*, ed. K.P. Lawley, John Wiley p. 321 (1987).

[41] Fernand Spiegelmann, communication privée.

[42] J. Lüdecke, A. Jobst, S. van Smaalen E. Morré, C. Geibel et H.-G. Krane, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3633 (1999).

[43] K. Tsuda, S. Amamiya, M. Tanaka, Y. Noda, M. Isobe et Y. Ueda, *J. Phys. Soc Jpn.* **69**, 1935 (2000).

[44] S. van Smaalen et J. Lüdecke, *Europhys. Lett.* **49**, 250 (2000).

[45] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe et Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **59**, 3299 (1999).

[46] T. Ohama, A. Goto, T. Shimizu, E. Ninomiya, H. Sawa, M. Isobe et Y. Ueda, *J. Phys. Soc Jpn.* **69**, 2751 (2000).

[47] P. Thalmeier et P. Fulde *Europhys. Lett.* **94**, 242 (1998) ;
H. Seo et H. Fukuyama, *J. Phys. Soc Jpn.* **67**, 2602 (1998) ;
H. Seo et H. Fukuyama, *J. Phys. Chem. Solid.* **60**, 1095 (1999).

[48] C. Gros et R. Valentí, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 976 (1999).

[49] H. Nakao, K. Ohwada, N. Takesue, Y. Fujii, M. Isobe, Y. Ueda, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs, J. C. Woicik, I. Koyama et Y. Murakami, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4349 (2000) ;
B. Grenier, O. Cepas, L. P. Regnault, J. E. Lorenzo, T. Ziman, J. P. Boucher, A. Hiess, T. Chatterji, J, Jegoudez et A. Revcolevschi, cond-mat/0007025.

[50] J. L. de Boer, A. Meetsma, J. Baas et T. T. M. Palstra, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3962 (2000) ;
M.-H. Whangbo, H.-J. Koo et K.-S. Lee, *Solid State Comm.* **114**, 27 (2000) ;
P. Thalmeier et A. N. Yaresko, *Eur. Phys. J. B* **14**, 495 (2000).

Chapitre 7

Conclusion

Les méthodes de calcul *ab-initio* présentent l'avantage de fournir potentiellement toute l'information sur le composé étudié si tant est qu'une méthode suffisamment sophistiquée soit utilisée. Mais la taille des systèmes d'intérêt rendant impossible l'emploi de méthodes précises, nous sommes conduits à l'utilisation d'une part de modèles chimiques qui représentent la structure de ces composés et d'autre part d'hamiltoniens modèles qui représentent leurs comportements. Nous espérons avoir montré dans cette thèse sur l'étude du comportement de composés magnétiques par l'extraction des interactions à l'œuvre à partir de systèmes simplifiés, l'intérêt et les possibilités qu'offrent ces méthodes quant à la compréhension de tels systèmes.

La première partie de ce travail a consisté à mettre en évidence les domaines de validité des hamiltoniens modèles susceptibles de représenter le comportement de composés formés de sites magnétiques couplés porteurs de deux électrons célibataires chacun. Nous avons d'abord montré que l'hamiltonien de Heisenberg basé sur les spins de chacun des électrons n'est absolument pas adapté à la représentation de ce type de systèmes puis que l'hamiltonien basé sur toutes les formes neutres (deux électrons célibataires par site) possède un domaine de validité étroit qui ne permet pas son utilisation comme espace modèle pour représenter le comportement de métaux de transition. Ce dernier constitue par contre un très bon espace intermédiaire pour l'hamiltonien modèle de Heisenberg basé uniquement sur les triplets locaux, lequel est particulièrement bien adapté pour reproduire le comportement de systèmes fortement corrélés tant que le couplage magnétique entre les sites est petit devant le couplage intra-site. Nous avons alors proposé un nouvel hamiltonien modèle basé lui aussi uniquement sur les triplets locaux mais qui tient compte de manière effective des effets des singulets locaux et dont le domaine de validité est élargi à tous les systèmes fortement corrélés.

La deuxième partie de ce travail a consisté, munis de ces résultats théoriques, à aborder (par des méthodes de calcul *ab-initio*) la physique d'un complexe formé autour d'un ion nickel(II) dont les deux électrons célibataires sont couplés à deux électrons célibataires portés par des groupes co-

ordinants du métal. La simple analyse des fonctions d'onde calculées nous a permis de conclure que la représentation du comportement magnétique de l'ion nickel par un triplet local est absolument justifiée. La principale question qui nous préoccupait était de connaître les causes des modifications très importantes du comportement magnétique qu'entraîne le changement de phase *cis/trans* du complexe. Un hamiltonien de Heisenberg basé sur l'état triplet du nickel (déduit des résultats de calculs portant sur des modèles chimiques réduits spécialement formés pour mettre en évidence l'influence des facteurs géométriques qui pouvaient être incriminés) nous a alors permis de conclure non seulement quant à l'importance relative de chacun des facteurs géométriques, mais encore quant aux effets de la modélisation chimique.

