

THESE

présentée au

Laboratoire de Chimie et Physique Quantique - IRSAMC,

Université Paul Sabatier, Toulouse III

Ecole doctorale sciences de la matière

***Dérivations et extractions de hamiltoniens
modèles pour l'étude de composés à propriétés
électroniques remarquables***

par

Roland Bastardis

en vue de l'obtention du

Doctorat de l'Université de Toulouse

délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Spécialité : *Physico-chimie théorique*

Soutenue le 17 octobre 2007 devant la commission d'examen

Directrice de Thèse :	Nathalie Guihéry	Maître de conférence
Président :	Romuald Poteau	Professeur à l'Université Paul Sabatier
Rapporteur :	Chantal Daniel	Directrice de recherche au CNRS
Rapporteur :	Frank Neese	Professeur à l'Université de Bonn
Examineur :	Jean-Jacques Girerd	Professeur à l'Université Paris-Sud
Examineur :	Coen de Graaf	Professeur à l'Université Rovira i virgili

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	i
LISTE DES TABLEAUX	iv
LISTE DES FIGURES	vi
REMERCIEMENTS	x
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 : DÉRIVATION ET EXTRACTION DE HAMILTONIENS MODÈLES	4
2.1 La méthode des fragments immergés	5
2.2 Traitement rigoureux des systèmes fortement corrélés	6
2.2.1 Corrélation non-dynamique	7
2.2.2 Corrélation dynamique	9
2.2.3 Proposition d'un traitement approché de la polarisation dynamique par des calculs de type SCF sous contrainte	13
2.3 Du hamiltonien électronique de Born-Oppenheimer exact aux hamiltoniens modèles	31
2.3.1 Théorie des hamiltoniens effectifs	32
2.3.2 Détermination rationnelle des hamiltoniens modèles	35
2.3.3 Quelques exemples de hamiltoniens modèles couramment employés	37
CHAPITRE 3 : ETUDE DE SYSTÈMES MAGNÉTIQUES PUREMENT HEISENBERG : APPLICATION AU COMPOSÉ $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$	51
3.1 Hamiltonien de Heisenberg dans le cas de deux orbitales magnétiques par centre	52
3.2 Calculs de l'intégrale d'échange du complexe $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$	58
3.3 Analyse du rôle de la corrélation électronique	63

3.3.1	La polarisation de charge et des transfert de charge (TC) .	63
3.3.2	Rôle de la polarisation de spin dans les complexes : $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$ et $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	64
3.3.3	Rôle des états non-Hund	67
3.4	Conclusion	69
CHAPITRE 4 : ORIGINES MICROSCOPIQUES DES COMPORTEMENTS NON HEISENBERG ISOTROPES : APPLICATION AU COMPOSÉ La_2NiO_4		70
4.1	Etude du dimère	70
4.1.1	Etude du fragment	71
4.1.2	Dérivation d'un hamiltonien magnétique à l'ordre quatre de perturbation	74
4.1.3	Contenue physique de l'intégrale d'échange biquadratique .	76
4.2	Etude du Trimère	77
4.2.1	Confrontation du spectre modèle au spectre <i>ab initio</i> . . .	78
4.2.2	Autres termes dans la physique du trimère?	80
4.3	Conclusion	91
CHAPITRE 5 : MANGANITES		92
5.1	Structure en polaron de Zener	95
5.1.1	Modèle de double échange usuel	96
5.1.2	Modèle de Heisenberg	97
5.1.3	Calculs <i>ab initio</i>	99
5.1.4	Modèle de Hubbard tronqué	109
5.1.5	Hamiltonien de Anderson-Hasegawa : Prise en compte des états non-Hund.	121
5.1.6	Localisation des Polarons au sein du cristal	124
5.2	Structure ordonnée en charges	129
5.2.1	Modèle de Heisenberg non symétrique	130
5.2.2	Modèle du double échange usuel dépendant de la géométrie (BG)	133
5.2.3	Modèle raffiné dépendant de la géométrie (NHG)	139

5.2.4	Confrontation des spectres modèles au spectres <i>ab initio</i> .	140
5.2.5	Confrontation des spectres modèles au spectre <i>ab initio</i> et discussion	142
5.3	Conclusion	146
CHAPITRE 6 : CONCLUSION		147

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Valeurs de l'énergie de l'état $^1\sum_g^+$ en ua.	21
2.2	Valeurs de l'intégrale d'échange J . Le nombre de déterminants générés par les différentes méthodes a été pris pour le singulet. . . .	26
2.3	Valeurs de l'intégrale d'échange J . Le nombre de déterminants donné est pour le singulet.	29
3.1	Valeurs des J expérimentales en fonction de l'angle dièdre pour plusieurs composés de Ni pontés par un ligand azido et différents par les ligands externes.	59
3.2	Valeur de J pour les différents angles dièdres. Pourcentage de déviation = $\frac{2*(J_{max}-J_{min})}{J_{max}+J_{min}} * 100$	61
3.3	Poids des différentes fonctions ioniques. Les ioniques 1 possèdent deux électrons dans l'orbitale d_{z^2} , et les ioniques 2 possèdent deux électrons dans l'orbitale d_{xy}	62
3.4	Poids des fonctions du composé $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]_m$ pour un angle $\delta = 0^\circ$. Où la parenthèse indique une fonction normalisée obtenue par combinaison linéaire, exemple $(S_0T_+) = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_0T_++T_+S_0)$	64
3.5	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$. Les valeurs de J sont données en cm^{-1} . La dernière ligne donne la contribution au $\text{CAS}(4,4)+\text{S}$	66
3.6	$[\text{Cu}_2(\mu - \text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Les valeurs de J sont données en cm^{-1} . La dernière ligne donne la contribution au $\text{CAS}(2,2)+\text{S}$	66
3.7	Poids des différents déterminants (renormalisé en fonction du poids du cas) et valeurs du J pour les différents angles dièdres.	68
4.1	Valeurs de J calculées à partir de plusieurs différence d'énergie des états du bas du spectre en meV. Pourcentage de déviation = $\frac{2*(J_{max}-J_{min})}{J_{max}+J_{min}} * 100$	72
4.2	Poids des différents déterminants du singulet. Où IO1 et IO2 sont les ioniques 1 et 2.	73
4.3	Poids des différents déterminants du triplet. Où IO1 et IO2 sont les ioniques 1 et 2	74

4.4	Résultats en meV. Modèle 1= Hamiltonien de Heisenberg, modèle 2= Hamiltonien de Heisenberg + terme biquadratique.	77
4.5	Résultats <i>ab initio</i> (ua) et des modèles (1,2,3,4). Pourcentage de déviations récupérées par rapport au modèle 1 (modèle de Heisenberg).	80
4.6	Valeurs des interactions prises dans les différents modèles.	88
5.1	Occupations des orbitales naturelles des octets pour un CASSCF(9,9) state specific du fondamental.	102
5.2	Occupations des orbitales naturelles des octets obtenues à l'issue d'un calcul CASSCF(11,10)AV (average).	104
5.3	Valeurs des interactions électroniques des modèles de Heisenberg et de ZGP en eV.	108
5.4	Interactions électroniques effectives des différents modèles extraits du spectre MSCAST2.	117
5.5	Paramètres effectifs des différents modèles ajustés sur les résultats MSCASPT2.	122
5.6	Facteurs cristallographiques des différents dimères.	124
5.7	Coefficients des fonctions d'onde et valeurs du t en eV pour les quatre octets.	127
5.8	Occupations des orbitales naturelles pour les quatre premiers oc- tets. L'octet 1 est l'état fondamental du système, son énergie est prise comme référence.	141
5.9	MSCASPT2	142

LISTE DES FIGURES

2.1	Dessin illustrant le bain de charges et les pseudo-potentiels entourant un fragment.	6
2.2	Excitations prises dans un calcul CASSCF.	8
2.3	Excitations prises dans un calcul CAS+S	11
2.4	Excitations prises dans un calcul DDCI2 en plus de celles du CAS+S. 12	
2.5	Excitations prises dans un calcul DDCI en plus de celles du CAS+DDCI2.	13
2.6	Molécule $H_2(Li_2)^+H_2$	15
2.7	Exemple de la polarisation de charge.	16
2.8	Optimisation des orbitales. On localise tout d'abord les orbitales a et b , puis on relaxe les orbitales de coeur en supprimant l'orbitale active, ici b	18
2.9	Diagramme d'orbitales moléculaires de F_2	19
2.10	Procédure d'optimisation des orbitales : on procède tout d'abord à une localisation des orbitales (de 1 à 2), puis les orbitales du coeur sont "relaxées" soit en supprimant l'orbitale b , soit en gelant l'orbitale a (étape 3).	20
2.11	Comparaison des orbitales de valence CASSCI et Δ SCF.(A) orbitales localisées CASSCI, (B) orbitales optimisées pour les formes ioniques.	23
2.12	Fragment Cu_2O_7 du composé La_2CuO_4	25
2.13	Déterminants du CAS.	28
2.14	Orbitales localisées optimisées pour : (a) les formes neutres, (b) les formes à transfert de charge (l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ à couche fermé a été gelé), (c) les ioniques (l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ vide a été supprimé), (d) le double transfert de charge (l'orbitale $2p_x$ vide a été supprimé). . .	30
2.15	Exemple d'un espace cible (pris sur le spectre <i>ab initio</i>) et l'espace modèle.	32
2.16	Intégrale de saut entre deux orbitales a et b	38
2.17	Exemple d'échange direct et indirect.	42

2.18	Quelques chemins possibles (ordre trois et quatre de perturbation) faisant intervenir un ligand pontant. Les énergies des déterminants neutres ont été prises à 0.	44
2.19	Interactions effectives d'un système à valence mixte.	47
2.20	Spectres modèles obtenus à partir du hamiltonien de ZGP. Quatre cas sont représentés en fonction du signe de J et de la différence de celui-ci par rapport à t	48
3.1	Exemple de deux centres avec deux orbitales magnétiques par centre. t_a et t_b sont les intégrales de saut respectives entre les orbitales a_1 , a_2 et b_1 , b_2	52
3.2	Combinaison de déterminants neutres et non-Hund appartenant à l'espace modèle du hamiltonien de Hubbard. Ces produits qui impliquent soit des états fondamentaux atomiques seulement, soit un état fondamental et un état excité S_0 sont dominants dans les fonctions d'ondes des états les plus bas.	54
3.3	Déterminants non-Hund présentant deux doubles occupations. . .	54
3.4	Matrice hamiltonienne de Hubbard.	55
3.5	Composé $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$. δ est le plan dièdre entre les plans formés par les atomes N_1 , N_2 , N_5 , N_6 et N_1 , N_2 , Ni_2	58
3.6	Orbitales actives issues du calcul CASSCF(8,6) du quintet.	60
3.7	Valeurs de J en fonction de l'angle dièdre δ . Les deux régressions pour les résultats expérimentaux et CAS(8,6)+S sont des régressions cubiques, pour les résultats DFT c'est une régression linéaire.	62
3.8	Composé $[\text{Cu}_2(\mu - \text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	65
3.9	Comparaison des angles et des distances entre les deux composés.	65
3.10	Contributions des différentes excitations du CAS+S.	66
4.1	A) Dimère du composé La_2NiO_4 . B) Champ cristallin des Ni (symétrie D_{4h}).	71
4.2	Orbitales localisées obtenues pour le quintet.	73
4.3	Interactions prises en compte dans le dimère de Nickel.	74
4.4	Trimère du composé La_2NiO_4	78

4.5	Interactions prises en compte dans le modèle de Heisenberg ($S = 1$). Les intégrales de saut diagonales sont négligées (flèche en pointillé).	79
4.6	82
4.7	84
4.8	Un exemple de chemins possible faisant intervenir un terme à trois corps. Les accolades indiquent qu'il s'agit d'une combinaison li- néaire plus ou moins (en exposant) des deux déterminants obtenus en échangeant les deux spins.	85
4.9	Confrontation des spectres modèles 1, 2, 4 et 5 au spectre <i>ab initio</i> (calculs DDCI2).	89
5.1	Structure perovskite des manganites.	93
5.2	Levée de dégénérescence des orbitales d des Mn.	94
5.3	a) Structure CE avec un ordre de charge, nous avons une charge 3+ qui alterne avec une charge 4+ le long d'une chaîne. b) Struc- ture CE avec un ordre de polaron de Zener, la délocalisation de l'électron excédentaire dans chaque paires de Mn donne une charge équivalente de 3.5+.	95
5.4	Diagramme de phase du composé PrCaMnO_3 . A. Daoud-Aladine <i>et al</i> , Phys. Rev. Lett. 89 , 097205 (2002)	96
5.5	Réseau de la structure $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$	100
5.6	Fragment Mn_2O_{11} dans son bain de charges.	101
5.7	Orbitales CASSCF(9,9) de l'état octet fondamental.	103
5.8	Orbitales CASSCF(11,10) de l'état fondamental.	105
5.9	Energies du bas du spectre obtenues au niveau CASSCF(11,10) et MS-CASPT2(11,10). Le zéro d'énergie a été pris, dans les deux cas, au barycentre des octets.	106
5.10	Energies du spectre des modèles de Heisenberg et de ZGP ajustées sur le spectre obtenu à l'issue d'un calcul MS-CASPT2(11,10). .	107
5.11	(a) Orbitales en symétrie adaptée, (b) Orbitales localisées, (c) Or- bitales semi-localisées.	109
5.12	Déterminants pris dans le hamiltonien de Hubbard tronqué. . . .	110

5.13	Matrice représentative du hamiltonien de Hubbard tronqué exprimée dans le sous-espace $M_s=7/2$	112
5.14	Schéma illustrant la partie prise perturbativement et variationnellement.	113
5.15	Confrontation des spectres modèles à celui des calculs <i>ab initio</i> . . .	116
5.16	Orbitales localisées.	118
5.17	(a) Délocalisation des orbitales d_{z^2} des Mn. (b) Délocalisation des orbitales γ et ν avec $2p_z$ de l'oxygène pontant. (c) Relocalisation des orbitales γ et ν' , donnant des orbitales d_{z^2} avec des queues de délocalisation sur l'oxygène.	119
5.18	Comparaison des spectres modèles au spectre MSCAS(11,10)PT2.	123
5.19	Dimères étudiés repéré par l'oxygène pontant.	124
5.20	Interaction entre les deux orbitales a_1 et b_1 des Mn.	126
5.21	OM de l'état fondamental du tétramère formé de deux polarons (O_3) pontés par O_2 obtenue au niveau CASSCF(20,19).	127
5.22	fragment du composé de Radealli $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	129
5.23	Courbes adiabatiques (traits forts) et courbes diabatiques (traits en pointillés) pour un système bistable et monostable.	134
5.24	Coordonnées vibrationnelles q pour deux centres dans un environnement octaédrique. Elongation antisymétrique des sphères de coordination.	135
5.25	"Diagramme de phases".	137
5.26	Diagrammes de phases en fonction de l'énergie δ_H des états non-Hund. (a) $\delta_H = 50eV$, (b) $\delta_H = 10eV$, (c) $\delta_H = 5eV$, (d) $\delta_H = 1eV$	140
5.27	Orbitales $d_{x^2-y^2}$ (4,5), d_{z^2} (2,3) et $2p_z$ de l'octet fondamental optimisées en CAS(9,11).	141
5.28	Spectres des différents modèles confrontés au spectre MSCASPT2.	143
5.29	Courbes d'énergie potentielle des huit états optimisés par le modèle DE.	144
5.30	Courbes d'énergie potentielle des huit états optimisés par le modèle NHG.	145

REMERCIEMENTS

Outre l'importance du sujet de thèse, les relations humaines sont au coeur du travail à réaliser. A ce titre, il est une personne qui, pour moi, représente d'une part le pilier central de mon expérience et d'autre part le repère dans les moments de doute. Cette personne est ma directrice de thèse, Nathalie Guihéry, que je tiens particulièrement à remercier et à qui j'exprime toute ma gratitude pour son encadrement, ses précieux conseils, et ses moments d'inquiétude. Je la remercie aussi pour le soutien et la confiance sans cesse renouvelée dont elle a fait preuve à mon égard. Je tiens également à lui exprimer ma reconnaissance pour sa grande disponibilité, sa rigueur scientifique, son enthousiasme qui ont fait progresser ce travail. La confiance qu'elle m'a accordée pendant ces trois années m'a permis de progresser rapidement. Cette thèse n'aurait vu le jour sans sa patience et sa générosité. Sois assurée, Nathalie, de toute mon estime et de mon profond respect.

Je tiens à remercier en particulier :

- Coen de Graff pour son accueil à l'Université Rovira i Virgili de Tarragone, sa collaboration fructueuse, sa confiance, sa disponibilité et ses bons conseils. Ces séjours, en Espagne, m'ont beaucoup apporté.
- Jean-Paul Malrieu pour la gentillesse et l'intérêt qu'il a manifesté à mon égard durant ma thèse. J'ai souvent bénéficié au cours de nos discussions de la générosité dont il fait preuve dans la transmission de son très grand savoir.
- Nicolas Suaud pour ses discussions toujours enrichissantes et la grande qualité de son humour,
- Daniel Maynau de m'avoir apporté sa précieuse aide en informatique et en programmation.

Je remercie les membres du Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, en particulier, Nadine Halberstadt (Ancienne Directrice du Laboratoire) et Fernand Spiegelman, Directeur du Laboratoire, de m'avoir accueilli au sein de leur équipe. J'ai trouvé au LCPQ une ambiance particulièrement favorable pour mener à bien ce travail.

Je remercie aussi Rosa Caballol, de m'avoir permis d'intégrer son équipe durant

quelques mois à l'Université Rovira i Virgili.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury. Je suis très touché de l'honneur que vous me faites en acceptant de juger ce travail. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury et soyez assurés de tout mon respect.

Ainsi, j'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Romuald Poteau, de me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse, à Chantal Daniel et Franck Neese d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci également à Coen de Graaf et Jean-Jacques Girerd, pour avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie aussi Mélanie, ma compagne, qui a su à tout moment me soutenir moralement, me motiver, tout au long de ces dix ans, et qui m'a plus qu'aider dans ce travail. Je tiens aussi à la remercier de ces "sacrifices" qu'elle a du faire pour moi, et qu'elle veuille encore une fois m'accompagner dans une nouvelle aventure...

Finalement j'adresse un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin, en particulier à mon père et à ma mère sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui.

Je dédie donc cette thèse à ceux qui me sont les plus chers, mes parents et Mélanie....

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Grâce à l'évolution et à la performance des nouveaux ordinateurs, les méthodes de la chimie quantique ont permis de traiter des systèmes de plus en plus complexes tels que des composés magnétiques moléculaires ou encore des matériaux fortement corrélés. Elles permettent, en particulier, d'étudier l'origine microscopique de leurs propriétés électroniques remarquables, telles que le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, la magnétorésistance géante, et la supraconductivité. Ces matériaux se caractérisant par la coexistence ou la compétition de différents types de phases, isolants, métalliques, semi-métalliques, etc., la compréhension fondamentale et l'utilisation de leurs propriétés aboutissent à de multiples applications en microélectronique par exemple. Bien que l'exploitation de ces systèmes incombe généralement aux chimistes et physiciens expérimentateurs, leur compréhension demande une connaissance approfondie de leur structure électronique. Cette thèse a pour objectif d'apporter de nouveaux éléments de compréhension des mécanismes électroniques qui gouvernent les systèmes magnétiques moléculaires et cristallins. Dans ce but deux grandes parties pourront être distinguées.

Un premier chapitre méthodologique, sera consacré aux méthodes et outils dont nous disposons pour l'étude de ces systèmes. Bien que les composés moléculaires, pourvu qu'ils soient de taille raisonnable, soient compatibles avec des traitements *ab initio*, il n'en est pas de même pour les composés cristallins fortement corrélés. En effet, ces derniers étant de taille infinie, l'étude *ab initio* explicitement corrélée doit être restreinte à un fragment du cristal. Dès lors, plusieurs problématiques apparaissent telles que, le choix du ou des fragment(s) à étudier, l'influence de l'environnement ou la question du traitement des bords. Une étape nécessaire consiste à identifier les propriétés qui gouvernent le cristal afin d'isoler un fragment tout en respectant la physico-chimie du matériau. L'influence de l'environnement sur le fragment doit être reproduite au mieux. Pour cela nous utilisons la méthode des fragments immergés qui consiste à étudier un fragment du ma-

tériau immergé dans un environnement électrostatique proche de celui du cristal au moyen du hamiltonien électronique de Born-Oppenheimer exact. Par ailleurs, ces matériaux étant généralement fortement corrélés, leurs fonctions d'ondes sont multi-configurationnelles et un traitement rigoureux incluant les corrélations non-dynamique et dynamique s'avère indispensable. Bien qu'il existe des méthodes très sophistiquées du traitement de la corrélation électronique, celles-ci sont néanmoins très gourmandes en temps de calculs et en mémoire vive. Nous montrerons dans ce chapitre méthodologique qu'il est possible d'introduire les effets de la polarisation dynamique par une série de calculs SCF contraints. Cette pratique permettrait de remplacer des méthodes certes très performantes, mais très contraignantes en temps de calculs, par une méthode moins coûteuse.

Bien que l'utilisation du hamiltonien électronique exact dans l'approximation de Born-Oppenheimer procure une connaissance approfondie de la structure électronique locale, la modélisation des propriétés macroscopiques des systèmes qui nous intéressent impose généralement le recours à des hamiltoniens plus simples. Ces hamiltoniens, appelés hamiltoniens modèles, travaillent sur un espace modèle de taille limitée et décrivent correctement les états de basse énergie. Même si, ceux-ci peuvent souvent être anticipés de façon phénoménologique par les expérimentateurs, leur rationalisation et leur validation à partir du hamiltonien électronique exact requiert l'utilisation des méthodes de la chimie quantique. La détermination du hamiltonien modèle pertinent pour l'étude d'un système donné peut être réalisée à partir de la théorie des hamiltoniens effectifs de Bloch. Celle-ci permet d'extraire de façon rationnelle et contrôlée les interactions électroniques dominantes à partir de l'étude *ab initio* du spectre de basse énergie de fragments du cristal. Cette méthode permet non seulement d'extraire des hamiltoniens modèles mais aussi de juger des limites de ces hamiltoniens et de les raffiner si nécessaire.

Les chapitres suivants auront pour but d'appliquer ces méthodes à quelques composés fortement corrélés afin de comprendre la physico-chimie qui les gouverne. Dans ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux composés qui présentent plusieurs couches ouvertes par centre magnétique. Tout d'abord, nous étudierons les différentes contributions à l'intégrale d'échange du composé moléculaire $\text{Ni}_2(\text{azido})_2(\text{NH}_3)_8$. Nous analyserons le rôle de la géométrie

du composé sur les interactions électroniques locales et le rôle de la corrélation électronique sur les contributions participant à l'intégrale d'échange. Dans un second composé magnétique, La_2NiO_4 , nous chercherons à rendre compte des déviations au comportement Heisenberg isotrope. Plus précisément, nous regarderons le rôle des états non-Hund, états excités locaux atomiques, sur la physique d'un dimère et d'un trimère de ce matériau. Dans ce cadre, nous dériverons un nouveau hamiltonien incluant, en plus des échanges bilinéaires et biquadratiques, un opérateur à trois corps. Enfin, nous étudierons deux systèmes de manganites différents par leur ordre de charge. Pour ces deux matériaux, nous étudierons le rôle de la corrélation électronique sur les amplitudes des interactions dominantes de ces composés. Dans un premier temps, nous confronterons les capacités des hamiltoniens de double échange, de Heisenberg, (hamiltoniens dépendant de la géométrie lorsque nous avons une localisation de la charge), à reproduire la physico-chimie de ces composés. Dans un second temps, nous développerons des hamiltoniens plus complexes tel qu'un hamiltonien de Hubbard tronqué, ou un hamiltonien de double échange dépendant de la géométrie et prenant en compte les états excités locaux de type non-Hunds, afin de mieux décrire la physico-chimie du matériau.

CHAPITRE 2

DÉRIVATION ET EXTRACTION DE HAMILTONIENS MODÈLES

Dans ce mémoire deux types de systèmes magnétiques seront distingués :

- les systèmes moléculaires de taille compatible avec un calcul *ab initio* explicitement corrélé,
- les systèmes cristallins de taille infinie.

Dans les deux cas la physico-chimie est généralement gouvernée par les interactions entre un nombre restreint d'électrons occupant des orbitales quasi-dégénérées. Les caractérisations expérimentales permettent, outre la détermination des propriétés macroscopiques, de connaître ces interactions dans les cas où le hamiltonien modèle peut être anticipé de façon phénoménologique. En complément, les méthodes *ab initio* combinées à la théorie des hamiltoniens effectifs permettent quant à elles d'extraire le hamiltonien modèle microscopique de façon contrôlée. Dans ce contexte plusieurs problèmes se posent :

- la taille infinie des composés cristallins, impose de restreindre l'étude *ab initio* à un fragment du matériau. La difficulté étant alors d'isoler ce fragment sans perdre la physico-chimie gouvernant le système,
- les états de basse énergie de ces systèmes sont fortement multiconfigurationnels et l'extraction de valeurs fiables des interactions requiert l'utilisation de méthodes *ab initio* qui introduisent les corrélations non dynamique et dynamique [1],
- enfin, il est parfois nécessaire de dériver de nouveaux hamiltoniens modèles pour lesquels l'identification de l'espace modèle sur lequel ils travaillent et la détermination de leurs différents opérateurs peuvent s'avérer complexes.

Ce chapitre a pour objet d'expliquer la méthode des fragments immergés utilisée ici. Une première partie sera consacrée à l'extraction d'un fragment et à la détermination d'un bain qui reproduit les principaux effets électrostatiques du cristal. Dans un deuxième temps, nous présenterons les méthodes *ab initio* employées ici et nous montrerons qu'il est possible de traiter la polarisation dynamique pour un faible coût calculatoire. Enfin la méthode des hamiltoniens effectifs

utilisée dans la procédure d'extraction sera détaillée dans une dernière partie et les hamiltoniens modèles les plus courants seront introduits.

2.1 La méthode des fragments immergés

L'étude du système infini étant impossible, il est nécessaire de se limiter à une petite partie de celui-ci. Le choix du ou des fragment(s) à étudier implique une bonne connaissance de la physico-chimie du matériau. Cependant, la taille du fragment est souvent imposée par les limites calculatoires des méthodes dont nous disposons.

Les propriétés du fragment isolé étant différentes de celles du fragment pris dans son environnement, nous devons au préalable immerger celui-ci dans un bain de charges et de pseudo-potentiels dont le rôle est de reproduire le champ de Madelung et les principaux effets d'exclusion ¹. Les deux problèmes essentiels qui se posent lorsque nous isolons un fragment du reste du cristal sont :

- le rôle des atomes qui entourent le fragment,
- le maintien de la densité électronique au sein de celui-ci.

La principale fonction de l'environnement est de produire un champ électrostatique appelé champ de Madelung. Ce dernier est généré par un bain de charges qui reproduit le potentiel électrostatique calculé de façon exacte par la méthode de Ewald [2] sur une grille de points au sein du fragment. Le potentiel créé en un point donné étant produit par l'ensemble infini des charges du cristal, il convient de se limiter à un ensemble fini de charges qui, dans notre cas est contenu dans une sphère de rayon de coupure R_c . Ainsi, les charges ponctuelles explicitement considérées sont optimisées pour reproduire le potentiel calculé exactement [3], la position de ces charges, dans le souci de respecter la symétrie du cristal, n'étant pas modifiée. Notons que les charges utilisées dans le calcul exact du potentiel sont en général soit les charges formelles, soit les charges de Mulliken issues d'un calcul périodique.

Les fragments sont en général très chargés négativement et les atomes premiers voisins sont chargés positivement. Afin d'éviter la fuite des électrons vers

¹Le programme utilisé pour l'élaboration du champ de Madelung, est implémenté au Département de physique et chimie organique, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona Espagne.

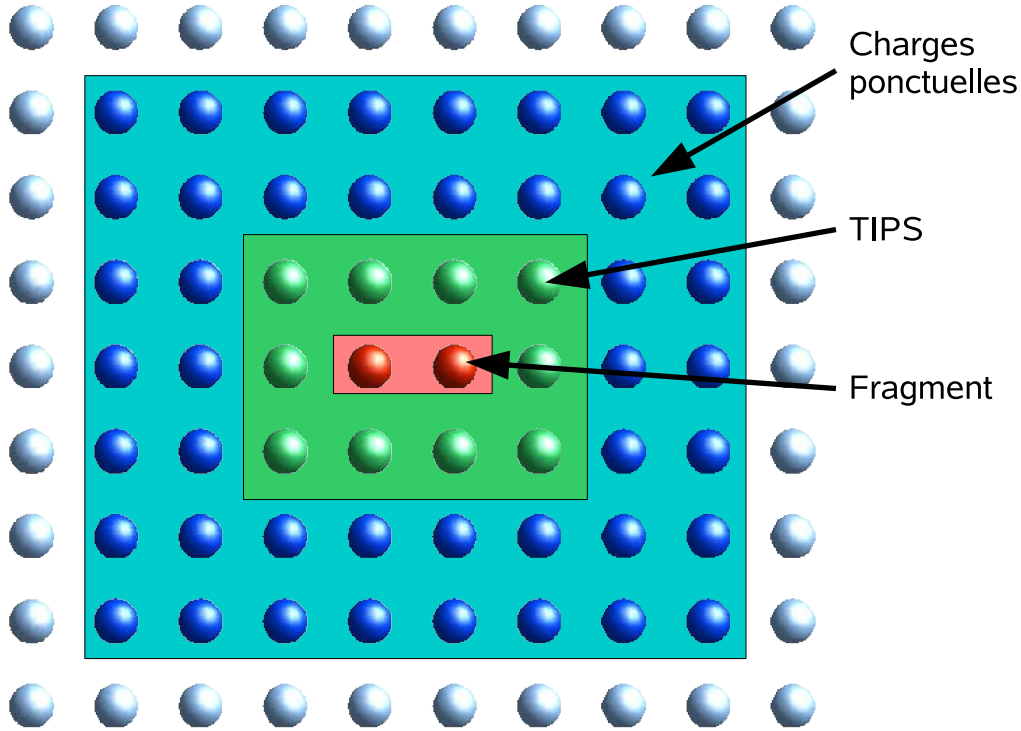


FIG. 2.1 – Dessin illustrant le bain de charges et les pseudo-potentiels entourant un fragment.

les atomes jouxtant le fragment, et donc d'imposer les principaux effets d'exclusion, il est nécessaire de placer des pseudo-potentiels (TIPS, à zéro électron) sur les atomes du bain les plus proches (voir Fig. (2.1)). Ceux-ci se comportent alors comme des "murs" entourant le fragment et garantissant le maintien d'une densité électronique au sein de celui-ci semblable à celle rencontrée dans le cristal.

2.2 Traitement rigoureux des systèmes fortement corrélés

L'étude des matériaux fortement corrélés pour lesquels plusieurs électrons se situent dans des couches ouvertes peut difficilement être réalisée au moyen de méthodes mono-configurationnelles. En effet, les fonctions d'ondes de ces systèmes étant fortement multi-configurationnelles, le traitement de la corrélation non-dynamique est une première étape nécessaire. Dans une description mono-électronique les électrons ne voient que le champ moyen créé par les autres électrons, celle-ci ne permet donc pas de hiérarchiser les poids des formes neutres, ioniques et, non-Hund au sens Valence Bond (VB) [4,5], qui reçoivent ici le même

poids dans la fonction d'onde. Par ailleurs, la détermination précise des interactions électroniques dominantes requiert le traitement des effets de corrélation à courtes distances. La corrélation électronique est souvent séparée en deux parties, corrélation non-dynamique et corrélation dynamique. La corrélation non-dynamique permet de restituer partiellement les poids des différentes formes VB, par exemple dans un traitement MR les poids des formes neutres augmentent par rapport à ceux des formes ioniques qui sont plus hautes en énergie. La corrélation dynamique, quant à elle, permet un plus grand évitement de ces électrons. Par exemple, pour des électrons de spin opposé les effets de la corrélation dynamique sont plus marqués que pour ceux de même spin puisque ces derniers s'évitent déjà conformément au principe d'antisymétrie.

2.2.1 Corrélation non-dynamique

Afin d'introduire la corrélation non-dynamique, une des méthodes possibles est la méthode Multi-Configuration Self-Consistent Field (MCSCF). Cette méthode, qui réalise une interaction de configurations limitée, optimise les coefficients des déterminants de référence apparaissant dans le développement de la fonction d'onde, ainsi que les coefficients des orbitales atomiques (OA) intervenant dans les orbitales moléculaires (OM). Au vu du coût d'une telle méthode son application n'est seulement possible que si le nombre de déterminants de référence est restreint. Le choix de ces références repose donc sur une bonne connaissance de la structure électronique du système étudié.

Une des méthodes MCSCF couramment employée est la méthode Complete Active Space Self-Consistent Field, CASSCF [6] implémentée par exemple dans le logiciel MOLCAS [7–9] que nous utilisons. Cette méthode permet de sélectionner les configurations en séparant les OM (issues par exemple d'un calcul Hartree-Fock (HF)) en trois classes (voir Fig. (2.2)) :

- les orbitales inactives, doublement occupées (2 électrons)
- les orbitales inactives, virtuelles (0 électron) et,
- les orbitales actives ayant une occupation variable (0, 1 ou/et 2 électrons).

L'espace qui constitue les orbitales actives, appelé espace actif orbitalaire, doit être choisi sur des critères physico-chimiques. Souvent, cet espace est constitué

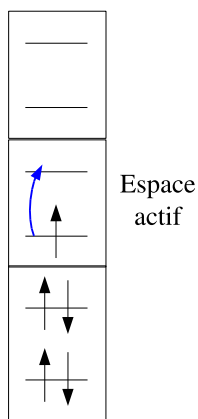


FIG. 2.2 – Excitations prises dans un calcul CASSCF.

des orbitales les plus hautes occupées et les plus basses vacantes si l'on s'intéresse à la spectroscopie de basse énergie du système. Dans un système magnétique impliquant des métaux de transition par exemple, les orbitales actives sont fréquemment les orbitales d du métal magnétique. Une interaction de configuration (IC) complète est alors réalisée dans toutes les orbitales actives. L'expansion factorielle de la taille de l'IC se traduit par un coût calculatoire élevé. La taille de l'espace actif est donc déterminante, nous devons composer entre le désir de mettre dans l'espace actif autant d'orbitales que possible pour décrire la physico-chimie du système et l'obligation de se restreindre à un temps du calcul raisonnable (ce coût étant fonction de la puissance de l'ordinateur utilisé). Cette méthode appelée CASSCF state-specific permet d'obtenir l'état fondamental du système et certains états excités en optimisant les orbitales moléculaires pour chacun des états. Cependant, il existe d'autres méthodes permettant d'obtenir l'énergie de ces états :

- CASCI, où les différents états sont calculés dans un jeu d'orbitales commun et optimisé pour un seul état (sans les réoptimiser). Il s'agit généralement de l'état fondamental du système, ou comme nous le pratiquerons souvent l'état de plus haut spin.
- CASSCFAV (average), qui permet de calculer deux états, voire plus, en optimisant un jeu d'orbitales commun et équitable pour ces états.

La méthode CASSCF, générant tous les déterminants possibles dans l'espace actif, permet de différencier les poids des formes neutres et ioniques au sens VB. Dans le

cas simple et centrosymétrique de deux électrons dans deux orbitales moléculaires actives (g et u pour *gerade* et *ungerade*), les orbitales magnétiques (locales et orthogonales) sont obtenues par combinaison de ces OM :

$$a = \frac{g + u}{\sqrt{2}} \quad (2.1)$$

$$b = \frac{g - u}{\sqrt{2}}. \quad (2.2)$$

La fonction de l'état singulet du CAS $|^1\Psi_{CAS} >$ s'écrit :

$$|^1\Psi_{CAS} > = \lambda |g\bar{g} > - \mu |u\bar{u} >, \quad (2.3)$$

où λ et μ sont positifs. La fonction d'onde exprimée dans la base des orbitales locales a et b s'écrit :

$$|^1\Psi_{CAS} > = \frac{\lambda + \mu}{2} |a\bar{b} + b\bar{a} > + \frac{\lambda - \mu}{2} |b\bar{b} + a\bar{a} >, \quad (2.4)$$

$$|^1\Psi_{CAS} > = \frac{\lambda + \mu}{\sqrt{2}} \Phi_{Neutre} + \frac{\lambda - \mu}{\sqrt{2}} \Phi_{ionique}. \quad (2.5)$$

Les poids des formes neutres en $(\lambda + \mu)^2/2$ augmentent donc au détriment de celui des formes ioniques en $(\lambda - \mu)^2/2$ plus hautes en énergie par rapport à la fonction mono-référentielle $|g\bar{g} >$ (dans laquelle les deux poids sont identiques).

2.2.2 Corrélation dynamique

Le rôle de la corrélation dynamique est crucial dans le travail présenté ici. En effet, l'obtention de valeurs fiables des interactions électroniques nécessite que les énergies relatives et les poids des différentes formes VB soient précis comme nous le constaterons au cours des différentes applications. Nous avons vu que la corrélation non dynamique avait pour principal effet d'augmenter le poids des formes neutres. La pénalité que recoivent les formes ioniques est malheureusement trop importante au niveau CAS et il est crucial d'introduire la corrélation dynamique afin de relaxer ces formes par plusieurs mécanismes que nous présenterons tout de suite.

Parmi les méthodes qui introduisent la corrélation dynamique, deux ont été employées dans ce travail : la méthode CASPT2 [10] (implémentée dans MOLCAS

[7]) et, la méthode MRCI (variationnelle) implémentée dans le programme CASDI [11] développé au Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques de Toulouse.

2.2.2.1 Méthode perturbative CASPT2

La méthode CASPT2 [10] est une méthode multi-configurationnelle perturbative de deuxième ordre. Elle permet de récupérer la partie de la corrélation dynamique liée aux di-excitations sur la fonction d'onde d'ordre zéro obtenue à l'issue d'un calcul CASSCF. Dans certains cas des états intrus non physiques apparaissent. En effet, les calculs sur des composés impliquant des métaux de transition, des actinides, etc., ont souvent beaucoup d'orbitales virtuelles de basse énergie. Les énergies d'excitation des "états" où ces orbitales sont occupées sont souvent très petites, ce qui peut induire une divergence du traitement perturbatif. Afin d'éviter l'apparition d'états intrus, il est possible de les éliminer par un "shift" (décalage) énergétique approprié. Cette technique consiste à rajouter une constante au dénominateur de l'énergie du second ordre de perturbation. A cet effet, trois méthodes différentes sont implémentées dans MOLCAS repérées par les trois mots clés suivants : SHIFT, IMAGINARY, IPEASHIFT. Ces méthodes sont largement développées dans les articles suivants [12–14]. Une autre option de MOLCAS, notée "MS-CASPT2" [15], permet de coupler différents états électroniques obtenus au second ordre de perturbation à l'aide d'un hamiltonien effectif (voir partie (2.3)). Le hamiltonien effectif est construit pour un certain nombre d'états obtenus au niveau CASSCF. Celui-ci présente des éléments de matrice d'interaction entre les différents états du CASSCF. La matrice hamiltonienne correspondante est alors diagonalisée pour obtenir les énergies au second ordre de perturbation de tous les états. Le programme produit également de nouvelles fonctions d'onde effectives, qui sont des combinaisons linéaires des états originaux du CASSCF. Cette option permet donc de "décontracter" la méthode CASPT2.

2.2.2.2 Méthode variationnelle CAS+S (ou CAS+DDCI1)

L'espace CAS+S considère toutes les mono-excitations sur l'ensemble des déterminants de l'espace CAS. Ces différentes excitations, représentées sur la figure (2.3), permettent de tenir compte par exemple de la polarisation dynamique des

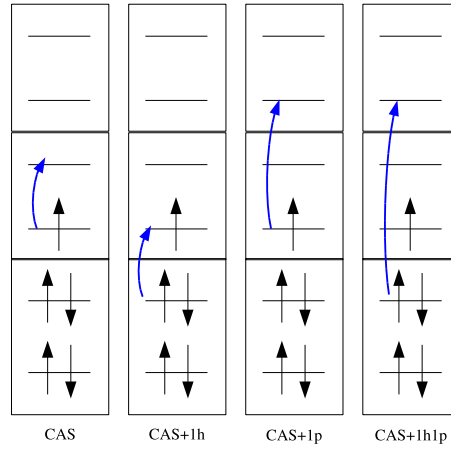


FIG. 2.3 – Excitations prises dans un calcul CAS+S

orbitales inactives sous l'effet des fluctuations du champ électrique dans l'espace actif [16]. Ces mono-excitations sont notées :

- 1h (1 hole) : excitations d'un électron des orbitales inactives occupées vers l'espace actif orbitalaire,
- 1p (1 particule) : excitations d'un électron de l'espace actif vers les orbitales inactives virtuelles,
- 1h1p : excitations d'un électron des orbitales inactives occupées vers les orbitales inactives virtuelles.

Certaines de ces mono-excitations sont en fait des di-excitations faisant, par exemple, intervenir une excitation d'un électron des orbitales inactives occupées vers l'espace CAS et une excitation d'un électron de l'espace CAS vers les orbitales inactives virtuelles. La méthode consiste à diagonaliser la matrice représentative de \mathbf{H} exprimée dans la base des déterminants du CAS et de toutes les mono-excitations. Bien entendu cette matrice peut rapidement atteindre de grandes dimensions devenant alors difficilement diagonalisable exactement. Cependant, seules les valeurs propres les plus basses en énergie nous intéressent ici, des méthodes numériques telle que la diagonalisation de Davidson permettent d'obtenir les premières valeurs propres du système. La polarisation dynamique donne la majeure contribution des effets différentiels de la corrélation dynamique sur les états de basse énergie. Elle permet par exemple la respiration orbitaire et leur hybridation dynamique (dilatation ou contraction des orbitales). L'ensemble de ces

phénomènes induit une augmentation du poids des formes ioniques (sous-estimées au niveau CASSCF) et apporte la polarisation de spin comme nous le montrerons dans le chapitre 2 de cette première partie.

2.2.2.3 Méthode variationnelle CAS+DDCI2

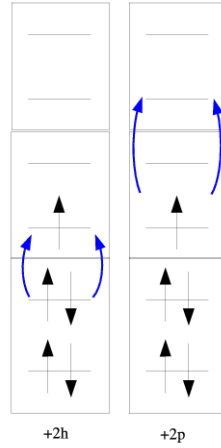


FIG. 2.4 – Excitations prises dans un calcul DDCI2 en plus de celles du CAS+S.

En plus de l'espace CAS+S, les calculs CAS+DDCI2 considèrent tous les déterminants di-excités de type deux trous (2h) ou deux particules (2p) [17] (voir Fig. (2.4)). Cette méthode ajoute la corrélation radiale $ns^2 \rightarrow ms^2$ et $ns^2 \rightarrow (m's)^1(m''s)^1$ et la corrélation angulaire $l^2 \rightarrow (l \pm 1)^2$ et $l^2 \rightarrow (l+1)^1(l+2)^1$ correspondant aux doubles excitations. Celles-ci ont pour effet d'éloigner les électrons up et down. Par exemple la corrélation radiale permet aux deux électrons d'une même orbitale d'être l'un près du noyau et l'autre plus loin, quant à la corrélation angulaire, elle augmente l'évitement des électrons en augmentant la probabilité de trouver la circulation d'un électron à gauche du noyau tandis que l'autre occupe le demi-espace droit [18].

2.2.2.4 Méthode variationnelle CAS+DDCI

Bien que les calculs CAS+DDCI2 donnent des résultats satisfaisants sur des systèmes magnétiques pour lesquels les métaux sont premiers voisins, cette méthode s'avère insuffisante pour décrire des systèmes pour lesquels les métaux sont

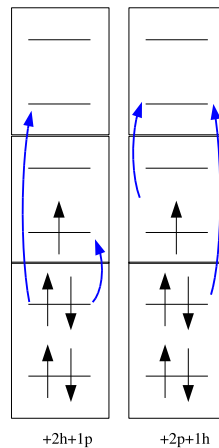


FIG. 2.5 – Excitations prises dans un calcul DDCI en plus de celles du CAS+DDCI2.

pontés par un ligand [19]. En effet, dans ce cas, il est nécessaire que les calculs tiennent compte de la repolarisation des déterminants à transfert de charge entre le ligand et le métal. Dans un calcul CAS+DDCI, toutes les excitations intervenant au second ordre de perturbation sont prises en considération (voir Fig. (2.5)) exceptés les $2h \rightarrow 2p$. Cette méthode permet de décrire correctement des systèmes pontés car elle introduit les mono-excitations sur les configurations à transfert de charge [20] et donne les effets mentionnés au niveau CAS+S sur ces formes. Une autre solution consiste à prendre un espace actif orbitalaire étendu aux orbitales des ligands et d'ajouter toutes les mono-excitations sur celui-ci, il s'agit alors d'un CAS(étendu)+S, voire un CAS(étendu)+DDCI2. Nous illustrerons de façon quantitative les différents effets mentionnés ici dans les chapitres qui suivent.

2.2.3 Proposition d'un traitement approché de la polarisation dynamique par des calculs de type SCF sous contrainte

Bien que les méthodes CAS+S, CAS+DDCI2 ou CAS+DDCI soient des méthodes adaptées à l'étude des systèmes fortement corrélés, celles-ci engendrent un grand nombre de déterminants et ont donc un coût calculatoire élevé. Les limites de ces méthodes sont rapidement atteintes pour des systèmes possédant plusieurs atomes. Au cours de cette thèse j'ai testé une alternative à ces limitations en prenant en compte les effets de la polarisation par une série de calculs de type

SCF. En effet, les principaux effets de la corrélation électronique dans les systèmes magnétiques sont de repolariser les distributions électroniques spécifiques à chacune des formes neutres, ioniques et à transfert de charge. Comme nous l'avons dit précédemment, la méthode CASSCF minimise les énergies du système en optimisant à la fois les orbitales moléculaires (actives et inactives) et les coefficients des différents déterminants engendrés dans l'espace CAS. Cette méthode a donc pour avantage de tenir compte de la distribution des électrons actifs dans leurs orbitales respectives. Cependant, ces orbitales sont les mêmes pour toutes les configurations de l'espace actif, en l'occurrence, pour les déterminants neutres, ioniques et à transfert de charge. Il s'agit là d'une des limitations de cette méthode qui n'optimise pas les orbitales pour les différentes distributions électroniques de l'espace actif. Par exemple, lorsqu'une orbitale active est optimisée pour une occupation par deux électrons, elle est plus diffuse que lorsqu'elle est optimisée pour une occupation par un seul électron (respiration orbitale). L'environnement direct de cette orbitale réagit donc différemment selon son occupation (doublement ou simplement occupée).

Nous voudrions proposer une méthode moins coûteuse qui prend en compte une partie de la polarisation dynamique par une série de calculs de type VB SCF. Cette méthode consiste à optimiser les orbitales et les énergies des différentes fonctions orthogonales VB (OVV) de l'espace CAS obtenue lors d'un calcul CASSCF, tout en contraignant ces fonctions à rester orthogonales entre elles, puis d'habiller cette matrice par les énergies optimisées et de la diagonaliser.

Plus schématiquement cette méthode s'effectue en quatre phases. A partir d'un jeu d'orbitales adaptées à la symétrie obtenu au niveau CASSCF il convient successivement de :

- localiser les orbitales actives,
- calculer les énergies des différentes formes ioniques, transferts de charge si le système en possède, en empêchant que les orbitales actives ne se mélangent lors du processus itératif ²,

²Bien qu'il soit simple de bloquer une orbitale doublement occupées ou de supprimer une orbitale virtuelle avec les syntaxes "Frozen" et "Delete" de MOLCAS par exemple, il est impossible de bloquer une orbitale simplement occupée. Cependant une des méthodes dans MOLCAS permet avec la fonction "Supsym" d'empêcher le mélange entre deux orbitales de même symétrie.

- habiller la matrice d'IC par les énergies des différentes formes OVB obtenues
- et diagonaliser cette matrice afin d'obtenir les valeurs propres des états du bas du spectre.

Afin d'illustrer cette méthode, que l'on appellera Δ SCF, utilisable pour le calcul d'énergie d'excitation et celui d'interaction effectives, quelques exemples sont présentés ci-dessous.

2.2.3.1 Energie de polarisation dans l'état fondamental d'un système à valence mixte très polarisable : système modèle $\text{Li}_2^+(\text{H}_2)_2$

Le système modèle que nous nous proposons d'étudier ici est un système linéaire à valence mixte constitué de deux atomes de lithium. Afin d'obtenir un environnement polarisable, deux molécules H_2 colinéaires ont été placées symétriquement de part et d'autre des deux atomes de Li (voir Figure (2.6)). La distance séparant les deux Li est de 9 . Cette distance très longue a été choisie afin de mettre en évidence les effets de polarisation. Lorsque la charge négative de l'électron excédentaire d'un Li se situe par exemple sur l'atome Li_1 , son environnement, c'est-à-dire l'atome H le plus proche, tend à créer une charge positive (voir Figure (2.7)). La polarisation des H_2 voisins n'est pas prise en compte dans les calculs CASSCF, mais elle l'est au niveau CAS+S grâce aux mono-excitations [21].

