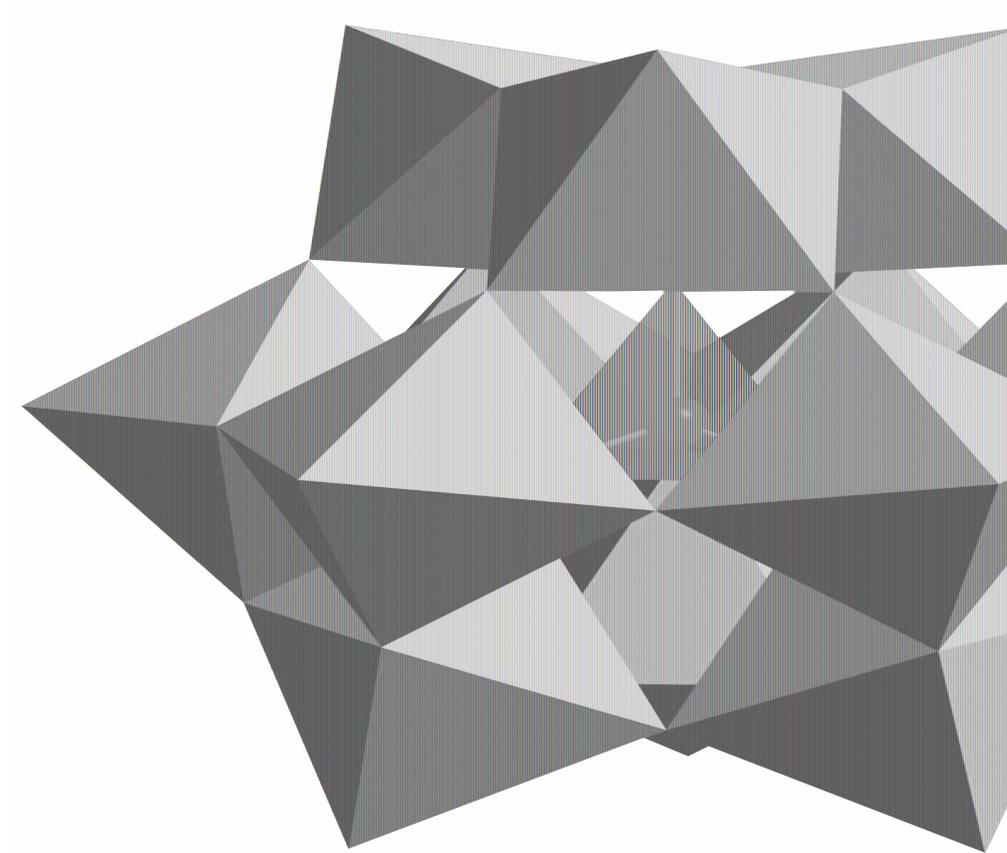


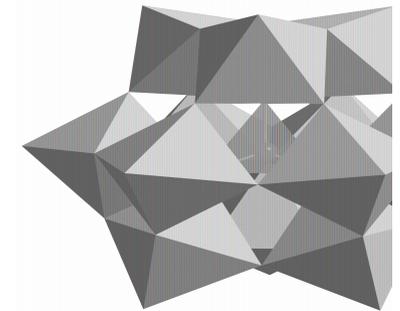
Propriétés magnétiques d'ions PolyOxoMétallates (POM)