Nous nous sommes enfin intéressés au comportement de $\alpha' NaV_2O_5$, un cristal ionique dont la transition de Spin-Peierls et les autres comportements surprennent et intéressent fortement la communauté des physiciens du solide. Nous avons cherché à extraire par des méthodes précises d'IC la valeur des interactions à l'œuvre dans le composé entre les sites magnétiques (les vanadiums) premiers voisins. De tels calculs ne pouvant être menés sur le système périodique, nous avons extrait ces valeurs à partir de calculs sur des fragments immergés dans un bain de charges et de pseudo-potentiels dont nous avons montré la validité à reproduire les effets du reste du cristal. Les résultats obtenus ont permis de montrer que le comportement de basse énergie du composé est, de part et d'autre de la transition, celui d'un système demi-rempli bidimensionnel dont nous avons extrait les paramètres effectifs. Ces paramètres mettent en évidence une frustration de spin qui est affaiblie à basse température par les changements de structure qu'induit la transition. Nous avons aussi montré l'importance de la contribution d'un des oxygènes pontants aux interactions entre vanadiums. Une méthode d'hamiltonien intermédiaire nous a alors permis, à partir des résultats *ab-initio*, d'extraire les paramètres d'un modèle de Hubbard étendu basé sur les orbitales actives des vanadiums et de cet oxygène pontant. Nous avons pu ainsi apporter une réponse claire à la question de la dimensionnalité du composé en montrant que $\alpha' NaV_2O_5$ se comporte comme un système demi-rempli dont les électrons actifs ne sont pas portés par les seuls vanadiums mais par des entités formées par un oxygène entouré de deux vanadiums. L'exploitation par une méthode DMRG des valeurs des paramètres effectifs de ce modèle demi-rempli a déjà permis à Philippe Maurel de montrer notamment que le système infini dans sa phase haute température a le comportement de chaînes magnétiques décorrélées. Nous espérons maintenant que ces méthodes appliquées aux paramètres du modèle effectif de la phase à basse température permettront d'y voir un peu plus clair quant à la structure électronique, au comportement et à la nature exacte de la transition du composé.

Nous avons ainsi abordé dans cette thèse le problème du choix des hamil-

toniens modèles qui peuvent être employés pour représenter le comportement de systèmes magnétiques afin d'en comprendre les propriétés et avons tenté de faire le lien entre ces modèles et des calculs *ab-initio* en obtenant les valeurs précises des interactions locales entre sites actifs dans deux cas très différents. Dans le premier, ces interactions sont restreintes au couplage entre trois sites magnétiques et dans le second elles agissent entre tous les sites magnétiques premiers voisins d'un réseau cristallin.

Diverses extensions à notre travail peuvent être imaginées et plusieurs voies de recherches s'ouvrent à nous.

Si la transférabilité de l'hamiltonien que nous avons proposé pour aller au-delà de l'hamiltonien de Heisenberg basé sur les états triplets locaux de systèmes à deux électrons et deux orbitales magnétiques par site est avérée, nous avons grand espoir de voir jouer à ce modèle un rôle important dans la détermination à moindre coût des propriétés magnétiques de systèmes comportant un grand nombre de sites.

La méthode que nous avons définie pour vérifier la validité d'un bain à reproduire les effets du reste du cristal sur un fragment nous incite à aller au-delà. Nous nous proposons de mettre au point une méthode qui utilise les résultats de calculs périodiques non plus *a posteriori* pour vérifier si la densité d'état est correctement reproduite mais pour déterminer les valeurs adéquates des intégrales monoélectroniques du fragment.

Nous espérons que les méthodes dont nous avons démontré l'efficacité sur $\alpha' NaV_2O_5$ ouvriront aux calculs *ab-initio* la voie des matériaux chers aux physiciens du solide en leur fournissant des valeurs précises pour les interactions locales qui leur sont indispensables pour déterminer les propriétés de ces systèmes...