Notre objectif est de tenir compte de la polarisation de charge au niveau CASSCF à l'aide de la méthode Δ SCF. Un problème bien connu dans les composé à valence mixte est celui de la brisure de symétrie se produisant lors d'une optimisation SCF ou CASSCF. En effet, lors de ces optimisations, consistant à diagonaliser l'opérateur de Fock dans un processus itératif, il se peut que la dépendance de cet opérateur à ses solutions induise une brisure de symétrie, c'est-à-dire, les orbitales deviennent dissymétriques. Si cette solution est plus basse en énergie, le processus converge vers une solution non symétrique. Bien que cette solution soit artéfactuelle, elle a une origine physique [21]. Par exemple, dans notre cas



FIG. 2.6 – Molécule $\text{H}_2(\text{Li}_2)^+\text{H}_2$.

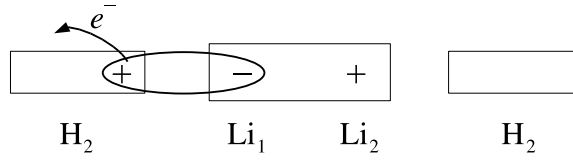


FIG. 2.7 – Exemple de la polarisation de charge.

où l'électron est délocalisé entre les deux Li, en orbitale locale a et b , l'électron est susceptible d'aller sur les deux centres donnant les formes Li^+Li^- , Li^-Li^+ . Comme nous l'avons vu, les électrons de l'environnement voient un champ électrique différent. Au niveau du calcul CASSCF, le champ ressenti par les électrons de l'environnement est un champ moyen. Un calcul du type CAS+S récupère la partie de la relaxation électronique mais celle-ci est aussi obtenue dans la solution à symétrie brisée convergeant sur une des deux formes limites. Pour éviter le problème de la brisure de symétrie, une solution consiste à effectuer un calcul CASSCF Average optimisant à la fois les orbitales pour les deux formes.

L'espace actif est constitué des déterminants obtenus en plaçant un électron dans l'une des deux orbitales locales orthogonales a et b (à caractère essentiellement $2s$) des Li obtenues par une rotation de $\pi/4$ des orbitales g et u adaptées à la symétrie. Les déterminants de référence en symétrie adaptée sont :

$$\phi_g = |\text{core}.g|, \quad (2.6)$$

$$\phi_u = |\text{core}.u|, \quad (2.7)$$

où "core" représente les orbitales inactives. Les déterminants exprimés dans la base des orbitales locales sont :

$$\phi_a = |\text{core}.a|, \quad (2.8)$$

$$\phi_b = |\text{core}.b|, \quad (2.9)$$

La matrice d'IC CASSCI s'exprime dans la base des déterminants ϕ_a et ϕ_b :

$$\begin{pmatrix} \phi_a & \phi_b \\ E_0 & t_{ab} \\ t_{ab} & E_0 \end{pmatrix}$$

où t_{ab} est l'intégrale de saut entre a et b définie comme :

$$t_{ab} = \langle \phi_a | \mathbf{H} | \phi_b \rangle, \quad (2.10)$$

$$= \frac{\langle \phi_g | \mathbf{H} | \phi_g \rangle - \langle \phi_u | \mathbf{H} | \phi_u \rangle}{2} = \frac{E_g - E_u}{2}. \quad (2.11)$$

Les calculs *ab initio* ont été réalisés au niveau CASSCF(1,2) avec les bases suivantes :

- ANO(3s, 1p, 1d) pour les Li,
- ANO(2s, 1p) pour les H.

Les énergies obtenues sont :

$$E_u = E_0 + |t_{ab}| = -16.932980 \text{ ua}, \quad (2.12)$$

$$E_g = E_0 - |t_{ab}| = -16.934709 \text{ ua}, \quad (2.13)$$

d'où une valeur de $t_{ab} = 8.65 \cdot 10^{-4}$ ua et de $E_0 = -16.933845$ ua. Au niveau CAS+S, la valeur obtenue de E_g est -16.935251 ua, soit $5.42 \cdot 10^{-4}$ ua plus basse que celle obtenue au niveau CASSCF(1,2). Cette différence d'énergie est due à la polarisation de la charge qu'ajoute le calcul CAS+S.

Pour récupérer cette différence d'énergie au niveau CASSCF, nous devons relaxer, par exemple, les orbitales du déterminant ϕ_a où l'orbitale a possède l'électron excédentaire tout en supprimant l'orbitale b pour éviter un transfert de l'électron entre ces deux orbitales (voir figure (2.8)).

Ainsi les orbitales du coeur se polarisent sous l'effet de la charge (-) créée par l'électron sur l'orbitale a , $\phi'_a = |core'.a|$, (voir Figure (3.4)) et de la charge (+) sur B. L'énergie $E'_0 = \langle \phi'_a | \mathbf{H} | \phi'_a \rangle$ ainsi obtenue est de -16.934247 ua, ce qui nous

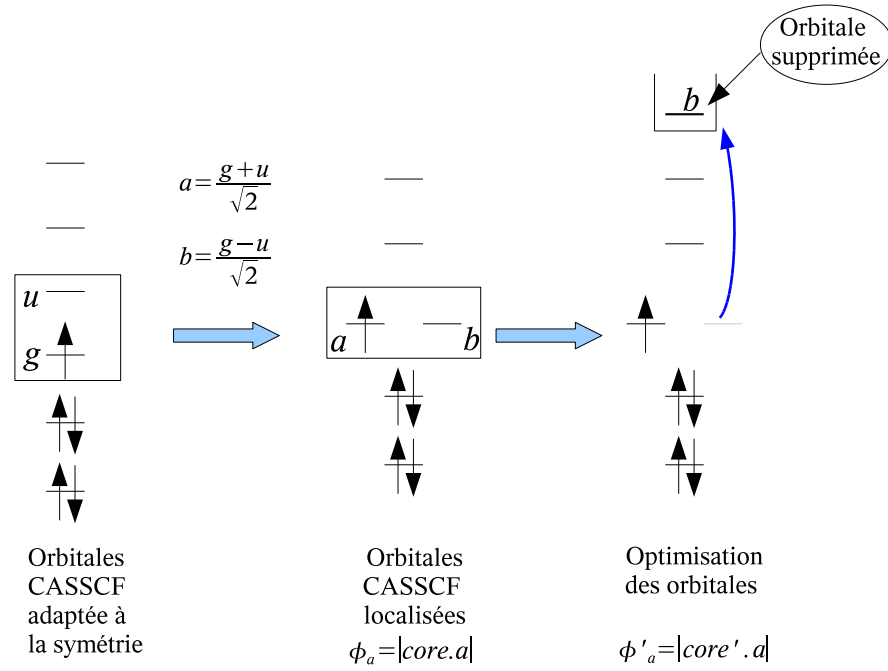


FIG. 2.8 – Optimisation des orbitales. On localise tout d’abord les orbitales a et b , puis on relaxe les orbitales de coeur en supprimant l’orbitale active, ici b .

donne une nouvelle énergie pour E'_g , par la méthode Δ SCF, de :

$$E'_g = E'_0 - |t_{ab}| = -16.935112 \text{ ua.} \quad (2.14)$$

La différence d’énergie entre les calculs CAS+S et Δ SCF pour E_g n’est plus que de $1.39 \cdot 10^{-4}$ ua, la méthode Δ SCF permet donc de prendre en compte 75 % de la polarisation de charge.

Passons maintenant à un système réel, F_2 , afin de pousser notre étude sur la polarisation dynamique et sur la méthode Δ SCF.

2.2.3.2 Energie de liaison d’un système chimique réel F_2

La molécule F_2 présente une liaison simple covalente, dont la fonction d’onde de l’état fondamental, $^1\Psi_g$, est dominée par des configurations neutres. Cet état est affecté par les effets massifs de la polarisation dynamique.

La fonction d’onde de l’état singulet fondamental $^1\Psi_g$ obtenue au niveau CASSCF(2,2) dont les orbitales actives sont σ et σ^* , est formée par une com-

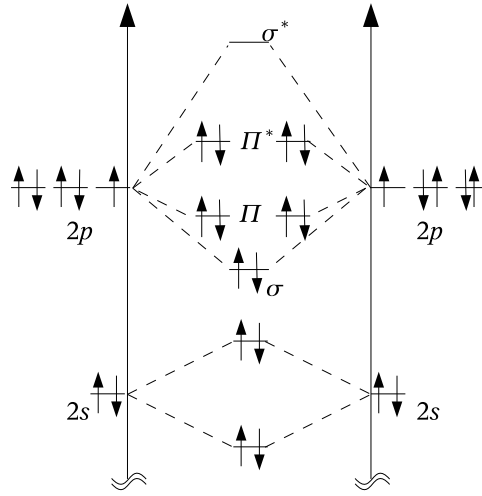


FIG. 2.9 – Diagramme d'orbitales moléculaires de F_2 .

binaison des déterminants neutres et ioniques (voir Eq.(2.4)) (voir figure (2.9)) :

$${}^1\Psi_g = |core \left(\frac{\lambda + \mu}{2} \right) (a\bar{b} + b\bar{a}) + \left(\frac{\lambda - \mu}{2} \right) (a\bar{a} + b\bar{b})|, \quad (2.15)$$

où a et b sont les orbitales localisées orthogonales de caractère $2p_\sigma$. La matrice CASCI obtenue dans la base des déterminants neutres et ioniques exprimés dans le jeu des orbitales locales a et b s'écrit :

$$\begin{array}{cc|cc} a\bar{b} & \bar{a}b & a\bar{a} & b\bar{b} \\ \hline \begin{pmatrix} E_N & K & t_{ab} & t_{ab} \\ K & E_N & t_{ab} & t_{ab} \\ t_{ab} & t_{ab} & E_I & K \\ t_{ab} & t_{ab} & K & E_I \end{pmatrix} \end{array}$$

où K est l'intégrale d'échange direct définie comme $K = \langle a\bar{b} | \mathbf{H} | b\bar{a} \rangle$, t_{ab} l'intégrale de saut entre les orbitales locales a et b , E_N et E_I étant les énergies des formes neutres et ioniques respectivement. Les calculs *ab initio* ont été effectués avec des bases ANO (4s, 3p, 1d) (tous électrons). Les différentes interactions calculées au

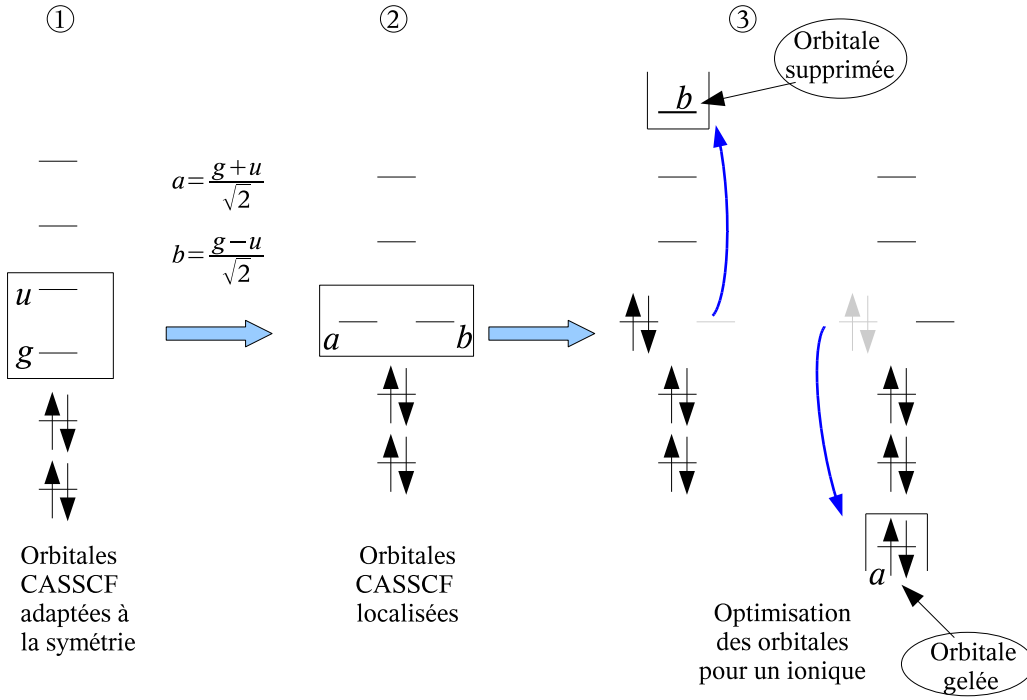


FIG. 2.10 – Procédure d'optimisation des orbitales : on procède tout d'abord à une localisation des orbitales (de 1 à 2), puis les orbitales du coeur sont "relaxées" soit en supprimant l'orbitale b , soit en gelant l'orbitale a (étape 3).

niveau CASSCF(2,2) donnent les valeurs suivantes :

$$K = 0.0075 \text{ ua}, \quad (2.16)$$

$$t_{ab} = -0.2487 \text{ ua}, \quad (2.17)$$

$$U = E_I - E_N = 0.5801 \text{ ua}. \quad (2.18)$$

L'énergie E_I étant de -197.981894 ua, l'énergie E_g de l'état $^1\Psi_g$ est :

$$E_g = -198.840264 \text{ ua}. \quad (2.19)$$

Au niveau CAS+S, qui tient compte de la polarisation dynamique, l'énergie de l'état $^1\Sigma_g^+$, E_g est de -198.902298 ua, soit $6.2 \cdot 10^{-2}$ ua plus basse que celle obtenue au niveau CASSCF. Cette différence d'énergie, tient au fait qu'au niveau CASSCF les poids relatifs des formes neutres et ioniques sont fixés à partir d'un même jeu d'orbitales qui n'est pas adapté aux formes ioniques. La conséquence principale

	CASSCF	Δ SCF	CASSCF+S
E_g	-198.840264	-198.908937	-198.902298

TAB. 2.1 – Valeurs de l'énergie de l'état $^1\sum_g^+$ en ua.

de l'approximation CASSCF est donc de sous-estimer le poids de ces formes et d'exagérer la valeur de leur énergie E_I . Afin de tenir compte au niveau SCF de la polarisation dynamique qui redonne du poids aux formes ioniques et d'abaisse leur énergie E_I , des calculs Δ SCF sur les états ioniques et neutres ont été réalisés. Pour l'optimisation de l'état ionique, il suffit de supprimer l'orbitale b vide ou de geler l'orbitale a doublement occupée (voir figure (2.10)) et de relaxer les autres orbitales. Dans le cas présent, c'est l'orbitale b vide qui a été supprimé et les autres orbitales relaxées, c'est-à-dire l'orbitale de l'espace actif doublement occupée a et les orbitales de coeur. Pour l'optimisation des formes neutres, nous avons utilisé la fonction "SUPSYM" de MOLCAS qui empêche les orbitales a et b de se mélanger lors du processus d'optimisation. La figure (2.11) montre les orbitales optimisées pour les formes neutres et ioniques. Plusieurs remarques s'imposent :

- les orbitales doublement occupées sur le centre portant la charge négative sont plus diffuses, au contraire des orbitales situées sur le site positif qui se contractent (respiration orbitalaire),
- les orbitales de F^- ont tendance à se déformer vers F^+ par attraction, contrairement aux orbitales de F^+ qui s'inclinent loin du centre négatif (corrélation angulaire).

Dans ce jeu d'orbitales, les nouvelles valeurs obtenues pour les énergies E'_N et E'_I sont :

$$E'_N = -198.561994 \text{ ua}, \quad (2.20)$$

$$E'_I = -198.218420 \text{ ua}, \quad (2.21)$$

soit une valeur de $U' = E'_I - E'_N = 0.3436$ ua, bien inférieure à la valeur de U calculée précédemment.

Le tableau (2.1) reporte les valeurs de l'énergies de l'états $^1\sum_g^+$ au niveau CASSCF, Δ SCF, et CAS+S. L'énergie de l'état $^1\sum_g^+$ avec la méthode Δ SCF

est pratiquement identique à celle issue d'un calcul CAS+S. Le fait d'avoir tenu compte de la polarisation dynamique dans les calculs SCF donne donc une énergie proche de celle du niveau CAS+S. Un calcul antérieur sur cette molécule, dans une base 6.31G*, avait obtenu une énergie de dissociation de l'état fondamental $^1\sum_g^+$ de la molécule en assez bon accord avec l'expérience 42 Kcal/mol⁻¹ pour 38 Kcal/mol⁻¹ d'après l'expérience [22]. Notons que le calcul de l'énergie de dissociation de cette molécule est particulièrement difficile à obtenir, elle n'est pas liée au niveau SCF (-35 Kcal/mol⁻¹) et le calcul CASSCF ne donne que le tiers de celle-ci [23], la repolarisation dynamique joue un rôle crucial dans cette liaison covalente. Dans la base ANO, que nous avons utilisée, le calcul CASSCF+S surestime malheureusement assez significativement l'énergie de liaison (48 Kcal/mol⁻¹).

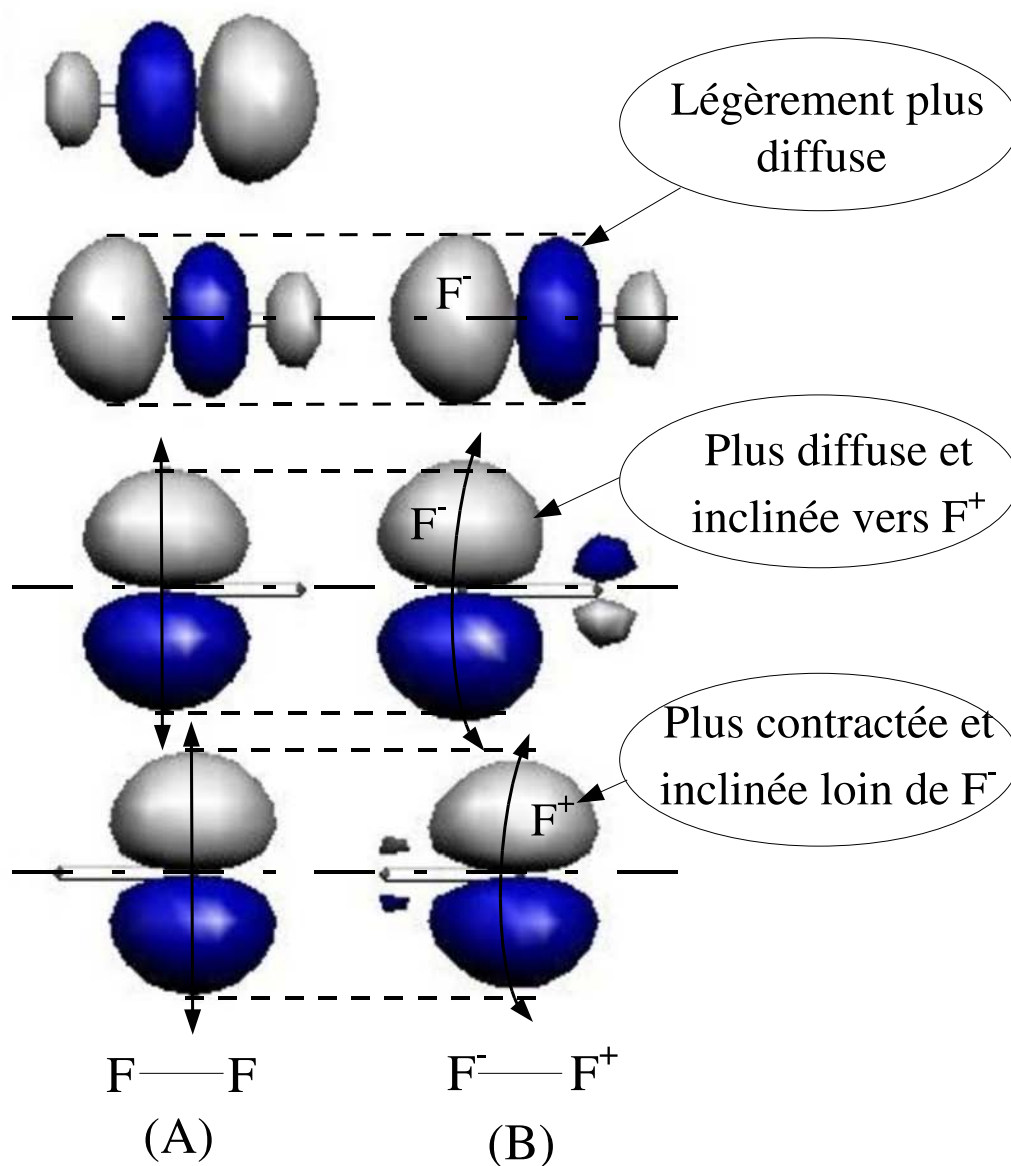


FIG. 2.11 – Comparaison des orbitales de valence CASSCI et Δ SCF. (A) orbitales localisées CASSCI, (B) orbitales optimisées pour les formes ioniques.

2.2.3.3 Intégrale d'échange d'un système magnétique : La_2CuO_4

Comme nous l'expliquerons plus loin (cf. partie (2.3.3.3)), l'intégrale d'échange J dans les cuprates se calcule comme la différence d'énergie entre les états singulet et triplet. Cette intégrale effective peut être vue comme la somme de plusieurs contributions : l'échange direct (K), la polarisation de spin (SP), les interactions entre les différentes formes neutres, ioniques et à transfert de charge métal-ligand (TC) (cf. partie (2.3.3.3)). Comme nous venons de le voir dans le cas de la molécule F_2 , au niveau CASSCF les poids des formes ioniques sont sous-estimés. La principale conséquence est que la valeur de U (différence entre les énergies des neutres et ioniques) est beaucoup trop grande. La contribution antiferromagnétique de l'intégrale d'échange J étant proportionnelle à $-\frac{2t^2}{U}$ (cf. partie (2.3.3.3)), la valeur de J , en valeur absolue, est trop faible. Au niveau CAS+S, les mono-excitations apportent d'une part la polarisation de charge qui redonne du poids aux formes ioniques (c'est-à-dire abaisse leur énergie U par rapport à celle formes neutres), et d'autre part la polarisation de spin (cf. Chapitre II). Dans le cas de systèmes pontés, cette méthode (CAS+S) est insuffisante pour le calcul de l'intégrale d'échange J . En effet, cette dernière peut contenir une contribution due aux transferts de charge entre le ligand et le métal (mécanisme de superéchange). Une bonne évaluation de l'intégrale d'échange requiert alors l'utilisation de méthodes extrêmement coûteuses telles que CASS+DDCI ou encore CAS-étendu+S élargi aux orbitales pontantes. Nous nous proposons ici de montrer dans le cas du système magnétique La_2CuO_4 qu'il est possible d'extraire une valeur satisfaisante de J au niveau ΔSCF (voir Fig. (2.12)).

En première approximation, les deux $\text{Cu}(d^9)$ du dimère sont pontés par un oxygène O^{2-} . Les distances Cu-O dans le plan XY sont équivalentes et valent 1.89 . Le long de l'axe Z cette distance est de 2.41 . Des calculs *ab initio* antérieurs [24] réalisés sur des dimères et des tétramères ont montré que les calculs de l'intégrale d'échange pouvaient être réalisés sur des fragments constitués des seuls atomes du plan XY , les oxygènes apicaux plus éloignés étant pris dans le bain.

Afin d'analyser les principaux effets des contributions à l'intégrale d'échange, deux types de calculs ont été réalisés :

- dans un premier temps, nous avons effectué des calculs ΔSCF en nous basant

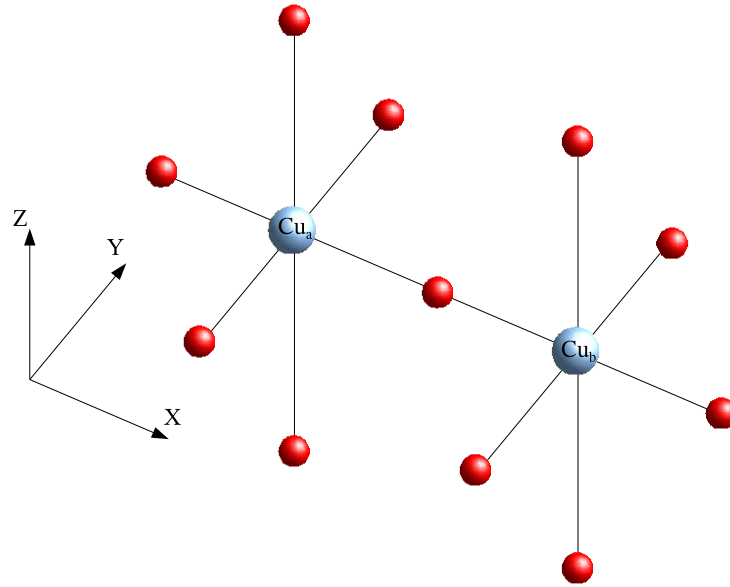


FIG. 2.12 – Fragment Cu_2O_7 du composé La_2CuO_4 .

sur un CAS(2,2), où l'espace actif orbitalaire occupé par deux électrons est constitué des orbitales magnétiques $d_{x^2-y^2}$ des deux Cu, afin de juger les aptitudes de notre méthode à reproduire les principaux effets de polarisation d'un CAS+S,

- dans un second temps, nous avons souhaité étendre l'utilisation de la méthode ΔSCF à un espace actif du CAS plus grand afin d'introduire l'ensemble des effets de polarisation nécessaires à l'obtention de résultats comparables à l'expérience. Pour cela nous avons réalisé des calculs CAS étendu, calcul CAS(4,3) où l'espace actif est élargi à l'orbitale $2p_\sigma$ de l'oxygène pontant et à ses deux électrons.

2.2.3.3.1 CAS-minimal En se limitant aux orbitales magnétiques localisées, les différents déterminants engendrés dans l'espace CAS pour le sous-espace de spin $Ms = 0$ sont des neutres $|a\bar{b}|$ ou $|\bar{a}b|$ et des ioniques $|a\bar{a}|$ ou $|\bar{b}\bar{b}|$, soit un total de quatre déterminants dans l'espace CAS. La matrice CASCI obtenue dans le

	CAS(2,2)	CAS(2,2)+S	CAS(2,2)+DDCI2	CAS(2,2)+DDCI	Exp
Nombre déterminants	4	17672	24487	2608097	
E_T (ua)	-594.746000	-594.755639	-594.755693	-594.934413	
E_S (ua)	-594.747299	-594.758725	-594.758933	-594.939244	
J (meV)	-35	-84	-88	-131	-134
Pourcentage de J	26	63	66	98	

TAB. 2.2 – Valeurs de l’intégrale d’échange J . Le nombre de déterminants générés par les différentes méthodes a été pris pour le singulet.

sous-espace du singulet (valeurs en ua) est :

$$\begin{pmatrix} |a\bar{b}| & |\bar{a}b| & |a\bar{a}| & |b\bar{b}| \\ \hline 0.0000 & 0.0001 & -0.0173 & -0.0173 \\ 0.0001 & 0.0000 & -0.0173 & -0.0173 \\ -0.0173 & -0.0173 & 0.9020 & 0.0001 \\ -0.0173 & -0.0173 & 0.0001 & 0.9020 \end{pmatrix}$$

L’énergie des formes ioniques dans le jeu des orbitales délocalisées est donc de $U = 24.5$ eV. En réoptimisant les formes ioniques par la méthode Δ SCF, l’énergie obtenue est de $U' = 12.25$ eV donnant, en diagonalisant la nouvelle matrice CASCI habillée par l’énergie des formes ioniques, un $J_{\Delta\text{SCF}} = -93$ meV. Les valeurs de J calculées à différents niveaux de corrélation (CAS(2,2), CAS(2,2)+S, CAS(2,2)+DDCI2, et CAS(2,2)+DDCI) sont données dans le tableau (2.2). La dernière ligne du tableau donne le pourcentage de J calculé par rapport au J expérimental ($\frac{J_{\text{calc}}}{J_{\text{exp}}} * 100$). Au niveau CAS(2,2) nous avons seulement 26 % de la valeur expérimentale, cette méthode, ne tenant pas compte de la corrélation dynamique, est clairement insuffisante pour évaluer J . Par contre, dès que l’on tient compte de celle-ci dans nos calculs, J augmente jusqu’à une valeur de -131 meV au niveau DDCI soit 98 % de la valeur expérimentale. L’intégrale d’échange $J_{\Delta\text{SCF}}$ ne donne que 69 % de la valeur expérimentale. Ce résultat est donc comparable à celui des calculs CAS(2,2)+S et CAS(2,2)+DDC2, mais pas à celui d’un calcul CAS(2,2)+DDCI. Ceci n’est pas un résultat très étonnant. En effet, jusqu’ici seules les formes ioniques ont été optimisées. Il manque donc la repolarisation des transferts de charge entre le ligand et les deux métaux. Retenons cependant que

la méthode Δ SCF reproduit parfaitement les résultats CAS+S.

2.2.3.3.2 CAS-étendu Afin de tenir compte des autres effets nécessaires à l'obtention d'une valeur comparable à la valeur expérimentale, il convient d'étendre l'espace actif à l'orbitale du ligand possédant le plus grand recouvrement avec l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ des deux Cu, et d'optimiser les orbitales pour les configurations à transfert de charge. Si la méthode permettant de repolariser les formes à transferts de charge reste la même que précédemment, sa mise en oeuvre présente ici une plus grande difficulté. En effet, pour l'optimisation des configurations ioniques il suffisait de supprimer l'orbitale vide. Les déterminants à transfert de charge entre le ligand et les métaux contiennent des orbitales (l) du ligand à couches ouvertes (voir Figure (2.13)), qui ne peuvent être ni gelées ni supprimées. Prenons par exemple le déterminant à transfert de charge $|a\bar{a}l\bar{b}|$ dans le sous-espace $Ms = 0$. Lors de l'optimisation de l'énergie d'un tel déterminant, l'orbitale a peut être gelée car elle possède deux électrons. Par contre, les deux orbitales l et b possédant toutes deux un électron de spin opposé peuvent se mélanger. Afin d'éviter ce mélange, une des solutions possibles est de calculer les énergies des formes à transfert de charge dans le sous-espace $Ms = 1$, où le spin des électrons des orbitales l et b est identique, par exemple $|a\bar{a}lb|$.

La matrice CASCI dans le sous espace $Ms = 0$, où l'espace actif est étendu à l'orbitale de la $2p_\sigma$ de l'oxygène pontant, s'écrit :

ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7	ϕ_8	ϕ_9
0.0000	0.0001	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	-0.0173	-0.0173	0.0019
0.0001	0.0000	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	-0.0173	-0.0173	0.0019
0.0008	0.0008	0.7150	0.0139	-0.0116	0.0019	-0.0908	0.0008	0.0176
0.0008	0.0008	0.0139	0.7150	0.0019	-0.0116	-0.0908	0.0008	0.0176
0.0008	0.0008	-0.0116	0.0019	0.7150	0.0139	0.0008	-0.0908	0.0176
0.0008	0.0008	0.0019	-0.0116	0.0139	0.7150	0.0008	-0.0908	0.0176
-0.0173	-0.0173	-0.0908	-0.0908	0.0008	0.0008	0.9020	0.0001	0.0139
-0.0173	-0.0173	0.0008	0.0008	-0.0908	-0.0908	0.0001	0.9020	0.0139
0.0019	0.0019	0.0176	0.0176	0.0176	0.0176	0.0139	0.0139	1.5702

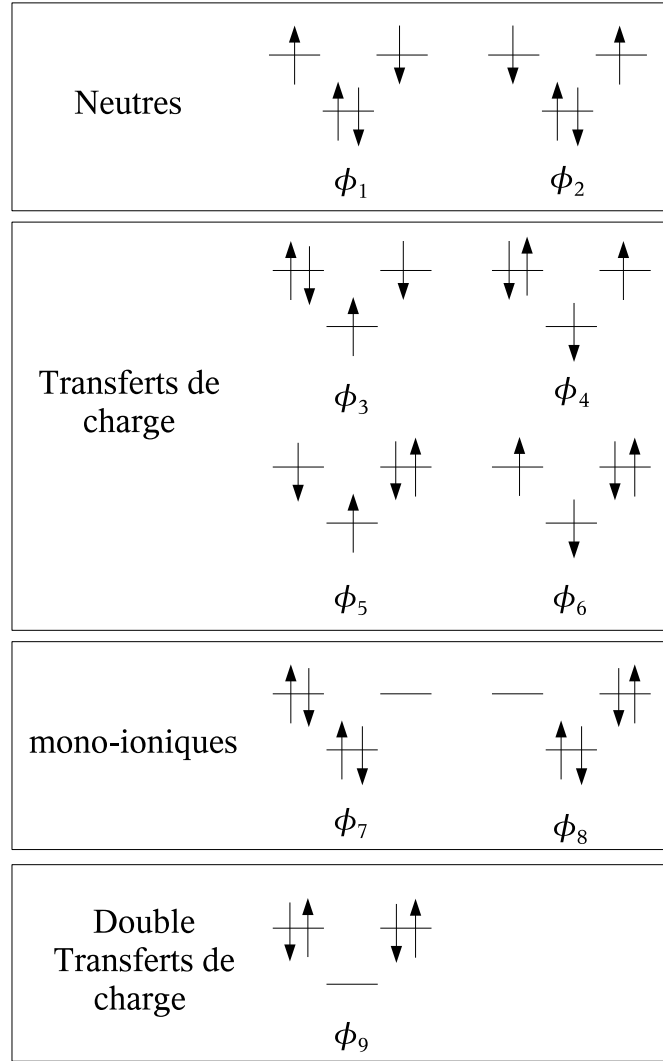


FIG. 2.13 – Déterminants du CAS.

dans la base des déterminants ϕ_n représentés sur la figure (2.13). Ces différents déterminants sont de type :

- neutre (ϕ_1, ϕ_2),
- transfert de charge (TC) ($\phi_3, \phi_4, \phi_5, \phi_6$),
- mono-ionique (ϕ_7, ϕ_8),
- double-transfert de charge (DTC) (ϕ_9).

L'obtention des différentes interactions nécessite trois calculs SCF supplémentaires par rapport au CAS minimal (voir figure (2.14)). Le tableau (2.3) compare les résultats obtenus par cette méthode à ceux des méthodes CAS(4,3)+S et CAS(2,2)+DDCI. A présent la valeur de J issue de la méthode Δ SCF est en bon

	CASSCF	Δ SCF	CAS(2,2)+DDCI	Exp
Nombres déterminants	4	4	2608097	
Δ_{TC} (ua)	0.7150	0.3510		
U (ua)	0.9020	0.4503		
Δ_{DTC} (ua)	1.5702	1.0202		
J (meV)	-35	-136	-131	-134
Pourcentage du J	26	99	98	

TAB. 2.3 – Valeurs de l’intégrale d’échange J . Le nombre de déterminants donné est pour le singulet.

accord avec celle obtenue au niveau DDCI et avec la valeur expérimentale. L’optimisation des énergies des formes à transfert de charge et à double transfert de charge permet donc de récupérer la polarisation des transfert de charge introduite au niveau DDCI.

En conclusion, nous avons vu que la méthode Δ SCF permet de récupérer non seulement la polarisation dynamique introduite par un calcul CAS+S, mais aussi la polarisation des transferts de charge lorsque l’on élargit le CAS.

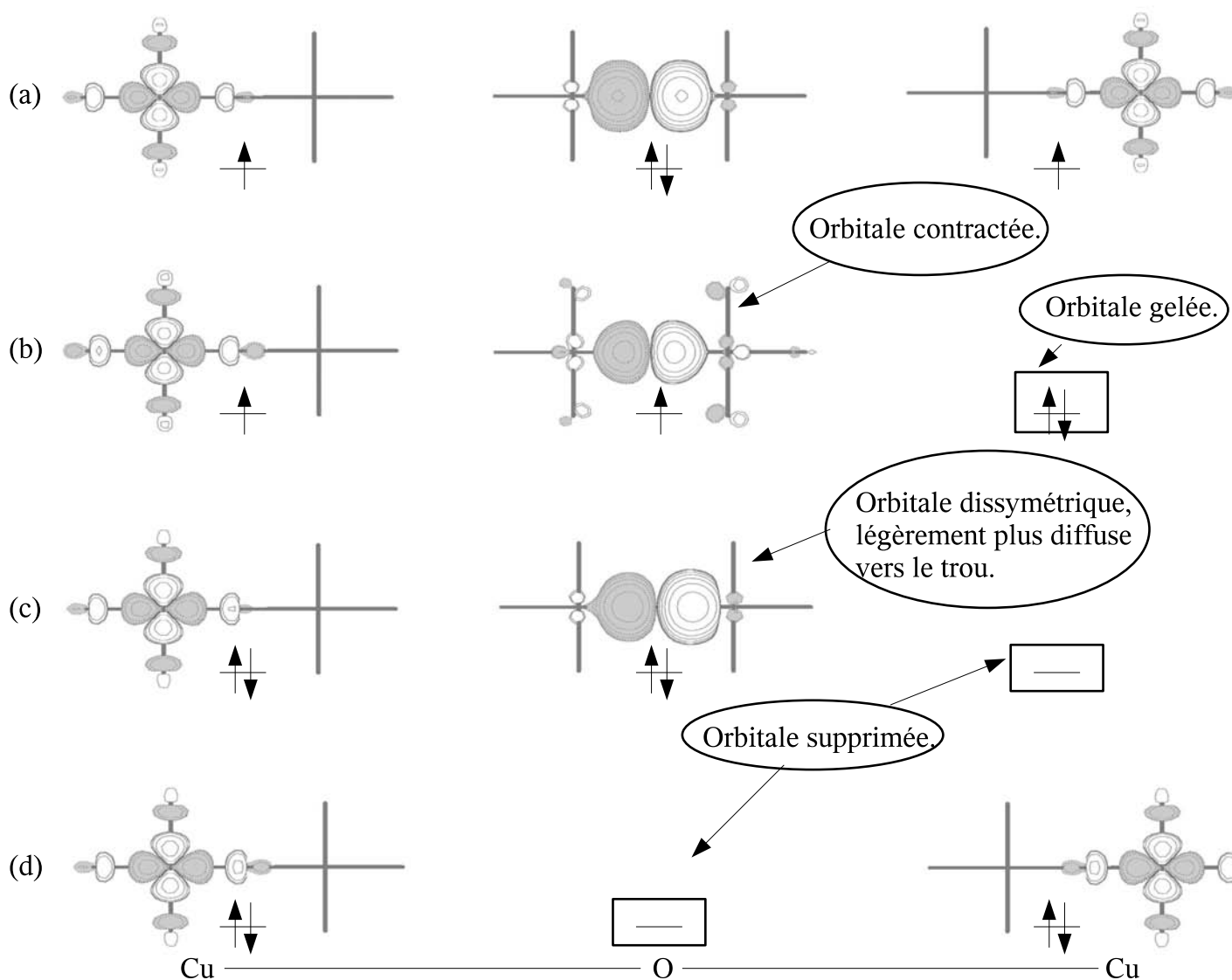


FIG. 2.14 – Orbitales localisées optimisées pour : (a) les formes neutres, (b) les formes à transfert de charge (l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ à couche fermée a été gelée), (c) les ioniques (l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ vide a été supprimé), (d) le double transfert de charge (l'orbitale $2p_x$ vide a été supprimé).

2.2.3.4 Conclusion

Nous avons vu à travers ces trois exemples qu'il est possible de prendre en compte la polarisation de charge introduite dans les calculs corrélés dynamiquement par une série de calculs SCF réalisés sous contrainte. Cette méthode permet donc d'éviter l'emploi de méthodes certes très sophistiquées telles que CAS+S (voire dans certains cas CAS+DDCI) mais dont le coût calculatoire est très élevé. Afin que la méthode Δ SCF donne de bons résultats, il est nécessaire de calculer les différentes formes OVB engendrées par l'espace actif en optimisant à chaque fois leurs propres orbitales. Bien entendu, le choix de l'espace actif reste crucial pour l'identification des formes dominantes et susceptibles d'être polarisées. Les exemples étudiés précédemment sont des cas simples. Appliquée à des molécules ou des systèmes cristallins plus complexes (orbitales magnétiques à plusieurs couches ouvertes, ligands pontant possédant plusieurs atomes) le nombre de calculs Δ SCF sera plus important et l'optimisation des orbitales plus complexe. Dans la perspective d'une utilisation plus générale de cette méthode, un processus automatique devrait être réalisé dans un proche avenir.

2.3 Du hamiltonien électronique de Born-Oppenheimer exact aux hamiltoniens modèles

Lorsqu'un petit nombre d'électrons domine la physico-chimie d'un système, les interactions électroniques entre ces différents électrons gouvernent les énergies relatives des états du bas du spectre. La détermination de ces états nous donne donc directement accès à ces interactions.

Un des aspects plaisants de l'extraction tient au fait que ces interactions correspondent souvent à des mécanismes simples tels qu'un saut électronique effectif d'une orbitale à une autre ou encore un échange effectif de spin entre deux électrons sur deux orbitales. Il est donc en général possible de traduire ces mécanismes sous forme opératorielle et de dériver un hamiltonien plus simple que le hamiltonien électronique exact mais qui contient l'essentiel de la physico-chimie du problème. La difficulté, en pratique, vient de l'identification de l'espace modèle sur lequel travaille ce hamiltonien et du contrôle de sa pertinence. Il est en effet crucial que

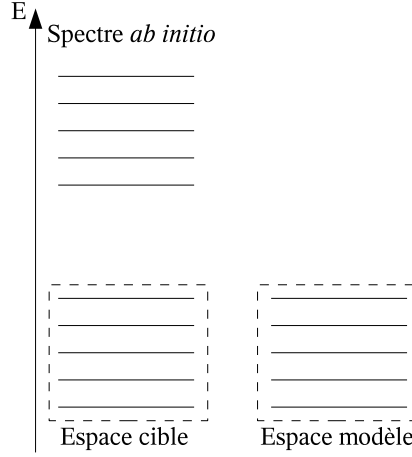


FIG. 2.15 – Exemple d’un espace cible (pris sur le spectre *ab initio*) et l’espace modèle.

celui-ci contienne l’essentiel de la physique tout en travaillant sur un espace de taille raisonnable et conserve une certaine simplicité. Le hamiltonien exact étant exprimé dans la base de plusieurs millions de configurations, il convient donc d’identifier les quelques configurations (ou fonctions) dominantes sur lesquelles le hamiltonien modèle sera développé. Cette réduction d’information peut être réalisée de façon contrôlée grâce à la théorie du hamiltonien effectif de Bloch.

2.3.1 Théorie des hamiltoniens effectifs

Soit l’équation aux valeurs propres d’un système :

$$\mathbf{H}|\Psi_m\rangle = E_m|\Psi_m\rangle, \quad (2.22)$$

où \mathbf{H} est le hamiltonien électronique exact dans l’approximation de Born-Oppenheimer, E_m et $|\Psi_m\rangle$ les valeurs et vecteurs propres associés. On s’intéresse aux seuls états du bas du spectre $\{|\Psi_m\rangle\}_{m=1}^M$ constituant l’espace cible S_c . La méthode de Bloch [25] consiste à construire un hamiltonien effectif sur un espace modèle S_0 de base $\{|\phi_i\rangle\}_{i=1}^M$ (voir Fig. (2.15)) tel que :

$$\mathbf{H}^{eff}|\Phi_m\rangle = E_m|\Phi_m\rangle, \quad (2.23)$$

où les E_m sont les valeurs propres du hamiltonien électronique exact \mathbf{H} des m états de l'espace cible et $|\Phi_m\rangle$ les projections des vecteurs propres $|\Psi_m\rangle$ sur l'espace modèle de projecteur :

$$\mathbf{P} = \sum_{m=1}^M |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m|, \quad (2.24)$$

$$|\Phi_m\rangle = \mathbf{P} |\Psi_m\rangle. \quad (2.25)$$

$|\Phi_m^\perp\rangle$ sont les vecteurs biorthogonaux associés à $|\Phi_m\rangle$. Les éléments de matrice du hamiltonien effectif de Bloch associé à cet espace sont :

$$H_{ij}^{eff} = \langle \phi_i | \sum_{m=1}^M |\Phi_m\rangle E_m \langle \Phi_m^\perp | | \phi_j \rangle, \quad (2.26)$$

$$= \sum_{m=1}^M C_{im} E_m C_{jm}^\perp \quad (2.27)$$

Les M équations imposent $M(M-1)$ conditions, c'est-à-dire $M(M-1)$ coefficients des vecteurs de S_c projetés sur S_0 . Bien que les vecteurs $|\Psi_m\rangle$ soient orthogonaux, les projections de ces états sur S_0 , ne le sont pas forcément, c'est-à-dire \mathbf{H}^{eff} n'est pas forcément hermitique. des Cloizeaux [26] a proposé une méthode qui conduit à un opérateur hermitique. En utilisant la méthode d'orthogonalisation symétrique de Löwdin :

$$|\Phi'_m\rangle = \sum_{m=1}^M \mathbf{R}^{-1/2} |\Phi_m\rangle, \quad (2.28)$$

où \mathbf{R} est la matrice de recouvrement, on obtient :

$$\mathbf{H}^{eff} = \sum_{m=1}^M |\Phi'_m\rangle E_m \langle \Phi'_m|. \quad (2.29)$$

Le hamiltonien effectif développé est ensuite identifié au hamiltonien modèle dont les valeurs propres sont, comme nous venons de le montrer, les valeurs propres du hamiltonien électronique exact traité de la façon la plus rigoureuse possible.

2.3.1.1 Equations de Bloch généralisées

Les équations de Bloch généralisées [27] ont été développées par Lindgren. L'espace défini par le hamiltonien exact peut être divisé en deux parties, l'espace modèle S_0 et le reste S^\dagger . En partant du projecteur \mathbf{P} défini dans l'espace S_0 :

$$\mathbf{P} = \sum_{m=1}^M |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m|, \quad (2.30)$$

on peut définir le projecteur associé à S^\dagger par :

$$\mathbf{Q} = 1 - \mathbf{P}. \quad (2.31)$$

Considérant maintenant l'opérateur d'onde Ω défini comme un pseudo-inverse de \mathbf{P} avec les propriétés suivantes :

$$\mathbf{P}\Omega = \mathbf{P}, \quad (2.32)$$

$$\Omega\mathbf{P} = \Omega, \quad (2.33)$$

$$\Omega\mathbf{Q} = 0 \quad (2.34)$$

Il est possible de définir le hamiltonien effectif en partant de l'équation aux valeurs propres Eq. (2.22) par :

$$\mathbf{H}^{eff} = \mathbf{P}\mathbf{H}\Omega = \mathbf{P}\mathbf{H}\Omega\mathbf{P}, \quad (2.35)$$

avec Ω en normalisation intermédiaire vérifiant :

$$\Omega^2 = \Omega, \quad (2.36)$$

$$\mathbf{H}\Omega = \Omega\mathbf{H}\Omega, \quad (2.37)$$

$$\Omega = \Omega\mathbf{P} = (\mathbf{P} + \mathbf{Q})\Omega\mathbf{P} = \mathbf{P} + \mathbf{Q}\Omega\mathbf{P}. \quad (2.38)$$

et, $|\Psi_m\rangle = \Omega \left(\sum_{i=1}^M c_{i,m} |\phi_i\rangle \right)$ avec $\phi_i \in S_0$.

En prenant le hamiltonien électronique exact comme la somme d'un hamiltonien

nien d'ordre zéro non perturbé, \mathbf{H}_0 , plus une perturbation, \mathbf{V} :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}, \quad (2.39)$$

Il est possible de réexprimer le hamiltonien effectif Eq. (2.35), en utilisant les propriétés de commutation de \mathbf{H}_0 et \mathbf{P} , comme suit :

$$(\Omega \mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_0 \Omega) |\Phi_q\rangle = \mathbf{V} \Omega |\Phi_q\rangle - \Omega \mathbf{P} \mathbf{V} \Omega |\Phi_q\rangle. \quad (2.40)$$

Il s'agit des équations de Bloch généralisées [27].

2.3.2 Détermination rationnelle des hamiltoniens modèles

Afin de résoudre les équations de Bloch généralisées, il est possible d'utiliser la théorie des perturbations quasi-dégénérées (QDPT). Celle-ci consiste à résoudre les équations de Bloch généralisées aux différents ordres de perturbation. Lorsque cet ordre tend vers l'infini, nous retrouvons la théorie des hamiltoniens effectifs.

En exprimant Ω et \mathbf{H}^{eff} comme la combinaison suivante :

$$\Omega = \mathbf{P} + \sum_{i=1}^{\infty} \Omega^{(i)}, \quad (2.41)$$

$$\mathbf{H}^{eff} = \mathbf{P} \mathbf{H}_0 \mathbf{P} + \sum_{i=1}^{\infty} \mathbf{P} \mathbf{V} \Omega^{(i)} \mathbf{P}, \quad (2.42)$$

et, en réexprimant les équations Eq. (2.40) par ces expressions il vient :

$$\sum_{i=1}^{\infty} [\Omega^{(i)}, \mathbf{H}_0] \mathbf{P} = \mathbf{Q} \mathbf{V} \mathbf{P} + \sum_{i=1}^{\infty} \left[\mathbf{V} \Omega^{(i)} - \sum_{j=0}^{i-1} \Omega^{(j)} \mathbf{P} \mathbf{V} \Omega^{(i-j-1)} \right]. \quad (2.43)$$

Le hamiltonien effectif dépend du choix des M états de l'espace cible et du contenu de l'espace modèle. La convergence n'est pas assurée, en particulier si l'espace modèle implique des états hauts en énergie. Toutefois, on voit que cette décomposition en perturbation du hamiltonien effectif rend possible l'identification des termes significatifs de \mathbf{H}^{eff} . De plus, nous pouvons remarquer que ce hamiltonien tient compte des interactions des états de S^\dagger . En nous limitant aux ordres les plus bas

de perturbation nous pouvons identifier les coefficients qui ont un poids important dans les fonctions d'onde de basse énergie.