GDR MICO, Octobre 2009, Aspet

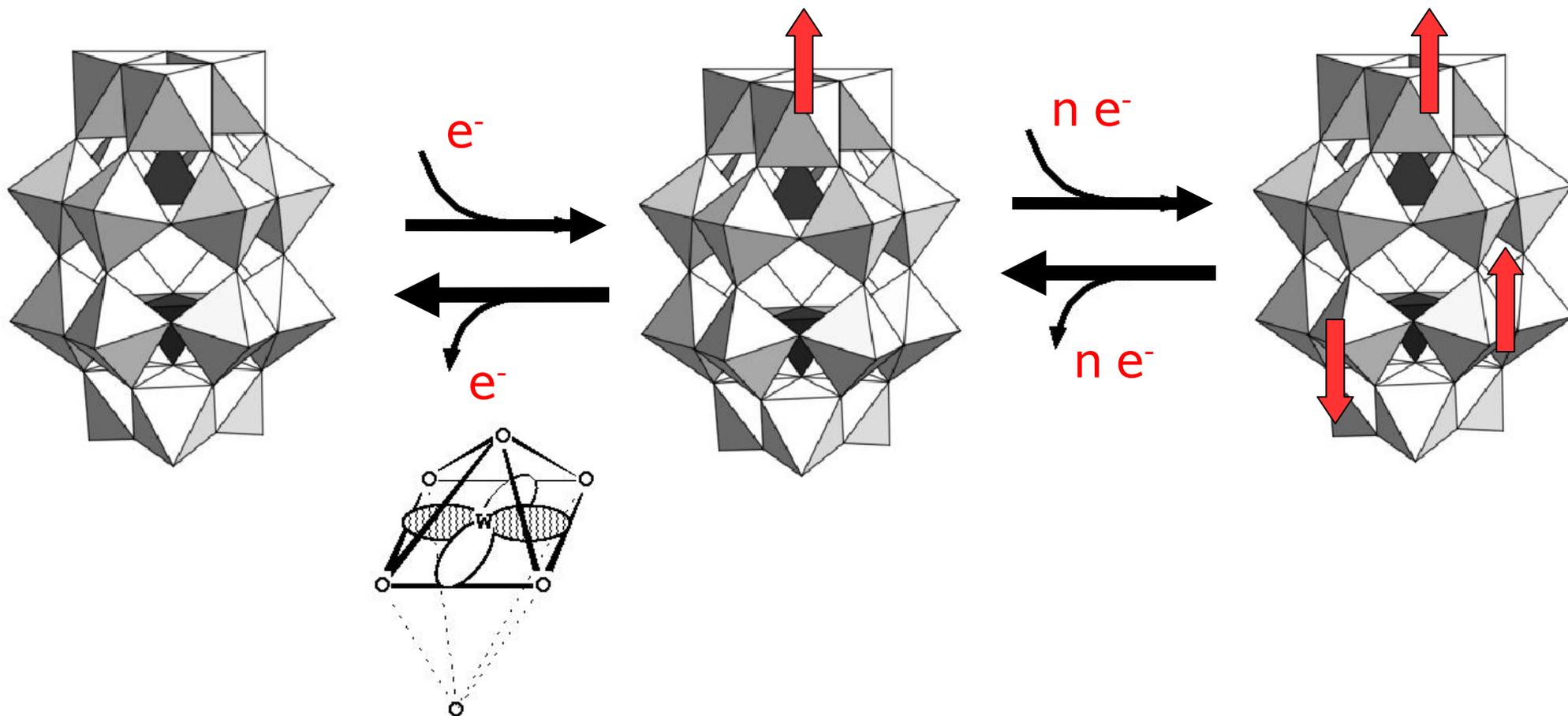
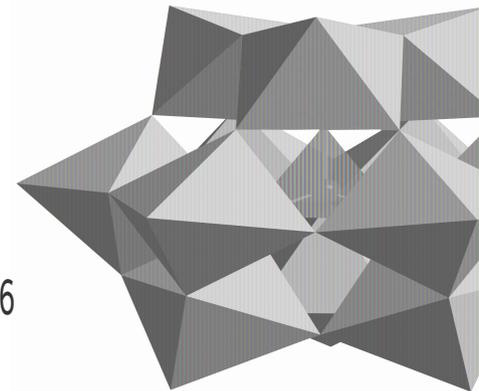
Intérêt des POM

- ◆ **Biologie:** anti-viraux (H1N1), anti-rétroviraux(HIV) , anti-tumoraux, ...
- ◆ **Chimie:** catalyse
(blanchiment, photo-dégradation de polluants, ...)
- ◆ **Physique:**
 - magnétisme, anisotropie magnétique
 - systèmes poly-fonctionnels (avec autre sous-systèmes):
 - photo-magnétisme,
 - magnétisme et (supra)conductivité,
 -
- ◆ **Applications**
 - médecine
 - stockage d'information
 - computation quantique



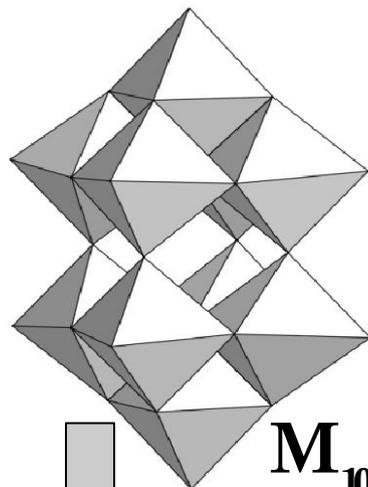
Qu'est-ce qu'un POM ?