Chapitre 8

Annexes

8.1 Les fonctions d'onde du composé $\alpha' NaV_2O_5$.

8.1.1 A haute température.

8.1.1.1 Fonctions d'onde obtenues au niveau DDCI2 sur les barreaux.

Pour le fragment basé sur les barreaux, au niveau DDCI2, les fonctions d'onde du singulet, du triplet et des doublets sont :

$$\begin{aligned}
|\phi_{Sg}\rangle &= 0,84\frac{|d_1p\bar{p}\bar{d_2}\rangle - |\bar{d_1}p\bar{p}d_2\rangle}{\sqrt{2}} + \\
&\quad 0,47\frac{|d_1\bar{d_1}p\bar{d_2}\rangle - |d_1\bar{d_1}\bar{p}d_2\rangle - |d_1\bar{p}d_2\bar{d_2}\rangle + |\bar{d_1}pd_2\bar{d_2}\rangle}{2} + \\
&\quad 0,14\frac{|d_1\bar{d_1}p\bar{p}\rangle + |p\bar{p}d_2\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} + 0,09|d_1\bar{d_1}d_2\bar{d_2}\rangle \\
&\quad +\text{petits termes } \ldots
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|\phi_{Tp}\rangle &= 0,90\frac{|d_1p\bar{p}\bar{d_2}\rangle + |\bar{d_1}p\bar{p}d_2\rangle}{\sqrt{2}} + \\
&\quad 0,38\frac{|d_1\bar{d_1}p\bar{d_2}\rangle + |d_1\bar{d_1}\bar{p}d_2\rangle - |d_1\bar{p}d_2\bar{d_2}\rangle - |\bar{d_1}pd_2\bar{d_2}\rangle}{2} \\
&\quad +\text{petits termes } \ldots
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
|\phi_{D_+}\rangle &= 0,62\frac{|d_1p\bar{p}\rangle + |p\bar{p}d_2\rangle}{\sqrt{2}} \\
&\quad +0,69\frac{2|d_1\bar{p}d_2\rangle - |\bar{d_1}pd_2\rangle - |d_1p\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{6}} \\
&\quad +0,12\frac{|d_1\bar{d_1}d_2\rangle + |d_1d_2\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} + \\
&\quad -0,12\frac{|d_1\bar{d_1}p\rangle - |pd_2\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} \\
&\quad +\text{petits termes } \ldots
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
|\phi_{D_-}\rangle &= 0,65\frac{|d_1p\bar{p}\rangle - |p\bar{p}d_2\rangle}{\sqrt{2}} \\
&\quad +0,65\frac{|\bar{d_1}pd_2\rangle - |d_1p\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} \\
&\quad +0,06\frac{|d_1\bar{d_1}d_2\rangle - |d_1d_2\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} \\
&\quad -0,11\frac{|d_1\bar{d_1}p\rangle + |pd_2\bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} \\
&\quad +\text{petits termes } \ldots
\end{aligned}
$$

8.1.1.2 Fonctions d'onde obtenues au niveau DDCI2 sur le fragment basé sur les montants.

Pour le fragment basé sur les montants, au niveau DDCI2, les fonctions d'onde du singulet, du triplet et des doublets sont :

$$
|\phi_{Sg}\rangle = 0,92\frac{|d_1p_x\bar{p_x}p_y\bar{p_y}\bar{d_2}\rangle - |\bar{d_1}p_xp_x\bar{p_y}p_y\bar{p_y}d_2\rangle}{\sqrt{2}} + \text{petits termes } \ldots
$$

$$
|\phi_{Tp}\rangle = 0,92\frac{|d_1p_x\bar{p_x}p_y\bar{p_y}\bar{d_2}\rangle + |\bar{d_1}p_xp_x\bar{p_y}p_y\bar{p_y}d_2\rangle}{\sqrt{2}} + \text{petits termes } \ldots
$$

$$
\begin{aligned}
|\phi_{D_+}\rangle \;=\; & -0,78\frac{|d_1 p_x \bar{p_x} p_y \bar{p_y}\rangle + |p_x \bar{p_x} p_y \bar{p_y} d_2\rangle}{\sqrt{2}} \\
& +0,46\frac{-2|d_1 \bar{p_x} p_y \bar{p_y} d_2\rangle + |\bar{d_1} p_x p_y \bar{p_y} d_2\rangle + |d_1 p_x p_y \bar{p_y} \bar{d_2}\rangle}{\sqrt{6}} \\
& -0,15\frac{|\bar{d_1} p_x \bar{p_x} p_y d_2\rangle - |d_1 p_x \bar{p_x} p_y \bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} \\
& +0,07\frac{|d_1 \bar{d_1} p_x p_y \bar{p_y}\rangle - |p_x p_y \bar{p_y} d_2 \bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} \\
& -0,04\frac{|d_1 \bar{d_1} p_x \bar{p_x} p_y\rangle - |p_x \bar{p_x} p_y d_2 \bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} \\
& +\text{petits termes } \ldots
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
|\phi_{D_-}\rangle \;=\; & +0,82\frac{|d_1 p_x \bar{p_x} p_y \bar{p_y}\rangle - |p_x \bar{p_x} p_y \bar{p_y} d_2\rangle}{\sqrt{2}} \\
& -0,31\frac{|\bar{d_1} p_x p_y \bar{p_y} d_2\rangle - |d_1 p_x p_y \bar{p_y} \bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} \\
& -0,28\frac{-2|d_1 p_x \bar{p_x} \bar{p_y} d_2\rangle + |\bar{d_1} p_x \bar{p_x} p_y d_2\rangle + |d_1 p_x \bar{p_x} p_y \bar{d_2}\rangle}{\sqrt{6}} \\
& -0,08\frac{|d_1 \bar{d_1} p_x p_y \bar{p_y} d_2\rangle + |d_1 p_x p_y \bar{p_y} d_2 \bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} \\
& +0,04\frac{|d_1 \bar{d_1} p_x \bar{p_x} p_y\rangle - |p_x \bar{p_x} p_y d_2 \bar{d_2}\rangle}{\sqrt{2}} \\
& +\text{petits termes } \ldots
\end{aligned}
$$