Comme nous serons amenés au cours de cette thèse à utiliser la QDPT au quatrième ordre de perturbation, voici l'expression d'un élément de matrice de H^{eff} :

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_I | H^{eff} | \phi_J \rangle = & \sum_{\alpha \notin S} \frac{\langle \phi_I | V | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | V | \phi_J \rangle}{E_J - E_\alpha} + \sum_{\alpha \notin S, \beta \notin S} \frac{\langle \phi_I | V | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | V | \phi_\beta \rangle \langle \phi_\beta | V | \phi_J \rangle}{(E_J - E_\alpha)(E_J - E_\beta)} \\
 & - \sum_{K \in S, \alpha \notin S} \frac{\langle \phi_I | V | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | V | \phi_K \rangle \langle \phi_K | V | \phi_J \rangle}{(E_J - E_\alpha)(E_K - E_\alpha)} \\
 & + \sum_{\alpha \notin S, \beta \notin S, \gamma \notin S} \frac{\langle \phi_I | V | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | V | \phi_\beta \rangle \langle \phi_\beta | V | \phi_\gamma \rangle \langle \phi_\gamma | V | \phi_J \rangle}{(E_J - E_\alpha)(E_J - E_\beta)(E_J - E_\gamma)} \\
 & - \sum_{\alpha \notin S, \gamma \notin S, K \in S} \frac{\langle \phi_I | V | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | V | \phi_K \rangle \langle \phi_K | V | \phi_\gamma \rangle \langle \phi_\gamma | V | \phi_J \rangle}{(E_J - E_\alpha)^2(E_J - E_\gamma)} \\
 & - \sum_{\alpha \notin S, \beta \notin S, K \in S} \frac{\langle \phi_I | V | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | V | \phi_\beta \rangle \langle \phi_\beta | V | \phi_K \rangle \langle \phi_K | V | \phi_J \rangle}{(E_J - E_\alpha)(E_J - E_\beta)} \left(\frac{1}{E_K - E_\alpha} + \frac{1}{E_K - E_\beta} \right) \\
 & + \sum_{\alpha \notin S, K \in S, L \in S} \frac{\langle \phi_I | V | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | V | \phi_L \rangle \langle \phi_L | V | \phi_K \rangle \langle \phi_K | V | \phi_J \rangle}{(E_J - E_\alpha)(E_K - E_\alpha)(E_L - E_\alpha)} \quad (2.44)
 \end{aligned}$$

L'extraction des interactions du hamiltonien modèle utilise le spectre *ab initio* et procède par ajustement du spectre modèle de sorte à minimiser les différences entre le spectre modèle et le spectre *ab initio*. Deux cas possibles se présentent : si le nombre d'interactions est égal au nombre de différences d'énergie, il n'y a aucun moyen de contrôle sur le spectre, seules les projections des vecteurs propres du hamiltonien électronique exact sur les vecteurs propres du hamiltonien modèle permet de savoir si l'extraction est valable. Par contre, si le nombre d'interactions est inférieur au nombre de différences d'énergie, les interactions doivent être optimisées de façon à reproduire au mieux l'ensemble des états du bas du spectre. Il est alors possible de définir l'erreur moyenne commise par le hamiltonien modèle comme :

$$\text{Erreur (\%)} = \frac{\sum (|E(ab \text{ initio}) - E(\text{modele})|)}{N |E(ab \text{ initio})_{max} - E(ab \text{ initio})_{min}|} * 100 \quad (2.45)$$

où N est le nombre total d'états, $E(ab \text{ initio})_{max}$ et $E(ab \text{ initio})_{min}$ les énergies

la plus basse et la plus haute respectivement des états de l'espace cible obtenus à l'issue de calculs *ab initio*.

Enfin, elle donne un moyen de contrôle sur la validité des hamiltoniens modèles utilisés. En effet, la projection des vecteurs propres du hamiltonien électronique exact sur les vecteurs propres du hamiltonien modèle permet de savoir si l'extraction est valable, c'est-à-dire si les poids des états propres du hamiltonien modèle sont importants dans les fonctions d'onde du hamiltonien électronique exact. Bien sûr, cette projection dépend du jeu d'orbitales utilisé. Chaque hamiltonien modèle possède un jeu d'orbitales adapté. Il devient donc important de choisir le jeu d'orbitales (comme nous le verrons dans le chapitre 4) pour lequel le poids des fonctions d'onde du hamiltonien modèle sont maximaux.

2.3.3 Quelques exemples de hamiltoniens modèles couramment employés

Cette partie a pour objectif de présenter quelques hamiltoniens modèles couramment employés par les chimistes et par les physiciens du solide. Ce sera l'occasion pour nous d'introduire l'ensemble des notations utilisées dans ce mémoire. Dans les chapitres suivants, nous étudierons les limites de ces différents hamiltoniens modèles et montrerons, dans quelques cas, comment ils peuvent être raffinés afin de décrire aux mieux la physique des composés auxquels nous nous sommes intéressés.

2.3.3.1 Modèle de Hückel

En 1930, Hückel [28] développe une méthode mono-électronique permettant de décrire les systèmes gouvernés par la délocalisation. Le hamiltonien correspondant peut s'exprimer en seconde quantification à l'aide des opérateurs de création C^+ et d'annihilation C comme suit :

$$\mathbf{H} = -t \sum_{i \neq j, i < j} C_i^+ C_j \quad (2.46)$$

où t est l'intégrale de saut entre deux sites i et j chimiquement lié.

Considérons deux métaux possédant une orbitale magnétique par centre et un

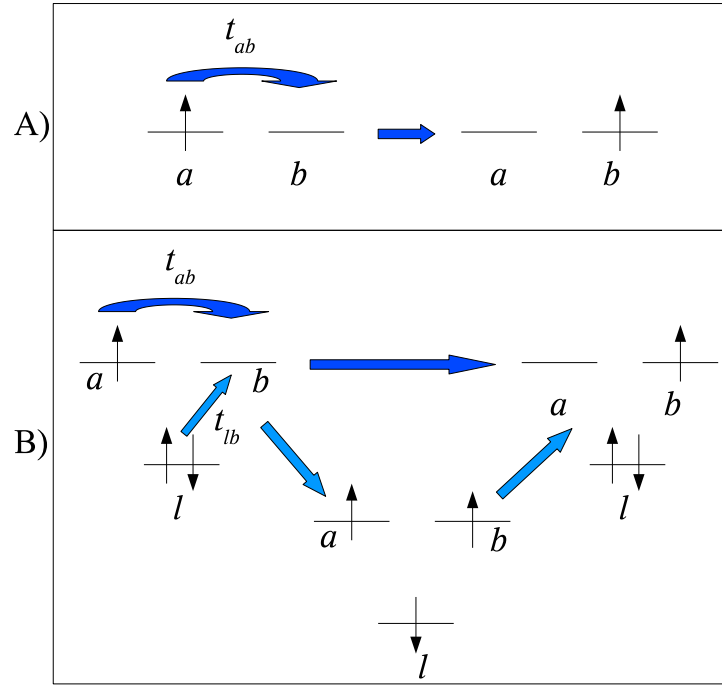


FIG. 2.16 – Intégrale de saut entre deux orbitales a et b .

seul électron. L'intégrale de saut correspond au saut direct de cet électron entre les deux orbitales a et b (voir Fig. (2.16 A)) :

$$t_{ab} = \langle a | \mathbf{H} | b \rangle. \quad (2.47)$$

Lorsque le système fait intervenir un atome pontant, l'intégrale de saut effective entre les deux métaux fait intervenir en plus du saut direct, un saut indirect passant par cet atome. Prenons l'exemple d'une orbitale l doublement occupée du ligand pontant et ayant un fort recouvrement avec a et b (voir Fig. (2.16 B)). Si l'espace modèle du hamiltonien que nous souhaitons extraire est constitué des deux déterminants neutres $|all\rangle$ et $|l\bar{l}b\rangle$, les déterminants à transfert de charge (TC) du type $|a\bar{l}b\rangle$, $|a\bar{l}b\rangle$ et, $|\bar{a}lb\rangle$ (d'énergie Δ_{TC}) appartiennent à l'espace externe. La

matrice hamiltonienne du système, dans la base de tous ces déterminants, s'écrit :

$$\begin{pmatrix} |a\bar{l}\bar{l}| & |l\bar{l}b| & |\bar{a}lb| & |a\bar{l}b| & |a\bar{l}\bar{b}| \\ 0 & t_{ab} & t_{lb} & -t_{lb} & 0 \\ t_{ab} & 0 & 0 & t_{la} & -t_{la} \\ \hline t_{lb} & 0 & \Delta_{TC} & 0 & 0 \\ -t_{lb} & t_{la} & 0 & \Delta_{TC} & 0 \\ 0 & -t_{la} & 0 & 0 & \Delta_{TC} \end{pmatrix}$$

A partir de la théorie des hamiltoniens effectifs, il est possible d'habiller les éléments de matrice du hamiltonien effectif de type Hückel, développé dans la base des deux seuls déterminants $|a\bar{l}\bar{l}|$ et $|l\bar{l}b|$ par l'effet des transferts de charge. Pris à l'ordre deux de perturbation, nous obtenons :

$$t_{ab}^{eff} = \langle a | \mathbf{H}^{eff} | b \rangle = t_{ab} - 2 \frac{t_{la} t_{lb}}{\Delta_{TC}}. \quad (2.48)$$

Bien que ce type de hamiltonien soit tout à fait pertinent pour décrire des systèmes délocalisés, telles que les molécules de chimie organique, il n'est pas adapté à la description des systèmes magnétiques fortement corrélés. En effet, lorsque deux électrons occupent les orbitales a et b , ce hamiltonien ne permet pas de faire la distinction entre les formes ioniques à une énergie U et les formes neutres. Dans ce cas, nous devons utiliser un hamiltonien de Hubbard qui tient compte de l'énergie U , c'est-à-dire de la répulsion des deux électrons localisés sur la même orbitale ($|a\bar{a}|$).

2.3.3.2 Modèle de Hubbard

En 1963 J. Hubbard [29] propose un hamiltonien qui tient compte à la fois des interactions entre sites par un saut t des électrons et un terme de répulsion intra-site U représentant la différence d'énergie entre les déterminants neutres et ioniques. En seconde quantification, ce hamiltonien s'exprime comme suit :

$$\mathbf{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (C_{i,\sigma}^+ C_{j,\sigma} + C_{j,\sigma}^+ C_{i,\sigma}) + U \sum_i n_i \uparrow n_i \downarrow, \quad (2.49)$$

où σ est le moment magnétique de spin. Nous remarquons que lorsqu'un électron de moment magnétique de spin σ est annihilé sur un site i il est recréé sur un site j . Ce processus correspond à un saut de l'électron d'amplitude t du site i vers le site j . Le terme U est non nul seulement si les deux électrons sont sur le même site. Dans la limite $U \ll t$, ce hamiltonien tend vers le modèle de Hückel puisque la délocalisation (t grand) prédomine. Par contre, la limite $U \gg t$ conduit au modèle de Heisenberg antiferromagnétique ($K=0$, voir partie (1.3.3.3)) qui s'obtient par la projection du hamiltonien de Hubbard sur l'espace des formes neutres (un électron par site).

L'inconvénient majeur du hamiltonien de Hubbard vient de la taille des matrices hamiltoniennes qui sont engendrées au vu du grand nombre de configurations qu'il traite. Il est donc nécessaire dans certains cas de faire des approximations, en négligeant par exemple certaines configurations hautes en énergie, cela nécessite donc encore une fois une bonne connaissance de la structure électronique du système. Dans ces cas, nous parlons de hamiltonien de Hubbard tronqué, puisque l'espace modèle a été restreint aux configurations les plus importantes du système.

2.3.3.3 Modèle de Heisenberg

Le modèle de Heisenberg est un modèle de spins localisés. Historiquement, c'est en 1928 que Heisenberg [30] introduit un terme lié à l'indiscernabilité des électrons et au principe de Pauli qu'il appelle énergie d'échange. Cette énergie d'échange s'exprime :

$$K = \int \int \phi_a(\vec{r}_1)^* \phi_b(\vec{r}_2)^* \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_a(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.50)$$

où $\phi_a(\vec{r})$ et $\phi_b(\vec{r})$ sont deux fonctions d'onde mono-électroniques spatiales (orbitales) de deux électrons et $d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ leurs coordonnées. L'intégrale d'échange directe correspond à l'échange simultané de deux spins opposés de deux sites A et B (voir Fig. (2.17)).

$$K = \langle a\bar{b} | \mathbf{H} | \bar{a}b \rangle. \quad (2.51)$$

où a et b sont les orbitales localisées des sites A et B respectivement. K est toujours positif pour des raisons électrostatiques. C'est cette intégrale qui est responsable de la règle de Hund indiquant que les états haut spin sont plus bas en énergie que les états bas spin. En effet, nous voyons que la différence d'énergie entre les états singulet et triplet, $^1\Psi = \frac{a\bar{b}+b\bar{a}}{\sqrt{2}}$ et $^3\Psi = \frac{a\bar{b}-b\bar{a}}{\sqrt{2}}$ respectivement, générée par cette interaction est :

$$E_S - E_T = \Delta E_{ST} = 2K. \quad (2.52)$$

La rationalisation de l'existence de systèmes ferromagnétiques et antiferromagnétiques qui diffèrent par le signe de l'intégrale d'échange nécessite donc la prise en compte d'un autre mécanisme susceptible de changer le signe de l'échange effectif. En plus de l'échange direct K , l'intégrale d'échange possède une partie indirecte faisant intervenir les formes ioniques obtenues par le saut d'un électron d'un site vers l'autre. Prenons l'exemple des deux sites magnétiques de la figure (2.17). Dans le sous-espace de spin $M_s = 0$ nous obtenons un triplet et un singulet. La matrice hamiltonienne du système exprimée dans la base des déterminants du sous-espace $M_s = 0$ s'écrit :

$$\left(\begin{array}{cc|cc} |a\bar{b}| & |\bar{a}b| & |a\bar{a}| & |b\bar{b}| \\ 0 & K & t_{ab} & t_{ab} \\ K & 0 & t_{ab} & t_{ab} \\ \hline t_{ab} & t_{ab} & U & K \\ t_{ab} & t_{ab} & K & U \end{array} \right)$$

Dans cet espace plus vaste il est toujours possible de calculer la différence d'énergie entre le singulet et le triplet et d'en déduire une intégrale d'échange effective :

$$J = 2K + U - \frac{1}{2}\sqrt{U^2 + 16t_{ab}^2}. \quad (2.53)$$

Lorsque $U \gg t$, il est aussi possible d'extraire un hamiltonien modèle qui ne travaille que sur les formes neutres $|a\bar{b}|$ et $|b\bar{a}|$ en habillant la matrice hamiltonienne

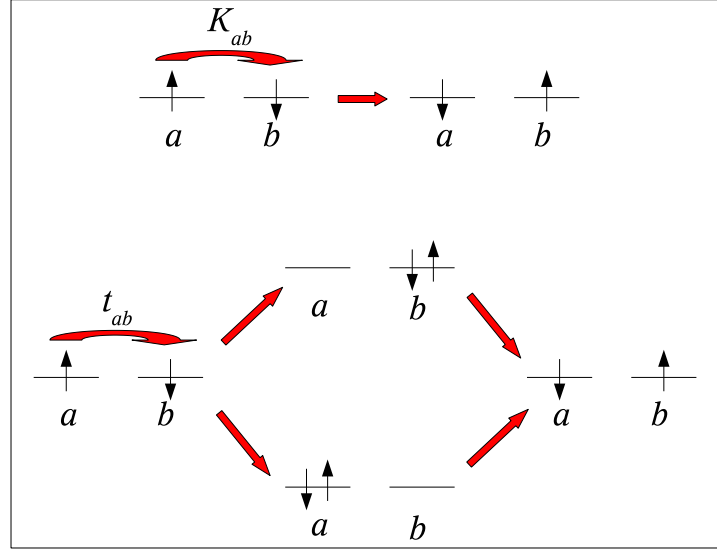


FIG. 2.17 – Exemple d'échange direct et indirect.

correspondante au deuxième ordre de perturbation. Cette matrice s'écrit :

$$\begin{pmatrix} -J & J \\ J & -J \end{pmatrix}$$

où

$$J = 2K - \frac{4t_{ab}}{U}. \quad (2.54)$$

Le hamiltonien générateur de cette matrice est le hamiltonien de Heisenberg-Dirac-Van-Vleck (HDVV). Historiquement, la forme du hamiltonien de HDVV a été introduite par Dirac [31] qui, reprenant les travaux de Heisenberg a montré l'équivalence entre un opérateur de permutation et un opérateur agissant dans l'espace des spins. Il en résulte le hamiltonien bien connu suivant :

$$\mathbf{H}^{\text{heis}} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (2.55)$$

où $\langle ij \rangle$ est un couple d'atomes en interaction. L'intégrale d'échange effective (notée ici J_{ij}) résulte donc de la compétition entre deux termes :

- Si $k_{ab} > \frac{2t_{ab}^2}{U}$, J est positif conduisant à un alignement ferromagnétique des spins.
- Si $k_{ab} < \frac{2t_{ab}^2}{U}$, J est négatif, le système est antiferromagnétique.

Dans le cas simple de deux sites A et B possédant des spins localisés \mathbf{S}_A et \mathbf{S}_B respectivement, ce hamiltonien s'exprime :

$$\mathbf{H}^{\text{heis}} = -J\mathbf{S}_A\mathbf{S}_B. \quad (2.56)$$

Le spin total du système étant $\mathbf{S} = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B$, $\mathbf{S}_A\mathbf{S}_B$ peut être remplacé par l'expression suivante :

$$\mathbf{S}_A\mathbf{S}_B = \frac{1}{2}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_A^2 - \mathbf{S}_B^2). \quad (2.57)$$

Nous obtenons le hamiltonien suivant :

$$\mathbf{H}^{\text{heis}} = -\frac{J}{2}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_A^2 - \mathbf{S}_B^2). \quad (2.58)$$

Appliqué à une fonction de type $|S, Ms\rangle$, et connaissant l'action de l'opérateur \mathbf{S}^2 sur celle-ci, il est possible d'obtenir l'expression de l'énergie du système suivant :

$$E(S) = \frac{J}{2}[S_{\text{max}}(S_{\text{max}} + 1) - S(S + 1)], \quad (2.59)$$

où le zéro d'énergie de cette expression a été pris pour $S = S_{\text{max}}$ (spin maximal du système).

En plus de l'échange direct et de l'échange indirect introduits par les formes ioniques, un échange indirect peut intervenir par l'intermédiaire d'un ligand diamagnétique. Ce mécanisme est appelé superéchange. Il a été introduit initialement par Anderson [32] afin d'expliquer l'antiferromagnétisme de composés dans lesquels les ions métalliques sont séparés les uns des autres par des ligands diamagnétiques. Ce mécanisme fait intervenir un couplage magnétique indirect impliquant les atomes pontants (voir Fig. (2.18)). Ce processus intervient à l'ordre trois ou quatre de perturbation selon le type d'interaction (voir Fig. (2.18)). Cependant, les termes du quatrième ordre proportionnels à t_{dp}^4 (où d est une orbitale des métaux et p une orbitale du ligand) sont généralement les plus importants, les termes du troisième ordre proportionnels à $t_{dp}^2 t_{dd}$ étant négligeables car t_{pd} est un saut

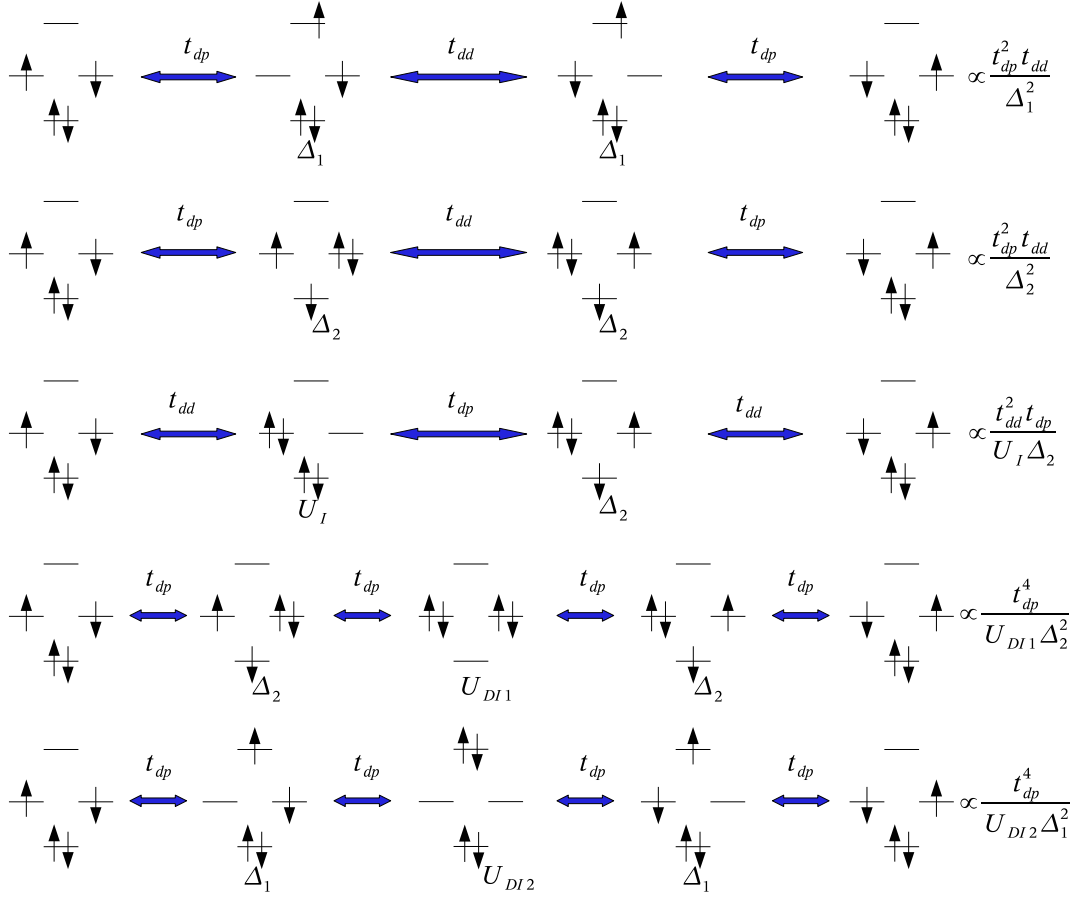


FIG. 2.18 – Quelques chemins possibles (ordre trois et quatre de perturbation) faisant intervenir un ligand pontant. Les énergies des déterminants neutres ont été prises à 0.

premier voisin alors que t_{dd} est un saut second voisin donc la valeur est beaucoup plus faible.

Malgré sa simplicité, le hamiltonien de Heisenberg permet de reproduire les propriétés magnétiques de nombreux systèmes moléculaires ou cristallins. Notons cependant qu'il n'est *a priori* pas adapté à la description de composés dominés par la délocalisation lorsque $t \gg U$.

2.3.3.4 Modèle de double échange

Le double échange DE a initialement été introduit par Zener [33] dans les années cinquante pour expliquer les propriétés magnétiques et de transport électronique de manganites dopés. Ces systèmes sont à valence mixte et possèdent plusieurs couches ouvertes par centre. Il imagina un processus dans lequel l'élec-

tron excédentaire se déplace d'un Mn à l'autre. Le transfert électronique entre les ions de manganèse couple deux configurations électroniques Ψ_1 et Ψ_2 qui correspondent aux deux structures électroniques suivantes dans le cas des manganites par exemple :

$$\Psi_1 : \mathbf{Mn}^{3+} \mathbf{O}^{2-} \mathbf{Mn}^{4+} \quad (2.60)$$

$$\Psi_2 : \mathbf{Mn}^{4+} \mathbf{O}^{2-} \mathbf{Mn}^{3+} \quad (2.61)$$

Plus généralement le mécanisme de double échange correspond au couplage, par l'intermédiaire d'une intégrale de saut t , des configurations suivantes :

$$d_1^m + d_2^{m+1} \leftrightarrow d_1^{m+1} + d_2^m, \quad (2.62)$$

$$t = \langle \Psi(d_1^m + d_2^{m+1}) | \mathbf{H} | \Psi(d_1^{m+1} + d_2^m) \rangle. \quad (2.63)$$

où m désigne le nombre d'électrons localisés sur les métaux.

2.3.3.5 Modèle de Anderson Hazegawa (HA)

En 1955, Anderson et Hazegawa ont étudié de façon plus générale le modèle de double échange [34] dans le cas d'un dimère. En fonction de l'intégrale d'échange K_H intra site (Hund), échange entre les spins des ions localisés S et le spin de l'électron de conduction, et de l'intégrale de transfert électronique t , ils ont donné une expression analytique des énergies du système dans le cas des spins classiques pour les cas limites $K_H > t$ et $K_H < t$.

$K_H < t$:

$$E^{AH}(t, S) = \frac{1}{2} K_H \pm \sqrt{K_H^2 \left(S + \frac{1}{2}\right)^2 + t^2 \pm 2K_H t \left(S + \frac{1}{2}\right) \cos \frac{\theta}{2}}, \quad (2.64)$$

où θ est l'angle entre les deux directions des spins des ions. En utilisant les coefficients de Racah, ils obtiennent l'expression de $\cos \frac{\theta}{2}$ suivante :

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{S_0 + 1/2}{2S + 1}. \quad (2.65)$$

Dans le cas de spins quantiques, l'énergie des différents états est donnée par l'expression suivante :

$$E^{AH}(S, \pm) = \frac{1}{2} \left[\delta_H - \sqrt{\delta_H^2 + 4t \left(t \pm \frac{S + 1/2}{S_{max} + 1/2} \delta_H \right)} \right], \quad (2.66)$$

où δ_H est l'énergie des états excités locaux, δ_H est proportionnel à K_H . Ce modèle tient compte des états excités locaux dit non-Hund, qui sont généralement plus haut en énergie mais qui néanmoins contribuent à l'antiferromagnétisme du système.

$K_H > t$:

$$E^Z(t, S) = \pm t \frac{S + 1/2}{S_{max} + 1/2}. \quad (2.67)$$

Il apparaît ici que l'état fondamental du système sera toujours l'état haut spin, conduisant le système à être ferromagnétique. En effet, la circulation électronique est favorisée lorsque les spins sont alignés respectant la règle de Hund (cf. figure (2.19) cas (a)).

2.3.3.6 Modèle de Zener-Girerd-Papaefthimiou (ZGP)

J. J. Girerd et ses collaborateurs [35] reprirent le modèle de Zener en ajoutant un terme purement Heisenberg afin de décrire la circulation électronique des électrons localisés occupant les autres orbitales. L'expression de l'énergie d'un dimère donne alors :

$$E^{ZGP}(t, S) = \pm t \frac{S + 1/2}{S_{max} + 1/2} - \frac{J}{2} [S(S + 1) - S_{max}(S_{max} + 1)], \quad (2.68)$$

où J est une intégrale d'échange qui est en général négative et donc favorise l'antiferromagnétisme.

Dans ce cas, il existe une compétition entre deux termes : t favorise le ferromagnétisme, J favorise l'antiferromagnétisme. La Figure (2.19) donne un exemple de système à valence mixte régi par un mécanisme ZGP. Celui-ci est constitué de trois électrons dans quatre orbitales. Deux des électrons sont localisés dans les orbitales

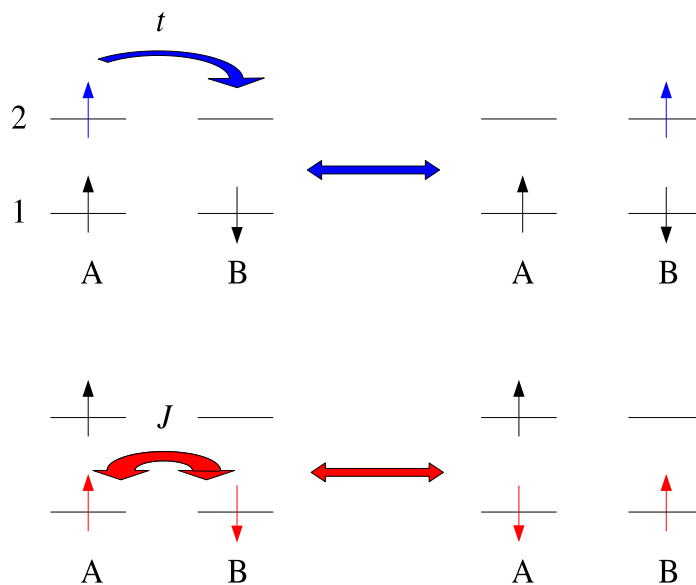


FIG. 2.19 – Interactions effectives d'un système à valence mixte.

a_1 et b_1 et un électron est délocalisé entre les orbitales a_2 et b_2 . Contrairement à l'expression (2.67) qui ne peut modéliser que des systèmes ferromagnétique, l'expression (2.68) rend possible l'occurrence d'un état fondamental bas spin (BS). En effet, suivant les valeurs relatives de t et de J nous pouvons obtenir un quartet $S = 3/2$ ou un doublet $S = 1/2$ fondamental. Notons que dans l'expression (2.68), seuls les états fondamentaux atomiques sont pris en compte. Ceci correspond au cas limite $K_H \rightarrow \infty$.

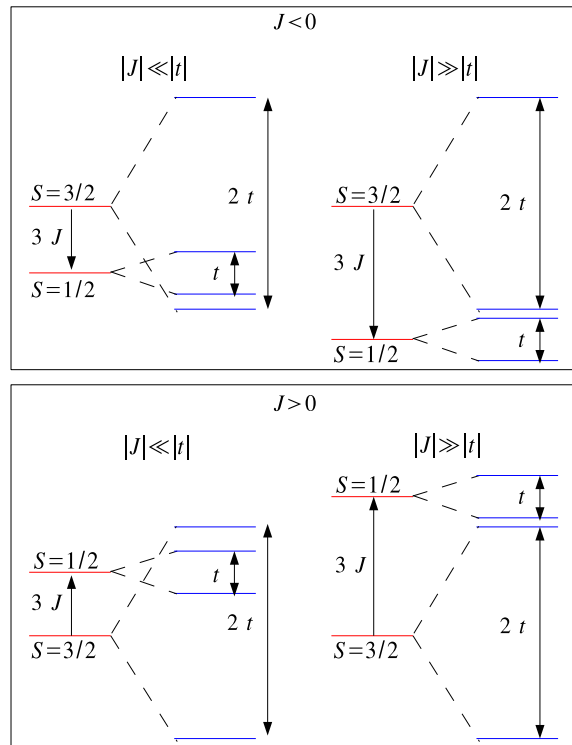


FIG. 2.20 – Spectres modèles obtenus à partir du hamiltonien de ZGP. Quatre cas sont représentés en fonction du signe de J et de la différence de celui-ci par rapport à t .

Sur la figure (2.20) deux différents spectres sont représentés pour une valeur de $J < 0$:

- $|J| \ll |t|$, l'état fondamental du système est un quartet $S = 3/2$,
- $|t| \ll |J|$, l'état fondamental du système est un doublet $S = 1/2$.

Pour $J > 0$, quelles que soient les valeurs relatives de t et de J le quartet est fondamental.

2.3.3.7 Modèle raffiné de double échange incluant les deux principales contributions antiferromagnétiques (AHGP)

L'importance des états non-Hund dans des systèmes moléculaires a récemment été mise en évidence [36]. Ces études montrent qu'un modèle raffiné impliquant les deux types de contributions antiferromagnétiques est nécessaire afin de rendre compte des écarts énergétiques entre les états du spectre de basse énergie. Les énergies d'un tel modèle sont données par l'expression analytique suivante :

$$E^{AHGP}(S, \pm) = \frac{1}{2} \left[\delta_H - \sqrt{\delta_H^2 + 4t \left(t \pm \frac{S + 1/2}{S_{max} + 1/2} \delta_H \right)} \right] + \frac{J}{2} [S_{max}(S_{max} + 1) - S(S + 1)]. \quad (2.69)$$

Lorsque δ_H devient grand cette énergie tend vers le modèle de ZGP. En prenant le développement limité à l'ordre deux de l'expression (2.69) en fonction de δ_H , nous obtenons :

$$E^{AHGP}(S, \pm) = \pm t \frac{S + 1/2}{S_{max} + 1/2} - \frac{t^2}{\delta_H(S_{max} + 1/2)^2} [S_{max}(S_{max} + 1) - S(S + 1)] + \frac{J}{2} [S_{max}(S_{max} + 1) - S(S + 1)] + \epsilon, \quad (2.70)$$

où ϵ prend tous les termes d'ordre supérieur à l'ordre deux. En regroupant les termes en J et en $\frac{t^2}{\delta_H(S_{max} + 1/2)^2}$, cette expression devient équivalente à celle du

modèle de ZGP avec :

$$E^{AHGP}(S, \pm) \approx \pm t \frac{S + 1/2}{S_{max} + 1/2} + \left(\frac{J}{2} - \frac{t^2}{\delta_H(S_{max} + 1/2)^2} \right) [S_{max}(S_{max} + 1) - S(S + 1)] . \quad (2.71)$$

d'où une valeur du J pour le modèle de ZGP, pris à l'ordre deux de perturbation, égale à :

$$J^{ZGP} = J^{AHGP} - \frac{2t^2}{\delta_H(S_{max} + 1/2)^2} \quad (2.72)$$

Le modèle ZGP prend donc implicitement une contribution en $-\frac{2t^2}{\delta_H(S_{max}+1/2)^2}$ dans l'intégrale J^{ZGP} . Cela a pour conséquence d'exagérer la contribution antiferromagnétique du modèle ZGP conduisant à une estimation du J^{ZGP} (généralement antiferromagnétique) trop forte. Nous verrons (cf. Chapitre IV) que cette surestimation n'est pas sans conséquence.

CHAPITRE 3

ETUDE DE SYSTÈMES MAGNÉTIQUES PUREMENT HEISENBERG : APPLICATION AU COMPOSÉ $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$

Lorsqu'un système magnétique possède plus d'une orbitale à couche ouverte par centre, des interactions autres que l'intégrale d'échange J et l'intégrale de saut t sont susceptibles d'intervenir dans la physique du composé. Dans le cas de deux électrons localisés sur deux centres, le hamiltonien susceptible de décrire la physico-chimie de ce système est un hamiltonien de Heisenberg. En fonction du sous espace de spin, les états de basse énergie du système seront un singulet ou un triplet. Dans le cas d'un dimère et si l'on ne considère qu'une seule intégrale d'échange (entre premiers voisins) le nombre de différences d'énergie est égal aux nombres d'interactions extraites et le modèle ne peut pas être mis en défaut.

Lorsque le système possède plus d'une couche ouverte par site, le nombre d'états magnétiques reproduit par le hamiltonien de Heisenberg augmente, et il devient possible d'apprécier la validité du modèle et de quantifier les éventuelles déviations [37] à partir de l'étude du dimère.

Ce chapitre a pour objectif d'analyser les différentes contributions aux interactions électroniques dans le cas d'un composé à plusieurs couches ouvertes par centre telles que :

- la polarisation de charge (énergie des formes ioniques U par rapport aux formes neutres) et le rôle des transferts de charge entre les ligands et les métaux.
- la polarisation de spin.
- les états excités locaux (atomiques) dits non-Hund puisqu'ils ne respectent pas la règle de Hund.

Dans ce but, nous avons étudié le complexe moléculaire $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$ dans lequel les deux centres magnétiques Ni possèdent deux orbitales simplement occupées et sont pontées par un ligand azido (N_3) connu pour être très polarisable.

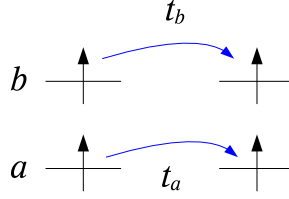


FIG. 3.1 – Exemple de deux centres avec deux orbitales magnétiques par centre. t_a et t_b sont les intégrales de saut respectives entre les orbitales a_1 , a_2 et b_1 , b_2 .

3.1 Hamiltonien de Heisenberg dans le cas de deux orbitales magnétiques par centre

Afin de comprendre les différentes contributions participant à l'ordre deux de perturbation l'intégrale d'échange J entre deux centres magnétiques, il est nécessaire [38, 39] de développer un hamiltonien de Hubbard prenant en compte toutes les configurations électroniques que l'on peut construire à partir des quatre électrons magnétiques dans les quatre orbitales magnétiques du système. Les interactions que nous considérerons entre les orbitales métalliques a_1 et b_1 (a_2 et b_2) du centre 1 (2) (voir figure (3.1)) sont les suivantes :

- t_a et t_b , représentant les sauts entre les orbitales a_1 , a_2 et b_1 , b_2 respectivement. Afin de simplifier le problème, nous considérerons que les sauts entre les orbitales a_1 , b_2 et a_2 , b_1 sont nulles,
- U_a et U_b , étant les énergies des formes mono-ioniques,
- enfin, nous ajusterons l'intégrale d'échange mono-centrique K qui d'habitude n'est pas considérée dans le hamiltonien de Hubbard mais qui joue un rôle crucial.

L'espace modèle du hamiltonien de Hubbard est identique à celui d'un calcul CAS(4,4) et comprend les configurations neutres (Hund et non-Hund), et les configurations mono et di-ioniques. Les déterminants bâtis sur les orbitales a_1 , b_1 et a_2 , b_2 peuvent être combinés de la façon suivante (voir figures (3.2) et (3.3)) :

- fonctions neutres Hund, produits d'états fondamentaux atomiques (triplet),
 $T_0 T_0 = (a_1 \bar{b}_1 + \bar{a}_1 b_1) (a_2 \bar{b}_2 + \bar{a}_2 b_2)$,
 $T_- T_+ = \bar{a}_1 \bar{b}_1 a_2 b_2$ et
 $T_+ T_- = a_1 b_1 \bar{a}_2 \bar{b}_2$,

où T_0 correspond à la composante $Ms = 0$ du triplet, T_+ et T_- les composantes $Ms = 1$ et $Ms = -1$ du triplet respectivement.

- fonctions neutres non-Hund, faisant intervenir des états atomiques excités,

$$S_0 T_0 = (a_1 \bar{b}_1 - \bar{a}_1 b_1) (a_2 \bar{b}_2 + \bar{a}_2 b_2),$$

$$T_0 S_0 = (a_1 \bar{b}_1 + \bar{a}_1 b_1) (a_2 \bar{b}_2 - \bar{a}_2 b_2),$$

$$S_0 S_0 = (a_1 \bar{b}_1 - \bar{a}_1 b_1) (a_2 \bar{b}_2 - \bar{a}_2 b_2).$$

- fonctions non-Hund, faisant intervenir des orbitales doublement occupées,

$$S_1 S_1^+ = \frac{1}{2} [|a_1 \bar{a}_1 b_2 \bar{b}_2| + |a_2 \bar{a}_2 b_1 \bar{b}_1|],$$

$$S_1 S_1^- = \frac{1}{2} [|a_1 \bar{a}_1 b_2 \bar{b}_2| - |a_2 \bar{a}_2 b_1 \bar{b}_1|],$$

$$S_2 S_2^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [|a_1 \bar{a}_1 a_2 \bar{a}_2| + |b_1 \bar{b}_1 b_2 \bar{b}_2|],$$

$$S_2 S_2^- = \frac{1}{\sqrt{2}} [|a_1 \bar{a}_1 a_2 \bar{a}_2| - |b_1 \bar{b}_1 b_2 \bar{b}_2|].$$

- fonctions mono-ioniques notés $I_{a_1,2,b_1,2}^{+,-}$, où un électron a sauté d'un centre magnétique sur l'autre.

$$I_{a_1}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a_1 \bar{a}_1 \bar{b}_1 b_2| + |b_1 a_2 \bar{a}_2 \bar{b}_2|),$$

- fonctions di-ioniques, où deux électrons sont transférés d'un centre à l'autre,

$$DI^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [|a_1 \bar{a}_1 b_1 \bar{b}_1| + |a_2 \bar{a}_2 b_2 \bar{b}_2|],$$

$$DI^- = \frac{1}{\sqrt{2}} [|a_1 \bar{a}_1 b_1 \bar{b}_1| - |a_2 \bar{a}_2 b_2 \bar{b}_2|].$$

Afin de simplifier l'extraction du hamiltonien magnétique nous allons recombier ces fonctions de sorte à faire apparaître les fonctions propres du hamiltonien de Heisenberg et des fonctions propres de symétrie g et u . La matrice représentative du hamiltonien de Hubbard dans cette base est donnée par :

$$\begin{aligned}
 T_+T_- &= \begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \end{array} & T_-T_+ &= \begin{array}{|c|c|} \hline \downarrow & \uparrow \\ \hline \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \\
 T_0T_0 &= \begin{array}{|c|c|} \hline \downarrow & \uparrow \\ \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \downarrow & \downarrow \\ \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \\
 S_0T_0 &= \begin{array}{|c|c|} \hline \downarrow & \uparrow \\ \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \downarrow & \downarrow \\ \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \\
 T_0S_0 &= - \begin{array}{|c|c|} \hline \downarrow & \uparrow \\ \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \downarrow & \downarrow \\ \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \\
 S_0S_0 &= - \begin{array}{|c|c|} \hline \downarrow & \uparrow \\ \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \downarrow & \downarrow \\ \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}
 \end{aligned}$$

FIG. 3.2 – Combinaison de déterminants neutres et non-Hund appartenant à l'espace modèle du hamiltonien de Hubbard. Ces produits qui impliquent soit des états fondamentaux atomiques seulement, soit un état fondamental et un état excité S_0 sont dominants dans les fonctions d'ondes des états les plus bas.

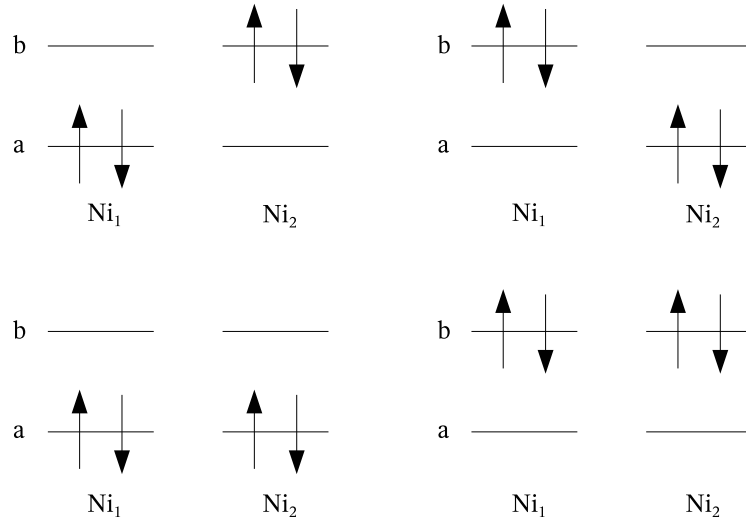


FIG. 3.3 – Déterminants non-Hund présentant deux doubles occupations.

Q	T	S	N_1^{+*}	N_1^{-*}	N_2^*	N_3^{-*}	N_4^*	N_5^*	N_3^{+*}	I_{b1}^+	I_{b1}^-	I_{b2}^+	I_{b2}^-	I_{a1}^+	I_{a1}^-	I_{a2}^+	I_{a2}^-	DI^+	DI^-
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-t_b$	0	$-t_b$	0	$-t_a$	0	$-t_a$	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{3}{2}}t_b$	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}t_b$	0	$-\sqrt{\frac{3}{2}}t_a$	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}t_a$	0	0
0	0	0	$2K$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	$2K$	0	0	0	0	0	t_b	0	t_b	0	$-t_a$	0	$-t_a$	0	0	0
0	0	0	0	0	$4K$	0	0	0	0	0	$\frac{t_b}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{t_b}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{t_a}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{t_a}{\sqrt{2}}$	0	0
0	0	0	0	0	0	$4K$	0	0	0	0	$-\frac{t_a}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{t_a}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{t_b}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{t_b}{\sqrt{2}}$	0	0
0	0	0	0	0	0	0	$6K$	0	0	t_a	0	$-t_a$	0	$-t_b$	0	t_b	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	$6K$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	$8K$	0	$-\frac{t_a}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{t_a}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{t_b}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{t_b}{\sqrt{2}}$	0	0
0	$-t_b$	0	0	t_b	0	0	t_a	0	0	U_b	0	0	0	0	0	0	0	0	$-t_a$
0	0	$-\sqrt{\frac{3}{2}}t_b$	0	0	$\frac{t_b}{\sqrt{2}}$	$-\frac{t_a}{\sqrt{2}}$	0	$-t_a$	$-\frac{t_a}{\sqrt{2}}$	0	U_b	0	0	0	0	0	0	$-t_a$	0
0	$-t_b$	0	0	t_b	0	0	$-t_a$	0	0	0	0	U_b	0	0	0	0	0	0	t_a
0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}t_b$	0	0	$-\frac{t_b}{\sqrt{2}}$	$\frac{t_a}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{t_a}{\sqrt{2}}$	0	0	0	U_b	0	0	0	0	t_a	0
0	$-t_a$	0	0	$-t_a$	0	0	$-t_b$	0	0	0	0	0	0	U_a	0	0	0	0	$-t_b$
0	0	$-\sqrt{\frac{3}{2}}t_a$	0	0	$\frac{t_a}{\sqrt{2}}$	$-\frac{t_b}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{t_b}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	U_a	0	0	$-t_b$	0
0	$-t_a$	0	0	$-t_a$	0	0	t_b	0	0	0	0	0	0	0	0	U_a	0	0	t_b
0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}t_a$	0	0	$-\frac{t_a}{\sqrt{2}}$	$\frac{t_b}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{t_b}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	U_a	t_b	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-t_a$	0	t_a	0	$-t_b$	0	t_b	$U_a + U_b$	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-t_a$	0	t_a	0	$-t_b$	0	t_b	0	0	$U_a + U_b$

où les différentes fonctions recombinaées :

$$Q = \sqrt{\frac{2}{3}} \left[T_0 T_0 + \frac{1}{2} (T_- T_+ + T_+ T_-) \right], \quad (3.1)$$

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} [T_+ T_- - T_- T_+], \quad (3.2)$$

$$S = \frac{1}{\sqrt{3}} [T_0 T_0 - T_+ T_- - T_- T_+], \quad (3.3)$$

sont les fonctions propres du hamiltonien de Heisenberg (combinaisons d'états fondamentaux atomiques) de spin quintet, triplet et singulet respectivement. Leur énergie a été mise à zéro dans notre dérivation, c'est-à-dire, les intégrales d'échange bi-centriques ont été négligées.

$$N_1^{+*} = \frac{1}{\sqrt{2}} [S_0 T_0 + T_0 S_0], \quad (3.4)$$

$$N_1^{-*} = \frac{1}{\sqrt{2}} [S_0 T_0 - T_0 S_0], \quad (3.5)$$

$$N_2^* = S_0 S_0, \quad (3.6)$$

sont des combinaisons impliquant des fonctions neutres non-Hund qui en utilisant la relation $2K_{ab} = J_{aa} - J_{ab}$, où J_{aa} et J_{ab} sont les intégrales coulombiennes inter-sites et intra-sites respectivement, sont à une énergie respectivement $2K$, $2K$ et $4K$,

$$N_3^{-*} = \frac{1}{2} [|a_1 \bar{a}_1 b_2 \bar{b}_2| + |a_2 \bar{a}_2 b_1 \bar{b}_1| - |a_1 \bar{a}_1 a_2 \bar{a}_2| - |b_1 \bar{b}_1 b_2 \bar{b}_2|], \quad (3.7)$$

$$N_3^{+*} = \frac{1}{2} [|a_1 \bar{a}_1 b_2 \bar{b}_2| + |a_2 \bar{a}_2 b_1 \bar{b}_1| + |a_1 \bar{a}_1 a_2 \bar{a}_2| + |b_1 \bar{b}_1 b_2 \bar{b}_2|], \quad (3.8)$$

$$N_4^* = \frac{1}{\sqrt{2}} [|a_1 \bar{a}_1 b_2 \bar{b}_2| - |a_2 \bar{a}_2 b_1 \bar{b}_1|], \quad (3.9)$$

$$N_5^* = \frac{1}{\sqrt{2}} [|a_1 \bar{a}_1 a_2 \bar{a}_2| - |b_1 \bar{b}_1 b_2 \bar{b}_2|], \quad (3.10)$$

sont les combinaisons de fonctions non-Hund ayant une double occupation par centre (voir Fig. (3.3)) d'énergies respectives $4K$, $8K$, $6K$ et $6K$. Enfin

$$I_{a_1}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a_1 \bar{a}_1 \bar{b}_1 b_2| + |b_1 a_2 \bar{a}_2 \bar{b}_2|), \dots \quad (3.11)$$

$$DI^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [|a_1 \bar{a}_1 b_1 \bar{b}_1| + |a_2 \bar{a}_2 b_2 \bar{b}_2|], \quad (3.12)$$

$$DI^- = \frac{1}{\sqrt{2}} [|a_1 \bar{a}_1 b_1 \bar{b}_1| - |a_2 \bar{a}_2 b_2 \bar{b}_2|]. \quad (3.13)$$

sont des combinaisons de mono-ioniques et de di-ioniques. Leurs énergies font intervenir les répulsions coulombiennes des électrons occupant la même orbitale, $U_a = J_{a_1 a_1} - J_{a_1 a_2}$, $U_b = J_{b_1 b_1} - J_{b_1 b_2}$. Notons que l'énergie des di-ioniques prise à $U_a + U_b$ dans le hamiltonien de Hubbard est en fait plus importante et vaut $U_a + U_b + 2J_{ab}$.