- ◆ système 0D
- ◆ Briques élémentaires: octaèdres MO_6
- ◆ W^{6+} , Mo^{6+} , V^{5+} (état oxidation max.)
- ◆ Réduction / oxydation





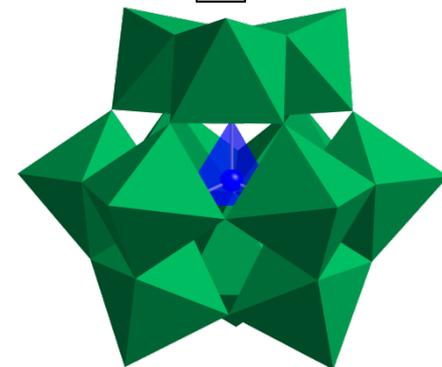
Lindqvist (M₆)



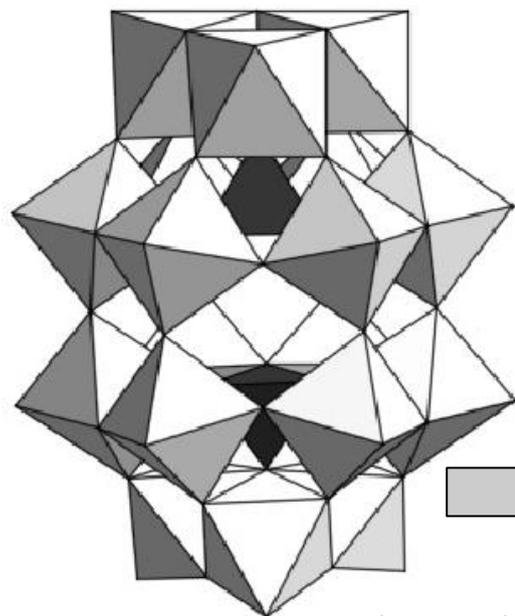
M₁₀

Inclusion de La, U

Industrie du papier



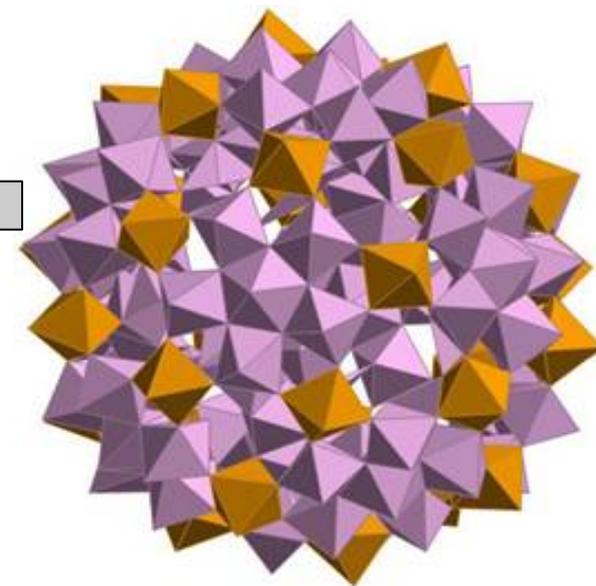
Keggin (M₁₂)



Dawson (M₁₈)