8.1.2 A basse température.

8.1.2.1 Fonction d'onde du doublet fondamental obtenu sur le fragment basé sur les barreaux non modulés du feuillet F.

Au niveau DDCI2 :

$$
\begin{aligned}
|\phi_{D_+}^{DDCI2}\rangle \;=\; & +0,45|d_1 p \bar{p}\rangle + 0,45|p \bar{p} d_2\rangle \\
& +0,55|d_1 \bar{p} d_2\rangle - 0,27|\bar{d_1} p d_2\rangle - 0,27|d_1 p \bar{d_2}\rangle \\
& +0,09|d_1 \bar{d_1} d_2\rangle + 0,09|d_1 d_2 \bar{d_2}\rangle \\
& -0,09|d_1 \bar{d_1} p\rangle + 0,09|p d_2 \bar{d_2}\rangle \\
& +\text{petits termes } \ldots
\end{aligned}
$$

8.1.2.2 Fonction d'onde du doublet fondamental obtenu sur le fragment basé sur les barreaux modulés du feuillet F.

Au niveau DDCI2 :

$$\begin{aligned}|\phi_{D_+}^{DDCI2}\rangle &= +0,25|d_1 p\bar{p}\rangle + 0,59|p\bar{p}d_2\rangle \\ &\quad +0,53|d_1\bar{p}d_2\rangle - 0,40|\bar{d_1}pd_2\rangle - 0,13|d_1 p\bar{d_2}\rangle \\ &\quad +0,11|d_1\bar{d_1}d_2\rangle + 0,06|d_1 d_2\bar{d_2}\rangle \\ &\quad -0,06|d_1\bar{d_1}p\rangle + 0,09|pd_2\bar{d_2}\rangle \\ &\quad +\text{petits termes } \ldots\end{aligned}$$

8.1.2.3 Fonction d'onde du doublet fondamental obtenu sur le fragment basé sur les barreaux non modulés du feuillet G.

Au niveau DDCI2 :

$$\begin{aligned}|\phi_{D_+}^{DDCI2}\rangle &= +0,45|d_1 p\bar{p}\rangle + 0,45|p\bar{p}d_2\rangle \\ &\quad +0,55|d_1\bar{p}d_2\rangle - 0,28|\bar{d_1}pd_2\rangle - 0,28|d_1 p\bar{d_2}\rangle \\ &\quad +0,08|d_1\bar{d_1}d_2\rangle + 0,08|d_1 d_2\bar{d_2}\rangle \\ &\quad -0,08|d_1\bar{d_1}p\rangle + 0,08|pd_2\bar{d_2}\rangle \\ &\quad +\text{petits termes } \ldots\end{aligned}$$

8.1.2.4 Fonction d'onde du doublet fondamental obtenu sur le fragment basé sur les barreaux modulés du feuillet G.

Au niveau DDCI2 :

$$\begin{aligned}|\phi_{D_+}^{DDCI2}\rangle &= +0,23|d_1 p\bar{p}\rangle + 0,60|p\bar{p}d_2\rangle \\ &\quad +0,52|d_1\bar{p}d_2\rangle - 0,41|\bar{d_1}pd_2\rangle - 0,11|d_1 p\bar{d_2}\rangle \\ &\quad +0,11|d_1\bar{d_1}d_2\rangle + 0,06|d_1 d_2\bar{d_2}\rangle \\ &\quad -0,05|d_1\bar{d_1}p\rangle + 0,09|pd_2\bar{d_2}\rangle \\ &\quad +\text{petits termes } \ldots\end{aligned}$$