Les interactions électroniques du hamiltonien de Heisenberg, travaillant dans la base $\{Q, T, S\}$, sont obtenues par perturbation à l'ordre deux à l'aide de la théorie QDPT. Il est possible à partir de la matrice (3.4) d'obtenir les énergies du quintet, du triplet et du singulet suivantes à l'ordre deux de perturbation :

$$E(2) = 0, \quad (3.14)$$

$$E(1) = -2 \left(\frac{t_a^2}{U_a} + \frac{t_b^2}{U_b} \right), \quad (3.15)$$

$$E(0) = -3 \left(\frac{t_a^2}{U_a} + \frac{t_b^2}{U_b} \right). \quad (3.16)$$

Les énergies du hamiltonien de Heisenberg dans le cas de deux sites magnétiques sont données par l'expression :

$$E(S) = \frac{J^{eff}}{2} (S_{max}(S_{max} + 1) - S(S + 1)), \quad (3.17)$$

$$(3.18)$$

où S_{max} est le spin maximal ($S_{max}=2$ pour le dimère), qui dans le cas présent donne :

$$E(2) = 0, \quad (3.19)$$

$$E(1) = 2J^{eff}, \quad (3.20)$$

$$E(0) = 3J^{eff}. \quad (3.21)$$

En identifiant les expressions (3.14) et (3.19), il est possible de donner une expression pour J^{eff} en fonction de t_a , t_b , U_a et U_b :

$$J^{eff} = -\frac{t_a^2}{U_a} - \frac{t_b^2}{U_b}. \quad (3.22)$$

Notons que seuls les déterminants mono-ioniques contribuent à l'intégrale d'échange à l'ordre deux de perturbation. Nous verrons plus tard que les autres fonctions peuvent participer à des ordres supérieurs.

3.2 Calculs de l'intégrale d'échange du complexe $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$

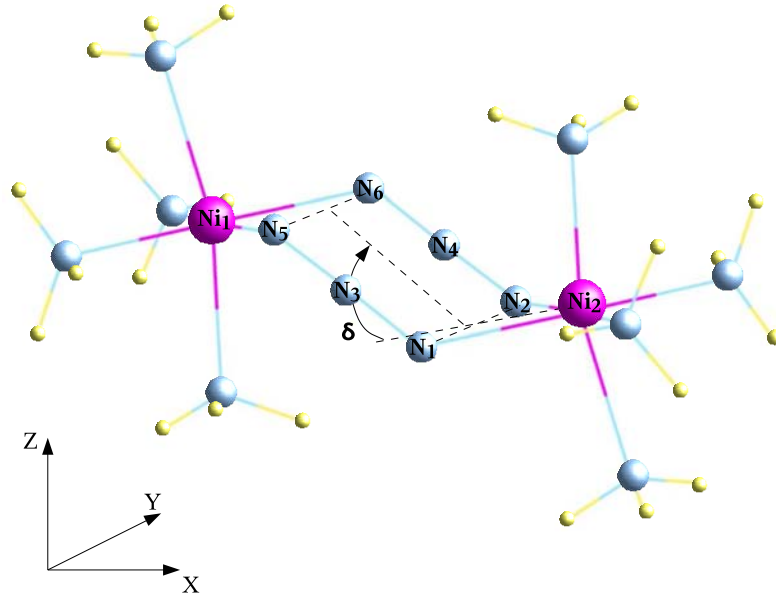


FIG. 3.5 – Composé $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$. δ est le plan dièdre entre les plans formés par les atomes $\text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_5, \text{N}_6$ et $\text{N}_1, \text{N}_2, \text{Ni}_2$.

Composé	δ	J	Référence
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{pn})_2](\text{BPh}_4)_2$	3	-114	[41]
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{hmcyclam})_2](\text{ClO}_4)_2$	3	-113	[42]
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2](\text{tacd})_2$	7	-90	[43]
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{hmcyclam})_2](\text{PF}_6)_2$	13	-75	[44]
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2](\text{tmtacn})_2$	16	-73	[42]
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{tren})_2](\text{BPh}_4)_2$	21	-70	[45]
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2(222\text{-tet})_2](\text{BPh}_4)_2$	22	-84	[40]
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2(2\text{-ametpy})_2](\text{PF}_6)_2$	35	-29	[46]
$[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{en})_2](\text{PF}_6)_2$	45	-4.6	[41]

TAB. 3.1 – Valeurs des J expérimentales en fonction de l'angle dièdre pour plusieurs composés de Ni pontés par un ligand azido et différents par les ligands externes.

Dans le composé magnétique de formule $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$, les deux Ni(II) sont pontés par deux ligands azido en position "end to end" formant un angle dièdre δ entre les plans passant par les atomes $\text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_5, \text{N}_6$ pour le premier et $\text{N}_1, \text{N}_2, \text{Ni}_2$ pour le second (cf. Fig.3.5) [40]. En fonction des ligands extérieurs, la structure se modifie légèrement introduisant des variations des distances (Ni-N) et de l'angle dièdre. La structure quasi-octaédrique au voisinage des Ni génère une première levée de dégénérescence des orbitales d en deux groupes : les orbitales $dxz, dyz, dx^2 - y^2$ doublement occupées et les orbitales dz^2, dxy simplement occupées. Les déformations par rapport à une structure octaédrique locale induisent une deuxième levée de dégénérescence des orbitales au sein des deux groupes de plus faible amplitude. Le spectre de basse énergie de ces composés suit celui d'un hamiltonien de Heisenberg impliquant une constante d'échange J entre les orbitales simplement occupées des deux Ni. En fonction du spin, le bas du spectre sera constitué d'un quintet ($S=2$), d'un triplet ($S=1$) et d'un singulet ($S=0$). Les résultats expérimentaux sur ces structures ont montré une forte dépendance de la constante d'échange J à l'angle dièdre δ . Le tableau (3.1) donne les différentes valeurs de J en fonction de δ pour plusieurs composés. Dans un premier temps, nous calculerons les valeurs de J en fonction de cet angle dièdre. Dans un second temps, nous étudierons les différents effets de l'espace externe sur les interactions du modèle et tout particulièrement le rôle de la polarisation électronique.

Afin de simplifier le système moléculaire pour nos calculs *ab initio*, les ligands

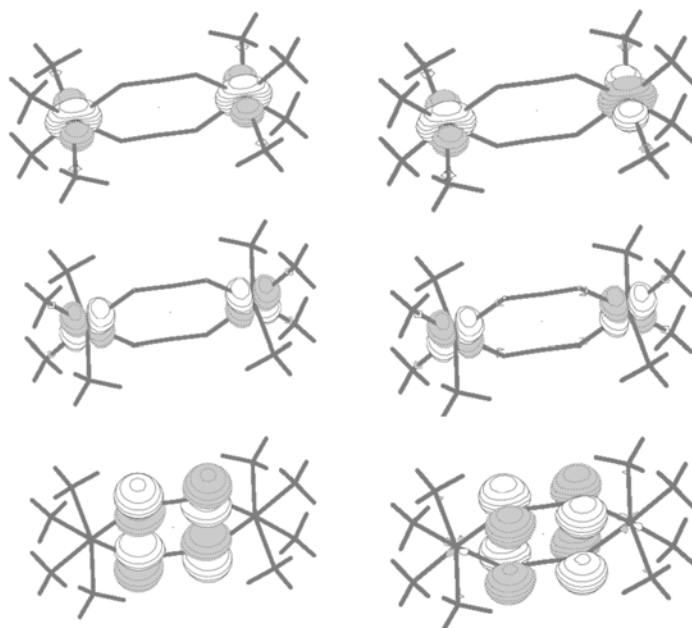


FIG. 3.6 – Orbitales actives issues du calcul CASSCF(8,6) du quintet.

extérieurs ont été remplacés par des NH_3 et la structure a été légèrement modifiée de façon à instaurer une symétrie C_{2h} . Le quintet a une symétrie Ag , le triplet Bu et, le singulet Ag . Les distances Ni-N du pont sont égales entre elles avec une valeur de 2.1287 . Ce composé a été étudié pour cinq angles dièdres différents (0° , 12.5° , 22° , 35° , 45°). Les calculs ont été réalisés au niveau CASSCF(8,6)+S. L'espace actif du CASSCF(8,6) contient les deux orbitales magnétiques de chaque Ni ainsi que deux orbitales π du pont azido (voir Fig.3.6). Les bases et pseudo-potentiels utilisés sont :

- AIMP pour décrire les 16 électrons de coeur des Ni [47] avec une base (3s, 3p, 4d).
- ANO (3s, 2p, 1d) pour les N pontants,
- ANO (3s, 2p) pour les N extérieurs,
- ANO (2s) pour les H,

soit un total de 152 électrons et 268 orbitales. L'ordre énergétique obtenu à l'issue du calcul *ab initio* pour les cinq structures géométriques (en fonction de l'angle dièdre) est :

$$^1\text{Ag} < ^3\text{Bu} < ^5\text{Ag}. \quad (3.23)$$

Les valeurs de J extraites à partir des résultats *ab initio* sont données dans le tableau (3.2). Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (Figure (3.7)). Plus l'angle dièdre est grand, plus le recouvrement entre les orbitales magnétiques et celles du pont est petit induisant de plus faibles valeurs de $|J|$. Notons toutefois que les valeurs de J extraites à partir de différents états ne sont pas strictement identiques. En effet, le pourcentage de déviation entre J_{max} et J_{min} est de l'ordre de 2.9 % pour $\delta = 0$. Le tableau (3.3) reporte les poids des formes ioniques dans le triplet et le singulet en fonction de δ (les ioniques 1 et 2 possèdent respectivement deux électrons dans les orbitales d_{z^2} et d_{xy}). Il est intéressant de noter d'une part que les poids des ioniques 2 est supérieur à celui des ioniques 1. Ce qui traduit une circulation électronique plus importante entre les orbitales d_{xy} des deux Ni (qui profitent du superéchange puisque les orbitales d_{xy} ont un plus fort recouvrement avec les Π) qu'entre les orbitales d_{z^2} . D'autre part, le poids des formes ioniques suit la valeur de J , autrement dit, plus l'angle dièdre est fort plus faible est le poids des ioniques et donc de $|J|$. Enfin, il est intéressant de comparer les résultats CAS(8,6)+S aux résultats DFT (Figure (3.7) [48].

$\delta(^{\circ})$		0	12.5	22	35	45
$J(\text{cm}^{-1})$	$(^5\text{Ag}-^3\text{Bu})/2$	-104.48	-90.96	-65.92	-26.90	-3.69
	$(^5\text{Ag}-^1\text{Ag})/3$	-103.48	-90.19	-65.50	-26.82	-3.68
	$(^3\text{Bu}-^1\text{Ag})$	-101.47	-88.64	-64.65	-26.65	-3.67
Pourcentage de déviation		2.9	2.6	2.0	0.9	0.5

TAB. 3.2 – Valeur de J pour les différents angles dièdres. Pourcentage de déviation
 $= \frac{2*(J_{max}-J_{min})}{J_{max}+J_{min}} * 100$.

$\delta(^{\circ})$		0	12.5	22	35	45
Triplet	Ioniques 1	0.00005	0.00005	0.00004	0.00002	0.00001
	Ioniques 2	0.00162	0.00146	0.00116	0.00068	0.00037
	Poids CAS	0.97678	0.97660	0.97617	0.97512	0.97412
Singulet	Ioniques 1	0.00008	0.00007	0.00006	0.00004	0.00002
	Ioniques 2	0.00239	0.00216	0.00173	0.00102	0.00056
	Poids CAS	0.97540	0.97540	0.97531	0.97480	0.97412

TAB. 3.3 – Poids des différentes fonctions ioniques. Les ioniques 1 possèdent deux électrons dans l'orbitale d_{z^2} , et les ioniques 2 possèdent deux électrons dans l'orbitale d_{xy} .

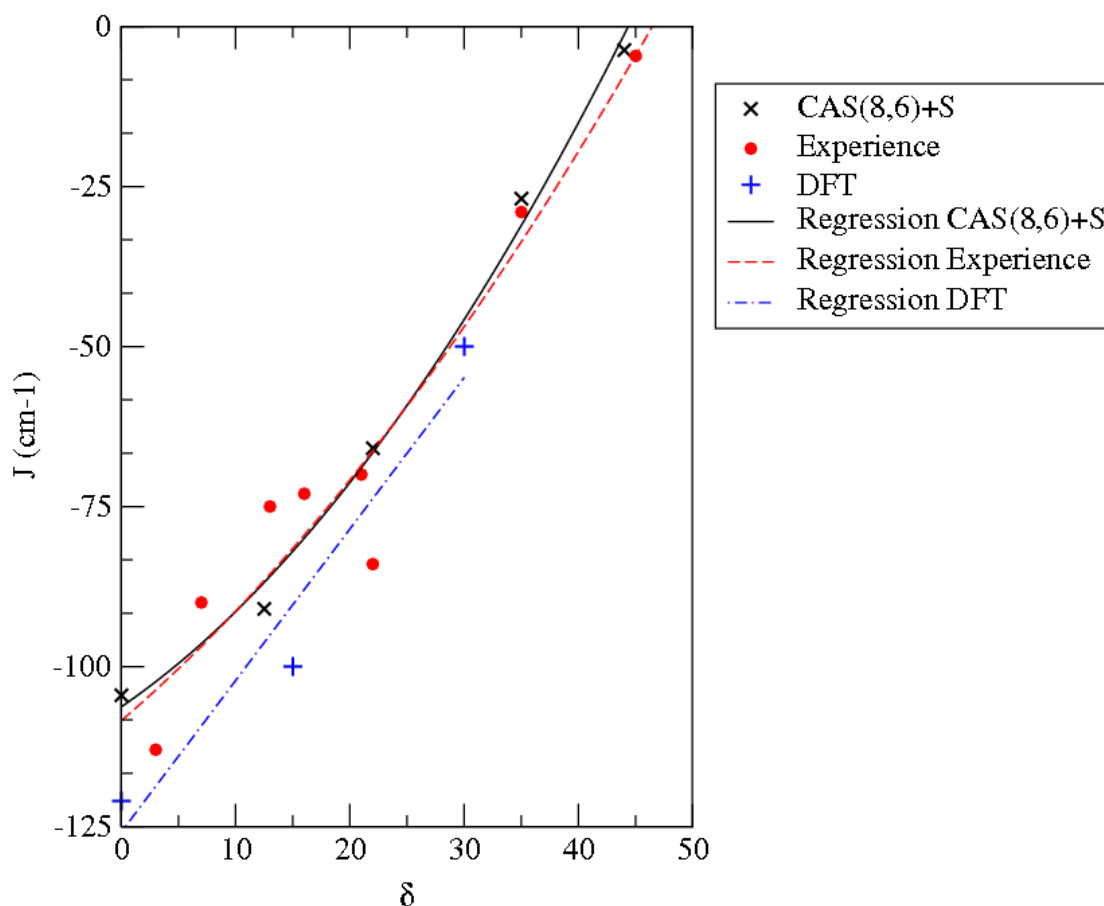


FIG. 3.7 – Valeurs de J en fonction de l'angle dièdre δ . Les deux régressions pour les résultats expérimentaux et CAS(8,6)+S sont des régressions cubiques, pour les résultats DFT c'est une régression linéaire.

Bien que les résultats DFT soient aussi satisfaisants, ils surestiment systématiquement l'antiferromagnétisme.

3.3 Analyse du rôle de la corrélation électronique

Le ligand azido étant très polarisable, une étude de la polarisation de charge et de spin a été menée pour une valeur de l'angle dièdre $\delta = 0$. Une analyse systématique des fonctions d'onde nous permet par ailleurs d'apprécier le rôle des déterminants de l'espace externe (i.e autres que ceux de l'espace modèle S_0 du hamiltonien de Heisenberg).

3.3.1 La polarisation de charge et des transfert de charge (TC)

Nous avons vu dans la partie (1.2.3) qu'au niveau CASSCF les poids des formes ioniques étaient sous-estimés. La conséquence principale est de surestimer la valeur de U (différence énergétique entre les neutres et les ioniques). La valeur de J étant égale à $-\frac{t_a^2}{U_a} - \frac{t_b^2}{U_b}$ (si l'on néglige l'intégrale d'échange directe entre les deux métaux), celle-ci est alors trop faible en valeur absolue. Le rôle de la polarisation de charge, introduite principalement au niveau CAS-minimal+S (c'est-à-dire sans les orbitales du pont CAS(4,4)+S), est d'augmenter les poids des formes ioniques. De même, le rôle de la polarisation des transferts de charge, introduite quant à elle au niveau CAS-étendu+S (CAS(8,6)+S), est d'augmenter les poids des configurations à transfert de charge. Le tableau (3.4) reporte les poids des différentes fonctions au niveau CAS(4,4) et CAS(8,6)+S du composé $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$ pour un angle dièdre $\delta = 0^\circ$.

	Etat	TC	(S ₀ T ₊)	(T ₀ T ₊)	S ₀ S ₀	T ₀ T ₀	T ₋ T ₊	Neutre	Ionique 1	Ionique 2
CAS(4,4)	Quintet	0.0	-	-	-	-	-	1.0000	-	-
	Triplet	0.0	0.00011	0.99985	-	-	-	0.99996	0.00001	0.00014
	Singulet	0.0	-	-	< 10 ⁻⁵	0.33326	0.66652	0.99978	0.00001	0.00020
CAS(8,6)+S	Quintet	0.00763	-	-	-	-	-	0.99237	-	-
	Triplet	0.00976	0.00116	0.98847	-	-	-	0.98960	0.00005	0.00162
	Singulet	0.00867	-	-	0.00002	0.32962	0.65923	0.98886	0.00008	0.00239

TAB. 3.4 – Poids des fonctions du composé [Ni₂(μ-N₃)₂L₈]_m pour un angle δ = 0°. Où la parenthèse indique une fonction normalisée obtenue par combinaison linéaire, exemple (S₀T₊) = $\frac{1}{\sqrt{2}}(S_0T_+ + T_+S_0)$.

Nous constatons qu'au niveau CAS(8,6)+S le poids des formes ioniques augmente au détriment de celui des formes neutres. Il en est de même pour les déterminants à transfert de charge. Ceux-ci interagissant avec les ioniques participent donc au superéchange. C'est là, une des conséquences de l'augmentation de la valeur de |J| qui ne vaut que -12.6 cm⁻¹ au niveau CAS(4,4) pour -104.5 cm⁻¹ au niveau CAS(8,6)+S.

3.3.2 Rôle de la polarisation de spin dans les complexes : [Ni₂(μ-N₃)₂L₈] et [Cu₂(μ-N₃)₂(NH₃)₆]²⁺

Pour comprendre le rôle de la polarisation de spin dans les complexes magnétiques à plusieurs électrons par site magnétique, une analyse des différentes contributions dans le système [Ni₂(μ-N₃)₂L₈] a été effectuée et, comparée aux contributions d'un système de deux cuivres pontés par un ligand azido. Le système [Cu₂(μ-N₃)₂(NH₃)₆]²⁺ contient deux centres Cu(d⁹) pontés par un pont azido en position "end to end" (voir Fig.3.8) [49–51]. Le pont et les deux Cu sont dans le même plan. La distance entre les deux cuivres (5.19 Å) est légèrement plus courte que la distance Ni-Ni (5.36 Å) du système [Ni₂(μ-N₃)₂L₈] à δ = 0. La figure (3.9) donne les longueurs de liaison dans les deux composés. Afin d'étudier la contribution de la polarisation dynamique dans ces deux systèmes et plus particulièrement la polarisation de spin (SP), les différentes contributions obtenues

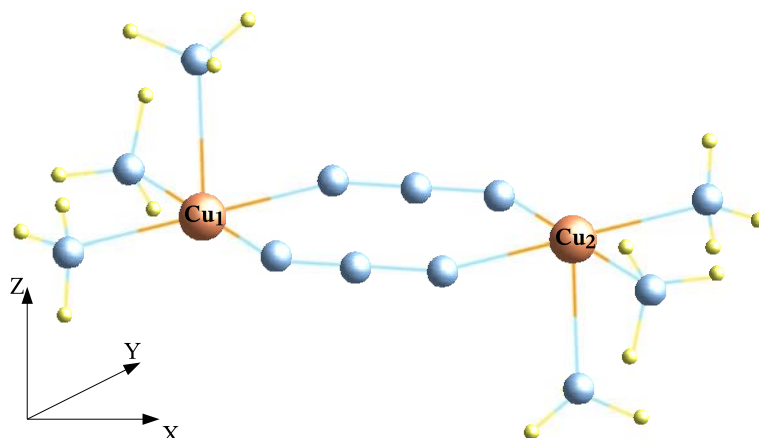


FIG. 3.8 – Composé $[\text{Cu}_2(\mu - \text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

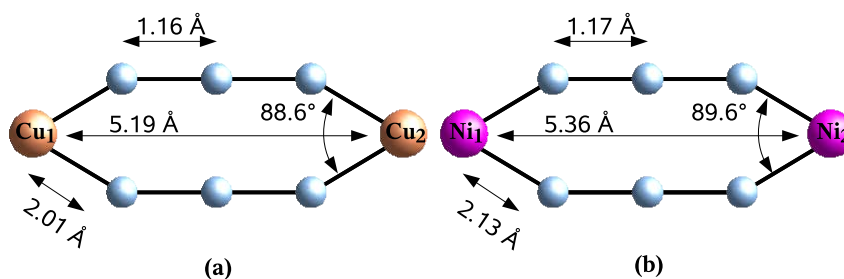


FIG. 3.9 – Comparaison des angles et des distances entre les deux composés.

à partir du CAS(4,4)+S (voir Fig.3.10) ont été séparées. Pour cela il a été nécessaire de réaliser un programme distinguant les différentes contributions d'un calcul CAS+S. Ce programme implémenté dans CASDI élimine de l'espace IC les déterminants dont nous voulons comparer les contributions. La polarisation de spin est le résultat des contributions suivantes : 1h, 1p, DSP qui sont des 1h1p sur les neutres. Les configurations du CAS ainsi que les 1h1p sur les configurations ioniques du CAS sont systématiquement éliminées.

Les tableaux (3.5) et (3.6) reportent les valeurs obtenues pour les différentes contributions de ces mono-excitations sur les déterminants neutres du CAS.

Nous en tirons plusieurs informations :

- la polarisation de spin est dominé par la DSP, c'est à dire que les 1h1p jouent le rôle le plus important.
- ces contributions sont quasi additives, par exemple,

$$\text{K} + \text{SP} + 1\text{h} + 1\text{p} = (\text{K} + \text{SP} + 1\text{h}) + (\text{K} + \text{SP} + 1\text{p}) - (\text{K} + \text{SP}),$$

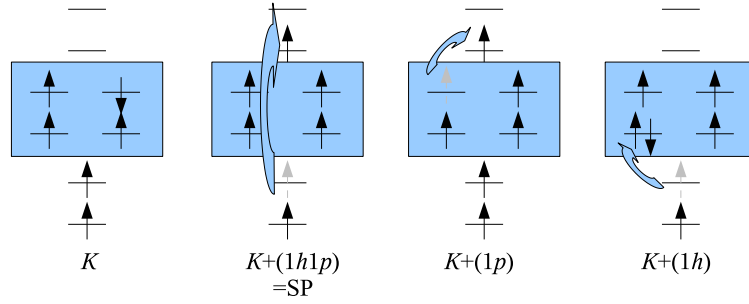


FIG. 3.10 – Contributions des différentes excitations du CAS+S.

	CAS(4,4)	K	K+SP	K+SP+1p	K+SP+1h	K+SP+1h+1p	CAS(4,4)+S
^5Ag (ua)	-0.797341	-0.797340	-0.806888	-0.806921	-0.807402	-0.807446	-0.810249
^3Bu (ua)	-0.797456	-0.797318	-0.806971	-0.807020	-0.807507	-0.807574	-0.810756
^1Ag (ua)	-0.797515	-0.797307	-0.807012	-0.807069	-0.807560	-0.807638	-0.811006
$(^5\text{Ag}-^3\text{Bu})/2$	-12.6	2.4	-9	-10.9	-11.5	-14	-55.6
$(^5\text{Ag}-^1\text{Ag})/3$	-12.5	2.4	-9	-10.9	-11.5	-14	-55.4
Contribution(%)	23	4	16	19	21	25	100

TAB. 3.5 – $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$. Les valeurs de J sont données en cm^{-1} . La dernière ligne donne la contribution au CAS(4,4)+S.

- la comparaison des valeurs entre ces deux composés montre que la polarisation de spin ne dépend pas que du ligand,
- il est particulièrement intéressant de noter que toutes ces contributions respectent un hamiltonien de Heisenberg dans le cas du complexe $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$, ceci étant évident dans le cas du complexe $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, et pourraient donc être intégrées dans un J^{eff} . Une des perspectives que nous envisageons est de démontrer analytiquement cette constatation.

	CAS	K	K+SP	K+SP+1p	K+SP+1h	K+SP+1h+1p	CAS+S
^3Bu (ua)	-0.537987	-0.537986	-0.546655	-0.546707	-0.547166	-0.547236	-0.547263
^1Ag (ua)	-0.538367	-0.537928	-0.546825	-0.546942	-0.547379	-0.547541	-0.548965
$(^3\text{Bu}-^1\text{Ag})$	-83	-13	-37	-52	-47	-67	-374
Contribution(%)	22	3	10	14	13	18	100

TAB. 3.6 – $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Les valeurs de J sont données en cm^{-1} . La dernière ligne donne la contribution au CAS(2,2)+S.

3.3.3 Rôle des états non-Hund

Jusqu'à présent seuls les fonctions bâties sur des états fondamentaux atomiques (neutres, mono-ioniques, transferts de charge) et les différentes excitations du calcul CAS(8,6)+S ont été considérés. Mais l'espace CAS engendré par le spin $S_0=1$ du Ni contient aussi des fonctions non-Hund, c'est-à-dire des états excités locaux. Normalement, pour tenir compte de leurs effets dans l'espace modèle du hamiltonien de Heisenberg, il faudrait prendre toutes les contributions à l'ordre quatre de perturbation. Les déviations au comportement de Heisenberg étant faibles (3 % de déviation), cette partie n'a pour but que d'étudier les différents poids des fonctions engendrées dans l'espace actif. Pour cela, nous avons réalisé un programme qui permet de décomposer les fonctions d'onde comme des combinaisons linéaires des fonctions introduites précédemment. Pour le quintet la fonction est :

- neutre (T_+T_+).

Pour le triplet les fonctions sont :

- neutres (T_0T_+ , T_+T_0), non-Hund (S_0T_+ , T_+S_0), mono-ioniques notés selon la symétrie de l'orbitale doublement occupée (Ioniques 1 (d_{z^2}) ou Ioniques 2 (d_{xy})).

Pour le singulet nous distinguerons les fonctions :

- produits d'états fondamentaux (T_0T_0 , T_+T_- , T_-T_+), non-Hund (S_0S_0 , S_1S_1), mono-ioniques et di-ioniques de type 1 et 2 (Ioniques 1, Ioniques 2).

Le tableau (3.7) donne d'une part, les poids des différentes fonctions dans les fonctions d'onde CAS(8,6)+S des états quintet, triplet, singulet et, d'autre part, les valeurs de J extraites à partir des différences quintet-triplet, quintet-singulet et, triplet-singulet. Nous constatons que plus $|J|$ est grand, plus la déviation Heisenberg est importante (bien que relativement faible). Ces déviations au comportement Heisenberg peuvent se comprendre en analysant les poids des déterminants des trois fonctions d'onde. Le hamiltonien de Heisenberg est construit dans l'espace modèle des produits de triplets locaux. Bien entendu, J prend implicitement les contributions des formes ioniques du système par perturbation (cf. Chapitre I). En revanche, il ne prend pas en compte les déterminants non-Hund (à l'ordre deux de perturbation). Par ailleurs, plus le poids des déterminants non-Hund est important, plus la déviation au comportement Heisenberg est importante. Le poids

$\delta(^{\circ})$		0	12.5	22	35	45
Quintet	Neutres (T_+T_+)	0.99237	0.99230	0.99214	0.99182	0.99155
	Poids CAS	0.97975	0.97916	0.97797	0.97797	0.97797
Triplet	Ioniques 1	0.00005	0.00005	0.00004	0.00002	0.00001
	Ioniques 2	0.00162	0.00146	0.00116	0.00068	0.00037
	S_0T_+, T_+S_0	0.00113	0.00102	0.00081	0.00048	0.00027
	T_0T_+, T_+T_0	0.98847	0.98874	0.98922	0.98997	0.99045
	Total neutres	0.98960	0.98976	0.99003	0.99045	0.99072
	Poids CAS	0.97678	0.97660	0.97617	0.97512	0.97412
Singulet	S_1S_1	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
	Ioniques 1	0.00008	0.00007	0.00006	0.00004	0.00002
	Ioniques 2	0.00239	0.00216	0.00173	0.00102	0.00056
	S_0S_0	0.00002	0.00001	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
	T_0T_0	0.32962	0.32975	0.32999	0.33041	0.33069
	T_-T_+, T_+T_-	0.65923	0.65949	0.65999	0.66081	0.66140
	Total neutres	0.98886	0.98925	0.98998	0.99122	0.99209
	Poids CAS	0.97540	0.97540	0.97531	0.97480	0.97412
$J(\text{cm}^{-1})$	$(^5\text{Ag}-^3\text{Bu})/2$	-104.48	-90.96	-65.92	-26.90	-3.69
	$(^5\text{Ag}-^1\text{Ag})/3$	-103.48	-90.19	-65.50	-26.82	-3.68
	$(^3\text{Bu}-^1\text{Ag})$	-101.47	-88.64	-64.65	-26.65	-3.67

TAB. 3.7 – Poids des différents déterminants (renormalisé en fonction du poids du cas) et valeurs du J pour les différents angles dièdres.

des non-Hund étant pratiquement nul pour $\delta = 45^\circ$ la déviation est donc particulièrement faible (0.5 %). Lorsque δ diminue, le poids des non-Hund devient aussi important que celui des ioniques dans le triplet. Pourtant ils ne sont pas traités dans un hamiltonien de Heisenberg. Il est intéressant de constater que les non-Hund sont plus importants dans le triplet que dans le singulet et que la valeur de J extraite à partir de la différence quintet-triplet est supérieure à celle provenant de la différence quintet-singulet. Peut être y a-t-il un lien ? Dans le cas de notre système ces déviations sont négligeables : la valeur maximale n'étant que de 3 %, il est donc raisonnable d'utiliser un hamiltonien de Heisenberg. En revanche, ces déviations peuvent dans certains cas être plus importantes et il sera intéressant par la suite de profiter des observations faites ici afin d'identifier l'origine microscopique des déviations au comportement Heisenberg isotrope.

3.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier, d'une part le rôle d'un ligand polarisable sur les valeurs de la constante d'échange J . La valeur de J dépend fortement du recouvrement entre les orbitales du pont et des orbitales d des Ni, suivant un mécanisme de superéchange de Anderson. Autrement dit, plus l'angle dièdre est grand, plus le recouvrement entre ces orbitales est faible, induisant une moindre contribution cinétique à la valeur de J . Nous avons souhaité analyser les contributions à l'intégrale d'échange dans le cas d'un système à plusieurs couches ouvertes par centre. Nous avons étudié le rôle de la polarisation de charge et celui de la polarisation des transferts de charge. Les deux contributions responsables de l'augmentation du poids des formes ioniques ont pour conséquence d'augmenter la valeur de $|J|$. Nous nous sommes ensuite attachés à quantifier le rôle de la polarisation de spin, contribution plus faible et dominée par la DSP. Enfin, nous avons constaté que dans le cas de systèmes à plusieurs couches ouvertes, le spectre pouvait présenter des déviations au comportement Heisenberg. D'après nos observations, il semblerait que leurs origines microscopiques soient attribuables aux états excités locaux de type non-Hund. Voyons ce qu'il en est dans un système pour lequel la déviation est plus importante.

CHAPITRE 4

ORIGINES MICROSCOPIQUES DES COMPORTEMENTS NON HEISENBERG ISOTROPES : APPLICATION AU COMPOSÉ La_2NiO_4

Nous aborderons dans ce chapitre l'étude des déviations au comportement Heisenberg [52]. Plusieurs origines microscopiques peuvent être la cause de ces déviations tels que, les différentes sources d'anisotropies, ou encore tout comme nous venons de le voir, certains états excités locaux comme les états non-Hund [53,54]. Le rôle de ces derniers est en général pris en compte par un terme biquadratique $\lambda (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j)^2$ [55–59] qui rajouté au terme bilinéaire $J \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$ conduit à un hamiltonien isotrope. Afin d'illustrer la fonction du terme biquadratique, nous étudierons un composé cristallin de nickel La_2NiO_4 . Dans une première partie notre étude portera sur un dimère de nickel pour lequel nous nous attacherons à extraire le hamiltonien modèle susceptible de reproduire les déviations au comportement Heisenberg. Dans une seconde partie, l'étude s'étendra à un trimère de Ni afin de juger de la transférabilité du hamiltonien modèle extrait sur le dimère au traitement des systèmes étendus.

4.1 Etude du dimère

De nombreux auteurs se sont penchés sur l'étude du composé La_2NiO_4 [60–65]. Les caractérisations expérimentales montrent l'existence de deux transitions de phases [62]. Pour une température inférieure à 70 K la structure est tétragonale, pour une température comprise entre $70 < T(\text{K}) < 650$ la structure est du type orthorhombique et celle-ci devient tétragonale pour des températures supérieures à 650 K. L'étude des propriétés magnétiques indique un ordre 2D Heisenberg antiferromagnétique, tout comme pour le composé La_2CuO_4 , avec une constante d'échange J (entre deux Ni) de -30 meV [62].

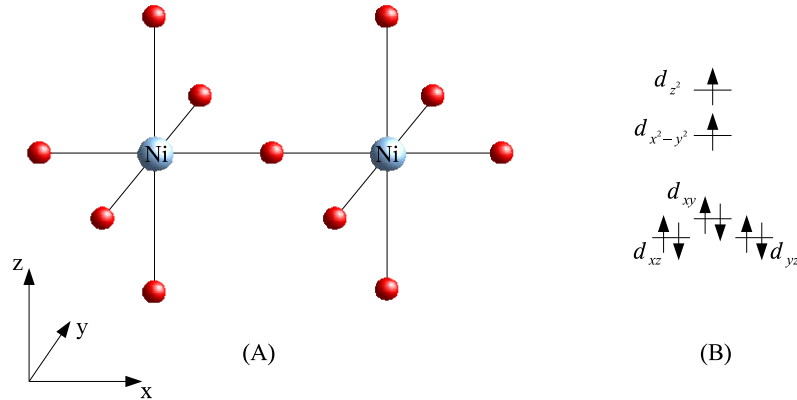


FIG. 4.1 – A) Dimère du composé La_2NiO_4 . B) Champ cristallin des Ni (symétrie D_{4h}).

4.1.1 Etude du fragment

Les atomes de nickel situés au centre d'octaèdres irréguliers sont pontés par un oxygène (voir Fig. (4.1)). Les charges formelles des atomes de lanthane et d'oxygène étant respectivement de 3+ et 2-, les Ni ont un degré d'oxydation formel de II, huit électrons occupent donc les orbitales 3d. Le champ cristallin (symétrie D_{4h}) lève la dégénérescence de ces orbitales d en deux groupes. Trois orbitales (d_{xz} , d_{yz} et d_{xy}) doublement occupées plus basse en énergie, dont deux quasidégénérées (d_{xz} , d_{yz}) et une autre légèrement plus haute en énergie, puis deux autres orbitales plus hautes en énergie, d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ simplement occupées (voir figure (4.1 B)). L'état fondamental local de chaque Ni est donc un triplet $S_0=1$ en accord avec les règles de Hund [62].

Le fragment étudié ici est constitué de deux Ni, d'un O pontant et de dix O extérieurs. Les distances entre Ni et O sont de 1.934 dans le plan XY et de 2.259 dans la direction Z .

Le fragment a été immergé au préalable dans un bain de charges de manière à reproduire au mieux son environnement cristallin (voir Chapitre I). Les bases utilisées pour les calculs *ab initio* sont :

- ANO(5s4p3d) pour les Ni,
- ANO(4s3p1d) pour l'oxygène pontant,
- ANO(3s2p) pour les autres oxygènes,

	CAS(4,4)	CAS(4,4)+DDCI2	CAS(4,4)+DDCI	CAS(6,5)+DDCI2
$(^5\text{Ag}-^3\text{B3u})/2$	-7.55	-20.21	-26.46	-29.52
$(^5\text{Ag}-^1\text{Ag})/3$	-7.51	-19.85	-25.76	-28.68
$(^3\text{B3u}-^1\text{Ag})$	-7.40	-19.13	-24.35	-26.99
Pourcentage de déviation	2.7	5.5	8.3	8.9

TAB. 4.1 – Valeurs de J calculées à partir de plusieurs différence d'énergie des états du bas du spectre en meV. Pourcentage de déviation = $\frac{2*(J_{max}-J_{min})}{J_{max}+J_{min}} * 100$

soit un total de 162 électrons pour 172 orbitales. Bien que le composé soit de symétrie D_{4h} , les calculs ont été réalisés en symétrie D_{2h} . Deux types de calculs différant par la nature de l'espace actif orbitalaire ont été réalisés : des calculs avec un espace actif minimal constitué des deux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} des Ni (calculs CASSCF(4,4), CASSCF(4,4)+DDCI2 et CASSCF(4,4)+DDCI) et des calculs incluant l'orbitale $2p_z$ de l'oxygène pontant (calculs CASSCF(6,5)+DDCI2). Le spectre obtenu pour les états de plus basse énergie est composé d'un quintet $S = 2$ (^5Ag), d'un triplet $S = 1$ ($^3\text{B3u}$) et d'un singulet $S = 0$ (^1Ag). L'ordre énergétique de ces états, obtenu à tous niveaux de calcul, est respectivement :

$$^1\text{Ag} < ^3\text{B3u} < ^5\text{Ag}. \quad (4.1)$$

Le hamiltonien *a priori* susceptible de décrire la physique du matériau est le hamiltonien de Heisenberg $S=1$. Tout comme dans le composé $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$ les énergies du système sont données par :

$$E(2) = 0, \quad (4.2)$$

$$E(1) = 2J, \quad (4.3)$$

$$E(0) = 3J. \quad (4.4)$$

Le tableau (4.1) reporte les valeurs de J extraites à partir des résultats *ab initio*. Bien que le spectre soit correctement reproduit, avec un J_{max} de -29.5 meV au niveau CAS(6,5)+DDCI2 pour un J expérimental de -30 meV, des écarts peuvent être observés entre les valeurs extraites partir des différences d'énergie quintet-triplet, quintet-singulet et triplet-singulet. Notons que la déviation passe de 2.7 % au niveau CAS(4,4) à 8.9 % au niveau CAS(6,5)+DDCI2. Elle augmente donc

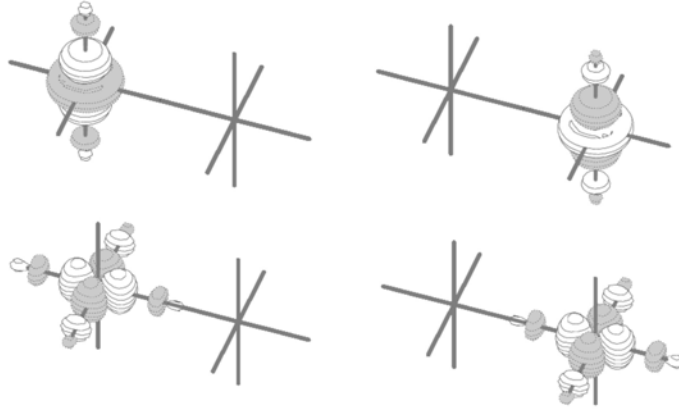


FIG. 4.2 – Orbitales localisées obtenues pour le quintet.

avec le niveau de corrélation.

Comme nous l'avons vu précédemment l'espace modèle du hamiltonien de Heisenberg n'est constitué que des produits d'états fondamentaux (triplets) atomiques des nickels et l'intégrale J (à l'ordre 2 de perturbation) prend en compte l'effet des configurations mono-ioniques. L'analyse des poids des différentes contributions aux fonctions d'onde du triplet et du singlet (tableaux (4.2) et (4.3)) montre ici encore que les poids des non-Hund sont non négligeables en particulier S_0T_+ , T_+S_0 dans le triplet. Remarquons aussi que le poids des formes ioniques 2, possédant une double occupation sur l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, est supérieur à celui des ioniques 1 (double occupation sur d_{z^2}). Ce résultat, comme dans le complexe $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$ n'est pas étonnant. En effet, les deux orbitales $d_{x^2-y^2}$ possèdent un fort recouvrement avec l'orbitale $2p_z$ de l'oxygène pontant, contrairement aux orbitales d_{z^2} qui ne possèdent aucun recouvrement avec la $2p_z$ (voir figure (4.2)). Autrement dit, l'intégrale de saut sera beaucoup plus faible, voire quasiment nulle, entre les orbitales d_{z^2} , qu'entre les orbitales $d_{x^2-y^2}$. La dérivation du hamiltonien magnétique

S_1S_1	DI	IO1	IO2	S_0S_0	T_0T_0	T_-T_+	CAS
$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	0.00850	0.00018	0.33044	0.66088	0.97672

TAB. 4.2 – Poids des différents déterminants du singlet. Où IO1 et IO2 sont les ioniques 1 et 2.

plus sophistiqué que le hamiltonien de Heisenberg est réalisée comme précédemment

IO1	IO2	S_0T_+	T_0T_+	CAS
0.00384	0.00025	0.00301	0.99292	0.97744

TAB. 4.3 – Poids des différents déterminants du triplet. Où IO1 et IO2 sont les ioniques 1 et 2

à partir du hamiltonien de Hubbard mais cette fois-ci à l'ordre 4 de perturbation de toutes les configurations générées dans l'espace CAS minimal sur le dimère.

4.1.2 Dérivation d'un hamiltonien magnétique à l'ordre quatre de perturbation

Tout comme le composé $[\text{Ni}_2(\mu\text{-N}_3)_2\text{L}_8]$, notre système possède deux orbitales magnétiques par centre, soit au total quatre orbitales à couche ouverte. La matrice représentative du hamiltonien de Hubbard est exactement la même que celle obtenue précédemment (cf. chapitre 2). A partir de la QDPT à l'ordre quatre (cf. chapitre I), la prise en compte par perturbation des éléments issus des couplages impliquant les non-Hund, les ioniques et les di-ioniques par un habillage des éléments de l'espace $\{Q, T, S\}$ conduit aux expressions suivantes des énergies des états quintet, triplet et singulet :

$$E(2) = 0 \quad (4.5)$$

$$E(1) = 2J - \frac{2B^2}{K} + 4C \quad (4.6)$$

$$E(0) = 3J - \frac{3J^2}{4K} - \frac{9A^2}{8K} - \frac{3A^2}{U_a + U_b} + 9C \quad (4.7)$$

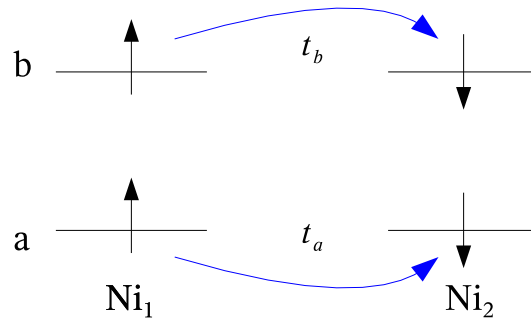


FIG. 4.3 – Interactions prises en compte dans le dimère de Nickel.

où $J = -\frac{t_a^2}{U_a} - \frac{t_b^2}{U_b}$, $A = t_a t_b \left(\frac{1}{U_a} + \frac{1}{U_b} \right)$, $B = \frac{t_a^2}{U_b} - \frac{t_b^2}{U_a}$ et $C = \frac{t_a^4}{U_a^3} + \frac{t_b^4}{U_b^3} + \frac{t_a^2 t_b^2}{U_b U_a} \left(\frac{1}{U_a} + \frac{1}{U_b} \right)$. Ces énergies, par rapport au modèle de Heisenberg, prennent en compte des termes en J^2 , B^2 , A^2 et C . Les termes en C et en $\frac{3A^2}{U_a + U_b}$, étant proportionnels à $\frac{t^4}{U^3}$, sont négligeables. Les autres termes en $\frac{t^4}{U^2 K}$ sont dominants. Notons que le terme B s'annule si $\frac{t_a^2}{U_a} = \frac{t_b^2}{U_b}$ et les termes en A et J^2 sont alors à considérer. Dans ce cas, la seule énergie modifiée, par rapport au modèle de Heisenberg, est le singulet. K étant positif, le singulet est donc stabilisé d'une quantité $-\frac{3J^2}{4K} - \frac{9A^2}{8K}$. En revanche, lorsque l'un des t devient nul, par exemple t_b , B devient maximal ($B = J$) et le terme A devient nul. Dans ce cas, les énergies du triplet et du singulet sont toutes deux modifiées et le triplet est plus stabilisé que le singulet.

A partir des énergies du hamiltonien de Heisenberg pour le quintet, le triplet et le singulet :

$$E(2) = 0, \quad (4.8)$$

$$E(1) = 2J^{eff}, \quad (4.9)$$

$$E(0) = 3J^{eff}, \quad (4.10)$$

il est impossible de prendre en compte tous les termes intervenant dans les expressions (3.5) à (3.7) dans une intégrale d'échange effective J^{eff} . En posant $J^{eff} = J - \frac{B^2}{K} + 2C$ on obtient :

$$E(2) = 0 \quad (4.11)$$

$$E(1) = 2J^{eff} \quad (4.12)$$

$$E(0) = 3J^{eff} + \frac{3B^2}{K} - \frac{3J^2}{4K} - \frac{9A^2}{8K} - \frac{3A^2}{U_a + U_b} + 3C \quad (4.13)$$

En effet, les contributions en J , A , B et C ne peuvent pas être incluses dans le J^{eff} au niveau du singulet. Il est donc nécessaire comme l'a montré Fazecas [38] de prendre en compte un terme biquadratique afin d'intégrer ces contributions.

4.1.3 Contenance physique de l'intégrale d'échange biquadratique

Il est généralement admis par les physiciens du solide qu'il est possible d'intégrer les écarts au hamiltonien de Heisenberg dans un terme biquadratique en $\lambda (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j)^2$ [55–59]. En effet, tout comme l'ont montré Fazecas [38] et Moreira *et al* [39] dans le cas d'un dimère avec $t_a = t_b$ et $U_a = U_b$, il est possible de tenir compte des déterminants de l'espace Hubbard dans un tel terme par un habillage (QDPT ordre quatre) de la matrice restreinte à l'espace SU_2 . Dans notre cas, $t_a \neq t_b$ et $U_a \neq U_b$, il est donc intéressant de regarder si les termes en J , A , B et C sont tous pris en compte par ce terme.

A partir d'un hamiltonien de Heisenberg incluant un terme biquadratique nous obtenons le hamiltonien suivant :

$$\mathbf{H}^{HQ} = \sum_{ij} -J_{ij}^{eff} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \lambda_{ij}^{eff} (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j)^2, \quad (4.14)$$

où l'opérateur $(\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j)^2$ peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j)^2 &= S_{zi} S_{zj} + S_{zi}^2 S_{zj}^2 + \frac{1}{4} [S_i^+ S_j^- S_i^- S_j^+ + S_i^- S_j^+ S_i^+ S_j^-] \\ &+ \frac{1}{2} [S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+] + \frac{1}{4} [(S_i^+)^2 (S_j^-)^2 + (S_i^-)^2 (S_j^+)^2] \\ &+ \frac{1}{2} [S_{zi} S_{zj} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) S_{zi} S_{zj}]. \end{aligned} \quad (4.15)$$

La matrice représentative de ce hamiltonien, dans le cas d'un dimère, s'exprime comme :

$$\begin{pmatrix} T_0 T_0 & T_+ T_- & T_- T_+ \\ J^{eff} + \lambda^{eff} & -J^{eff} - \lambda^{eff} & -J^{eff} - \lambda^{eff} \\ -J^{eff} - \lambda^{eff} & 2J^{eff} + \lambda^{eff} & \lambda^{eff} \\ -J^{eff} - \lambda^{eff} & \lambda^{eff} & 2J^{eff} + \lambda^{eff} \end{pmatrix}$$

La diagonalisation de cette matrice donne les énergies suivantes :

$$Q = 0 \quad (4.16)$$

$$T = 2J^{eff} \quad (4.17)$$

$$S = 3J^{eff} + 3\lambda^{eff} \quad (4.18)$$

	DDCI2		DDCI	
	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 1	Modèle 2
$(^5\text{Ag}-^3\text{B3u})/2$	-20.21		-26.46	
$(^5\text{Ag}-^1\text{Ag})/3$	-19.85		-25.76	
J		-19.73		-25.53
J^{eff}		-20.21		-26.46
λ^{eff}		0.36		0.7

TAB. 4.4 – Résultats en meV. Modèle 1= Hamiltonien de Heisenberg, modèle 2= Hamiltonien de Heisenberg + terme biquadratique.