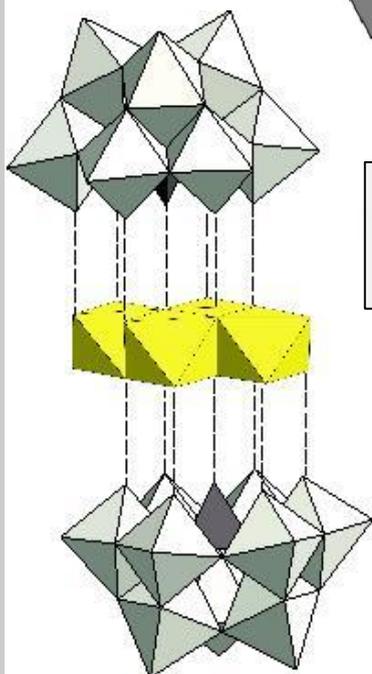
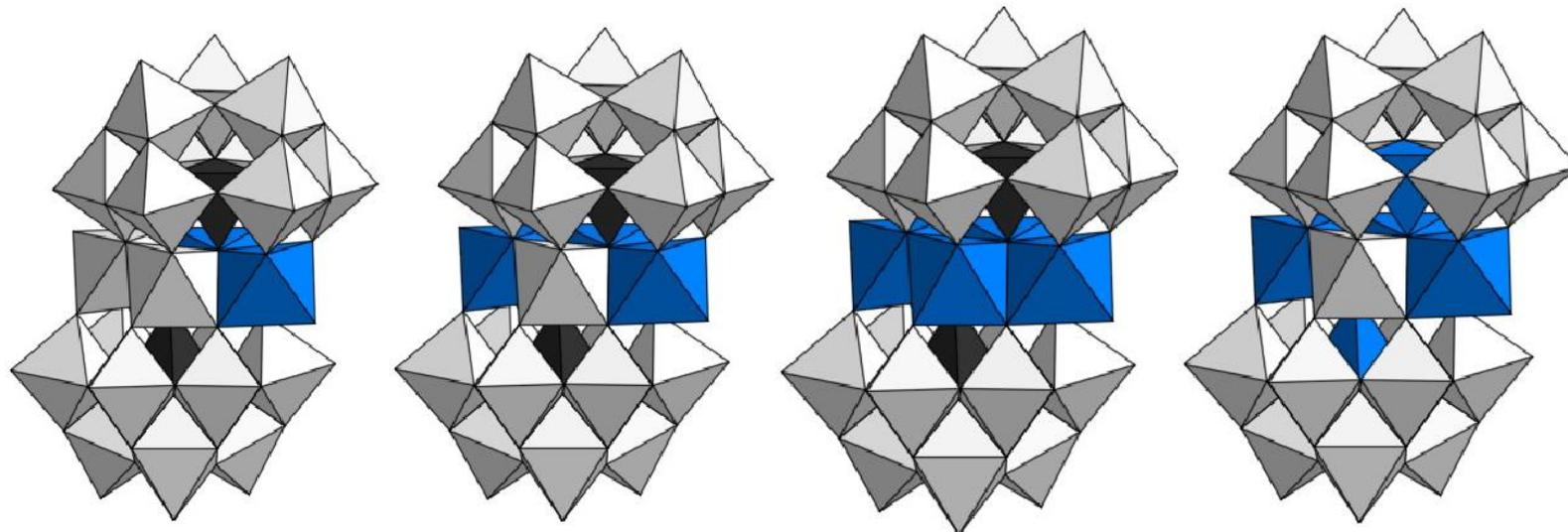
Paramagnet
mésoscopique

Catalyse
(chimie org.)
Médecine

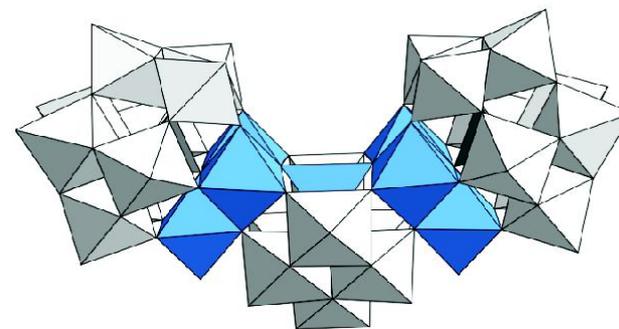
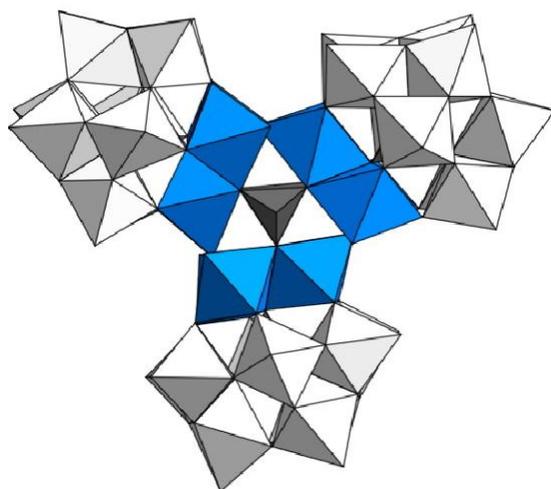
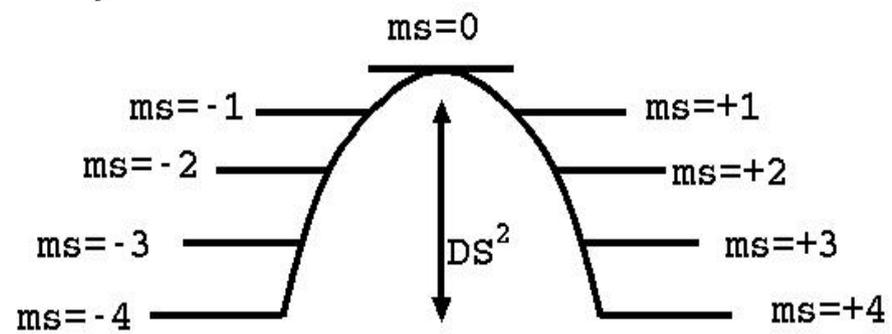