En identifiant les expressions (4.11) et (4.16), il est possible de définir un λ^{eff} , et un J^{eff} :

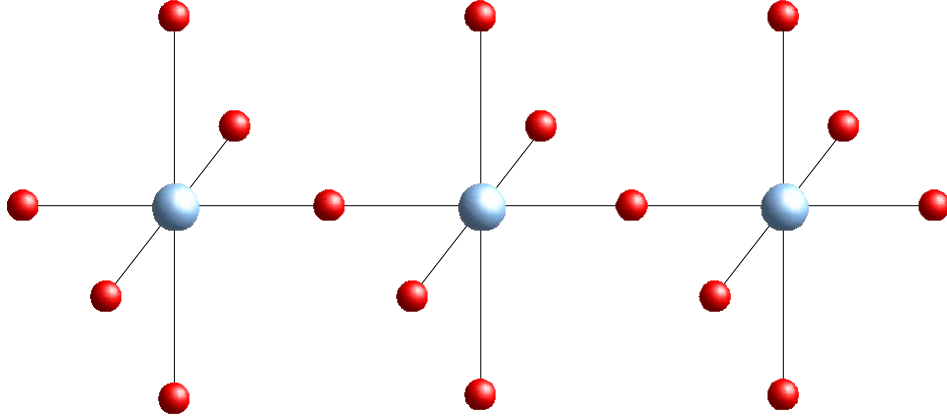
$$J^{eff} = J - \frac{B^2}{K} + 2C \quad (4.19)$$

$$\lambda^{eff} = \frac{B^2}{K} - \frac{J^2}{4K} + C - \frac{3A^2}{8K} - \frac{A^2}{U_a + U_b} \quad (4.20)$$

Il est donc possible pour un dimère de prendre en compte les effets intervenant à l'ordre 4 de tous les déterminants de l'espace Hubbard et en particulier ceux des états non-Hund dont le rôle est assurément plus important que celui des états à double occupation. Le tableau (4.4) reporte les résultats du modèle de Heisenberg (modèle 1) et du modèle de Heisenberg tenant compte du terme biquadratique (modèle 2), ajustés sur les calculs DDCI2 et DDCI. Constatons que les résultats obtenus au niveau DDCI2 donnent toujours 2/3 de la valeur DDCI. Afin de vérifier la transférabilité de ce hamiltonien modèle extrait sur le dimère, une étude sur un trimère s'impose.

4.2 Etude du Trimère

Notre fragment est constitué de trois Ni, de deux O pontants et de quatorze O extérieurs (voir (Fig.4.4)). Nos calculs *ab initio*, étant très coûteux, ont été réalisés au niveau CASSCF(6,6)+DDCI2 où l'espace actif est constitué des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ des trois Ni. Les calculs CASSCF(6,6)+DDCI ne sont pas réalisables compte tenu du trop grand nombre de déterminants. Le bas du spectre est constitué de sept états (en symétrie D_{2h}) : un septet ^7Ag , deux quintets ^5Ag , $^5\text{B3u}$, trois

FIG. 4.4 – Trimère du composé La_2NiO_4

triplets ${}^3\text{Ag}_1$, ${}^3\text{Ag}_2$, ${}^3\text{B3u}$ et, un singulet ${}^1\text{B3u}$ dont l'ordre énergétique est :

$${}^3\text{Ag}_1 < {}^1\text{B3u} < {}^5\text{Ag} < {}^3\text{B3u} < {}^3\text{Ag}_2 < {}^5\text{B3u} < {}^7\text{Ag}. \quad (4.21)$$

4.2.1 Confrontation du spectre modèle au spectre *ab initio*

La symétrie du système imposant un t nul pour les orbitales de symétrie différente, nous ne considérerons que les t entre orbitales de même symétrie des différents sites (voir (Fig4.5)). A partir d'un hamiltonien de Heisenberg $S = 1$ nous obtenons trois J fonctions des trois t inter-sites donnés par les relations suivantes :

$$J_1 = -\frac{(t_{12}^a)^2}{U_a} - \frac{(t_{12}^b)^2}{U_b}, \quad (4.22)$$

$$J_2 = -\frac{(t_{23}^a)^2}{U_a} - \frac{(t_{23}^b)^2}{U_b}, \quad (4.23)$$

$$J_3 = -\frac{(t_{13}^a)^2}{U_a} - \frac{(t_{13}^b)^2}{U_b}. \quad (4.24)$$

La symétrie de notre problème imposant $J_1 = J_2$, il en résulte donc deux J différents, J_1 correspondant au J du dimère et J_3 correspondant au J entre deux Ni seconds voisins.

La matrice hamiltonienne du modèle de Heisenberg $S = 1$ incluant un terme biquadratique λ_1 (entre deux Ni consécutifs) peut être obtenue à partir des éléments de matrice du dimère. La diagonalisation de cette matrice donne les énergies

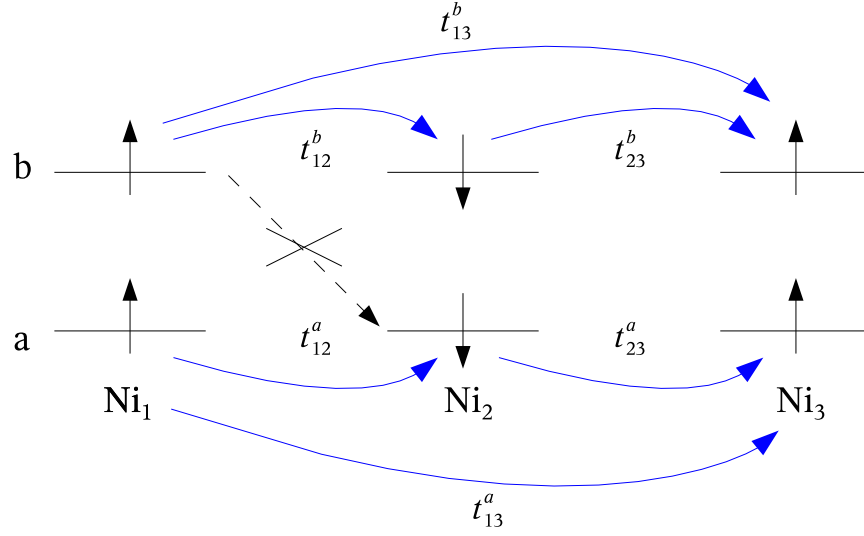


FIG. 4.5 – Interactions prises en compte dans le modèle de Heisenberg ($S = 1$). Les intégrales de saut diagonales sont négligées (flèche en pointillé).

suivantes :

$${}^5\text{B3u} = J_1 + 2J_3, \quad (4.25)$$

$${}^3\text{Ag}_2 = \frac{7J_1}{2} + \frac{3J_3}{2} + 2\lambda_1 + \frac{1}{2}\sqrt{9(J_3 - J_1)^2 + 16\lambda_1(\lambda_1 + J_1 - J_3)}, \quad (4.26)$$

$${}^3\text{B3u} = 3J_1 + 2J_3 + 2\lambda_1, \quad (4.27)$$

$${}^5\text{Ag} = 3J_1, \quad (4.28)$$

$${}^1\text{B3u} = 4J_1 + 2J_3, \quad (4.29)$$

$${}^3\text{Ag}_1 = \frac{7J_1}{2} + \frac{3J_3}{2} + 2\lambda_1 - \frac{1}{2}\sqrt{9(J_3 - J_1)^2 + 16\lambda_1(\lambda_1 + J_1 - J_3)}, \quad (4.30)$$

où le septet ${}^7\text{Ag}$ est à l'énergie zéro. Sur le tableau (4.5) sont confrontés les spectres de quatre modèles différents au spectre *ab initio*. Le modèle 1 est le modèle de Heisenberg incluant seulement l'intégrale d'échange bilinéaire J_1 (interaction entre premiers voisins). Ce modèle présente évidemment 0 % de la déviation. Lorsqu'on ajoute un terme biquadratique λ_1 (modèle 2) le pourcentage de déviation passe seulement de 0 % à 7.5 %. Autrement dit, les parfaits résultats obtenus sur le dimère ne sont pas reproduits ici. Au vu de ces résultats, il semble logique de prendre en compte dans les modèles une interaction entre seconds voisins J_3 . Le modèle 3 tient compte des interactions J_1 et J_3 et le modèle 4 tient compte des

	<i>ab initio</i>	Modèles			
	DDCI2	1	2	3	4
^7Ag	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
$^5\text{B3u}$	-0.020238	-0.020123	-0.020238	-0.020239	-0.020236
$^3\text{Ag}_2$	-0.040319	-0.040246	-0.040272	-0.040400	-0.040348
$^3\text{B3u}$	-0.060744	-0.060369	-0.060112	-0.060409	-0.060262
^5Ag	-0.061922	-0.060369	-0.060714	-0.060255	-0.060258
$^1\text{B3u}$	-0.080492	-0.080492	-0.080952	-0.080494	-0.080494
$^3\text{Ag}_1$	-0.100190	-0.100615	-0.100190	-0.100425	-0.100187
J_1^{eff} (meV)		-20.12	-20.24	-20.09	-20.09
J_3^{eff} (meV)				-0.077	-0.075
λ_1 (meV)			0.301		0.073
Déviaton Heisenberg(%)		0	7.5	9.4	15.1

TAB. 4.5 – Résultats *ab initio* (ua) et des modèles (1,2,3,4). Pourcentage de déviation récupérée par rapport au modèle 1 (modèle de Heisenberg).

interactions J_1 , J_3 et λ_1 . Malheureusement, la prise en compte de ces interactions n'améliore pas les résultats de façon qualitative puisque le pourcentage de déviation est encore de 15.1 % pour le modèle 4. En outre, la non-dégénérescence des états $^3\text{B3u}$ et ^5Ag au niveau *ab initio* n'est pas reproduite, ou très mal, quel que soit le modèle. Ces résultats amènent donc à reconsidérer l'extraction du hamiltonien magnétique à partir du modèle de Hubbard appliqué au trimère !

4.2.2 Autres termes dans la physique du trimère ?

Au vu des résultats précédents, la déviation n'est pas correctement reproduite dans le cas du trimère. Il faut donc recommencer l'extraction à partir d'un hamiltonien de Hubbard étendu au trimère. Bien évidemment, cette extraction s'avère être un exercice fastidieux au vu du nombre élevé de déterminants. En revanche, si l'on se limite aux fonctions non-Hund de type S_0 dont le rôle est le plus important, l'exercice devient réalisable. Par rapport à l'espace modèle d'un hamiltonien de Hubbard, l'espace ainsi obtenu est réduit à celui d'un hamiltonien de Heisenberg $S = 1/2$. C'est-à-dire que nous contraignons les orbitales à être simplement occupées mais nous autorisons tous les degrés de liberté de spin. Si la physique de ces déviations est effectivement contenue dans cet espace, alors le hamiltonien

de Heisenberg $S = 1/2$ suivant,

$$\mathbf{H}_{1/2}^{heis} = - \sum_{ij} J_{ij} (\mathbf{S}_{a_i} \mathbf{S}_{a_j} + \mathbf{S}_{b_i} \mathbf{S}_{b_j}) + K_{ij} (\mathbf{S}_{a_i} \mathbf{S}_{b_i} + \mathbf{S}_{a_j} \mathbf{S}_{b_j}), \quad (4.31)$$

devrait donner un spectre proche du spectre *ab initio* (K étant une intégrale d'échange directe entre électrons d'un même site et J une intégrale d'échange effective entre électrons occupant des orbitales de site différent). En effet, un test grossier en prenant $J = -19.85$ meV et $K = 750$ meV nous permet de reproduire 80 % de déviation ! La matrice du hamiltonien de Hubbard, dans le sous-espace du hamiltonien de Heisenberg $S = 1/2$, habillée par les configurations mono-ioniques prises à l'ordre deux de perturbation s'écrit :

[illegible]

L'application de la QDPT à l'ordre quatre, pour prendre en compte l'ensemble des fonctions faisant intervenir les non-Hund de type S_0 , permet d'obtenir la matrice suivante restreinte à l'espace SU_2 . Il apparaît des couplages entre des fonctions qui diffèrent par l'état de spin sur les trois métaux, c'est-à-dire, des termes à trois corps qui proviennent de chemins de la QDPT tel que celui qui est présenté sur la figure (4.8).

$\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0$	$\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0-\mathcal{T}^0$	$\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0-\mathcal{T}^0+$	$\mathcal{T}^0+\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0-$	$\mathcal{T}^0-\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0+$	$\mathcal{T}^0+\mathcal{T}^0-\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0$	$\mathcal{T}^0-\mathcal{T}^0+\mathcal{T}^0\mathcal{T}^0$
$-J_1 - J_2 - J_3$ $\frac{J_1^2}{4K} - \frac{J_2^2}{4K} - \frac{J_3^2}{4K}$	$J_2 + \frac{J_2^2}{4K}$	$J_2 + \frac{J_2^2}{4K}$	$J_3 + \frac{J_3^2}{4K}$	$J_3 + \frac{J_3^2}{4K}$	$J_1 + \frac{J_1^2}{4K}$	$J_1 + \frac{J_1^2}{4K}$
$J_2 + \frac{J_2^2}{4K}$	$-\frac{J_1}{K} - 2\frac{J_2}{K} - \frac{J_3}{K} - \frac{J_2^2}{4K} - \frac{B_1 B_3}{K} + \frac{B_1 B_2}{K}$	$\frac{B_2^2}{K} - \frac{J_2^2}{4K}$	$J_1 + \frac{B_1^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_1 B_3}{2K}$	$\frac{B_2 B_3}{K}$	$\frac{B_1 B_2}{K}$	$J_3 + \frac{B_3^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_2 B_3}{2K}$
$J_2 + \frac{J_2^2}{4K}$	$-\frac{J_1}{K} - 2\frac{J_2}{K} - \frac{J_3}{K} - \frac{J_2^2}{4K} - \frac{B_1^2}{K} - \frac{B_2^2}{K} - \frac{B_3^2}{K} + \frac{B_1 B_2}{K}$	$-\frac{J_1}{K} - 2\frac{J_2}{K} - \frac{J_3}{K} - \frac{J_2^2}{4K} - \frac{B_1^2}{K} - \frac{B_2^2}{K} + \frac{B_1 B_3}{K}$	$\frac{B_2 B_3}{K}$	$J_1 + \frac{B_1^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_1 B_3}{2K}$	$J_3 + \frac{B_3^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_2 B_3}{2K}$	$\frac{B_1 B_2}{K}$
$J_3 + \frac{J_3^2}{4K}$	$J_1 + \frac{B_1^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_1 B_3}{2K}$	$\frac{B_2 B_3}{K}$	$-\frac{J_1}{K} - \frac{B_1^2}{K} - \frac{B_2^2}{K} - \frac{B_3^2}{K} + \frac{B_1 B_2}{K}$	$-\frac{J_1}{K} - \frac{B_1^2}{K} - \frac{B_2^2}{K} - \frac{B_3^2}{K} + \frac{B_1 B_2}{K}$	$J_2 + \frac{B_2^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_2 B_3}{2K}$	$\frac{B_1 B_3}{K}$
$J_3 + \frac{J_3^2}{4K}$	$\frac{B_2 B_3}{K}$	$J_1 + \frac{B_1^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_1 B_3}{2K}$	$\frac{B_2^2}{K} - \frac{J_2^2}{4K}$	$-\frac{J_1}{K} - \frac{B_1^2}{K} - \frac{B_2^2}{K} - \frac{B_3^2}{K} + \frac{B_1 B_2}{K}$	$\frac{B_1 B_3}{K}$	$J_2 + \frac{B_2^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_2 B_3}{2K}$
$J_1 + \frac{J_1^2}{4K}$	$\frac{B_1 B_2}{K}$	$J_3 + \frac{B_3^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_2 B_3}{2K}$	$\frac{B_2^2}{K} - \frac{J_2^2}{4K}$	$J_2 + \frac{B_2^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_2 B_3}{2K}$	$-\frac{J_1}{K} - \frac{B_1^2}{K} - \frac{B_2^2}{K} - \frac{B_3^2}{K} + \frac{B_1 B_2}{K}$	$\frac{B_1^2}{K} - \frac{J_1^2}{4K}$
$J_1 + \frac{J_1^2}{4K}$	$J_3 + \frac{B_3^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_2 B_3}{2K}$	$\frac{B_1 B_2}{K}$	$J_2 + \frac{B_2^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_2 B_3}{2K}$	$J_2 + \frac{B_2^2}{K} - \frac{B_1 B_2}{2K} - \frac{B_2 B_3}{2K}$	$-\frac{J_1}{K} - \frac{B_1^2}{K} - \frac{B_2^2}{K} - \frac{B_3^2}{K} + \frac{B_1 B_2}{K}$	$-\frac{J_1}{K} - \frac{B_1^2}{K} - \frac{B_2^2}{K} - \frac{B_3^2}{K} + \frac{B_1 B_2}{K}$

FIG. 4.7 –

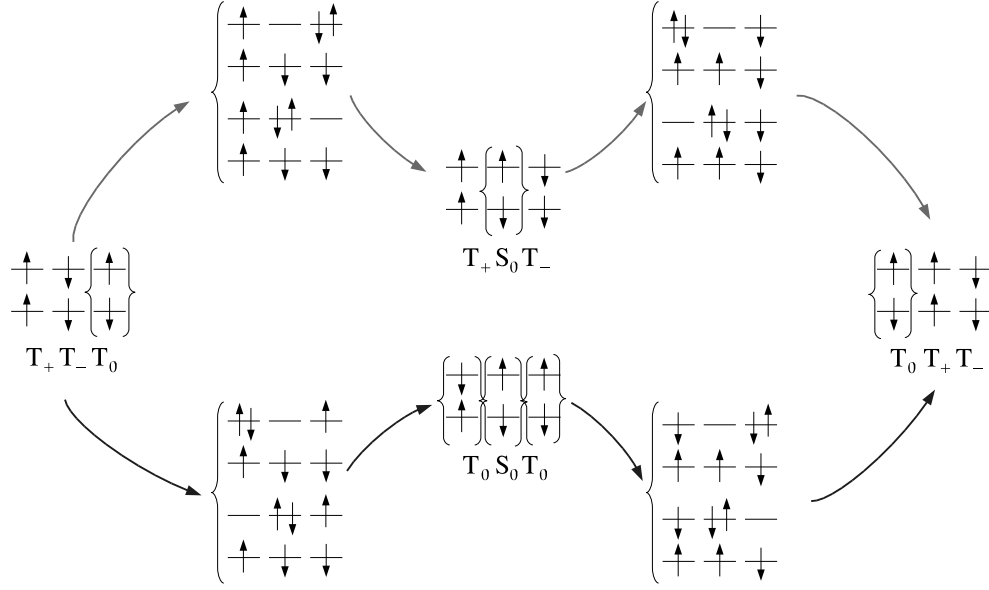


FIG. 4.8 – Un exemple de chemins possible faisant intervenir un terme à trois corps. Les accolades indiquent qu'il s'agit d'une combinaison linéaire plus ou moins (en exposant) des deux déterminants obtenus en échangeant les deux spins.

En effet, en regardant de plus près cette matrice, on s'aperçoit qu'un type de chemin, inexistant dans le dimère, doit être considéré dans le trimère.¹ Celui-ci fait apparaître, non pas des termes à deux corps mais des termes à trois corps, qui proviennent de quatre intégrales de saut entre Ni_1 , Ni_2 et Ni_3 (termes en $\frac{B_1 B_2}{2}$, $\frac{B_1 B_3}{2}$ et $\frac{B_2 B_3}{2}$). Le nouveau hamiltonien contient donc une intégrale d'échange bilinéaire J^{eff} , une intégrale d'échange biquadratique λ^{eff} et deux interactions γ_{ij}^{eff} et γ_{jk}^{eff} de l'opérateur à trois corps :

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \sum_{\langle i,j \rangle} \left[-J_{ij}^{eff} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \lambda_{ij}^{eff} (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j)^2 \right] \\ & + \sum_{i, \langle jk \rangle} \gamma_{ij}^{eff} \gamma_{jk}^{eff} [\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \mathbf{S}_i \mathbf{S}_k + \mathbf{S}_i \mathbf{S}_k \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \mathbf{S}_i \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \mathbf{S}_k], \end{aligned} \quad (4.32)$$

¹Nous entendons par "chemins" les différentes contributions au J entre deux déterminants passant par l'intermédiaire d'autres déterminants (ioniques, non-Hund), voir figure (4.8).

ou,

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\left(-J_{ij} + \frac{B_{ij}^2}{K} \right) \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \left(\frac{J_{ij}^2}{2U_a} + \frac{J_{ij}^2}{2U_b} - \frac{J_{ij} B_{ij}}{2U_a} - \frac{J_{ij} B_{ij}}{2U_b} + \frac{B_{ij}^2}{K} - \frac{J_{ij}^2}{4K} \right) (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j)^2 \right] \\ & + \sum_{i, \langle jk \rangle} \frac{B_{ji} B_{ik}}{2K} [\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \mathbf{S}_i \mathbf{S}_k + \mathbf{S}_i \mathbf{S}_k \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \mathbf{S}_i \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \mathbf{S}_k], \end{aligned} \quad (4.33)$$

avec $J_{ij} = -\frac{(t_{ij}^a)^2}{U_a} - \frac{(t_{ij}^b)^2}{U_b}$, $B_{ij} = \frac{(t_{ij}^a)^2}{U_a} - \frac{(t_{ij}^b)^2}{U_b}$ et, $\gamma_{ij}^{eff} \gamma_{jk}^{eff} = \frac{B_{ji} B_{ik}}{2K}$ termes à trois corps. Les énergies du système sont données par :

$${}^5\text{B3u} = J_1 + 2J_3 - \frac{B_1^2}{2K} - \frac{2B_3^2}{K} - \frac{2B_3 B_1}{K} \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} {}^3\text{Ag}_2 = & \frac{1}{16} \left\{ -\frac{8J_1^2}{K} - \frac{6J_3^2}{K} - \frac{12B_1^2}{K} + 56J_1 + 24J_3 \right. \\ & + \left[\left(\frac{8J_1^2}{K} + \frac{6J_3^2}{K} + \frac{12B_1^2}{K} - 56J_1 - 24J_3 \right)^2 - 32 \left(\frac{5J_1^2 J_3^2}{K^2} + \frac{10J_1^2 B_1^2}{K^2} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{5B_1^2 J_3^2}{K^2} - \frac{20J_1^3}{K} - \frac{20J_1^2 J_3}{K} - \frac{30J_1 J_3^2}{K} - \frac{40J_1 B_1^2}{K} - \frac{20J_3 B_1^2}{K} + 80J_1^2 + 120J_1 J_3 \right) \right]^{1/2} \left\} \end{aligned} \quad (4.35)$$

$${}^3\text{B3u} = 3J_1 + 2J_3 - \frac{J_1^2}{2K} - \frac{3B_1^2}{2K} - \frac{2B_3^2}{K} + \frac{2B_3 B_1}{K} \quad (4.36)$$

$${}^5\text{Ag} = 3J_1 - \frac{9B_1^2}{2K} \quad (4.37)$$

$${}^1\text{B3u} = 4J_1 + 2J_3 - \frac{2B_1^2}{K} - \frac{2B_3^2}{K} + \frac{4B_3 B_1}{K} \quad (4.38)$$

$$\begin{aligned} {}^3\text{Ag}_2 = & \frac{1}{16} \left\{ -\frac{8J_1^2}{K} - \frac{6J_3^2}{K} - \frac{12B_1^2}{K} + 56J_1 + 24J_3 \right. \\ & - \left[\left(\frac{8J_1^2}{K} + \frac{6J_3^2}{K} + \frac{12B_1^2}{K} - 56J_1 - 24J_3 \right)^2 - 32 \left(\frac{5J_1^2 J_3^2}{K^2} + \frac{10J_1^2 B_1^2}{K^2} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{5B_1^2 J_3^2}{K^2} - \frac{20J_1^3}{K} - \frac{20J_1^2 J_3}{K} - \frac{30J_1 J_3^2}{K} - \frac{40J_1 B_1^2}{K} - \frac{20J_3 B_1^2}{K} + 80J_1^2 + 120J_1 J_3 \right) \right]^{1/2} \left\} \end{aligned} \quad (4.39)$$

Remarques :

- A notre connaissance, un tel terme n’a jamais été pris en compte dans les modèles existants. Généralement, seuls les opérateurs à deux corps sont considérés dans l’étude des composés présentant des déviations au comportement Heisenberg, les termes non-Hund étant tous considérés comme contenus dans le terme biquadratique [58, 59]. L’opérateur à trois corps fait intervenir des processus à l’ordre quatre de perturbation tout comme le terme biquadratique. Il n’y a donc aucune raison de le négliger devant ce dernier.
- Ce nouveau terme, à trois corps, est fonction de B . Celui-ci devient nul lorsque $\frac{(t_{ij}^a)^2}{U_a} = \frac{(t_{ij}^b)^2}{U_b}$ ce qui est le cas quand les recouvrements entre les orbitales magnétiques a_1 et a_2 est rigoureusement identique à celui entre les orbitales b_1 et b_2 . Dans notre cas, ces recouvrements sont différents d’où un terme B non nul. Rappelons que c’est le cas de la plupart des systèmes magnétiques. Il est donc probable que ce terme intervienne fréquemment dans les propriétés collectives des matériaux (gap de Haldane [66], phase dimérisée [67], etc.) qui jusqu’alors ont été étudiés sans ce terme [57, 68–71].

	Modèles					
	1	2	3	4	5	6
J_1^{eff}	-20.12	-20.24	-20.085	-20.086	-20.38	-20.38
J_3^{eff}			-0.077	-0.075		-0.057
λ_1		0.301		0.073	0.368	0.368
λ_3						0.002
γ_{12}^2					0.259	0.268
$\gamma_{12}\gamma_{13}$						0.005
Déviaton Heisenberg(%)	0	7.5	8.4	15.1	84.5	100

TAB. 4.6 – Valeurs des interactions prises dans les différents modèles.

4.2.2.1 Résultats et discussions

Afin de montrer l'importance d'un tel terme dans la spectroscopie du trimère, le tableau (4.6) et la figure (4.9), comparent les résultats obtenus avec les différents modèles étudiés. Les modèles 1, 2, 3 et 4 étudiés précédemment ne contiennent pas de termes à trois corps. Les modèles 5 et 6 tiennent compte respectivement de :

- J_1^{eff} , λ_1 , $\gamma_{12}^2 = \gamma_{12}\gamma_{23}$ pour le modèle 5,
- J_1^{eff} , J_3^{eff} , λ_1 , λ_3 , γ_{12}^2 et $\gamma_{12}\gamma_{13}$ pour le modèle 6.

Les modèles 5 et 6 prenant en compte des termes à trois corps donnent de bien meilleurs résultats. En effet, en ajoutant le terme γ_{12}^2 (modèle 5) nous récupérons 84.5 % de la déviation du modèle de Heisenberg. Le modèle 6, quant à lui, avec six paramètres pour six différences d'énergies donne évidemment un spectre parfait. Il est intéressant de noter la stabilité des valeurs des interactions extraites entre les modèles 5 et 6. Les valeurs des interactions communes aux deux modèles étant quasiment identiques et celles des termes entres seconds voisins étant pour leur part très faibles, cette comparaison nous permet d'affirmer que le modèle 5 (plus simple mais néanmoins efficace) est le meilleur compromis. Ceci est confirmé par les similitudes entre les deux spectres représentés sur la figure (4.9) où l'effet des termes à trois corps apparaît de façon manifeste. La principale conséquence de la prise en compte des termes à trois corps est la levée de dégénérescence des états $^3\text{B}_{3u}$ et $^5\text{A}_g$. Notons que l'ordre de grandeur de γ_{12}^2 et $\gamma_{12}\gamma_{13}$ est le même que celui de λ_1 et λ_3 , il n'y a donc aucune raison de les négliger.

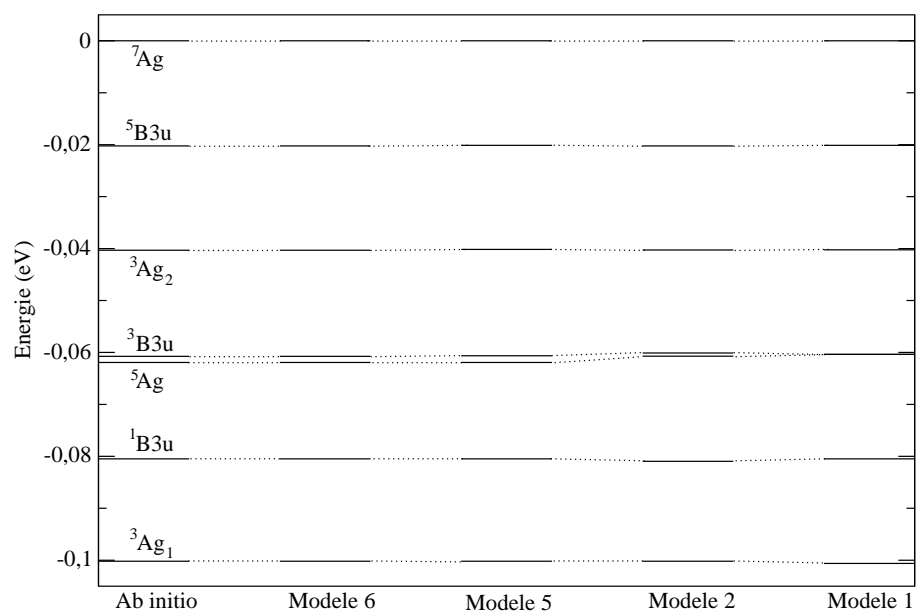


FIG. 4.9 – Confrontation des spectres modèles 1, 2, 4 et 5 au spectre *ab initio* (calculs DDCI2).

A partir des équations (4.19), nous pouvons obtenir les valeurs des différentes interactions :

$$\begin{aligned}
 J_1 &= J_1^{eff} + 2\gamma_{12}^2 = -19.84 \text{ meV}, \\
 J_3 &= J_3^{eff} + 2\gamma_{12}\gamma_{13} = -0.057 \text{ meV}, \\
 K &= \frac{J_1^2}{4(2\gamma_{12}^2 - \lambda_1)} = 583.77 \text{ meV}, \\
 B_1 &= \sqrt{2K\gamma_{12}^2} = 17.69 \text{ meV}, \\
 B_3 &= \frac{2K\gamma_{12}\gamma_{13}}{B_1} = 0.006 \text{ meV}.
 \end{aligned}$$

Sachant que $J_1 = -\frac{(t_{12}^a)^2}{U_a} - \frac{(t_{12}^b)^2}{U_b}$ et $B_1 = \frac{(t_{12}^a)^2}{U_a} - \frac{(t_{12}^b)^2}{U_b}$, (les intégrales d'échanges bicentriques étant négligées) il est possible de tirer les rapports $\frac{(t_{12}^a)^2}{U_a}$ et $\frac{(t_{12}^b)^2}{U_b}$:

$$\begin{aligned}
 \frac{(t_{12}^b)^2}{U_b} &= \frac{J_1 + B_1}{2} = 18.77 \text{ meV}, \\
 \frac{(t_{12}^a)^2}{U_a} &= \frac{J_1 - B_1}{2} = 1.08 \text{ meV}.
 \end{aligned}$$

Ces deux paramètres sont manifestement très différents. Cette différence apparaît logique au regard des recouvrements des orbitales d du Ni, et est directement responsable de l'importance, dans notre cas, du terme à trois corps (effectif seulement si $B \neq 0$).

Remarque :

Dans le developpement du hamiltonien Eq.(4.32), seuls les non-Hund ont été considérés dans le terme à trois corps. Il se pourrait que d'autres mécanismes (ou chemins) impliquant trois corps fassent intervenir d'autres déterminants tels que les di-ioniques (plus hauts en énergie). Ces mécanismes ne remettent pas en question l'existence des termes à trois corps mais y contribuent par des interactions d'amplitude plus faible. Dans l'extraction réalisée à partir du spectre *ab initio* et au moyen de la théorie des hamiltoniens effectifs, les interactions obtenues prennent en considération l'ensemble des contributions possibles.

4.3 Conclusion

Dans un premier temps, cette étude a souligné l'importance des déterminants non-Hund S_0 dans la physique du composé La_2NiO_4 , ceux-ci sont généralement tenus pour principaux responsables de la déviation observée au comportement Heisenberg, les autres configurations, comme les di-ioniques, étant très hautes en énergie. Dans un second temps, nous avons montré que seule l'inclusion d'un opérateur à trois corps, qui jusqu'alors n'avait jamais été considéré, était responsable de la majeure partie de la déviation observée dans un trimère. Ce terme est non nul lorsque les intégrales de saut sont différentes entre les orbitales des différents sites. Rappelons que ce cas est le plus fréquent. L'opérateur à trois corps est donc susceptible d'être non nul dans beaucoup de systèmes magnétiques. Ces termes en $\gamma_{ij}\gamma_{jk}$, faisant intervenir des processus au quatrième ordre de perturbation, sont du même ordre de grandeur que les termes biquadratiques. Il n'y a donc aucune raison, au même titre que les termes biquadratiques lorsque ceux-ci sont importants, de les négliger.

Il est important de noter que dans le cas de systèmes étendus il n'y a pas d'opérateur à quatre corps à l'ordre quatre de perturbation, ce nouveau hamiltonien incluant des termes à trois corps est donc valable pour l'étude des systèmes étendus. Nous pouvons donc nous attendre à ce que cet opérateur modifie les propriétés collectives étudiées par les physiciens du solide qui, à ce jour, ne considèrent qu'un hamiltonien de Heisenberg impliquant le terme biquadratique. Une des perspectives que nous envisageons est d'étudier les effets de cet opérateur sur les propriétés magnétiques de systèmes étendus présentant de fortes déviations.

CHAPITRE 5

MANGANITES

Depuis près de cinquante ans, les manganites font l'objet d'intenses recherches [72]. En effet, ces composés, de formule générale $R_{1-x}D_xMnO_3$ [73], où R est généralement une terre rare et D un ion divalent présentent des propriétés électro-magnétiques et magnétiques très variées et non totalement élucidées. Citons par exemple : leur magnétorésistance qualifiée de colossale pour des dopages proches de $x \sim 3$ [74, 75], qui conduit à l'effondrement de la résistance électrique à basse température sous l'effet d'un champ extérieur, ou encore la richesse de leur diagramme de phase. Pour certains dopages ces composés peuvent passer d'un état isolant ferromagnétique à un état métallique ferromagnétique où antiferromagnétique impliquant des ordres de charges, de spins, et orbitales différents [72].

De cette grande diversité de propriétés, il ressort de nombreuses applications, telles que par exemple l'utilisation des propriétés de magnétorésistance colossale pour la fabrication de mémoires magnétiques [76]. Toutes ces propriétés sont dues à une interaction subtile entre les différents degrés de liberté électroniques et structuraux tels que, le spin, la charge, l'ordre orbitalaire, ou encore la distorsion Jahn-Teller, qui varient en fonction des contre ions, du dopage et de la température considérée [72].

Les oxydes de manganèse cristallisent dans une structure du type perovskite, maille cubique face centrée avec un atome au centre du cube [73]. De formule ABO_3 , les cations B (ici les manganèses) sont aux sommets du réseau cubique, les ions oxygènes occupent le milieu des faces et le cation A, le centre du cube. Les cations B se situent donc au centre d'octaèdres, formant dans le cas des manganites des entités MnO_6 . Le site A peut être occupé soit par un ion de terre rare (La, Pr, Nd, ...) de degré d'oxydation III, soit par un ion divalent (Ca, Sr, Ba, ...) de degré d'oxydation II. Selon le degré d'oxydation du cation A le manganèse verra son degré d'oxydation changer. En effet, dans le cas d'un contre ion A^{3+} le matériau possède des ions Mn^{3+} alors qu'il présente des ions Mn^{4+} dans le cas d'un contre ion divalent A^{2+} .

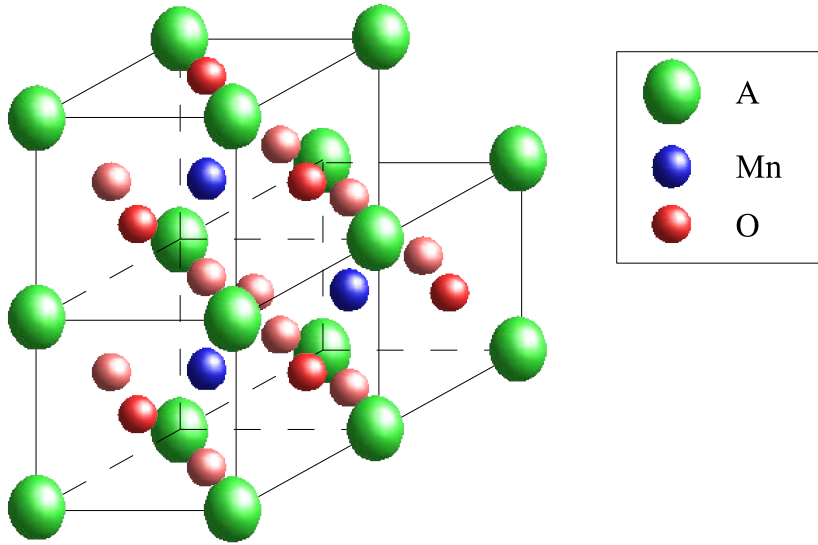


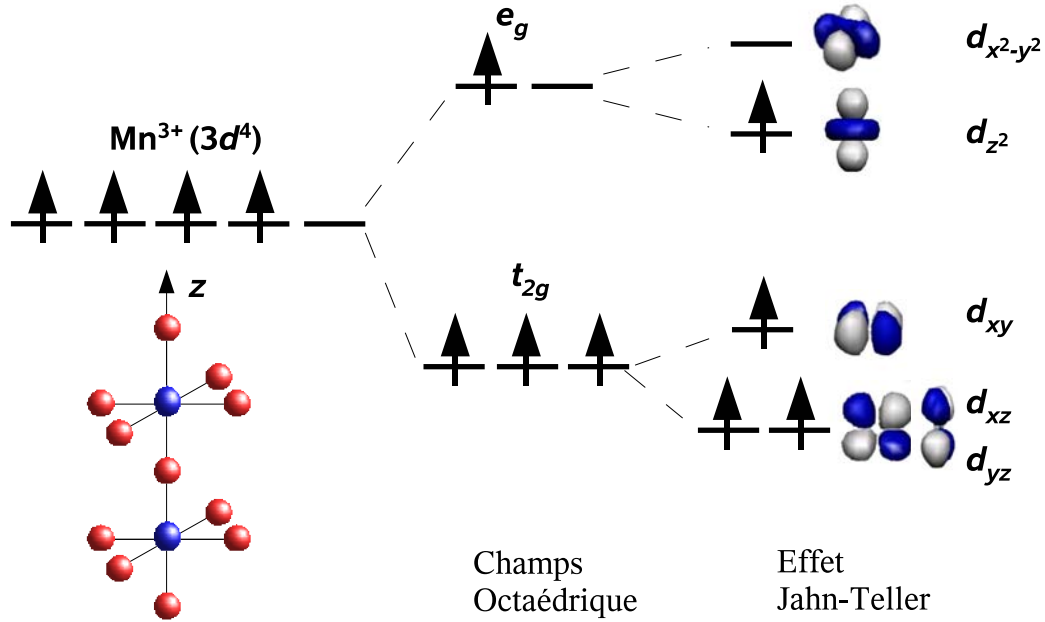
FIG. 5.1 – Structure perovskite des manganites.

En général les études théoriques montrent que le champ des ligands est faible, et donc que les ions de Mn adopte la configuration haut spin, c'est à dire, celle de l'état fondamental de l'ion en accord avec les règles de Hund. Nous verrons par la suite que même si l'intégrale d'échange monocentrique K_H est proche de 2 eV, il est nécessaire de tenir compte de son effet dans les modèles afin de reproduire les spectres de façon quantitative.

En ce qui concerne les orbitales d des ions manganèses, le champ octaédrique lève leur dégénérescence et l'on distingue deux niveaux d'énergie t_{2g} et e_g (voir figure (5.2)).

Les composés du type $A^{3+}Mn^{3+}O_3$ ont tous les orbitales t_{2g} complètement remplies et une des orbitales e_g remplie, alors que dans les composés $A^{2+}Mn^{4+}O_3$ seules les orbitales t_{2g} sont remplies.

Notons par ailleurs que les composés du type $A^{3+}Mn^{3+}O_3$ comme $LaMnO_3$ sont le siège de distorsion Jahn Teller. En effet, Jahn et Teller ont montré en 1937 [77] qu'une molécule non linéaire dans un état électronique dégénéré se déformait de manière à abaisser sa symétrie locale levant ainsi la dégénérescence entre ses deux états. Les deux orbitales du type e_g de l'ion Mn^{3+} étant dégénérées, l'électron célibataire pourrait se placer indifféremment dans les deux orbitales, conduisant à un niveau fondamental dégénéré. L'environnement autour de cet ion va donc subir

FIG. 5.2 – Levée de dégénérescence des orbitales d des Mn.

une distorsion géométrique conduisant à une levée de dégénérescence orbitalaire. Cette levée donne naissance à un gap au niveau de Fermi rendant les composés du type LaMnO₃ isolants. La géométrie locale de l'ion n'étant plus Oh mais de symétrie C_{4v} normalement les notations t_{2g} et e_g ne sont plus appropriées, mais afin de simplifier la présentation, celle-ci sera malgré tout utilisée.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux manganites à dopage $x=0.5$ pour lesquels la structure électronique reste non élucidée à ce jour [63, 78, 79]. Ce dopage correspondant à une équiproportion de contre-ions 3+ et de contre-ions 2+ sur les sites A, le composé est alors à valence mixte ; il existe autant de Mn³⁺ que de Mn⁴⁺ dans le matériau. Les hypothèses formulées quant à l'ordre magnétique suppose un ordre de type CE [72], c'est-à-dire des chaînes ferromagnétiques en zigzag couplées antiferromagnétiquement entre elles (cf. Fig (5.3)). En ce qui concerne l'ordre de charge, deux hypothèses ont été formulées sur la base des observations expérimentales :

- Un ordre de charge CO (Charge Order) et un ordre orbital OO (Orbital Order), où les ions Mn³⁺ et Mn⁴⁺ alternent le long d'une chaîne [79].
- Un ordre de polaron de Zener, dans lequel les ions Mn ont la même charge

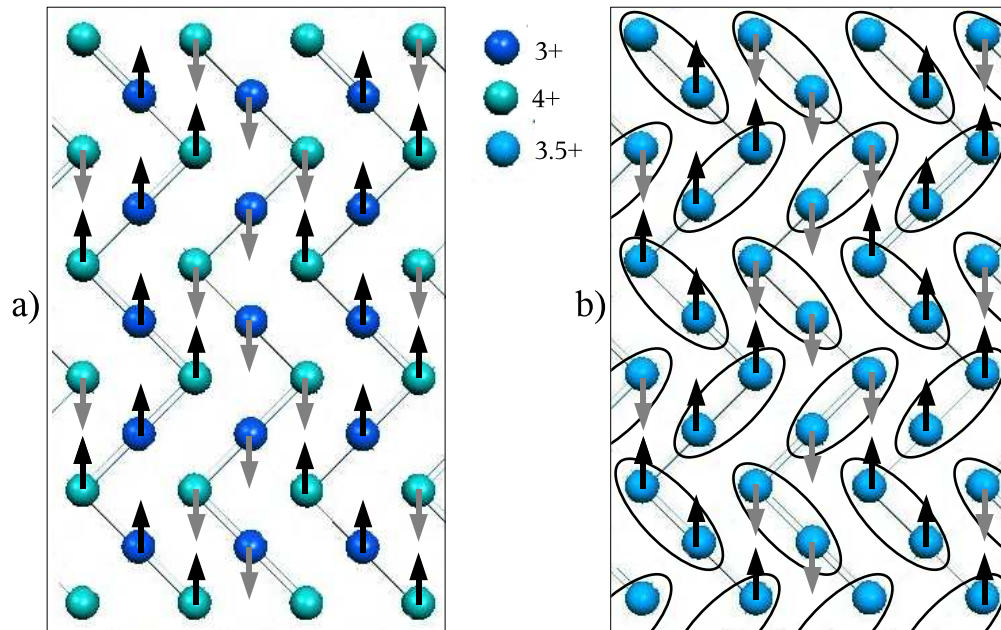


FIG. 5.3 – a) Structure CE avec un ordre de charge, nous avons une charge 3+ qui alterne avec une charge 4+ le long d’une chaîne. b) Structure CE avec un ordre de polaron de Zener, la délocalisation de l’électron excédentaire dans chaque paires de Mn donne une charge équivalente de 3.5+.

formelle 3.5+ (voir Fig (5.4(b))).

Nous nous proposons d’étudier ici deux structures distinctes l’une présentant un ordre de polaron de Zener et l’autre un ordre CO/OO.

5.1 Structure en polaron de Zener

L’hypothèse de l’existence de polarons de Zener a été formulée par Daoud Aladine et al. qui ont déterminé la structure cristallographique que nous étudierons tout à l’heure.

Dans cette structure tous les ions de manganèses sont formellement équivalents présentant une charge formelle $\text{Mn}^{3.5+}$ [63, 78] et organisés en dimères à basse température. Le diagramme de phase de cette structure montre qu’en dessous de la température de Néel T_N ce matériau est antiferromagnétique, pour une température comprise entre $T_N < T < T_{CO}$ la phase est paramagnétique mais l’ordre de polarons de Zener est maintenu, et pour une température supérieur à T_{CO} un

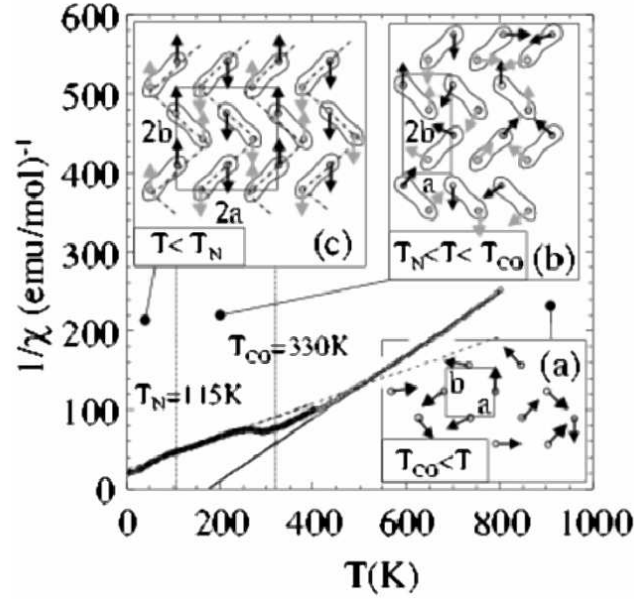


FIG. 5.4 – Diagramme de phase du composé PrCaMnO₃. A. Daoud-Aladine *et al*, Phys. Rev. Lett. **89**, 097205 (2002)

ordre paramagnétique pur apparaît (voir Fig (5.4)). La terminologie polarons de Zener fait référence au mécanisme de double échange introduit par Zener. En effet, au sein d'un polaron de Zener la délocalisation de l'électron excédentaire entre les Mn induirait un mécanisme de DE.

5.1.1 Modèle de double échange usuel

Rappelons que le modèle de DE donne lieu à une compétition entre un terme de saut, t , décrivant la délocalisation de l'électron excédentaire et favorisant un état fondamental ferromagnétique et un terme d'échange, J , généralement négatif qui donc favorise l'antiferromagnétisme. Le spectre de basse énergie du système peut être décrit par un hamiltonien ZGP (voir partie 2.3.3.6) dont les énergies sont données par l'expression suivante :

$$E^{ZGP}(S, \pm) = \pm \frac{t}{S_{max}^{ZGP} + 1/2} \left(S + \frac{1}{2} \right) - \frac{J}{2} [S(S+1) - S_{max}^{ZGP}(S_{max}^{ZGP} + 1)] . \quad (5.1)$$

Dans le cas considéré, le modèle génère huit états différents : deux octets $S=7/2$, deux sextets $S=5/2$, deux quartets $S=3/2$, et deux doublet $S=1/2$ dont les éner-

gies sont :

$$E^{ZGP}(7/2, \pm) = \pm t, \quad (5.2a)$$

$$E^{ZGP}(5/2, \pm) = \pm 3t/4 + 7J/2, \quad (5.2b)$$

$$E^{ZGP}(3/2, \pm) = \pm t/2 + 6J, \quad (5.2c)$$

$$E^{ZGP}(1/2, \pm) = \pm t/4 + 15J/2. \quad (5.2d)$$

Dans le modèle, la structure électronique du polaron est dominée par $\text{Mn}^{3,5+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{3,5+}$, c'est-à-dire le trou est piégé sur les manganèses et l'oxygène pontant est à couches fermées.

Une étude théorique réalisée au moyen de la méthode CASPT2 a récemment montré que les transferts de charge depuis l'oxygène pontant vers les Mn étaient forts dans la fonction d'onde de l'état fondamental. Par ailleurs, les résultats théoriques déterminés au moyen de méthodes périodiques DFT et UHF montrent que la configuration dominante du système est $\text{Mn}^{3+}\text{O}^-\text{Mn}^{3+}$, où O est l'oxygène pontant entre les deux Mn du polaron [80,81]. Ces résultats indiquent que les trous se localiseraient sur les oxygènes pontants. Pour une telle structure électronique un modèle de DE n'est a priori pas susceptible de reproduire la physique du problème. En effet, tous les électrons sont localisés et le modèle susceptible de rendre compte d'une telle structure électronique est un modèle de Heisenberg impliquant trois centres magnétiques, les deux Mn et l'oxygène pontant.

5.1.2 Modèle de Heisenberg

La structure électronique $\text{Mn}^{3+}\text{O}^-\text{Mn}^{3+}$ possède neuf électrons célibataires localisés et peut être décrite par le hamiltonien de Heisenberg étendu à l'oxygène pontant suivant :

$$\mathbf{H}^{heis} = -J_1 \mathbf{S}_{\text{Mn}_a} \mathbf{S}_{\text{O}} - J_3 \mathbf{S}_{\text{O}} \mathbf{S}_{\text{Mn}_b} - J_2 \mathbf{S}_{\text{Mn}_a} \mathbf{S}_{\text{Mn}_b}, \quad (5.3)$$

où J_1 est le terme de couplage entre Mn_a et O, J_2 est le terme de couplage entre Mn_a et Mn_b , et J_3 est le terme de couplage entre O et Mn_b . Puisque dans le dimère les deux Mn sont équivalents, il est raisonnable de considérer que les

deux constantes d'échange J_1 et J_3 sont égales. Le problème se réduit donc au hamiltonien suivant :

$$\mathbf{H}^{heis} = -J_1 (\mathbf{S}_{Mn_a} \mathbf{S}_O + \mathbf{S}_O \mathbf{S}_{Mn_b}) - J_2 \mathbf{S}_{Mn_a} \mathbf{S}_{Mn_b}. \quad (5.4)$$

Sachant que l'opérateur \mathbf{S}^2 peut s'écrire comme :

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_{Mn_a} + \mathbf{S}_O + \mathbf{S}_{Mn_b})^2, \quad (5.5)$$

le hamiltonien (5.4) peut être réexprimé comme suit :

$$\mathbf{H}^{heis} = -(J_1 - J_2) (\mathbf{S}_{Mn_a} \mathbf{S}_O + \mathbf{S}_O \mathbf{S}_{Mn_b}) - \frac{J_2}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_{Mn_a}^2 - \mathbf{S}_{Mn_b}^2 - \mathbf{S}_O^2). \quad (5.6)$$

En prenant $\mathbf{S}_{Mn} = \mathbf{S}_{Mn_a} + \mathbf{S}_{Mn_b}$, et $\mathbf{S}_{Mn} \mathbf{S}_O = \frac{1}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_{Mn}^2 - \mathbf{S}_O^2)$, on obtient :

$$\mathbf{H}^{heis} = -\frac{(J_1 - J_2)}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_{Mn}^2 - \mathbf{S}_O^2) - \frac{J_2}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_{Mn_a}^2 - \mathbf{S}_{Mn_b}^2 - \mathbf{S}_O^2). \quad (5.7)$$

Puisque $S_O = 1/2$, les valeurs propres de S sont :

$$\begin{aligned} S &= |S_{Mn} + S_O|, |S_{Mn} + S_O - 1|, \dots, |S_{Mn} - S_O|, \\ &= |S_{Mn} + \frac{1}{2}|, |S_{Mn} - \frac{1}{2}|. \end{aligned} \quad (5.8a)$$

Ainsi S_{Mn} ne peut avoir que deux valeurs propres pour un S donné :

$$S_{Mn} = S \pm \frac{1}{2}. \quad (5.9)$$

Appliquant le hamiltonien (5.7) à une fonction $|S, m_S\rangle$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{heis} |S, m_S\rangle &= -\frac{(J_1 - J_2)}{2} \left[S(S+1) - (S \pm \frac{1}{2})(S \pm \frac{1}{2} + 1) - \frac{3}{4} \right] |S, m_S\rangle \\ &\quad - \frac{J_2}{2} \left[S(S+1) - S_{Mn_a}(S_{Mn_a} + 1) - S_{Mn_b}(S_{Mn_b} + 1) - \frac{3}{4} \right] |S, m_S\rangle. \end{aligned} \quad (5.10a)$$

Sachant que $S_{max} = S_{Mn_a} + S_{Mn_b} + S_O$ et $S_{Mn_a} = S_{Mn_b}$, l'expression analytique des énergies du hamiltonien (5.10) devient :

$$E^H(S, \pm) = \frac{(J_1 - J_2)}{2} \left[1 \pm \left(S + \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{J_2}{2} \left[S(S+1) - \frac{1}{2} \left(S_{max}^H + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right]. \quad (5.11)$$

Pour l'état haut spin, seule l'énergie $E(S_{max}, -)$ a un sens physique car S_{Mn} ne peut pas prendre la valeur $S_{Mn} = S - 1/2$. Dans le cas particulier des manganites nous obtenons neuf états d'énergie :

$$E^H(9/2) = -2J_1 - 8J_2, \quad (5.12a)$$

$$E^H(7/2, \pm) = \frac{J_1 - J_2}{2} (1 \pm 4) - \frac{3}{2} J_2, \quad (5.12b)$$

$$E^H(5/2, \pm) = \frac{J_1 - J_2}{2} (1 \pm 3) + 2J_2, \quad (5.12c)$$

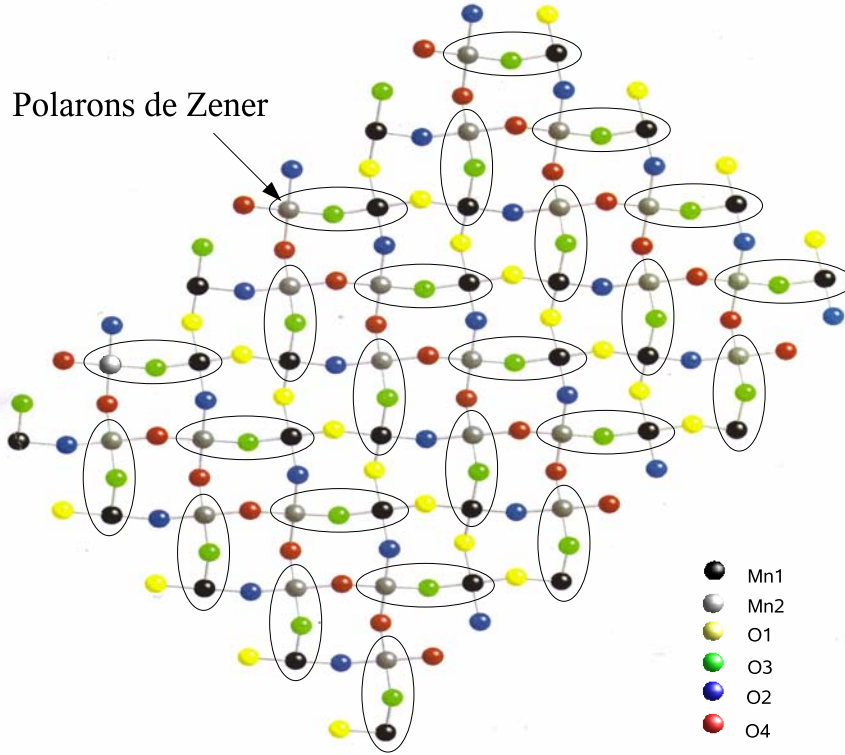
$$E^H(3/2, \pm) = \frac{J_1 - J_2}{2} (1 \pm 2) + \frac{9}{2} J_2, \quad (5.12d)$$

$$E^H(1/2, \pm) = \frac{J_1 - J_2}{2} (1 \pm 1) + 6J_2. \quad (5.12e)$$

A la fois la structure électronique et la physico-chimie régies par chacun de ces deux hamiltoniens de double échange (5.1) ou de Heisenberg (5.7) sont *a priori* différentes. Alors que dans le cas d'un modèle de double échange, c'est la délocalisation de l'électron excédentaire entre les deux Mn qui gouverne, dans un modèle de Heisenberg tous les électrons sont localisés. Afin de pouvoir trancher sur la nature physique du polaron de Zener, nous avons étudié ce système au moyen de calculs *ab initio* explicitement corrélés.

5.1.3 Calculs *ab initio*

Les différents calculs ont été réalisés sur des dimères de Manganèse (voir Fig (5.5)). Dans un premier temps toute notre attention s'est portée sur un dimère abritant un polaron (selon la suggestion des expérimentateurs). Dans un second temps, l'étude de différents dimères de manganèse a permis de relier la position de ces polarons au sein du matériau aux différents paramètres cristallographiques.

FIG. 5.5 – Réseau de la structure $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$.

5.1.3.1 Etudes *ab initio* du polaron de Zener

Avant de réaliser les calculs *ab initio*, le polaron a été immergé dans un bain de charges et de pseudo-potentiels qui permet de reproduire le champ de Madelung et les principaux effets d'exclusion. Le fragment Mn_2O_{11} , représenté sur la figure (5.6), est constitué des deux Mn (Mn_a et Mn_b) pontés par l'oxygène O_c ; l'axe Z est l'axe intermoléculaire. Les deux Mn sont dans un environnement octaédrique distordu, l'angle $\widehat{\text{Mn}_a\text{O}_c\text{Mn}_b} = 159^\circ$ est le plus grand angle MnOMn du matériau. Les distances Mn_aO_c et Mn_bO_c sont, respectivement, de 1.960 et de 1.955. Les bases utilisées pour nos calculs sont :

- ANO(5s, 4p, 3d, 1f) pour les deux Mn,
- ANO(4s, 3p, 1d) pour l'oxygène pontant,
- ANO(4s, 3p) pour les oxygènes extérieurs,
- AIEMP (*Ab Initio* Embedding Model Potential), zéro électron, pour les TIPS des ions premier voisins du fragment.

	Orbitales								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
O_-	1.64	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.36
O_+	1.14	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.90

TAB. 5.1 – Occupations des orbitales naturelles des octets pour un CASSCF(9,9) state specific du fondamental.

($S=5/2$), deux quartets Q_{\pm} ($S=3/2$), et deux doublets D_{\pm} ($S=1/2$). dont l'ordre énergétique est le suivant :

$$O_+ < S_+ < Q_+ < D_+ < D_- < Q_- < S_- < O_- \quad (5.13)$$

Sur la figure (5.7) sont représentées les orbitales actives CASSCF de l'état fondamental. Il convient de noter le très fort mélange entre les orbitales d_{z^2} des Mn et l'orbitale $2p_z$ de O_c . Des calculs state average, permettant avec un même jeu d'orbitales de décrire au mieux plusieurs états, ont permis d'obtenir les occupations des orbitales naturelles des deux octets du bas du spectre (tableau (5.1)). Les orbitales 1 et 9, correspondant respectivement aux orbitales essentiellement portées par $2p_z$ et d_{z^2} malgré le caractère fortement délocalisé des orbitales on note que l'orbitale 1 a son plus fort coefficient sur $2p_z$, et l'orbitale 9 sur d_{z^2} , ont une occupation de 1.64 et de 0.36 respectivement.

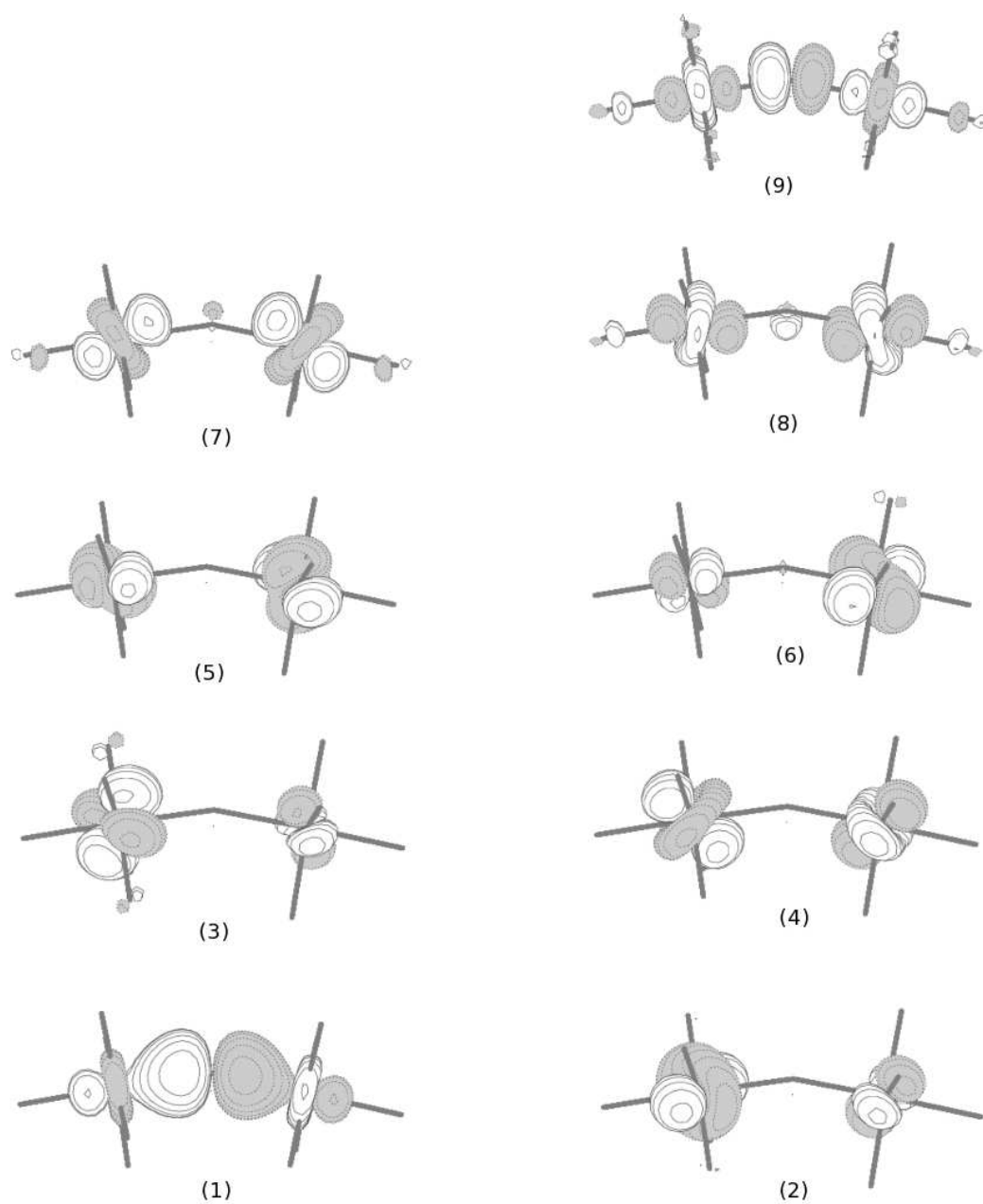


FIG. 5.7 – Orbitales CASSCF(9,9) de l'état octet fondamental.

	Orbitales									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$O_+(2p_z)$	1.97	1.59	1.00	1.01	1.01	1.00	1.00	0.99	1.01	0.43
$O_+(2p_x)$	1.25	1.98	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.77	1.00
$O_-(2p_x)$	1.04	1.99	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	0.98	1.01	0.97
$O_-(2p_z)$	1.95	1.15	1.00	1.01	1.01	1.00	1.00	0.95	1.01	0.92

TAB. 5.2 – Occupations des orbitales naturelles des octets obtenues à l’issue d’un calcul CASSCF(11,10)AV (average).

Afin d’inclure la corrélation dynamique au niveau CASPT2, il est nécessaire d’ajouter l’orbitale $2p_x$ de l’oxygène pontant à la liste des orbitales actives (voir Fig (5.8)). En effet, les calculs ont montré qu’une seconde famille d’états, dans laquelle l’orbitale $2p_x$ est à couche ouverte, s’intercale dans le spectre de basse énergie. La figure (5.9) donne le spectre des énergies obtenues au niveau CASSCF(11,10) qui est, à présent, constitué de deux familles d’états. Dans la première famille (bleue sur la figure (5.9)) l’orbitale $2p_x$ ne joue aucun rôle (les occupations sont données dans le tableau (5.2)). La seconde famille (en vert, famille encadrée en pointillés) s’intercale parfaitement dans la première. Cette fois-ci c’est l’orbitale $2p_x$ qui joue un rôle dominant dans la physico-chimie des états correspondants (voir (tableau (5.2))).

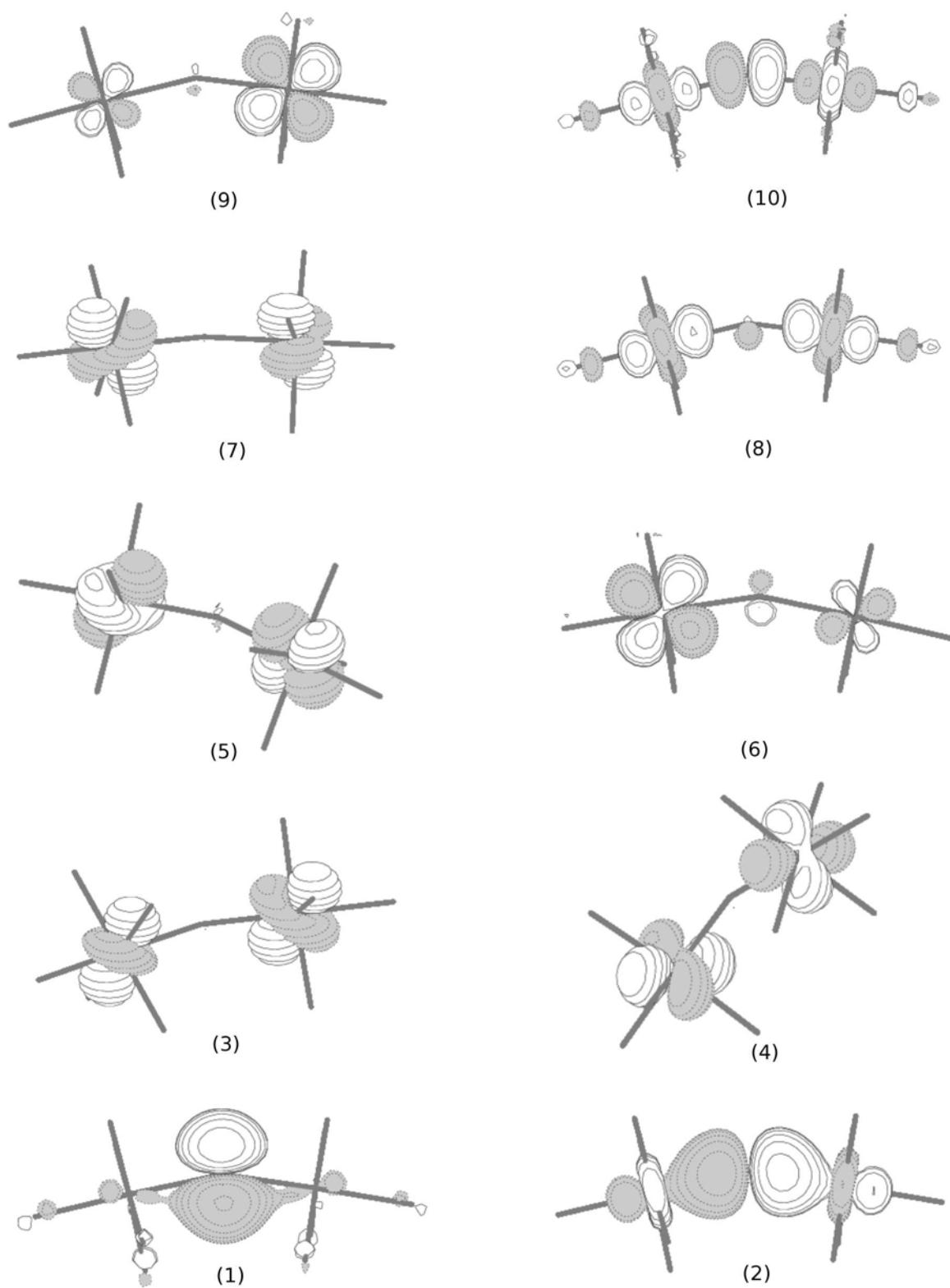


FIG. 5.8 – Orbitales CASSCF(11,10) de l'état fondamental.

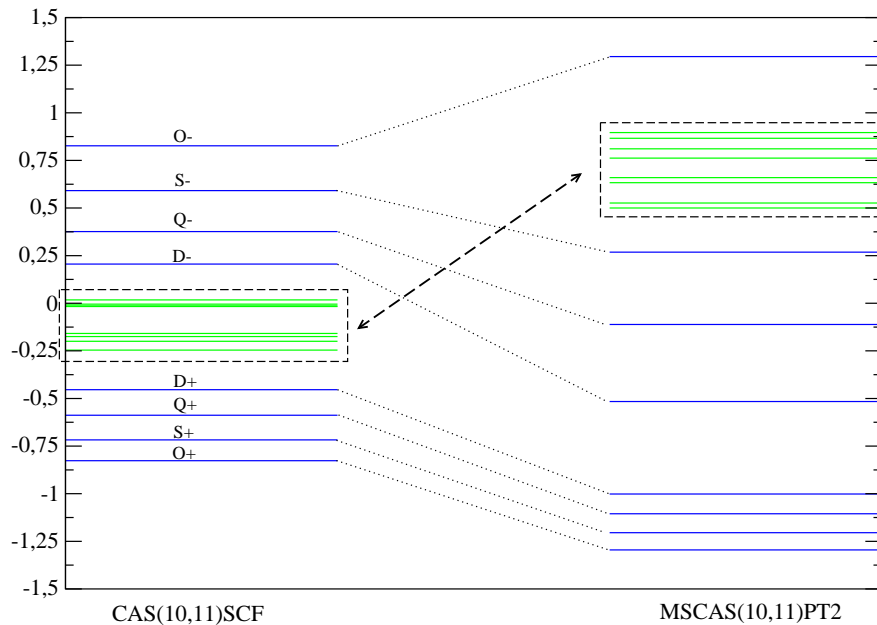


FIG. 5.9 – Energies du bas du spectre obtenues au niveau CASSCF(11,10) et MS-CASPT2(11,10). Le zéro d'énergie a été pris, dans les deux cas, au barycentre des octets.

Afin de tenir compte de la corrélation dynamique des calculs MS-CASPT2(11,10) ont été réalisés (Fig. (5.9)). Le système ne possédant pas de symétrie, il est très difficile de calculer les énergies du bas du spectre au moyen de méthodes variationnelles telles que CAS+DDCI. En revanche, perturbativement cela reste possible. Le spectre MS-CASPT2(11,10) diffère du spectre CASSCF(11,10) :

- la largeur spectrale est plus importante pour les deux familles d'états.
- la famille portée par l'orbitale $2p_x$ est moins stabilisée par la corrélation dynamique.

L'analyse de la fonction d'onde de l'état fondamental met en évidence le rôle crucial de l'orbitale $2p_z$. En effet, son occupation (cf. tableau (5.2)) est de 1.64, c'est-à-dire intermédiaire entre celle d'un modèle de double échange (2) et, celle d'un modèle de Heisenberg (1). Les deux différents spectres modèles ajustés sur les résultats MS-CASPT2 sont représentés sur la figure (5.10). Le nombre d'interactions des deux modèles étant inférieur aux nombres de différences d'énergies

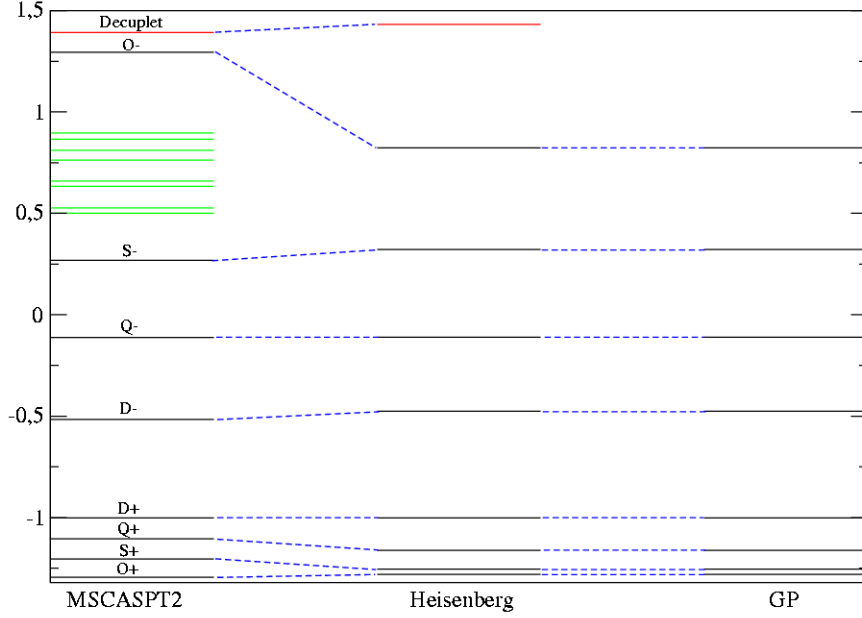


FIG. 5.10 – Energies du spectre des modèles de Heisenberg et de ZGP ajustées sur le spectre obtenu à l'issue d'un calcul MS-CASPT2(11,10).

entre les états, il est possible d'optimiser ces interactions afin de minimiser les différences entre les spectres modèles et le spectre *ab initio*. Il apparaît que les deux modèles reproduisent correctement le spectre *ab initio* avec une erreur de 3.33 % (voir tableau (5.4)), pour des valeurs raisonnables des interactions électroniques, une intégrale de saut de 1.05 eV, une constante d'échange de l'ordre de 0.07 eV pour le modèle ZGP et une valeur de $J_1 = 0.59$ eV, $J_2 = 0.07$ eV pour le modèle de Heisenberg. Le résultat le plus surprenant est la parfaite identité des deux spectres modèles, rappelons que la physique des deux modèles est complètement différente. Ce résultat qui ne saurait être fortuit nous a poussé à regarder de plus près les expressions analytiques des énergies.

	J_1	J_2	t	J	error (%)
Heisenberg	0.59	0.07	-	-	3.33
Double exchange	-	-	-1.05	0.07	3.33

TAB. 5.3 – Valeurs des interactions électroniques des modèles de Heisenberg et de ZGP en eV.

5.1.3.2 Identité des spectres ZGP et Heisenberg

Définissons un zéro d'énergie commun aux deux modèles :

$$E_b = \frac{E^H(S_{max}^{ZGP}, +) + E^H(S_{max}^{ZGP}, -)}{2}. \quad (5.14)$$

L'équation (5.7) décalée de la quantité E_b donne les énergies du modèle de Heisenberg suivant :

$$E^H(S, \pm) = \pm \left(\frac{J_1 - J_2}{2} \right) \left(S + \frac{1}{2} \right) - \frac{J_2}{2} [S(S+1) - S_{max}^{ZGP}(S_{max}^{ZGP} + 1)]. \quad (5.15)$$

Cette expression est parfaitement équivalente à celle de l'équation du double échange (Eq.5.1) si :

$$t = \frac{1}{2}(J_1 - J_2) \left(S_{max}^{DE} + \frac{1}{2} \right), \quad (5.16a)$$

$$J = J_2. \quad (5.16b)$$

Il apparait donc ici, que dans le cas *d'un système de deux métaux pontés par un ligand*, il existe une relation mathématique entre les deux modèles rendant potentiellement leurs énergies respectives identiques à l'exception de celle du décuplet qui n'est pas reproduite par le modèle de ZGP. Il est donc impossible de trancher sur la nature physique de tels systèmes à partir du spectre seulement de ces deux hamiltoniens !

5.1.3.3 Comparaison des projections des fonctions modèles dans la fonction d'onde *ab initio*.

A ce stade, l'extraction d'interactions effectives à l'aide de hamiltoniens modèles à partir des énergies du bas du spectre ne permet pas de déterminer la

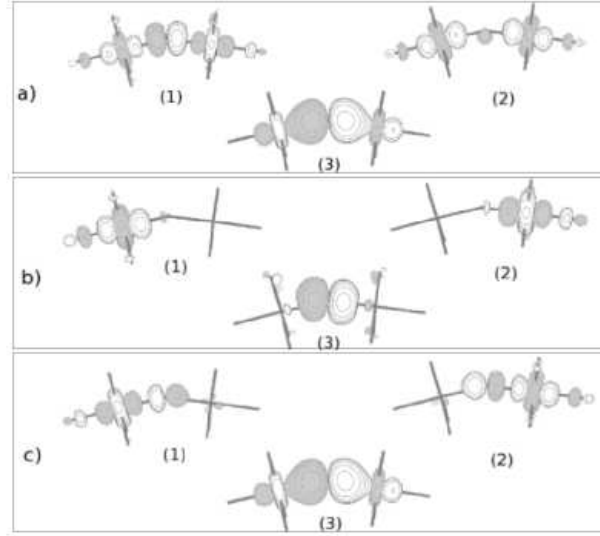


FIG. 5.11 – (a) Orbitales en symétrie adaptée, (b) Orbitales localisées, (c) Orbitales semi-localisées.

nature physique du polaron. Cependant, comme expliqué en amont (confère chapitre 2) la pertinence d'un hamiltonien modèle peut être mesurée par la valeur électronique de la projection de ses fonctions d'onde dans les fonctions d'onde du hamiltonien électronique exact. Puisque les calculs MSCASPT2 fournissent les fonctions d'onde de différents états et que nous connaissons les fonctions modèles, il est possible de quantifier ces projections. Bien sûr, à chaque modèle correspond un jeu d'orbitales optimales i.e. pour lesquelles les projections sont maximales. Il s'agit d'orbitales fortement localisées pour le modèle de Heisenberg (voir Fig. (5.11(b))) et d'un jeu d'orbitales semi-localisées (localisées gauche-droite avec des queues de délocalisation sur l'oxygène pontant, voir figure (5.11(c))) pour le modèle du double échange. Le poids de la fonction Heisenberg dans la fonction *ab initio* de l'état fondamental est de 74 % et, celui de la fonction double échange de 73 %. Malheureusement, la proximité de ces valeurs ne nous permet pas, elle non plus, de trancher la question quant à la nature du polaron.

5.1.4 Modèle de Hubbard tronqué

Face à cette indécidabilité, nous avons souhaité raffiner la description. Le hamiltonien qui travaille sur l'ensemble des configurations dominantes du polaron de Zener est un hamiltonien de Hubbard. Ce hamiltonien nous permettra d'une

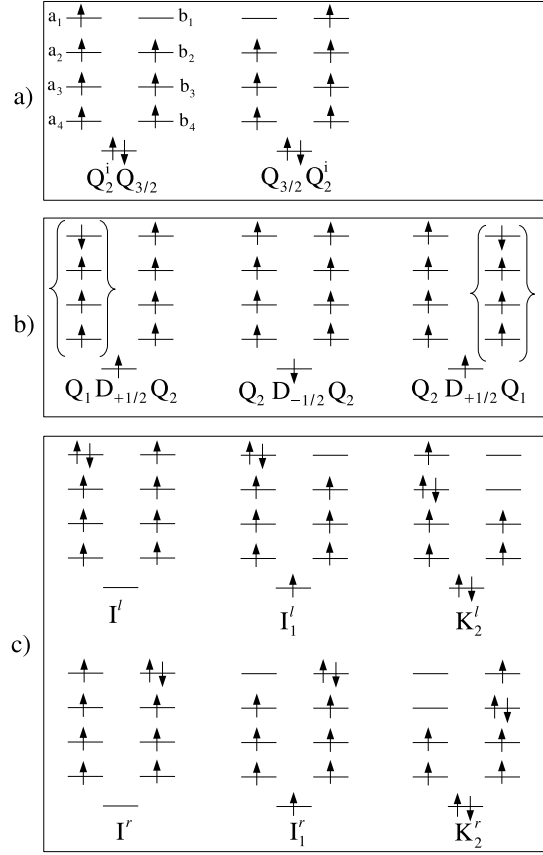


FIG. 5.12 – Determinants pris dans le hamiltonien de Hubbard tronqué.

part de voir si les deux modèles ZGP et Heisenberg ne seraient pas identiques (et non pas uniquement leurs spectres) et d'autre part, de valider le traitement perturbatif des formes ioniques dans le modèle de Heisenberg et l'oubli des transferts de charge dans le modèle de double échange. L'espace modèle du hamiltonien de Hubbard constitué de $(C_9^9)^2$ déterminants est bien évidemment trop grand. Nous avons décidé de construire un modèle de Hubbard tronqué dont l'espace modèle se restreint aux configurations de Heisenberg $Mn^{3+}O^-Mn^{3+}$ et de double échange $Mn^{4+}O^{2-}Mn^{3+}$ ou $Mn^{3+}O^{2-}Mn^{4+}$. Les configurations n'ayant qu'une seule double occupation sur les Mn telles que $Mn^{3+}OMn^{2+}$, $Mn^{2+}O^-Mn^{4+}$ et $Mn^{2+}O^{2-}Mn^{5+}$ seront traitées par perturbation. Enfin les autres du type $Mn^{1+}O^{1-}Mn^{5+}$ ou $Mn^{1-}O^{1-}Mn^{7+}$ sont très hautes en énergie et peuvent être négligées. Les configurations du modèle de double échange sont à une énergie Δ , elles sont couplées aux configurations du modèle de Heisenberg (d'énergie zéro) par une intégrale de saut t_{pd} . Nous avons deux types de configurations ioniques :

- Des configurations où les deux électrons de l'oxygène pontant peuplent les orbitales a_1, b_1 (voir Fig. (5.12)), notés $I^{l,r}$ où l'exposant l ou r indique que la double occupation se situe à gauche ou à droite respectivement. Ces configurations sont couplées par une intégrale t_{pd} aux configurations à transfert de charge.
- Des configurations où l'oxygène pontant est à couche ouverte et qui possèdent une double occupation d'une orbitale d , le numéro en indice indique l'orbitale doublement occupée $I_{1,2,3,4}^{l,r}$. Ces configurations sont quant à elles couplées par un t_{pd} aux configurations double échange et par un t_{dd} aux configurations à transfert de charge. L'intégrale de saut direct t_{dd} (entre les deux orbitales d_{z^2} des Mn) est bien plus petite que t_{pd} en raison de la distance entre les deux Mn.

La matrice représentative du hamiltonien de Hubbard tronqué exprimée dans le sous-espace $Ms = 7/2$ des configurations citées précédemment est :

Variationnel	Ψ_1^{DE}	Ψ_2^{DE}	Ψ_1^H	Ψ_2^H	I^-	I^+	I_1^-	I_1^+	I_2^-	I_2^+	I_3^-	I_3^+	I_4^-	I_4^+
	$-t_{a_1 b_1} + \Delta$	0	$\frac{3t_{pd}}{2}$	0	0	0	t_{pd}	0	0	0	0	0	0	0
	0	$t_{a_1 b_1} + \Delta$	0	$-\frac{t_{pd}}{2}$	0	0	0	$-t_{pd}$	0	0	0	0	0	0
	$\frac{3t_{pd}}{2}$	0	0	0	$-\frac{3t_{pd}}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	$-\frac{t_{pd}}{2}$	0	0	0	$-\frac{t_{pd}}{2}$	0	$t_{a_1 b_1}$	0	$t_{a_2 b_2}$	0	$t_{a_3 b_3}$	0	$t_{a_4 b_4}$
Perturbatif	0	0	$-\frac{3t_{pd}}{2}$	0	U	0	t_{pd}	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	$-\frac{t_{pd}}{2}$	0	U	0	t_{pd}	0	0	0	0	0	0
	t_{pd}	0	0	0	t_{pd}	0	U_1	0	0	0	0	0	0	0
	0	$-t_{pd}$	0	$t_{a_1 a_1}$	0	t_{pd}	0	U_1	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	U_2	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	$t_{a_2 b_2}$	0	0	0	0	U_2	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	U_3	0	0	0	0
	0	0	0	$t_{a_3 b_3}$	0	0	0	0	0	0	U_3	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	U_4	0	0
	0	0	0	$t_{a_4 b_4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	U_4

FIG. 5.13 – Matrice représentative du hamiltonien de Hubbard tronqué exprimée dans le sous-espace $Ms=7/2$.

où $I^- = \frac{I_1' - I_1''}{\sqrt{2}}$, $I^+ = \frac{I_1' + I_1''}{\sqrt{2}}$, $I_1^- = \frac{I_1' - I_1''}{\sqrt{2}}$, $I_1^+ = \frac{I_1' + I_1''}{\sqrt{2}}$, $I_2^- = \frac{I_2' - I_2''}{\sqrt{2}}$, $I_2^+ = \frac{I_2' + I_2''}{\sqrt{2}}$, $I_3^- = \frac{I_3' - I_3''}{\sqrt{2}}$, $I_3^+ = \frac{I_3' + I_3''}{\sqrt{2}}$, et $I_4^- = \frac{I_4' - I_4''}{\sqrt{2}}$, $I_4^+ = \frac{I_4' + I_4''}{\sqrt{2}}$, (Voir Fig. (5.12(c))).

Malgré les approximations faites pour simplifier le nombre de configurations, les matrices représentative du hamiltonien de Hubbard tronqué deviennent importantes lorsque l'on veut décrire les états à bas spin. La figure (5.14) montre comment nous avons procédé pour habiller la matrice de Hubbard exprimées dans les seules configurations de Heisenberg et de double échange par les configurations de l'espace externe prises à l'ordre 2 de perturbation.

Variationnel				Perturbatif																					
Ψ_1^{DE}	Ψ_2^{DE}	Ψ_1^H	Ψ_2^H	I^-	I^+	I_1^-	I_1^+	I_2^-	I_2^+	I_3^-	I_3^+	I_4^-	I_4^+												
$-t_{a_1, b_1} + \Delta$	0	$3t_{pd}$	0	0	0	t_{pd}	0	0	0	0	0	0	0	t_{a_1, b_1}	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
0	$t_{a_1, b_1} + \Delta$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	t_{a_2, b_2}	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
$3t_{pd}$	0	0	0	$-3t_{pd}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	t_{a_3, b_3}	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
0	$-t_{pd}$	0	0	0	$-t_{pd}$	0	0	0	0	0	0	0	0	t_{a_4, b_4}	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
				0	0	0	0	U	0	t_{pd}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
				0	0	0	0	0	U	0	t_{pd}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
				t_{pd}	0	0	0	t_{pd}	0	U ₁	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
				0	0	0	0	0	0	0	U ₁	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
				0	0	0	0	0	0	0	0	U ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	U ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	U ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	U ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	U ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

FIG. 5.14 – Schéma illustrant la partie prise perturbativement et variationnellement.

La diagonalisation des matrices hamiltoniennes du Hubbard tronqué dans les différents sous-espaces Ms donne les expressions des énergies suivantes :

$$E_{Dec}^{TH} = 0 \quad (5.17a)$$

$$E_{O_+}^{TH} = \frac{1}{4} \left[-\frac{t_{pd}^2}{2U} - 8J_2 + 2\Delta + 2t' - \sqrt{4t_{pd}^2 + \left(\frac{t_{pd}^2}{2U} + 8J_2 + 2\Delta + 2t' \right)^2} \right] \quad (5.17b)$$

$$E_{O_-}^{TH} = \frac{1}{4} \left[-\frac{9t_{pd}^2}{2U} + 2\Delta - 2t' - \sqrt{36t_{pd}^2 + \left(\frac{9t_{pd}^2}{2U} + 2\Delta - 2t' \right)^2} \right] \quad (5.17c)$$

$$E_{S_+}^{TH} = \frac{1}{4} \left[-\frac{2t_{pd}^2}{2U} - 14J_2 - 7J + 2\Delta + \frac{3t'}{2} - \sqrt{8t_{pd}^2 + \left(\frac{2t_{pd}^2}{2U} + 14J_2 - 7J + 2\Delta + \frac{3t'}{2} \right)^2} \right] \quad (5.17d)$$

$$E_{S_-}^{TH} = \frac{1}{4} \left[-\frac{8t_{pd}^2}{2U} - 8J_2 - 7J + 2\Delta - \frac{3t'}{2} - \sqrt{32t_{pd}^2 + \left(\frac{8t_{pd}^2}{2U} + 8J_2 - 7J + 2\Delta - \frac{3t'}{2} \right)^2} \right] \quad (5.17e)$$

$$E_{Q_+}^{TH} = \frac{1}{4} \left[-\frac{3t_{pd}^2}{2U} - 18J_2 - 12J + 2\Delta + t' - \sqrt{12t_{pd}^2 + \left(\frac{3t_{pd}^2}{2U} + 18J_2 - 12J + 2\Delta + t' \right)^2} \right] \quad (5.17f)$$

$$E_{Q_-}^{TH} = \frac{1}{4} \left[-\frac{7t_{pd}^2}{2U} - 14J_2 - 12J + 2\Delta - t' - \sqrt{28t_{pd}^2 + \left(\frac{7t_{pd}^2}{2U} + 14J_2 - 12J + 2\Delta - t' \right)^2} \right] \quad (5.17g)$$

$$E_{D_+}^{TH} = \frac{1}{4} \left[-\frac{4t_{pd}^2}{2U} - 20J_2 - 15J + 2\Delta + \frac{t'}{2} - \sqrt{16t_{pd}^2 + \left(\frac{4t_{pd}^2}{2U} + 20J_2 - 15J + 2\Delta + \frac{t'}{2} \right)^2} \right] \quad (5.17h)$$

$$E_{D_-}^{TH} = \frac{1}{4} \left[-\frac{6t_{pd}^2}{2U} - 18J_2 - 15J + 2\Delta - \frac{t'}{2} - \sqrt{24t_{pd}^2 + \left(\frac{6t_{pd}^2}{2U} + 18J_2 - 15J + 2\Delta - \frac{t'}{2} \right)^2} \right] \quad (5.17i)$$

Il est possible de donner une expression générale des énergies en fonction de S pour un nombre quelconque de couches ouvertes par centre. Cette expression a été déduite des expressions (5.17a-i), puis testée pour d'autres cas où le nombre

de couches ouvertes était différent de $n = 4$.

$$\begin{aligned}
E^v(S, \pm) = & \frac{1}{2} \left\{ \Delta \pm \frac{t'}{S_m^H + \frac{(-1)^{S_m^H - S_m^{DE}}}{2}} + \left(J_2 - \frac{t_{pd}^2}{nU} \right) \left[S_m^H + \frac{1}{2} \mp \left(S + \frac{1}{2} \right) \right] \right. \\
& + \left(J_2 - \frac{J}{2} \right) \left[S(S+1) - S_m^{H^2} \right] + \left((-1)^{(S_m^H - S_m^{DE})} \frac{J}{2} - J_2 \right) S_m^H \\
& - \left\{ \frac{4t_{pd}^2}{n} \left[S_m^H + \frac{1}{2} \mp \left(S + \frac{1}{2} \right) \right] + \left(\pm \frac{t'}{S_m^H + \frac{(-1)^{S_m^H - S_m^{DE}}}{2}} \right. \right. \\
& - \left(J_2 - \frac{t_{pd}^2}{nU} \right) \left[S_m^H + \frac{1}{2} \mp \left(S + \frac{1}{2} \right) \right] - \left(J_2 + \frac{J}{2} \right) \left[S(S+1) - S_m^{H^2} \right] \\
& \left. \left. + \left((-1)^{(S_m^H - S_m^{DE})} \frac{J}{2} + J_2 \right) S_m^H + \Delta \right)^2 \right\}^{1/2} \Bigg\}. \tag{5.18}
\end{aligned}$$

Ce modèle de Hubbard tronqué, redonne les énergies du modèle de Heisenberg lorsque Δ tend vers l'infini avec :

$$J_1 = -\frac{2t_{pd}^2}{n\Delta} - \frac{2t_{pd}^2}{nU}, \tag{5.19a}$$

$$J_2 = -\frac{4}{n^2} \sum_{k=0}^n \frac{t_{a_k b_k}^2}{U_k}. \tag{5.19b}$$

De même lorsque les configurations de double échange dominant, l'extraction des interactions t et J du modèle ZGP donne :

$$t = -\frac{t_{pd}^2}{\Delta} - t_{a_1 b_1}, \tag{5.20a}$$

$$J = -\frac{4}{(n-1)^2} \sum_{k \neq 1}^n \frac{t_{a_k b_k}^2}{U_k}. \tag{5.20b}$$

L'extraction du contenu physique des interactions nous permet par ailleurs de constater que les deux relations (4.16a) et (4.16b) ne sont pas physiques. Ceci nous permet de conclure que l'identité des deux spectres est mathématique, les deux modèles ont bien un contenu physique différent.

Une petite remarque s'impose à ce stade quant à l'application des résultats trouvés à des systèmes non dimérisés : bien qu'il ne soit pas possible de trancher sur la physique d'un dimère à partir de ces deux hamiltoniens, il est raisonnable de penser que cette difficulté pourrait être levée en considérant un fragment plus

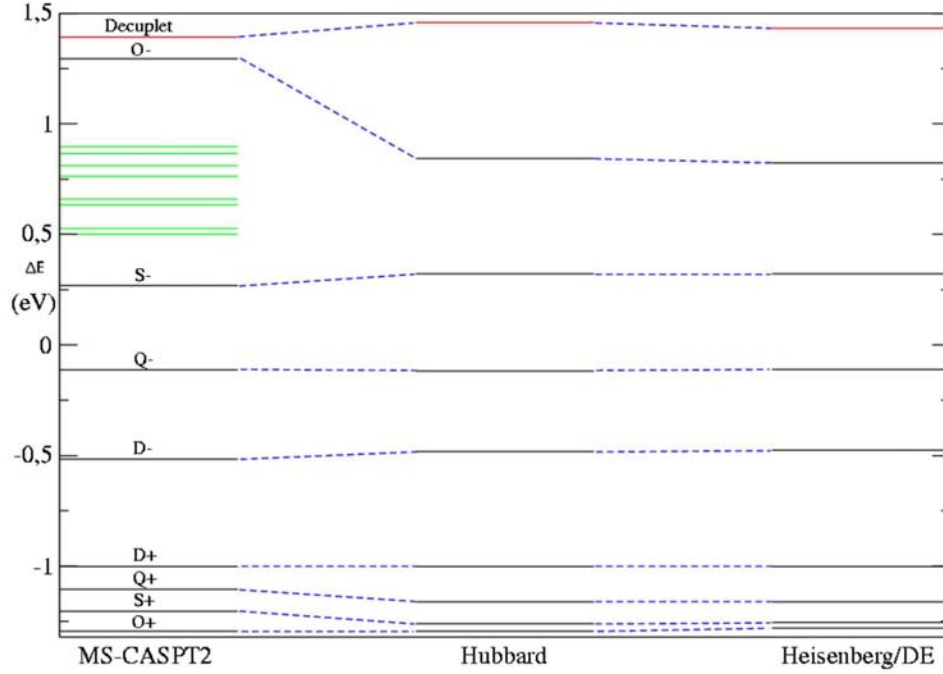


FIG. 5.15 – Confrontation des spectres modèles à celui des calculs *ab initio*.

gros (trimère ou tétramère), l'égalité des deux expressions n'ayant aucune raison d'être respectée.

La figure (5.15) reporte le spectre modèle de Hubbard en regard du spectre *ab initio* ainsi que ceux des modèles de Heisenberg et de ZGP. Le tableau (5.4) donne les différentes interactions optimisées pour les trois modèles. La première remarque qui peut être faite, concerne la valeur de l'énergie Δ . En effet, celle-ci est positive et grande (4.09 eV). Cela montre que les configurations à transfert de charge sont plus basses en énergie dans le jeu d'orbitales fortement localisées, adaptées aux hamiltoniens de Hubbard et de Heisenberg. Ça ne serait pas le cas dans le jeu d'orbitales semi-localisées où comme nous l'avons vu au paragraphe (4.1.3.3) les configurations à DE constituent 70 % de la fonction d'onde de l'état fondamental. Le résultat important à noter ici, est que le modèle de Hubbard n'améliore pas qualitativement la description du spectre du polaron par comparaison aux deux

	J_1	J_2	t	J	t_{pd}	U	Δ	erreur (%)
Heisenberg	0.59	0.07	-	-	-	-	-	3.33
ZGP	-	-	-1.05	0.07	-	-	-	3.33
Hubbard	-	0.054	-	0.054	2.39	14.7	4.09	3.17

TAB. 5.4 – Interactions électroniques effectives des différents modèles extraits du spectre MSCAST2.

modèles précédemment considérés. L'erreur (3.17 % à comparer à 3.33% pour le modèle ZGP ou Heisenberg) est approximativement la même que celles des deux autres modèles. Pourtant le modèle de Hubbard qui tient compte de toutes les configurations dominantes du système, et possède plus de paramètres, devrait améliorer la reproduction du spectre. Comprendre pourquoi ce modèle n'améliore pas la qualité des résultats nous a conduit à étudier de plus près les fonctions d'onde du système.