Keplerate (M₇₂)

Construction de POM

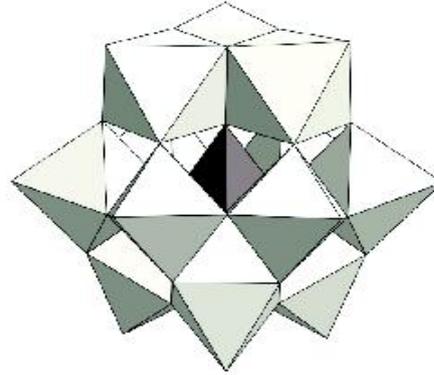


Aimants moléculaires

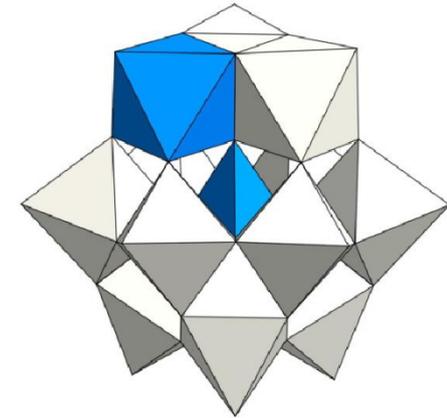


Propriétés magnétiques

- e^- (redox) délocalisés sur tout ou partie des M du POM



- e^- localisés sur centres paramagnétiques
(Ni^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} ...)
→ Anisotropie magnétique



- Interaction de ces 2 sous-systèmes

➤ *Diversité des Hamiltoniens*

Etude théorique des propriétés magnétiques de POM

- 1) Calculs *ab initio* sur des **fragments** immergés:
 - DDCI, CASPT2
 - Hamiltonien effectif => extraction des interactions
 - (In)validation du hamiltonien modèle
 - Comparaison dimères/trimères/tétramères: validation du bain

- 2) Hamiltonien modèle pour le POM **complet**
 - Contient l'origine microscopique des propriétés
 - Modélise les propriétés “macroscopiques”
 - Facile de jouer avec la valeur des interactions