5.1.4.1 Hubbard contenu dans les modèles plus simples de double échange et de Heisenberg

Afin de comprendre pourquoi le hamiltonien de Hubbard tronqué n'améliore pas les résultats par rapport aux deux autres modèles (ZGP et Heisenberg), une étude plus approfondie des fonctions d'onde de l'état fondamental pour ces deux modèles (ZGP et Heisenberg) s'avère être nécessaire. Les fonctions d'onde de l'état fondamental pour les deux modèles en orbitales localisées (voir figure (5.16)) sont :

$$\Psi^{DE}(O, +) = \frac{1}{\sqrt{2}} |(Q_2^i)_l (Q_{3/2})_r + (Q_{3/2})_l (Q_2^i)_r| \quad (5.21)$$

pour le modèle ZGP, où $(Q_2^i)_{l,r}$ et $(Q_{3/2})_{l,r}$ sont les quintets et les quartets gauches et droites respectivement, et

$$|\Psi^H(0, +)\rangle = \frac{1}{\sqrt{18}} | -Q_1^i D_+ Q_2^i + 4Q_2^i D_- Q_2^i - Q_2^i D_+ Q_1^i \rangle. \quad (5.22)$$

pour le modèle de Heisenberg. Les orbitales adaptées à ces modèles sont fortement localisées. Il est possible de trouver une expression des orbitales semi-localisées l' , r' , et p' (respectivement) en fonction des orbitales a_1 , b_1 et $2p_z$. La figure (5.17)

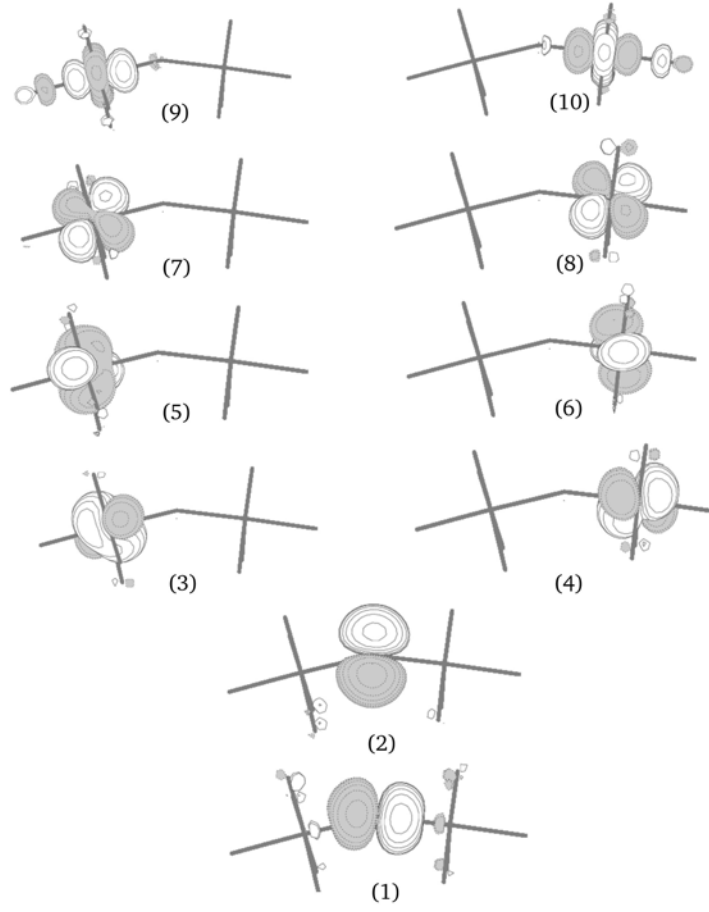


FIG. 5.16 – Orbitales localisées.

illustre le lien entre les orbitales fortement localisées et semi-localisées.

$$p' = \cos \phi 2p_z + \sin \phi v = \cos \phi 2p_z + \sin \phi \frac{a_1 - b_1}{\sqrt{2}} \quad (5.23)$$

$$r' = \frac{1}{\sqrt{2}}[\gamma + v] = \frac{1}{2}[(1 + \cos \phi)b_1 + (1 - \cos \phi)a_1 - \sqrt{2} \sin \phi 2p_z] \quad (5.24)$$

$$l' = \frac{1}{\sqrt{2}}[\gamma - v] = \frac{1}{2}[(1 - \cos \phi)b_1 + (1 + \cos \phi)a_1 + \sqrt{2} \sin \phi 2p_z], \quad (5.25)$$

Dans le jeu des orbitales semi-localisées, les fonctions d'ondes s'expriment :

$$\begin{aligned} |\Psi_{rot}^{DE}\rangle &= \cos^2 \phi |\Psi^{DE}\rangle - \frac{\cos \phi \sin \phi}{\sqrt{2}} |I^-\rangle + \sin^2 \phi |I_1^+\rangle \\ &- \frac{1}{2} \cos \phi \sin \phi [a_1 a_2 a_3 b_1 b_2 b_3] [(2|\bar{p}'l'r'\rangle - |p'l'r'\rangle - |p'l'\bar{r}'\rangle)] \\ &= \cos^2 \phi |\Psi^{DE}\rangle - \frac{\cos \phi \sin \phi}{\sqrt{2}} |I^-\rangle + \sin^2 \phi |I_1^+\rangle - \frac{3}{2\sqrt{2}} \cos \phi \sin \phi \left[|\Psi^H\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |\Psi^*\rangle \right] \end{aligned} \quad (5.26)$$

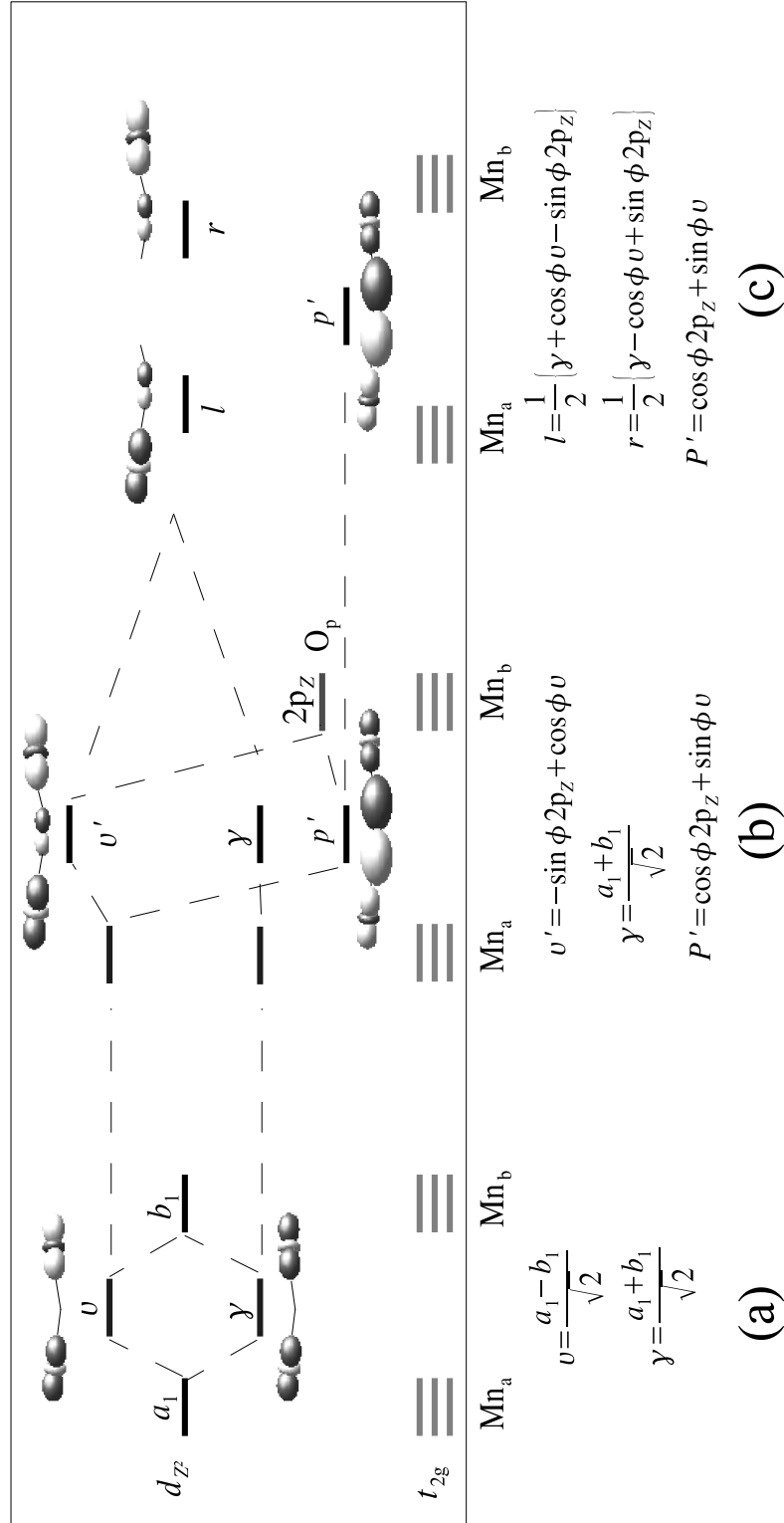


FIG. 5.17 – (a) Délocalisation des orbitales d_{z^2} des Mn. (b) Délocalisation des orbitales γ et v avec $2p_z$ de l'oxygène pontant. (c) Relocalisation des orbitales γ et v' , donnant des orbitales d_{z^2} avec des queues de délocalisation sur l'oxygène.

où $|\Psi^*\rangle$ est une combinaison linéaire de produits d'un état fondamental sur un site et d'un état non-Hund T_1 triplet sur l'autre

$$|\Psi^*\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_1 D_+ Q_2^i + Q_2^i D_+ T_1\rangle, \quad (5.27)$$

L'expression de la fonction d'onde de l'état fondamental pour le modèle de Heisenberg est :

$$\begin{aligned} |\Psi_{rot}^H\rangle &= \frac{3}{2\sqrt{2}} \cos \phi \sin \phi |\Psi^{DE}\rangle - \frac{3}{4} \sin^2 \phi |I^-\rangle - \frac{3}{2\sqrt{2}} \cos \phi \sin \phi |I_1^+\rangle \\ &- \frac{3}{4\sqrt{2}} \sin^2 \phi |a_1 a_2 a_3 b_1 b_2 b_3| (2|\bar{p}' l' r'\rangle - |p' \bar{l}' r'\rangle - |p' l' \bar{r}'\rangle) + |\Psi^H\rangle \quad (5.28) \\ &= \frac{3}{2\sqrt{2}} \cos \phi \sin \phi |\Psi^{DE}\rangle - \frac{3}{4} \sin^2 \phi |I^-\rangle - \frac{3}{2\sqrt{2}} \cos \phi \sin \phi |I_1^+\rangle \\ &+ (\cos^2 \phi - \frac{1}{8} \sin^2 \phi) |\Psi^H\rangle + \frac{3\sqrt{3}}{8} \sin^2 \phi |\Psi^*\rangle \end{aligned}$$

où I^- et I_1^+ sont les déterminants ioniques.

Il apparaît que ces deux nouvelles fonctions contiennent à la fois des configurations DE et Heisenberg dès lors que $\phi = 0$. Autrement dit, la délocalisation permet aux deux modèles de tenir compte implicitement des configurations (et donc de la physique) présentes dans le modèle de Hubbard tronqué. Il n'est donc pas étonnant d'obtenir une erreur semblable pour les trois modèles Heisenberg, ZGP et Hubbard. Il est possible ici de faire une analogie avec la validité du modèle $t - J$ dans les cuprates, où la délocalisation entre les cuivres et les oxygènes est responsable du fait que le modèle de Hubbard à trois bandes est contenu dans le modèle $t - J$. En plus des configurations ioniques, ces fonctions font intervenir des états excités locaux atomiques (non-Hund du type Heisenberg). Cependant leurs interactions avec l'espace modèle reste faible, car elles interagissent au quatrième ordre de perturbation (cf. chapitre 3). Par contre, aucun état excité local du type non-Hund double échange n'est pris en compte. Pourtant les produits impliquant ces états (cf. chapitre 2), interagissent au deuxième ordre de perturbation avec les fonctions de l'espace modèle, et sont donc susceptibles d'avoir une importance dans la physique du système. Afin de tenir compte de ces états, nous avons utilisé le modèle combiné, celui de Anderson-Hazegawa et celui de Girerd

et Papaefthimiou (AHGP).

Notons que dans le cas général de n couches ouvertes par centre les fonctions d'ondes en orbitales semi-localisées s'expriment :

$$|\Psi^H\rangle = \frac{1}{\sqrt{4n+2}} \left[2\sqrt{n}|\bar{p} \prod_i^n a_i b_i| - \frac{p}{\sqrt{n}} \left(\sum_i^n |\bar{a}_i b_i \prod_{j \neq i}^n a_j b_j| \right) - \frac{p}{\sqrt{n}} \left(\sum_i^n |a_i \bar{b}_i \prod_{j \neq i}^n a_j b_j| \right) \right] \quad (5.29)$$

$$\begin{aligned} |\Psi_{rot}^H\rangle &= \sqrt{\frac{2n+1}{2n}} \sin \phi \cos \phi |\Psi^{DE}\rangle - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2n+1}{n}} \sin^2 \phi |I_1^-\rangle - \sqrt{\frac{2n+1}{2n}} \sin \phi \cos \phi |I_2^+\rangle \\ &+ \left(\cos^2 \phi - \frac{1}{2n} \sin^2 \phi \right) |\Psi^H\rangle + \frac{\sqrt{(2n+1)(n-1)}}{2n} \sin^2 \phi |\Psi^*\rangle \end{aligned} \quad (5.30)$$

où $|\Psi^*\rangle$ est l'état non-Hund :

$$|\Psi^*\rangle = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \left[(n-1)p \prod_{i=2}^n a_i b_i (|\bar{g}d| + |g\bar{d}|) - \left| \sum_{i=2}^n \bar{a}_i b_i \prod_{j \neq i}^n a_j b_j \right| - \left| \sum_{i=2}^n a_i \bar{b}_i \prod_{j \neq i}^n a_j b_j \right| \right] \quad (5.31)$$

et

$$\begin{aligned} |\Psi^{DE}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \prod_{i=2}^n a_i b_i \right| |p\bar{p}(g+d)| \\ |I_1^-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \prod_{i=2}^n a_i b_i \right| (|pg\bar{g}| - |pdd|) \\ |I_2^+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \prod_{i=2}^n a_i b_i \right| (|g\bar{g}d| + |gdd|) \end{aligned} \quad (5.32)$$

5.1.5 Hamiltonien de Anderson-Hasegawa : Prise en compte des états non-Hund.

Jusqu'à présent aucun des modèles utilisés, même si ces modèles donnent une erreur correcte par rapport aux calculs *ab initio*, ne permet de trancher sur la nature physique des polarons de Zener. Nous avons vu que ces modèles tiennent compte, implicitement ou explicitement, de beaucoup de configurations, neutres, ioniques, transfert de charges. De plus l'analyse des fonctions d'ondes des modèles

	J_1	J_2	t	J	δ	error (%)
Heisenberg	0.59	0.07	-	-	-	3.33
GP	-	-	1.05	0.07	-	3.33
AH	-	-	1.37	-	2.34	2.52
GP/AH	-	-	1.29	0.03	2.56	0.70

TAB. 5.5 – Paramètres effectifs des différents modèles ajustés sur les résultats MSCASPT2.

ZGP et Heisenberg a permis de comprendre, que ces hamiltoniens prenaient aussi en compte des états non-Hund de type Heisenberg, alors qu’elles ne prenaient pas en compte des configurations du type non-Hund double échange. Pourtant ces derniers interagissent avec l’espace modèle au deuxième ordre de perturbation. Afin d’aller plus loin dans l’analyse de la physique des polarons de Zener, et de tenir compte de ces configurations nous avons utilisé, dans un premier temps un hamiltonien AH, et dans un second temps un hamiltonien AHGP qui tient aussi compte des contributions antiferromagnétiques dues à la circulation électronique dans les orbitales t_{2g} . Les énergies du hamiltonien AHGP s’écrit :

$$E(S, \pm) = \frac{1}{2} \left[\delta - \sqrt{\delta^2 + 4t \left(t \mp \frac{S + 1/2}{S_{max}^{DE} + 1/2} \delta \right)} \right] - \frac{J}{2} [S(S + 1) - S_{max}^{DE} (S_{max}^{DE} + 1)] \quad (5.33)$$

où δ est l’énergie des états excités locaux. Les énergies du hamiltonien AH étant données par l’expression 5.33 sans le terme J . La figure (5.18) reporte les résultats de ces deux modèles ainsi que ceux des modèles de ZGP et de Heisenberg. Les deux modèles tenant compte des états non-Hund sont bien meilleurs. En effet, l’erreur du modèle de AH est de 2.52 % (tableau (5.5)). Autrement dit le fait d’avoir pris en compte explicitement ces configurations, par rapport à un modèle de ZGP, fait baisser l’erreur de 25 %. Rappelons toutefois que le modèle de Hubbard tronqué ne faisait baisser l’erreur que de 5 % par rapport aux modèles ZGP et Heisenberg. L’importance des configurations non-Hund dans la physique des Polarons de Zener, est le poids de ces configurations dans la fonction d’onde (20 %). Le modèle AHGP, qui par rapport au précédent, ajoute une contribution antiferromagnétique due aux formes ioniques en t_{2g} fait chuter l’erreur à 0.7 %, soit une baisse de 79 % par rapport aux modèles ZGP ou Heisenberg. La valeur de J est moins forte

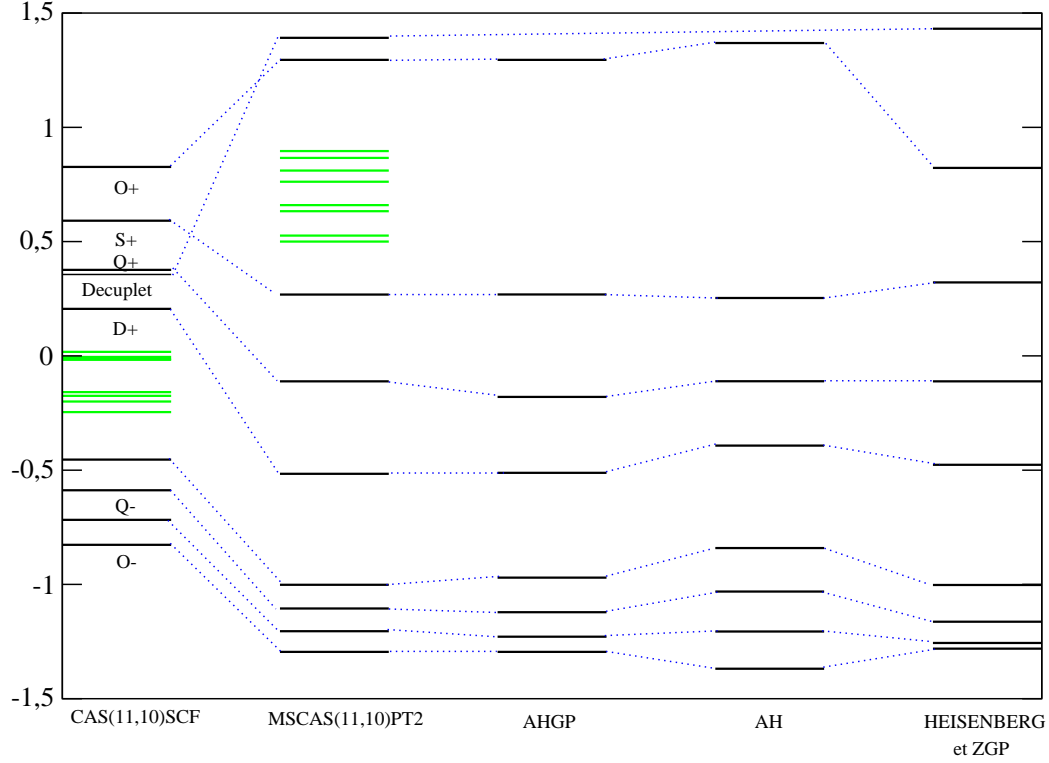


FIG. 5.18 – Comparaison des spectres modèles au spectre MSCAS(11,10)PT2.

dans ce modèle $J = 0.03$ eV que dans celui de ZGP pour lequel $J = 0.07$ eV. Ce résultat était attendu (cf. chapitre 2) car le modèle ZGP prend implicitement dans le J une partie de la contribution due aux états non-Hunds. En d'autre terme, le hamiltonien le plus adéquat pour décrire la physique des polarons de Zener se révèle être le modèle AHGP qui tient compte à la fois des états non-Hund et d'une contribution Heisenberg. En effet, le hamiltonien AH surestime le rôle des états non-Hunds, la valeur de δ étant trop petite, le modèle ZGP surestime le rôle des états ioniques avec une valeur de J trop grande. Dans les deux cas, les modèles tentent d'augmenter la contribution antiferromagnétique de façon phénoménologique. Le modèle AHGP qui traite séparément les deux contributions AF permet d'obtenir des valeurs des interactions bien balancées. La qualité des résultats obtenus nous permet de trancher sur la nature du polaron pour lequel la meilleure

	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄
Angle	154.77	156.07	159.56	157.83
Δd	0.1776	0.0536	0.0233	0.1263
d(Mn _a -Mn _b)	3.84	3.77	3.93	3.85

TAB. 5.6 – Facteurs cristallographiques des différents dimères.

description est fournie par un hamiltonien de double échange incluant les états non-Hunds malgré l'importance des transferts de charge. Rappelons que les états non-Hund du modèle de Heisenberg n'interviennent qu'au quatrième ordre de perturbation et leur traitement explicite ne permettrait probablement pas d'obtenir d'aussi bons résultats.

5.1.6 Localisation des Polarons au sein du cristal

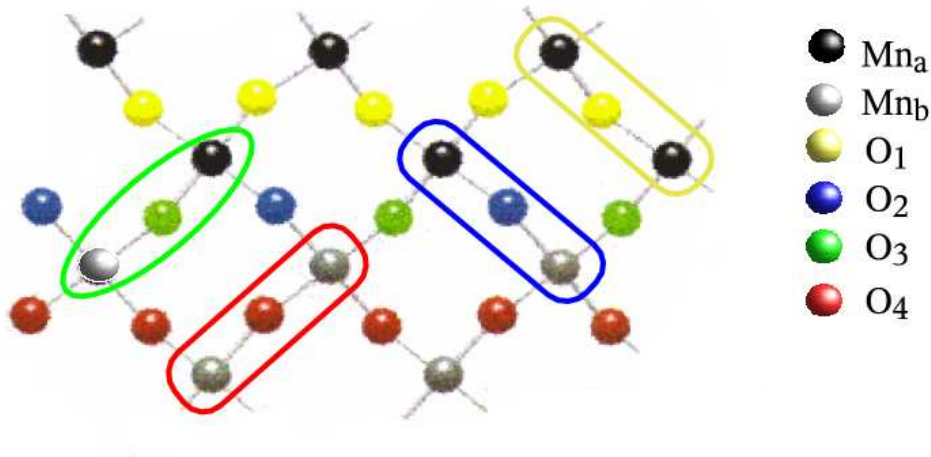


FIG. 5.19 – Dimères étudiés repéré par l'oxygène pontant.

Afin de comprendre la position des polarons de Zener au sein du matériau, une étude a été faite sur différents dimères du composé. A partir des données cristallographiques nous pouvons identifier quatre dimères distincts dans le matériau (voir Fig. (5.19)).

Les caractéristiques essentielles qui différencieraient dans ces dimères sont les distances MnO et les angles MnOMn. Nous avons reporté ces données dans le tableau (5.6). La valeur Δd est la différence entre les deux longueurs Mn_aO_c et Mn_bO_c.

Plus cette différence est grande et plus on s'attend à avoir une localisation de la charge sur l'un des deux Mn. Au contraire, plus l'angle MnOMn est ouvert, plus grand est le recouvrement entre les orbitales a_1 , a_2 (orbitales essentiellement d_{z^2}) et l'orbitale $2p_z$, et donc on s'attend à avoir une plus forte délocalisation de la charge entre les deux Mn.

5.1.6.1 Extractions des interactions

Lorsqu'un dimère n'est pas complètement symétrique la localisation de l'électron e_g conduit à une modélisation différente du double échange introduit par Zener. En effet, l'extraction de t à partir de la différence d'énergie entre les états haut spin du système n'est valide que si les deux déterminants $\phi_a = |\text{core}.a_1a_2a_3a_4b_2b_3b_4|$ et $\phi_b = |\text{core}.a_2a_3a_4b_1b_2b_3b_4|$ (voir figure (5.12)) sont dégénérés.

L'extraction de t , lorsque la distorsion géométrique lève partiellement cette dégénérescence, doit se faire en utilisant les fonctions d'onde. Cette stratégie consiste à construire un hamiltonien effectif dans la base des deux déterminants non dégénérés qui constituent l'espace modèle. La décomposition spectrale du hamiltonien effectif donne :

$$H^{eff} = \sum_i E_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i^\perp|, \quad (5.34)$$

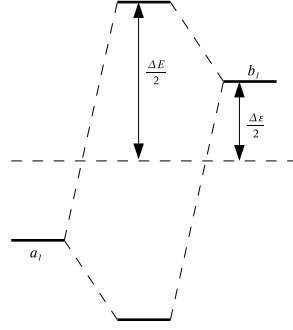
où $|\psi_i\rangle$ sont les vecteurs propres et E_i les valeurs propres du hamiltonien calculées en *ab initio*. Dans le cas d'un dimère, l'espace modèle est constitué de deux états octets O_+ et O_- d'énergie $E(O_+)$ et $E(O_-)$ respectivement. Les expressions de ces vecteurs sont :

$$|O_+\rangle = C_{a+}|\phi_a\rangle + C_{b+}|\phi_b\rangle + \dots \quad (5.35a)$$

$$|O_-\rangle = C_{a-}|\phi_a\rangle + C_{b-}|\phi_b\rangle + \dots, \quad (5.35b)$$

où ... prend tous les autres déterminants dont les coefficients sont plus petits.

L'extraction de t , après orthogonalisation des vecteurs O_+ et O_- , se fait donc

FIG. 5.20 – Interaction entre les deux orbitales a_1 et b_1 des Mn.

comme :

$$\begin{aligned}
 t &= \langle \phi_a | H^{eff} | \phi_b \rangle \\
 &= \langle \phi_a | O_+ \rangle \langle O_+ | E_{O_+} + | O_- \rangle \langle O_- | E_{O_-} | \phi_b \rangle \\
 &= C'_{a+} C'_{b+} E_{O_+} + C'_{a-} C'_{b-} E_{O_-},
 \end{aligned} \tag{5.36}$$

où $C'_{a\pm} = C_{a\pm} / \sqrt{C_{a\pm}^2 + C_{b\pm}^2}$ et $C'_{b\pm} = C_{b\pm} / \sqrt{C_{a\pm}^2 + C_{b\pm}^2}$ sont les coefficients renormalisés. De même, il est possible de calculer la différence d'énergie entre les configurations ϕ_a et ϕ_b :

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_a &= \langle \phi_a | H^{eff} | \phi_a \rangle \\
 \varepsilon_b &= \langle \phi_b | H^{eff} | \phi_b \rangle \\
 \Delta \varepsilon &= \varepsilon_a - \varepsilon_b
 \end{aligned} \tag{5.37}$$

Le tableau (5.7) reporte les coefficients et les valeurs des intégrales de saut t pour chacun des quatre dimères, extraits à partir des deux octets les plus bas. La valeur $\Delta \varepsilon$ représente la levée de dégénérescence entre les deux orbitales a_1 et b_1 des Mn (voir figure (5.20)).

Bien que le fragment O_3 , correspondant à un polaron de Zener, n'ait pas la plus grande valeur de l'intégrale de saut, c'est le seul pour lequel $t = \Delta E/2$ et une valeur de $\Delta \varepsilon$ pratiquement nulle. Dans les autres cas, la localisation partielle de la charge sur l'un des deux sites fait, d'une part, que la différence entre t et $\Delta E/2$ n'est pas nulle, et d'autre part, que nous avons une levée de dégénérescence entre les

	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄
C_{a+}	0.861489	0.775678	0.580788	0.817733
C_{b+}	0.203086	0.433847	0.617954	-0.314962
C_{a-}	-0.197984	0.185579	0.310618	0.236982
C_{b-}	0.261478	-0.331798	-0.291936	0.252568
$\Delta E/2$ (eV)	1.26	1.35	1.05	1.21
$\Delta \varepsilon/2$ (eV)	0.82	0.79	0.07	0.55
$ t $ (eV)	0.46	1.15	1.05	1.08

TAB. 5.7 – Coefficients des fonctions d’onde et valeurs du t en eV pour les quatres octets.

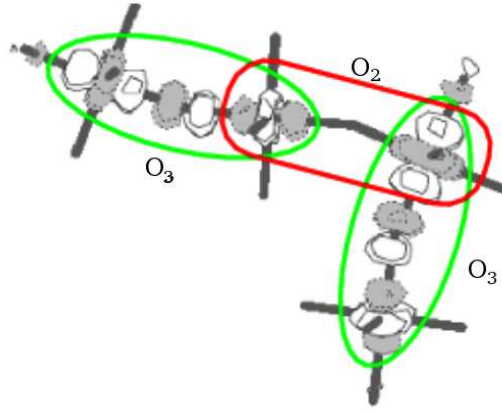


FIG. 5.21 – OM de l’état fondamental du tétramère formé de deux polarons (O₃) pontés par O₂ obtenue au niveau CASSCF(20,19).

orbitales a_1 et b_1 . Même si c’est le fragment O₂ qui a une plus forte valeur de t , au vu de sa forte valeur de $\Delta \varepsilon$ comparée au fragment O₃, nous pouvons conclure que c’est le fragment O₃ qui a la plus forte délocalisation. Il est possible d’établir des corrélations entre les quantités ici extraites et les données cristallographiques. Ainsi on voit que les quantités $\Delta E/2 - t$ et $\Delta \varepsilon$ suivent la même variation que l’angle et la distance Mn_aMn_b .

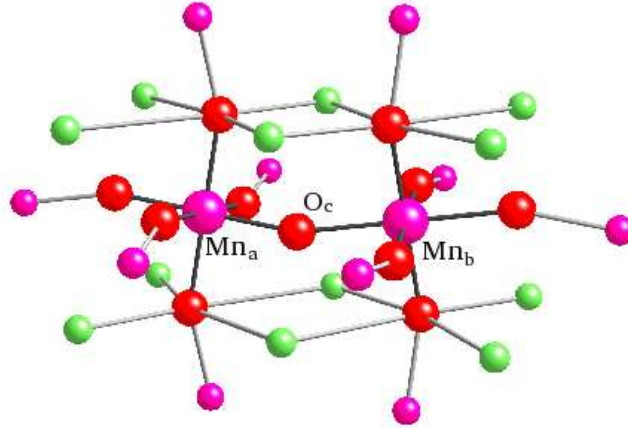
$$\begin{aligned}
 \Delta E/2 - t &= O_3 < O_4 < O_2 < O_1, \\
 \text{angle} &= O_3 > O_4 > O_2 > O_1, \\
 d(\text{Mn}_a - \text{Mn}_b) &= O_3 > O_4 > O_2 > O_1.
 \end{aligned} \tag{5.38}$$

Il serait hasardeux de pousser l’analyse au delà, car la méthode des fragments

immergés ne rend pas toujours compte des ordres orbitaux.

En effet, l'orientation des orbitales magnétiques dans le fragment favorise la délocalisation entre les deux sites de façon systématique i.e les deux orbitales a_1 et b_1 s'orientent de sorte que leur recouvrement soit maximal y compris dans le cas où elles sont orthogonales dans le cristal. Les valeurs des intégrales de saut t que nous avons obtenus sont donc des majorants sauf dans le cas de O_3 où l'orientation orbitale est conforme à l'ordre orbitale du cristal. Notons par ailleurs que des calculs réalisés par Coen de Graaf sur un tétramère [63] justifient l'existence de polarons de Zener. La figure (5.21) qui donne une OM essentiellement portée par les orbitales d_{z^2} des Mn, optimisée pour l'état fondamental du tétramère au niveau CASSCF(20,19), permet de visualiser l'ordre orbitale du cristal et la direction privilégiée de la délocalisation.

5.2 Structure ordonnée en charges

FIG. 5.22 – fragment du composé de Radealli $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Afin de mieux comprendre la controverse expérimentale entre la structure de polaron de Zener et la structure ordonnée en charges, l'étude de cette dernière structure s'avère nécessaire.

La structure cristallographique que nous nous sommes proposés d'étudier a été déterminée par Radealli [79], elle est de type CE/CO. Le composé $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ est antiferromagnétique pour une température inférieure à $T_N = 155\text{K}$, ferromagnétique pour une température comprise entre $T_N < T < T_C = 225\text{K}$ et, paramagnétique isolant pour $T > T_C$. La particularité de cette structure est d'avoir une large distorsion Jahn-Teller sur les entités Mn^{3+}O_6 , alors que les Mn^{4+}O_6 sont quasioctaédriques. Nous pouvons donc distinguer deux types de Mn au sein du matériau. Les Mn^{3+} ont une sphère de coordination (rayon moyen entre toutes les longueurs MnO) de 1.971 , alors que les Mn^{4+} ont une sphère de coordination moyenne de 1.917 . Les distances Mn^{4+}O_c et Mn^{3+}O_c sont respectivement égales à 1.915 et 2.068 . Des calculs UHF périodique, unrestricted Hartree-Fock, proposés par Zheng et Patterson sur cette structure ont montré que l'état fondamental du système était formé de couple $\text{Mn}^{3+}\text{O}^--\text{Mn}^{3+}$. Cependant, d'autres calculs en UHF ont montré un ordre régi, non pas par des dimères, mais par des trimères de $\text{Mn}^{3+}\text{O}^--\text{Mn}^{4+}\text{O}^--\text{Mn}^{3+}$. Coen de Graaf, à l'aide de calculs CASSCF réalisés sur un dimère et un trimère a ici aussi montré l'importance des configurations à

transfert de charge entre O^{2-} et Mn^{4+} . Tout comme dans la structure de Daoud Aladine et al [78], nous nous proposons ici d'étudier les états du bas du spectre d'un dimère afin de déterminer la structure électronique de ce composé ainsi que les interactions électroniques dominantes. Pour cela, nous serons à nouveau amené à confronter les spectres modèles des hamiltoniens de double échange et de Heisenberg, qui à présent ne sont plus symétrique, au spectre *ab initio*. Enfin, nous avons voulu étudier le rôle de la localisation de la charge et son effet sur les états du bas du spectre.

5.2.1 Modèle de Heisenberg non symétrique

Tout comme dans les polarons de Zener, au vu des résultats CASSCF [63] montrant l'importance des configurations à transfert de charge entre les oxygènes et les manganèses, nous avons dérivé un hamiltonien de Heisenberg étendu à l'oxygène pontant d'un dimère. Bien que la structure électronique dominante de ce hamiltonien soit $Mn^{3+}O^-Mn^{3+}$, il est nécessaire dans le cas d'une structure ordonnée en charges, où les sphères de coordination des deux Mn ne sont pas égales, de considérer deux constantes d'échange différentes pour les interactions Mn_aO et Mn_bO . Le hamiltonien de ce système est donné par l'expression (5.3), à savoir :

$$\mathbf{H}^{heis} = -J_1 \mathbf{S}_{Mn_a} \mathbf{S}_O - J_3 \mathbf{S}_O \mathbf{S}_{Mn_b} - J_2 \mathbf{S}_{Mn_a} \mathbf{S}_{Mn_b}.$$

Il est cependant difficile de résoudre analytiquement ce hamiltonien. En effet, partant de la relation $\mathbf{S} = \mathbf{S}_{Mn_a} + \mathbf{S}_{Mn_b} + \mathbf{S}_O$, le hamiltonien (5.3) s'écrit :

$$\mathbf{H}^{heis} = (J_2 - J_1) \mathbf{S}_{Mn_a} \mathbf{S}_O + (J_2 - J_3) \mathbf{S}_O \mathbf{S}_{Mn_b} - \frac{J_2}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_{Mn_a}^2 - \mathbf{S}_{Mn_b}^2 - \mathbf{S}_O^2). \quad (5.39)$$

En posant $x = J_1 - J_3$ et $y = \frac{J_1 + J_3}{2} - 2J_2$, il est possible de réexprimer le hamiltonien (5.39) comme suit :

$$\mathbf{H}^{heis} = -y(\mathbf{S}_{Mn_a} + \mathbf{S}_{Mn_b})\mathbf{S}_O - \frac{J_2}{2} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_{Mn_a}^2 - \mathbf{S}_{Mn_b}^2 - \mathbf{S}_O^2) + \frac{x}{2} (\mathbf{S}_{Mn_a} - \mathbf{S}_{Mn_b})\mathbf{S}_O. \quad (5.40)$$

Bien que les deux premières parties de ce hamiltonien, appliquées à une fonction du type $|S, m_s\rangle$, soient facilement solubles il n'en est pas de même pour la partie

en $(\mathbf{S}_{\text{Mn}_a} - \mathbf{S}_{\text{Mn}_b})\mathbf{S}_O$. En revanche à l'aide des opérateurs S^+ , S^- nous pouvons construire les matrices hamiltoniennes dans les différents sous-espace de Ms . Cela permet d'obtenir les valeurs propres dans plusieurs cas particuliers, et de déduire une expression analytique de l'énergie pour un nombre quelconque de couches ouvertes par métaux. Dans le cas de notre système la matrice hamiltonienne dans l'espace $Ms = 1/2$ s'écrit :

$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$	$ 6\rangle$	$ 7\rangle$	$ 8\rangle$	$ 9\rangle$
$-\frac{J_1}{2}-2J_2-6J_3$	$\sqrt{6}J_3$	J_1	J_2	0	0	0	0	0
$\sqrt{6}J_3$	$-J_1-\frac{3J_2}{2}-4J_3$	0	$\frac{\sqrt{6}}{2}J_1$	$\frac{\sqrt{6}}{2}J_2$	0	0	$3J_3$	0
J_1	0	$-2J_1-8J_3$	$2J_3$	0	0	0	0	0
J_2	$\frac{\sqrt{6}}{2}J_1$	$2J_3$	$-\frac{3J_1}{2}-\frac{J_2}{2}-5J_3$	$3J_3$	0	0	0	0
0	$\frac{\sqrt{6}}{2}J_2$	0	$3J_3$	$-J_1-J_2-5J_3$	$3J_3$	0	$\frac{\sqrt{6}}{2}J_1$	0
0	0	0	0	$3J_3$	$-\frac{J_1}{2}-\frac{3J_2}{2}-5J_3$	$2J_3$	$\frac{\sqrt{6}}{2}J_2$	J_1
0	0	0	0	0	$2J_3$	$2J_2-8J_3$	0	J_2
0	$3J_3$	0	0	$\frac{\sqrt{6}}{2}J_1$	$\frac{\sqrt{6}}{2}J_2$	0	$-\frac{3J_1}{2}-J_2-4J_3$	$\sqrt{6}J_3$
0	0	0	0	0	J_1	J_2	$\sqrt{6}J_3$	$-2J_2-\frac{J_2}{2}-6J_3$

où :

$$\begin{aligned}
|1\rangle &= Q_{-1}D_{-1/2}Q_2, \\
|2\rangle &= Q_0D_{-1/2}Q_1, \\
|3\rangle &= Q_{-2}D_{1/2}Q_2, \\
|4\rangle &= Q_{-1}D_{1/2}Q_1, \\
|5\rangle &= Q_0D_{1/2}Q_0, \\
|6\rangle &= Q_1D_{1/2}Q_{-1}, \\
|7\rangle &= Q_2D_{1/2}Q_{-2}, \\
|8\rangle &= Q_1D_{-1/2}Q_0, \\
|9\rangle &= Q_2D_{-1/2}Q_{-1}.
\end{aligned}$$

Par diagonalisation de cette matrice, nous obtenons les énergies suivantes :

$$E^{heis}(7/2, +) = \frac{1}{4} \left[-5J_1 - 8J_2 - 5J_3 + \sqrt{25(J_1^2 + J_3^2) + 64(J_2^2 - J_1J_2 - J_2J_3) + 14J_1J_3} \right], \quad (5.41a)$$

$$E^{heis}(5/2, +) = \frac{1}{4} \left[-5J_1 - 22J_2 - 5J_3 + \sqrt{25(J_1^2 + J_3^2) + 36(J_2^2 - J_1J_2 - J_2J_3) - 14J_1J_3} \right], \quad (5.41b)$$

$$E^{heis}(3/2, +) = \frac{1}{4} \left[-5J_1 - 32J_2 - 5J_3 + \sqrt{25(J_1^2 + J_3^2) + 16(J_2^2 - J_1J_2 - J_2J_3) - 34J_1J_3} \right], \quad (5.41c)$$

$$E^{heis}(1/2, +) = \frac{1}{4} \left[-5J_1 - 38J_2 - 5J_3 + \sqrt{25(J_1^2 + J_3^2) + 4(J_2^2 - J_1J_2 - J_2J_3) - 46J_1J_3} \right], \quad (5.41d)$$

$$E^{heis}(1/2, -) = \frac{1}{4} \left[-5J_1 - 38J_2 - 5J_3 - \sqrt{25(J_1^2 + J_3^2) + 4(J_2^2 - J_1J_2 - J_2J_3) - 46J_1J_3} \right], \quad (5.41e)$$

$$E^{heis}(3/2, -) = \frac{1}{4} \left[-5J_1 - 32J_2 - 5J_3 - \sqrt{25(J_1^2 + J_3^2) + 16(J_2^2 - J_1J_2 - J_2J_3) - 34J_1J_3} \right], \quad (5.41f)$$

$$E^{heis}(5/2, -) = \frac{1}{4} \left[-5J_1 - 22J_2 - 5J_3 - \sqrt{25(J_1^2 + J_3^2) + 36(J_2^2 - J_1J_2 - J_2J_3) - 14J_1J_3} \right], \quad (5.41g)$$

$$E^{heis}(7/2, -) = \frac{1}{4} \left[-5J_1 - 8J_2 - 5J_3 - \sqrt{25(J_1^2 + J_3^2) + 64(J_2^2 - J_1J_2 - J_2J_3) + 14J_1J_3} \right]. \quad (5.41h)$$

La généralisation de ces expressions à un nombre quelconque de couches ouvertes par centre conduit à :

$$E^H(S, \pm) = \pm \sqrt{[S_m^H(S_m^H + 1) - S(S + 1)]x^2 + y^2 \left(S + \frac{1}{2}\right)^2} + J_2[S(S + 1) - S_m^H(S_m^H - 1)], \quad (5.42)$$

5.2.2 Modèle du double échange usuel dépendant de la géométrie (BG)

Dans le cas d'un ordre de charge, l'électron excédentaire se localise sur l'un des deux Mn du dimère. Le modèle usuel du double échange, qui décrit le système, n'est plus symétrique. Il tient compte de la localisation partielle de l'électron excédentaire sur l'un des deux sites. Pieho, Krausz, and Schatz ont développé le modèle PKS en 1977, qui prend en compte le couplage vibronique pour des systèmes à valence mixte à un électron sur deux centres (sans double échange). Soient E_a et E_b les énergies potentielles des états diabatiques Ψ_A et Ψ_B correspondant aux deux formes localisées AB^+ et A^+B (voir figure (5.23)). Faisant intervenir les coordonnées normales de vibrations Q_A et Q_B , où ces coordonnées caractérisent les sphères de coordination qui se contractent et se dilatent en fonction de la localisation de la charge, les énergies s'expriment :

$$E_a = \lambda Q_A + \frac{1}{2}K_F Q_A^2 + \frac{1}{2}K_F Q_B^2, \quad (5.43)$$

$$E_b = \lambda Q_B + \frac{1}{2}K_F Q_B^2 + \frac{1}{2}K_F Q_A^2. \quad (5.44)$$

où K_F est la constante de force et λ le couplage vibronique. Faisant intervenir les nouvelles coordonnées :

$$Q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A \pm Q_B), \quad (5.45)$$

où Q_+ et Q_- représentent, respectivement, les combinaisons symétriques et anti-symétriques des élongations des sphères de coordination, il est possible d'obtenir

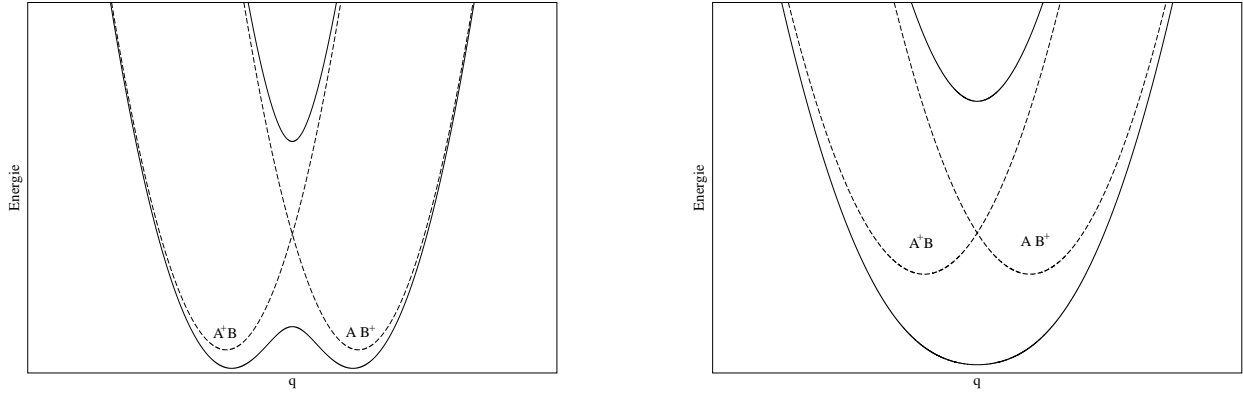


FIG. 5.23 – Courbes adiabatiques (traits forts) et courbes diabatiques (traits en pointillés) pour un système bistable et monostable.

les expressions suivantes pour les énergies E_a et E_b :

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2}}\lambda Q_- + \frac{1}{2}K_F Q_-^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\lambda Q_+ + \frac{1}{2}K_F Q_+^2, \quad (5.46)$$

$$E_b = -\frac{1}{\sqrt{2}}\lambda Q_- + \frac{1}{2}K_F Q_-^2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\lambda Q_+ + \frac{1}{2}K_F Q_+^2. \quad (5.47)$$

Dans le cas qui nous occupe, la coordonnée qui nous intéresse est Q_- . En effet, c'est la coordonnée qui localise l'électron à gauche ou à droite du dimère. En posant $Q_- = \frac{\sqrt{2}\lambda}{K_F}q$ et $\alpha = \frac{\lambda^2}{K_F}$ nous obtenons :

$$E_a = \alpha (q^2 + q) \quad (5.48)$$

$$E_b = \alpha (q^2 - q). \quad (5.49)$$

Partant des expressions de E_a et de E_b , nous pouvons obtenir la matrice suivante dans la base des fonctions Ψ_A et Ψ_B (des états diabatiques) :

$$\begin{pmatrix} \alpha (q^2 + q) & V_{ab} \\ V_{ab} & \alpha (q^2 - q) \end{pmatrix}$$

où V_{AB} est le couplage entre les deux états diabatiques des formes AB^+ et A^+B (voir Fig. (5.23)). Dans le cas où les orbitales locales sont orthogonales $V_{AB} = t$,

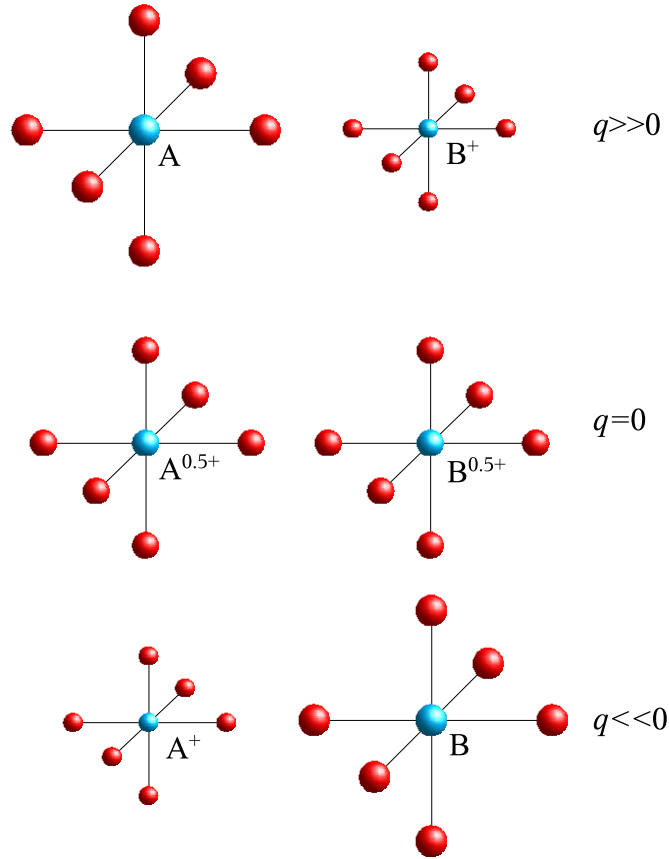


FIG. 5.24 – Coordonnées vibrationnelles q pour deux centres dans un environnement octaédrique. Elongation antisymétrique des sphères de coordination.

c'est-à-dire que le couplage entre les états est donné par une intégrale de saut entre les deux orbitales OAO couplant les deux configurations AB^+ et A^+B . Par diagonalisation de cette matrice, nous obtenons l'expression des énergies adiabatiques (voir figure (5.23)) suivantes :

$$E_{\pm} = \alpha q^2 \pm \sqrt{\alpha^2 q^2 + V_{AB}^2}. \quad (5.50)$$

G. Blondin et J. J. Girerd ont repris ce modèle dans le cas de composés à double échange et ont exprimé le couplage V_{AB} en fonction du spin S et de l'intégrale de saut t , généralisant ainsi le modèle PKS aux systèmes comportant plusieurs

couches ouvertes par métaux. Ils ont obtenu l'expression analytique suivante :

$$E^{BG}(S, \pm) = \alpha q^2 \pm \sqrt{4(\alpha q)^2 + B^2 \left(S + \frac{1}{2}\right)^2} + J[S(S+1) - S_m^{DE}(S_m^{DE} + 1)] \quad (5.51)$$

où J est une constante d'échange effective, introduite comme dans le modèle ZGP traduisant la circulation électronique des électrons fortement localisés dans les t_{2g} et $B = \frac{t}{S_m^{DE} + \frac{1}{2}}$.