Hamiltonien électronique exact
sur fragment

$$H = H_{\text{BO}}$$

Calcul des états de l'espace cible

Hamiltonien modèle
sur fragment

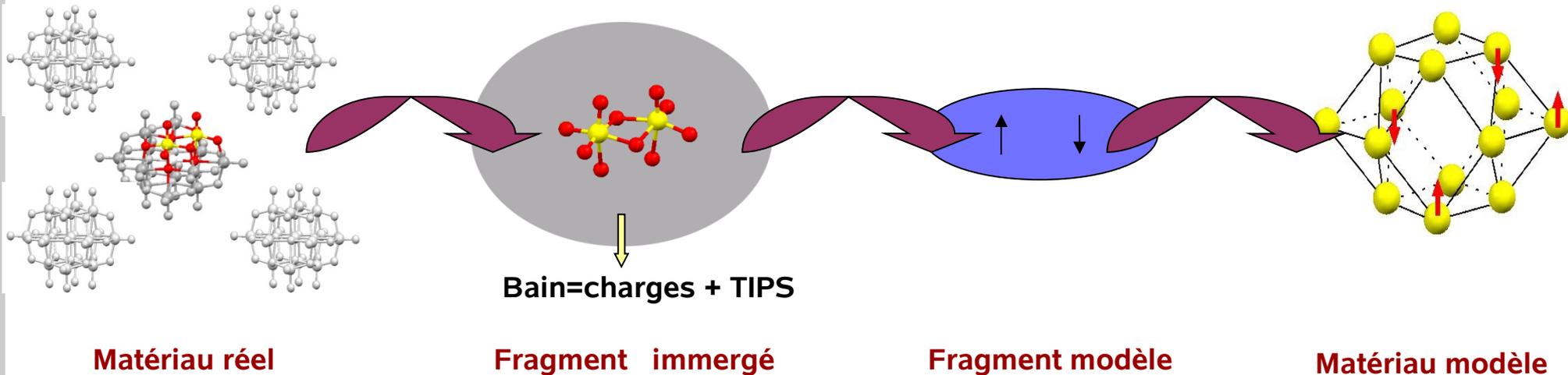
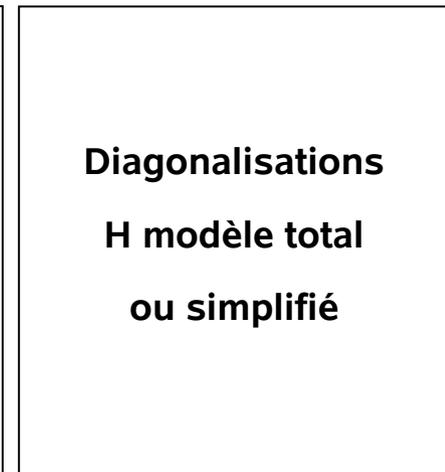
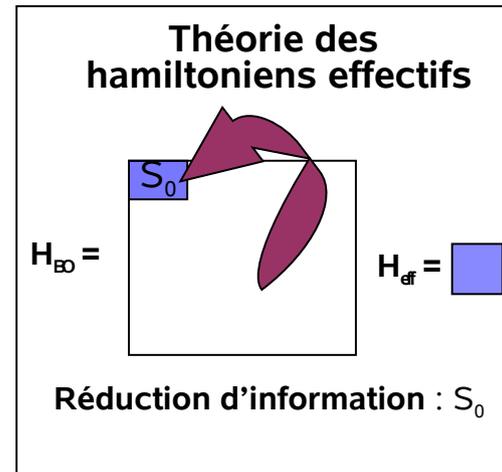
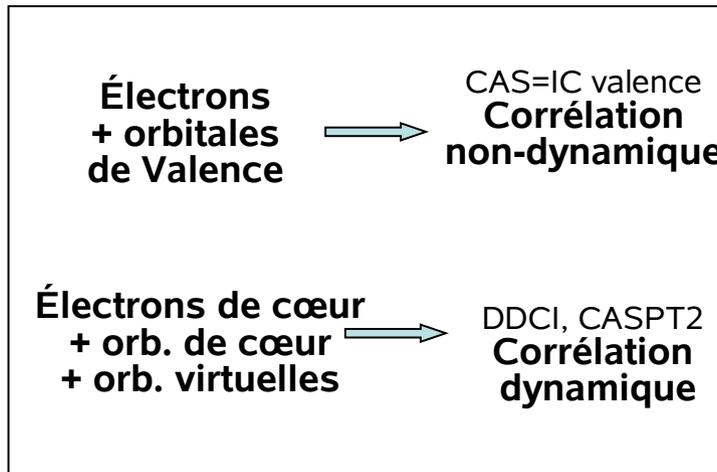
$$H = JS_1 \cdot S_2$$

Extraction des interactions
dominantes

Hamiltonien modèle
pour POM complet

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j$$

Traitement des
effets collectifs

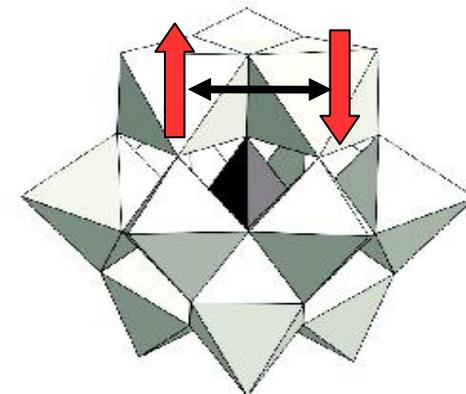
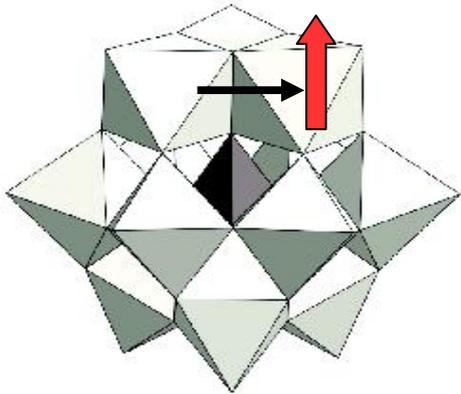


Quelles interactions ?

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

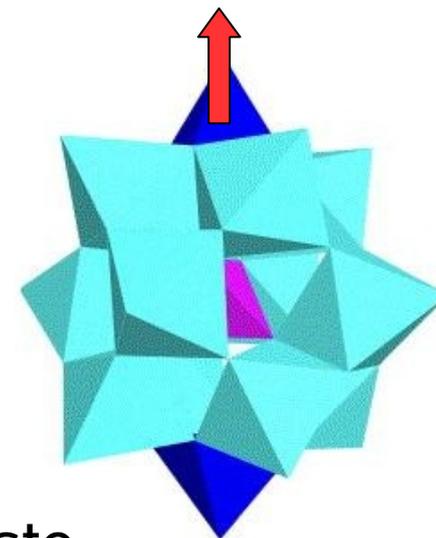
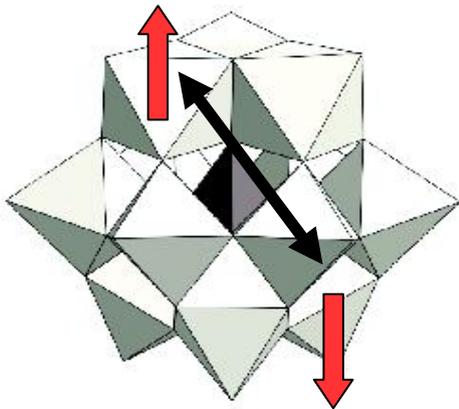
Transfert électronique: t

Couplage magnétique: J

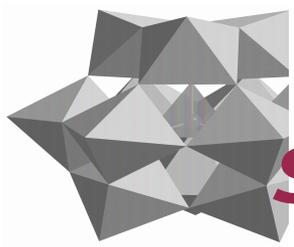


Répulsion coulombienne: V

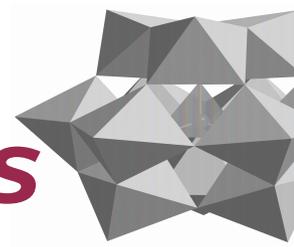
Energie Orbitale: ε



Rôle coopératif ou antagoniste



Propriétés magnétiques surprenantes de POM réduits



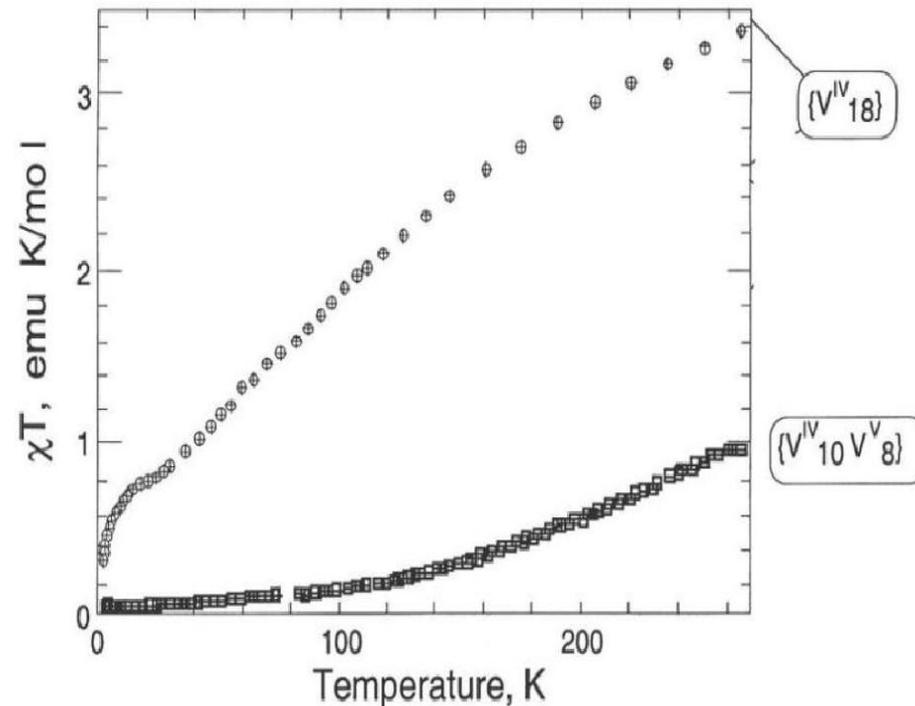
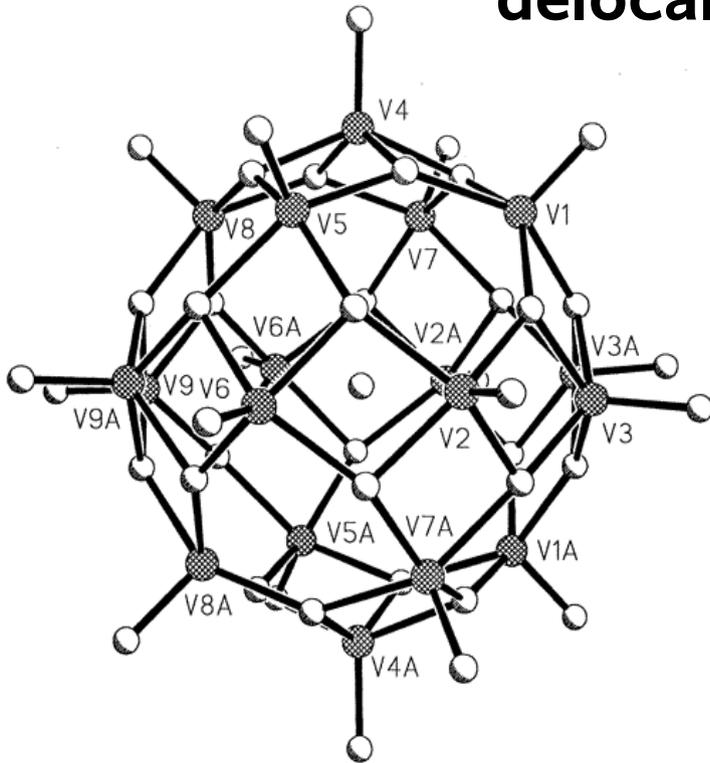
Très fort couplage AF entre 2 électrons délocalisés
(W_{10}, W_{12}, \dots).