Afin de connaître la position du ou des fonds de puits, selon que le régime est monostable ou bistable, nous devons calculer la dérivée première de ces énergies par rapport à q :

$$\frac{\partial E^{BG}(7/2, \pm)}{\partial q} = 2\alpha q \pm \frac{8\alpha^2 q}{2\sqrt{4(\alpha q)^2 + B^2 \left(S + \frac{1}{2}\right)^2}}. \quad (5.52)$$

En prenant cette dérivée égale à 0, trois valeurs de q sont possibles :

$$q = 0, \quad (5.53)$$

$$q = \pm \sqrt{1 - \frac{B^2 \left(S + \frac{1}{2}\right)^2}{4\alpha^2}}. \quad (5.54)$$

La première valeur de q correspond à la position du fond du puits du régime monostable ou celle du point selle du régime bistable. Les deux dernières valeurs de q donnent la limite entre les régimes monostable et bistable et donc la condition de bistabilité :

$$1 - \frac{B^2 \left(S + \frac{1}{2}\right)^2}{4\alpha^2} > 0, \quad 2\alpha > B \left(S + \frac{1}{2}\right). \quad (5.55)$$

Dans le cas où $1 - \frac{B^2 \left(S + \frac{1}{2}\right)^2}{4\alpha^2} \gg 0$, le système est localisé correspondant à la classe I de la classification de Robin et Day [82] avec deux puits sur la courbe de potentiel (correspondant à la figure gauche de la figure (5.23)). Dans le cas contraire, le système est délocalisé correspondant à la classe III avec un simple puits (figure (5.23) droite).

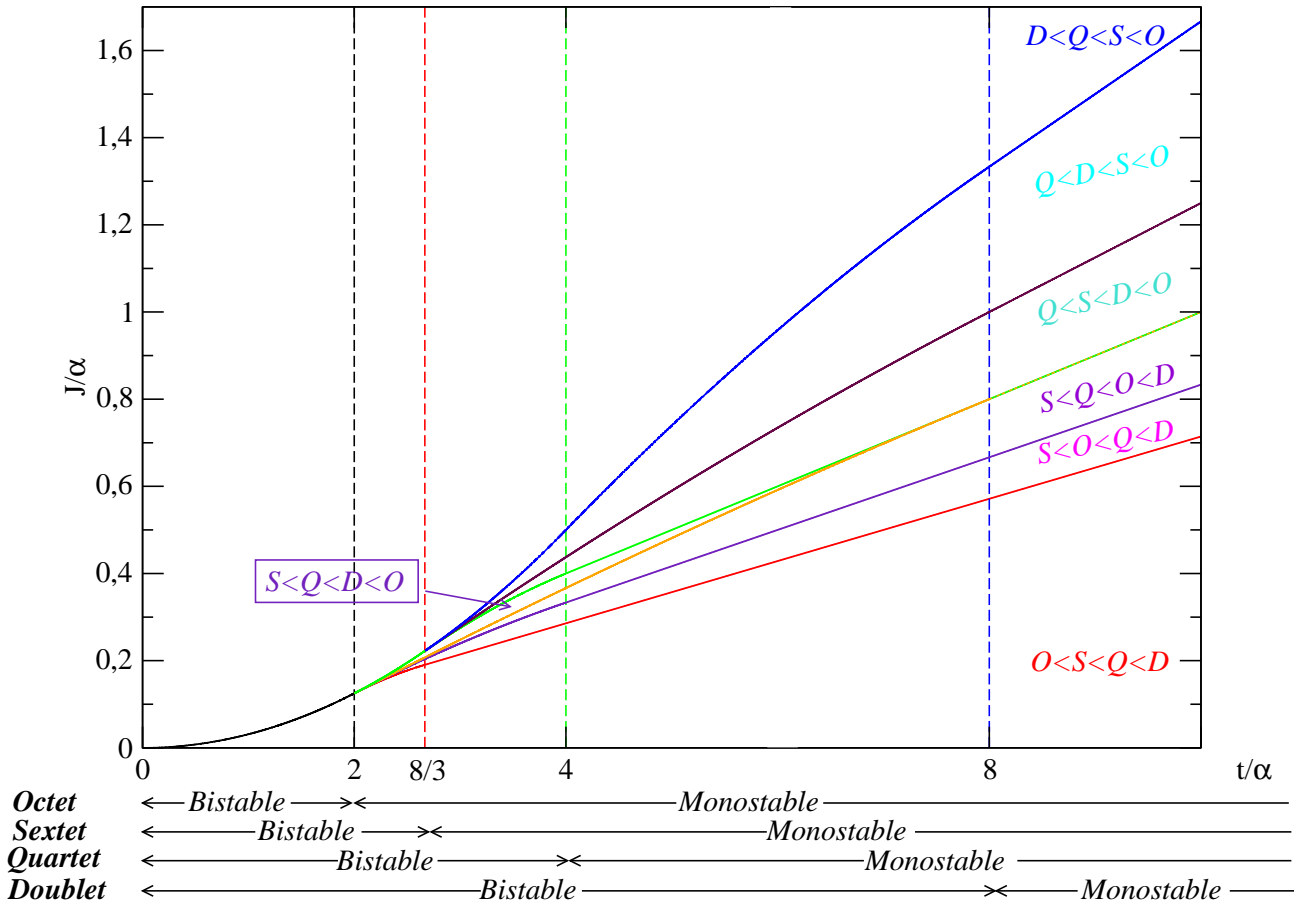


FIG. 5.25 – "Diagramme de phases".

Afin d'identifier les différents régimes du modèle de double échange par rapport aux interactions, nous avons déterminé un "diagramme de phases" indiquant la nature de l'état fondamental ainsi que l'ordre énergétique des états en fonction des rapports $0 < J/\alpha < \infty$ et $0 < t/\alpha < \infty$ avec $q = q_{min}$ (voir Fig. (5.25)) dans le cas d'un composé semblable à celui qui nous intéresse c'est-à-dire sept électrons dans huit orbitales. Les différentes zones monostables et bistables pour l'octet (O), le sextet (S), le quartet (Q), et le doublet (D) sont aussi représentées sur la figure. Pour une valeur de $t/\alpha \leq 2$ tous les états sont bistables. Au contraire pour une valeur de $t/\alpha \geq 8$ tous les états sont monostables.

En l'absence de J (la constante d'échange traduisant la circulation électronique

des électrons dans les t_{2g}), l'ordre énergétique des états est toujours $O < S < Q < D$. Lorsque cette constante d'échange est différente de zéro, l'ordre énergétique des états change. Par exemple pour des petites valeurs de t/α , il sera plus facile d'avoir un doublet fondamental. Plus généralement, quand $t/\alpha \gg J/\alpha$, l'état fondamental sera l'état à haut spin (dans notre cas, l'octet), au contraire, quand $J/\alpha \gg t/\alpha$, l'état fondamental sera l'état à bas spin (le doublet). Remarquons qu'il existe des zones intermédiaires dans lesquelles l'état fondamental peut être un sextet ou un quartet.

Dans ce qui suit, le terme αq^2 (constant en fonction de S) a été soustrait à l'expression (5.51) :

$$E^{BG}(S, \pm) = \pm \sqrt{4(\alpha q)^2 + B^2 \left(S + \frac{1}{2}\right)^2} + J[S(S+1) - S_m^{DE}(S_m^{DE} + 1)], \quad (5.56)$$

le zéro d'énergie étant pris au barycentre des octets ($S=7/2$).

Remarque :

Notons que bien que cette expression ressemble fortement à l'expression (5.42) du modèle de Heisenberg, les deux expressions ne sont plus identiques comme dans les polarons de Zener.

Les huit énergies fonctions du spin, (2 octets, 2 sextets, 2 quartets, 2 doublets) obtenues dans le cas des manganites sont les suivantes :

$$E^{BG}(7/2, \pm) = \pm \sqrt{4(\alpha q)^2 + t^2} \quad (5.57)$$

$$E^{BG}(5/2, \pm) = \pm \sqrt{4(\alpha q)^2 + \frac{9t^2}{16}} - \frac{7J}{2} \quad (5.58)$$

$$E^{BG}(3/2, \pm) = \pm \sqrt{4(\alpha q)^2 + \frac{t^2}{4}} - 6J \quad (5.59)$$

$$E^{BG}(1/2, \pm) = \pm \sqrt{4(\alpha q)^2 + \frac{t^2}{16}} - \frac{15J}{2} \quad (5.60)$$

Puisque seul le produit (αq) apparaît dans nos équations, l'extraction des interactions à partir d'un spectre *ab initio* ne permettra pas de différencier α de q . Cependant il est possible d'obtenir une valeur du q via la dérivée première. En effet, la valeur du q intéressante est celle de E_{min} au fond du puits. Prenons l'énergie

de l'octet donnée par l'expression (5.51) :

$$E^{BG}(7/2, \pm) = \alpha q^2 \pm \sqrt{4(\alpha q)^2 + t^2}, \quad (5.61)$$

sa dérivée première par rapport à q s'écrit :

$$\frac{\partial E^{BG}(7/2, \pm)}{\partial q} = 2\alpha q \pm \frac{8\alpha^2 q}{2\sqrt{4(\alpha q)^2 + t^2}}. \quad (5.62)$$

En prenant cette dérivée égale à 0, il est possible d'obtenir une expression de α en fonction de αq et de t , et d'endéduire q :

$$\alpha = \frac{1}{2} \sqrt{4(\alpha q)^2 + t^2}. \quad (5.63)$$

5.2.3 Modèle raffiné dépendant de la géométrie (NHG)

Tout comme dans le cas des polarons de Zener, il semble intéressant de mesurer le rôle des états non-Hund dans la physico-chimie du composé. Tenant compte du couplage vibronique, des états non-Hund comme dans le hamiltonien de Anderson-Hazegawa et en faisant l'approximation que la courbe de l'état excité local (non-Hund) a la même courbure que l'état fondamental local, nous obtenons l'expression analytique suivante :

$$E^{NHG}(S, \pm) = \frac{1}{2} \left[\delta_H - \sqrt{\delta_H^2 + 16(\alpha q)^2 + 4t^2} \pm 4\delta_H \sqrt{4(\alpha q)^2 + B^2 \left(S + \frac{1}{2}\right)^2} \right] + J[S(S+1) - S_m^{DE}(S_m^{DE} + 1)]. \quad (5.64)$$

La figure (5.26) représente différents diagrammes de phases indiquant la nature de l'état fondamental en fonction de l'énergie relative δ_H des états non-Hund. Il apparaît que la phase, où l'état doublet est fondamental, est d'autant plus importante que les états non-Hund sont plus bas en énergie, confirmant le caractère antiferromagnétique de leur contribution.

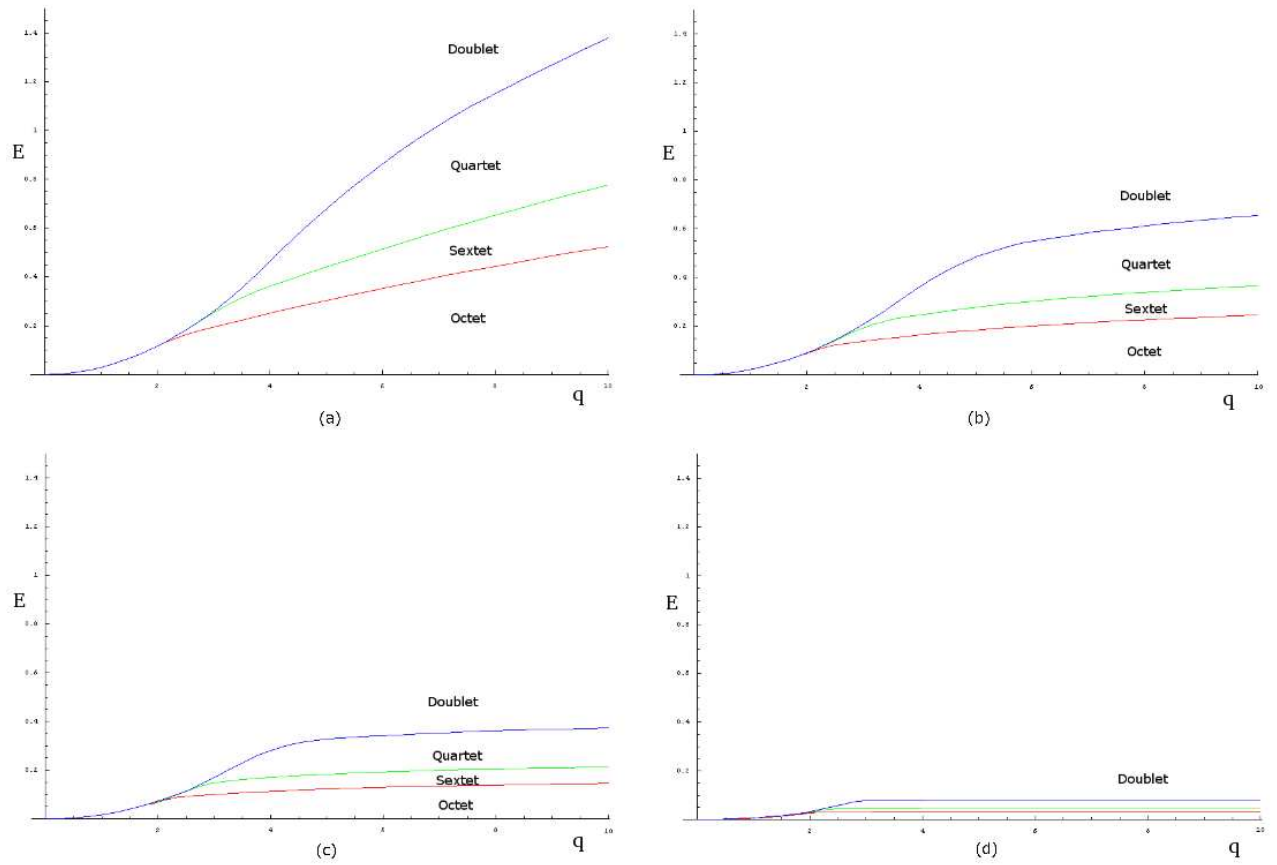


FIG. 5.26 – Diagrammes de phases en fonction de l'énergie δ_H des états non-Hund. (a) $\delta_H = 50\text{eV}$, (b) $\delta_H = 10\text{eV}$, (c) $\delta_H = 5\text{eV}$, (d) $\delta_H = 1\text{eV}$

5.2.4 Confrontation des spectres modèles au spectres *ab initio*

Afin de déterminer les énergies du bas du spectre d'un dimère des calculs CASSCF et MS-CASPT2 ont été réalisés.

5.2.4.1 Etude de l'état haut spin ($S=7/2$)

Des calculs antérieurs [63] ont montré que l'état fondamental du système était un octet porté par des configurations $\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$ avec des transferts de charges entre O^{2-} et Mn^{4+} . Ici nous proposons d'étudier les quatre premiers octets du bas du spectre. Le tableau (5.8) donne les occupations des orbitales naturelles d'un calcul CASSCF(9,11) pour les quatre octets. Dans les deux premiers octets

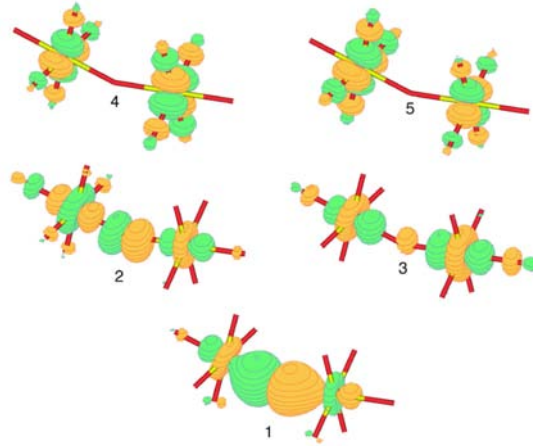


FIG. 5.27 – Orbitales $d_{x^2-y^2}$ (4,5), d_{z^2} (2,3) et $2p_z$ de l'octet fondamental optimisées en CAS(9,11).

(orbitale 1 voir Fig. (5.27)), les orbitales d_{z^2} des Mn (orbitales 2 et 3) sont peuplées. L'occupation de l'orbitale $2p_z$ dans ces deux octets montre que les configurations à transfert de charge de l'oxygène vers les métaux jouent un rôle important. En ce qui concerne les octets 3 et 4, cette fois-ci les orbitales d occupées des Mn sont les $d_{x^2-y^2}$, un résultat différent des dimères de la structure de Daoud Aladine, dans laquelle ces orbitales étaient plus hautes en énergie et donc inoccupées dans les états les plus bas.

Dans la suite de nos calculs, nous nous sommes concentrés sur la famille d'états dans laquelle les orbitales d_{z^2} étaient peuplées.

Etats	Energie (eV)	Occupations des Orbitales				
		1	2	3	4	5
Octet 1	0.00	1.65	0.35	1.00	0.00	0.00
Octet 2	1.97	1.23	0.84	0.80	0.00	0.13
Octet 3	2.02	1.67	0.33	0.00	1.00	0.00
Octet 4	2.05	1.43	0.15	0.56	0.00	0.85

TAB. 5.8 – Occupations des orbitales naturelles pour les quatres premiers octets. L'octet 1 est l'état fondamental du système, son énergie est pris comme référence.

5.2.5 Confrontation des spectres modèles au spectre *ab initio* et discussion

La figure (5.28) reporte les différents spectres des modèles ajustés sur celui obtenu au niveau MSCASPT2. Les trois spectres modèles interpolent correctement les résultats *ab initio*. Les erreurs des modèles sont de 0.14 %, 1.014 % et 1.010 % pour les modèles NHG, BG, et Heisenberg respectivement (tableau (5.9)). D'autre part, les erreurs des modèles BG et Heisenberg sont assez proches mais pas identiques, résultat attendu au vu des expressions analytiques qui les gouvernent. Par contre, les courbes d'énergie potentielle, figure (5.29) obtenues à partir du modèle BG, montrent que l'état fondamental du système n'est pas un octet, mais un doublet avec un ordre énergétique des états doublet < quartet < sextet < octet. D'après le diagramme de phases du modèle BG, figure (5.25), sachant que tous les états sont dans une phase bistable (en dessous de $t/\alpha = 2$), nous nous situons au dessus de la courbe noire. Ce modèle est donc incapable de reproduire correctement la physique du dimère.

Les courbes d'énergie potentielle du modèle NHG, quant à elles, figure (5.30), montrent que l'état fondamental est un octet ; l'ordre énergétique octet < sextet < quartet < doublet est en accord avec les résultats *ab initio* réalisés aux géométries expérimentales. En effet, dans le modèle de double échange usuel la valeur de J est systématiquement exagérée. Cela provient du fait qu'une partie de la contribution des états non-Hund est prise en compte phénoménologiquement dans J . Lorsque le modèle tient compte explicitement de ces états, la valeur de J est plus faible. Cette valeur est assez faible pour que les états du bas du spectre

TAB. 5.9 – MSCASPT2

	NHG	BG	Heisenberg
J_1			0.568
J_3			0.939
J_2			0.082
J	0.0405	0.0847	
α	0.7177	0.6935	
q_{min}	0.3776	0.3211	
t	1.3292	1.3081	
ϵ	0.14	1.014	1.010

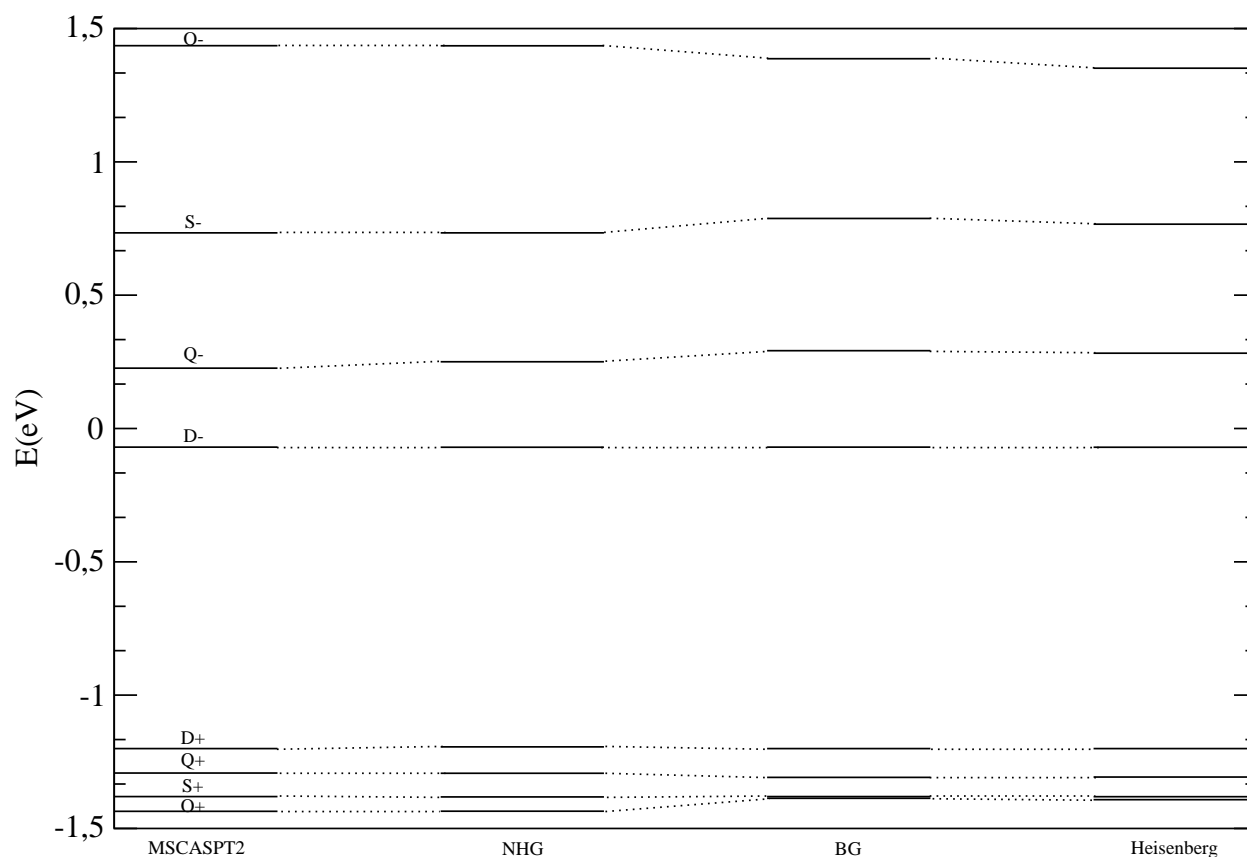


FIG. 5.28 – Spectres des différents modèles confrontés au spectre MSCASPT2.

se situent dans la zone "octet" du diagramme de phases du modèle NHG, figure (5.26). Le rôle des états non-Hund, qui était uniquement quantitatif (bien que déterminant en ce qui concerne la compréhension de la physique du polaron), s'avère ici qualitatif puisqu'il permet de restaurer le bon état fondamental.

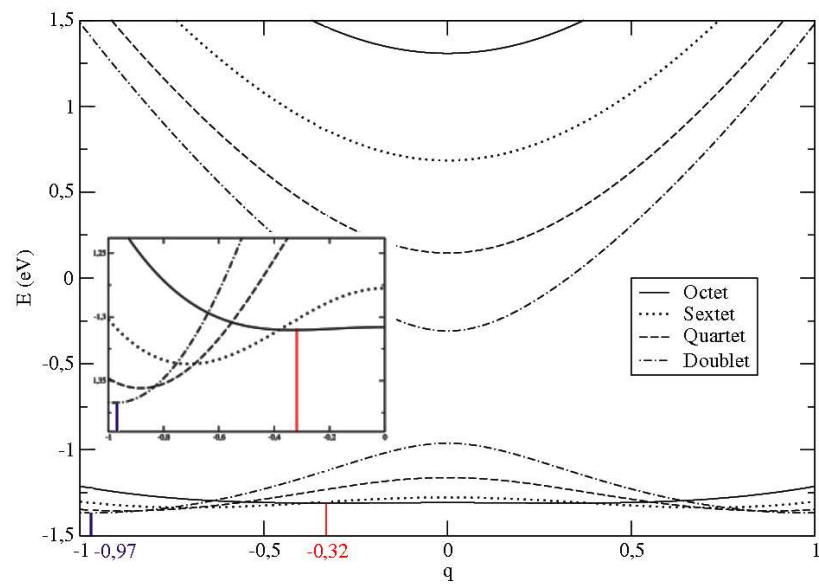


FIG. 5.29 – Courbes d'énergie potentielle des huit états optimisés par le modèle DE.

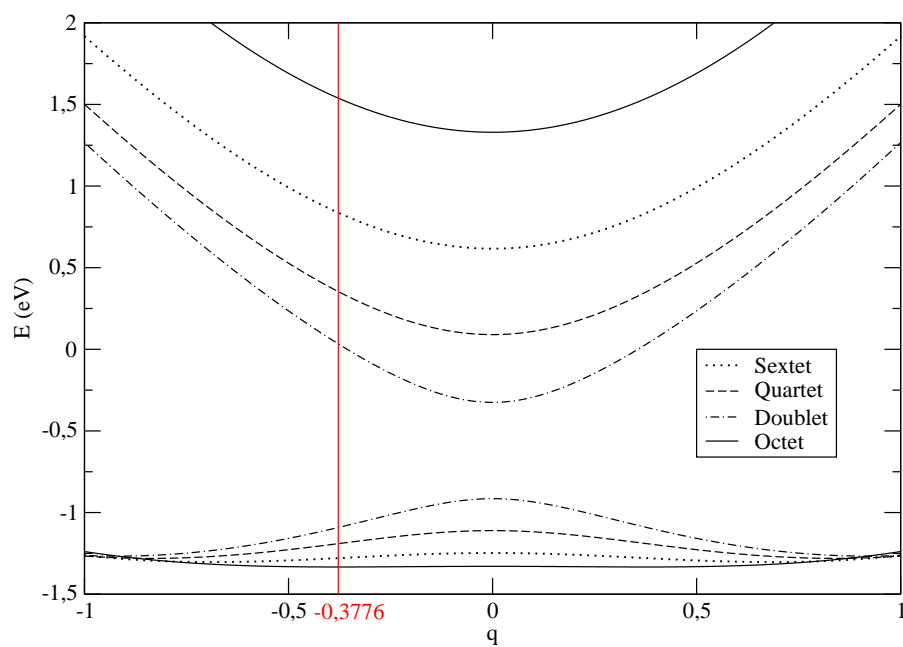


FIG. 5.30 – Courbes d'énergie potentielle des huit états optimisés par le modèle NHG.

5.3 Conclusion

Ce chapitre avait pour but l'étude de deux manganites à un dopage $x = 0.5$ pour lesquels la structure électronique fait intervenir un ordre de phases original.

Dans une première partie, nous avons abordé l'étude d'une structure présentant un ordre de polarons de Zener dans lesquels les ions Mn ont la même charge formelle $3.5+$. Afin de comprendre la physique régissant le polaron, nous avons confronté trois spectres modèles obtenus à partir des hamiltoniens de Heisenberg, de double échange et de Hubbard, au spectre *ab initio*. Il a été montré, d'une part, que la physique du hamiltonien de Hubbard est contenue dans les hamiltoniens usuels de double échange et de Heisenberg. De plus, nous avons montré, dans le cas d'un dimère ponté par un oxygène, qu'il existe une relation mathématiques entre ces deux derniers modèles, donnant des expressions des énergies identiques. Les projections des fonctions d'ondes des modèles de double échange et de Heisenberg dans la fonction d'ondes *ab initio* nous ont permis de montrer que les poids des fonctions modèles sont équivalents. Il est donc impossible, à partir de ces deux hamiltoniens, de trancher sur la nature physique du polaron. Seul un hamiltonien de double échange combinant le modèle de Anderson-Hazegawa qui tient compte des états locaux excités (non-Hund) et celui de Girerd qui contient une contribution de type Heisenberg, décrit correctement la physico-chimie du polaron.

Dans une seconde partie, nous avons étudié un dimère d'une structure ordonnée en charges. Dans ce cas précis, la localisation de la charge nécessite l'utilisation du modèle PKS généralisé à plusieurs électrons par centre. L'identité entre les spectres de double échange et de Heisenberg n'est ici plus vérifiée, même si les deux modèles donnent des erreurs sensiblement équivalentes. Tout comme dans les polarons de Zener, l'inclusion des états excités locaux dans la modélisation s'est avérée cruciale. Elle nous a par ailleurs permis de mettre en évidence que le modèle ne travaillant que sur les états fondamentaux atomiques était susceptible de s'avérer un mauvais état fondamental pour le système.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

Cette thèse avait pour but d'étudier des composés moléculaires ou cristallins sièges d'une très forte corrélation et présentant des propriétés macroscopiques intéressantes. La compréhension de l'origine microscopique de ces propriétés demande des méthodes adaptées. Nous avons montré que celles des fragments immergés permettait d'extraire de façon rationnelle et contrôlée les interactions électroniques dominantes constitutives de hamiltoniens modèles tels que le hamiltonien de Heisenberg, de double échange, ou encore de Hubbard. Ces extractions nécessitent l'utilisation de méthodes *ab initio* sophistiquées combinées à la théorie des hamiltoniens effectifs. Cette dernière offre un moyen de contrôle de la validité des hamiltoniens modèles extraits. En fonction des projections des vecteurs propres du hamiltonien électronique exact sur ceux du hamiltonien modèle, nous sommes en mesure de juger de la pertinence de ce dernier.

Nous avons proposé, dans un premier temps, une méthode originale qui permet de traiter la polarisation dynamique par une série de calculs SCF sous contrainte. Cette méthode permettrait de remplacer des méthodes très lourdes telles que CAS+S, CAS+DDCI2, et CAS+DDCI. Elle saurait donc être adaptée à des systèmes présentant un grand nombre d'atomes.

L'essentiel de la thèse est centré sur des applications ; nous nous sommes en particulier intéressés aux modélisations des systèmes possédant plusieurs couches ouvertes par centre. Dans le second chapitre, nous avons étudié les différentes contributions à l'intégrale d'échange J d'un hamiltonien de Heisenberg dans le cas d'un système à deux couches ouvertes par centre ainsi que le rôle de la corrélation dynamique sur les valeurs de ces différentes contributions. Le principal résultat de ce chapitre est probablement l'obtention de valeurs des polarisations de charge et de spin qui obéissent à un comportement de Heisenberg. Une des perspectives de ce travail serait la démonstration analytique que ces contributions peuvent effectivement être incluses dans l'intégrale d'échange J .

Par ailleurs, l'analyse des fonctions d'onde des états calculés au moyen de

méthodes *ab initio* nous a permis d'observer que les faibles déviations au comportement Heisenberg (constaté dans le $\text{Ni}_2(\text{azido})_2(\text{NH}_3)_8$) étaient dues aux états excités locaux de type non-Hund.

Le chapitre suivant a été l'occasion pour nous d'approfondir nos investigations sur les déviations au comportement Heisenberg. L'application choisie pour cette étude a été le composé magnétique La_2NiO_4 pour lequel la déviation n'est pas négligeable. Des études antérieures réalisées sur ce sujet ont montré que ces déviations pouvaient être décrites au moyen d'un terme biquadratique. Notre dérivation du hamiltonien magnétique à partir du hamiltonien de Hubbard (restreint à ses configurations dominantes) nous a permis de montrer que l'inclusion d'un opérateur à trois corps, qui jusqu'alors n'avait jamais été considéré, était nécessaire afin de rendre compte de la majeure partie de la déviation. Ce terme, étant du même ordre de grandeur que le terme biquadratique et intervenant au même ordre de perturbation, ne doit en aucun cas être négligé. Ce nouvel opérateur est susceptible de modifier les propriétés collectives qui, à ce jour, sont calculées uniquement au moyen d'un hamiltonien de Heisenberg impliquant un terme biquadratique. Une autre perspective de ce travail est d'étudier les effets de cet opérateur sur les propriétés magnétiques de systèmes étendus présentant de fortes déviations.

Enfin, une grande partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de deux manganites à dopage 0.5, l'un présentant une localisation de la charge et l'autre une délocalisation. Nous avons pu montrer, dans le premier composé (présentant une délocalisation de la charge), que la physique d'un hamiltonien de Hubbard est contenue dans des hamiltoniens plus simples tels que le hamiltonien usuel de double échange et de Heisenberg. A notre grande surprise, dans le cas d'un dimère ponté par un oxygène, les modèles de double échange et de Heisenberg donnent des expressions des énergies identiques, et donc empêchent de trancher sur la nature des matériaux à partir de ces deux hamiltoniens. De plus, l'analyse des poids des fonctions d'ondes, dans le cas précis du composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, révèle que les deux modèles sont de pertinence sensiblement équivalente. Finalement, bien que la physique du bas du spectre implique des forts transferts de charge entre l'oxygène pontant et les manganèses, le hamiltonien de double échange incluant à la fois,

des états non-Hund et une contribution antiferromagnétique de type Heisenberg s'avère être le plus adapté à la description de la physico-chimie de ce composé.

En ce qui concerne la structure ordonnée en charge, la localisation de la charge nécessite de considérer un modèle du type PKS généralisé à plusieurs couches ouvertes par centre. Dans ce cas, l'identité entre les spectres de double échange et de Heisenberg n'est plus vérifiée, même si ces deux modèles donnent des erreurs sensiblement équivalentes. Ici encore le rôle des états non-Hund s'est avéré crucial ! Afin d'obtenir le bon état fondamental nous avons dû développer un hamiltonien de double échange dépendant de la géométrie et prenant en compte les deux types de contributions antiferromagnétiques (non-Hund et Heisenberg).

Comme nous l'avons évoqué tout au long de ce travail, cette thèse avait pour objectif l'étude de propriétés électroniques remarquables de composés moléculaires et cristallins. A ce titre, j'ai pu observer que la chimie quantique nous offrait des méthodes performantes pour étudier les propriétés microscopiques. L'étude de ces composés, d'un point de vue théorique, demande d'une part une bonne connaissance de leur physico-chimie, et d'autre part une connaissance méthodologique approfondie, malgré l'existence de logiciels facilitant leur étude. Par exemple, le choix de l'espace actif lors d'un calcul CASSCF demande au préalable une bonne intuition physico-chimique du système. Il n'est pas rare que l'on soit contraint de réaliser plusieurs tentatives différant par la nature et la taille de l'espace actif avant d'obtenir des résultats corrélés pertinents. La durée des calculs des méthodes explicitement corrélées de type CAS+DDCI ou MSCASPT2 peut s'avérer longue en fonction de la taille du ou des fragments à étudier mais les résultats nous donnent généralement de précieuses informations : les spectres mais aussi les fonctions d'ondes dont l'analyse est cruciale dans le travail que nous avons réalisé.

Bien entendu, l'utilisation de l'*ab initio* explicitement corrélé pour l'étude de systèmes cristallins fortement corrélés est impossible. Il est donc nécessaire de réduire l'information dans des hamiltoniens plus simples. Cette étape plus subtile et plus complexe dans la réalisation de mon travail a été de confronter les spectres des hamiltoniens modèles aux spectres *ab initio*. Deux cas de figure se sont alors présentés. Dans le premier cas, ces hamiltoniens prennent en compte l'essentiel de la physico-chimie qui régit ces composés et le travail se limite à l'extraction

d'interactions électroniques fiable. Dans le second cas, plus compliqué, ils ne les décrivent pas correctement. Il est alors non seulement nécessaire de comprendre l'origine des déviations observées mais aussi de trouver des moyens de raffiner les hamiltoniens modèles. En partant d'un hamiltonien plus complexe de Hubbard et la théorie des hamiltoniens effectifs, j'ai pu dériver de nouveaux hamiltoniens qui jusqu'alors n'avait jamais été considérés, tels que le hamiltonien magnétique prenant en compte des opérateurs à trois corps ou le hamiltonien de Hubbard tronqué.

Finalement, le principal apport de ce travail dans le domaine de la modélisation a été de montrer le rôle non négligeable des états non-Hund dans la physico-chimie des états de basse énergie de composés magnétiques. En effet, les hamiltoniens modèles sont en général bâtis sur les états fondamentaux atomiques. Toutefois, la particularité des composés magnétiques présentant plusieurs couches ouvertes par centre nous amène à prendre en compte les états excités locaux pour décrire au mieux la physico-chimie de ces composés. Que ce soit dans un modèle de double échange, où ces états interagissent à l'ordre deux de perturbation, ou dans un modèle de Heisenberg, où ils interviennent à l'ordre quatre, leurs effets sont suffisamment importants pour influencer sur les propriétés fondamentales qui les caractérisent. Une des perspectives pour moi sera d'utiliser ces hamiltoniens plus simples pour la détermination de propriétés collectives de matériaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*. Springer, 1995.
- [2] P. Ewald *Ann. Phys. (Leipzig)*, vol. 64, no. 253, 1921.
- [3] C. Sousa, J. Casanovas, J. Rubio, and F. Illas *J. of Comput. Chem.*, vol. 14, no. 680, 1993.
- [4] J. M. Van Vleck *J. Chem. Phys.*, vol. 1, no. 177, 1933.
- [5] J. M. Van Vleck *J. Chem. Phys.*, vol. 2, no. 219, 1934.
- [6] B. Lévy and G. Berthier *Int. J. Quant. Chem.*, vol. 2, no. 307, 1968.
- [7] G. Arlström and al *Comput. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 222, 2003.
- [8] P.-Å. Malmqvist, A. Rendell, and B. O. Roos *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 5477, 1990.
- [9] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn *Chem. Phys*, vol. 48, no. 157, 1980.
- [10] K. Anderson and B. O. Roos *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 591, no. 4, 1993.
- [11] D. Maynau, N. Ben Amor, and N. Pitarch-Ruiz *CASDI program, Toulouse University*, 1999.
- [12] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, and V. Molin *J. Mol. Struct. Theochem*, vol. 388, no. 257, 1996.
- [13] N. Forsberg and P.-m. Malmqvist *Chem. Phys. Lett.*, vol. 274, no. 196, 1997.
- [14] G. Ghigo, B. O. Roos, and P.-m. Malmqvist *Chem. Phys. Lett.*, vol. 396, no. 142, 2004.
- [15] J. Finley, P.-m. Malmqvist, B. O. Roos, and L. Serrano-Andrés *Chem. Phys. Lett.*, vol. 288, no. 299, 1998.
- [16] R. Ghailane, M.-B. Lepetit, and J. P. Malrieu *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 94, 1993.
- [17] P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey, and J. P. Malrieu *J. AM. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 4007, 1981.
- [18] F. Spiegelman, J. P. Malrieu, D. Maynau, and J. P. Zurrú *J. de chimie Phys.*, vol. 83, no. 69, 1986.

- [19] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, and J. P. Malrieu *Chem. Phys.*, vol. 172, no. 33, 1993.
- [20] J. P. Malrieu *J. Chem. Phys.*, vol. 47, no. 4555, 1967.
- [21] N. Guihéry, J. P. Malrieu, and S. Evangelisti *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 11088, 2003.
- [22] K. P. Huber and G. Herberg, *In Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of diatomic molecules*. Van Nostrand Reinhold : London, 1979.
- [23] R. Ghailane and M. J. P. Lepetit, M. B. *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 94, 1993.
- [24] C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, and F. Illas *Chem. Phys. Lett.*, vol. 307, no. 102, 1999.
- [25] C. Bloch *Nucl. Phys.*, vol. 6, no. 329, 1958.
- [26] J. des Cloizeaux *Nucl. Phys.*, vol. 20, no. 321, 1960.
- [27] I. Lindgren *J. Phys. B*, vol. 7, no. 2441, 1974.
- [28] E. Hückel *Zeitschrift für Physik*, vol. 70, no. 204, 1931.
- [29] J. Hubbard *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, vol. 277, no. 237, 1963.
- [30] W. Heisenberg in *Zeitschrift für Physik*, pp. 619–636, Berlin Springer, 1920.
- [31] Dirac *Proc. Roy. Soc. A*, vol. 123, no. 714, 1929.
- [32] P. W. Anderson *Solid State Phys.*, vol. 14, no. 99, 1963.
- [33] C. Zener *Phys. Rev.*, vol. 82, pp. 403–405, 1951.
- [34] P. W. Anderson and H. Hasegawa *Phys. Rev.*, vol. 100, no. 2, pp. 675–681, 1955.
- [35] J.-J. Girerd, V. Papaefthymiou, K. K. Surerus, and E. Münck *Pure and Appl. Chem.*, vol. 61, p. 805, 1989.
- [36] N. Guihéry and J. P. Malrieu *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 17, 2003.
- [37] E. Bordas, R. Caballol, and C. de Graaf *J. Mol. Struct.*, vol. 727, no. 173, 2005.
- [38] P. Fazecas, *Lecture notes on electron correlation and Magnetism*. World Scientific, 1999.

- [39] I. P. R. Moreira and et al *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 134430, 2002.
- [40] A. Escuer, I. Castro, F. Mautner, M. S. El Fallah, and R. Vicente *Inorg. Chem.*, vol. 36, no. 4633, 1997.
- [41] J. Ribas, M. Monfort, C. Díaz, C. Bastos, and X. Solans *Inorg. Chem*, vol. 32, no. 3557, 1993.
- [42] A. Escuer, R. Vicente, M. S. El Fallah, X. Solans, and M. Font-Bardí a *Inorg. Chim. Acta.*, vol. 43, no. 278, 1998.
- [43] P. Chaudhuri, M. Guttman, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, and J. Weiss *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, no. 1618, 1985.
- [44] P. Chaudhuri, T. Weyhermüller, E. Bill, and K. Wieghardt *Inorg. Chim. Acta.*, vol. 252, no. 195, 1996.
- [45] C. Pierpont, D. N. Hendrickson, D. M. Duggna, F. Wagner, and E. K. Barefield *Inorg. Chem*, vol. 14, no. 604, 1975.
- [46] M. Ribas, J. Mand onfort, B. K. Ghosh, R. Cortés, X. Solans, and M. Font-Bardí a *Inorg. Chem*, vol. 35, no. 864, 1996.
- [47] Z. Barandiaran and L. Seijo *Can.J.Chem.*, vol. 70, no. 409, 1992.
- [48] F. F. de Biani, E. Ruiz, J. Cano, J. J. Novoa, and S. Alvarez *Inorg. Chem.*, vol. 39, no. 3221, 2000.
- [49] C. Aronica and et al *Chem. Eur. J.*, vol. 13, no. 3666, 2007.
- [50] J. Cabrero, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, and J. P. Malrieu *Chem. Eur. J.*, vol. 9, no. 2307, 2003.
- [51] C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu, and R. Caballol *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 2728, 2002.
- [52] H. A. Brown *Revista Brasileira de Fisica*, vol. 3, no. 3, 1973.
- [53] P. W. Anderson, *Magnetism*. Academic, New York, 1963.
- [54] C. Kittel *Phys. Rev.*, vol. 120, no. 335, 1960.
- [55] E. A. Harris and J. Owen *Phys. Rev. Lett.*, vol. 11, no. 9, 1963.
- [56] D. S. Rodbell, I. S. Jacobs, and J. Owen *Phys. Rev. Lett.*, vol. 11, no. 10, 1963.

- [57] A. Läuchli, F. Mila, and K. Penc *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 087205, 2006.
- [58] S. K. Yip *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 250402, 2003.
- [59] S. Bhattacharjee, V. B. Shenoy, and T. Senthil *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 092406, 2006.
- [60] D. Góra and K. Parliński *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 257, no. 235, 2003.
- [61] K. Nakajima, K. Yamada, S. Hosoya, T. Omata, and Y. Endoh *J. Phys. Soc. Jpn*, vol. 62, no. 4438, 1993.
- [62] S. Itoh, K. Yamada, M. Aray, Y. Endoh, K. Hidaka, and S. Hosoya *J. Phys. Soc. Jpn*, vol. 63, no. 4542, 1994.
- [63] E. Bordas, R. Caballol, C. de Graaf, and J. P. Malrieu *Chem. Phys.*, vol. 309, no. 259, 2005.
- [64] X. Feng and N. M. Harrison *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 092402, 2004.
- [65] Y. S. Su, T. A. Kaplan, and S. D. Mahanti *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 10521, 1999.
- [66] F. D. M. Haldane *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 1153, 1983.
- [67] M. N. Barber and M. T. Batchelor *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 4621, 1989.
- [68] V. Massidda, S. Di Napoli, and A. M. Llois *Physica B*, vol. 232, no. 354, 2004.
- [69] O. Romero-Isart, K. Eckert, and A. Sanpera *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 050303(R), 2007.
- [70] A. Läuchli, G. Schmid, and S. Trebst *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 144426, 2006.
- [71] G. M. Zhang and C. Z. Yang *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 3605, 1995.
- [72] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo *Physical Reports*, vol. 344, no. 1-153, 2001.
- [73] G. H. Jonker and J. H. Van Santen *Physica*, vol. 16, no. 337-349, 1950.
- [74] R. Von Helmholt and al *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 2331, 1993.
- [75] S. Jin and al *Science*, vol. 264, no. 413, 1994.
- [76] C. N. R. Rao and B. Raveau, *Colossal magnetoresistance, charge ordering and related properties of manganese oxides*. World Scientific, 1998.

-
- [77] H. Jahn and E. Teller *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. 161, no. 905, 1937.
- [78] A. Daoud-Aladine, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernández-Díaz, and A. Revcolevschi *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 097205, 2002.
- [79] P. G. Radealli, D. E. Cox, M. Marezio, and S. W. Cheong *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 5, 1997.
- [80] C. H. Patterson *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 085125, 2005.
- [81] C. H. Patterson *Mol. Phys.*, vol. 103, pp. 2507–2512, 2005.
- [82] M. B. Robin and P. Day *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*, vol. 10, no. 247, 1967.

UNIVERSITE PAUL SABATIER

Thèse d'Université, spécialité physico-chimique théorique

soutenance le octobre 2007

Roland Bastardis

Résumé. L'objectif de cette thèse est d'identifier les mécanismes microscopiques responsables des propriétés macroscopiques de quelques composés magnétiques moléculaires et cristallins. Une première partie est consacrée aux méthodes *ab initio* explicitement corrélées permettant l'étude de ces composés. Nous proposons une méthode originale pour introduire les effets de la polarisation dynamique par une série de calculs SCF contraints. Dans un second temps, nous montrons comment la méthode des fragments immergés combinée à la théorie des hamiltoniens effectifs permet d'extraire de façon rationnelle et contrôlée des hamiltoniens modèles susceptibles de reproduire les propriétés macroscopiques. Nous nous intéressons tout d'abord aux déviations isotropes des hamiltoniens de Heisenberg pour lesquelles nous proposons un nouveau hamiltonien incluant un opérateur à trois corps susceptible de changer les propriétés collectives. Le chapitre suivant compare les capacités des hamiltoniens de double échange, de Heisenberg, et de Hubbard à reproduire la physico-chimie des manganites dopés. Il est démontré que la physique d'un hamiltonien de Hubbard est contenue dans les hamiltoniens plus simples de double échange et de Heisenberg, dans le cas d'un dimère de Mn ponté par un oxygène, et que les expressions des énergies obtenues avec ces deux derniers hamiltoniens sont équivalentes. Enfin, nous montrons que seul un hamiltonien de double échange, tenant compte à la fois des états non-Hund et d'une contribution antiferromagnétique de type Heisenberg, décrit correctement la physique de ces composés.

Calculs *ab initio*, interactions électroniques effectives, hamiltoniens effectifs, magnétisme, double échange.

Abstract. The goal of this thesis is to identify the microscopic mechanisms responsible for the macroscopic properties of molecular and crystalline magnetic compounds. A first part is devoted to the explicitly correlated *ab initio* methods allowing the study of such compounds. We propose an original method to introduce the dynamical polarization effects through a series of constrained SCF calculations. Then we show how the embedded cluster method combined with the effective Hamiltonian theory makes possible the rational and controlled extraction of model Hamiltonians likely to reproduce the macroscopic properties. We are interested in the isotropic deviations from Heisenberg behavior and propose a new Hamiltonian including a three-body operator susceptible to change the collective properties. The following chapter compares the capabilities of the double exchange, Heisenberg and Hubbard Hamiltonians to reproduce the chemical physics of doped-manganites. It is shown that the physics of a Hubbard Hamiltonian is contained in the simpler double exchange and Heisenberg Hamiltonians, in the case of a Mn dimer bridged by an oxygen, and that the energy expressions obtained from these last two Hamiltonians are analytically identical. Finally, we show that only a double exchange Hamiltonian, taking account both non-Hund state effects and a Heisenberg antiferromagnetic contribution, accurately describes the microscopic physics of these compounds.

Ab initio calculations, effective electronic interactions, effective Hamiltonians, magnetism, double exchange.