Répulsion Coulombienne:

- Les électrons sont éloignés l'un de l'autre
- Le couplage magnétique devrait être faible
- Le POM devrait être paramagnétique ou faiblement AF

Propriétés magnétiques surprenantes de POM réduits

Augmentation du couplage AF quand le nb d'e-
délocalisés diminue (V_{18}).



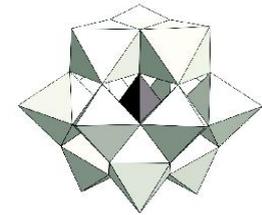
Répulsion Coulombienne :

- Moins d'électrons, donc plus éloignés
- Le couplage devrait diminuer

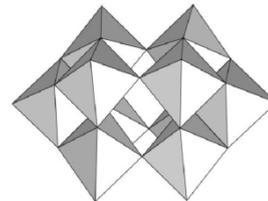
Origine du fort couplage AF ?

Deux mécanismes avaient été proposés:

- super-échange multi-route (J);
- délocalisation (t) + répulsion électrostatique (V)

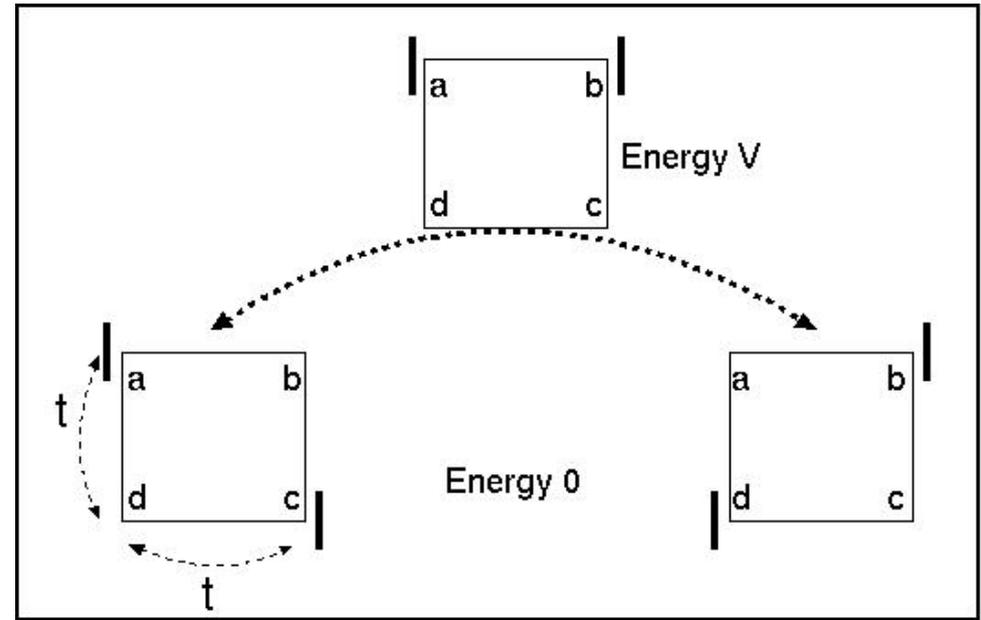
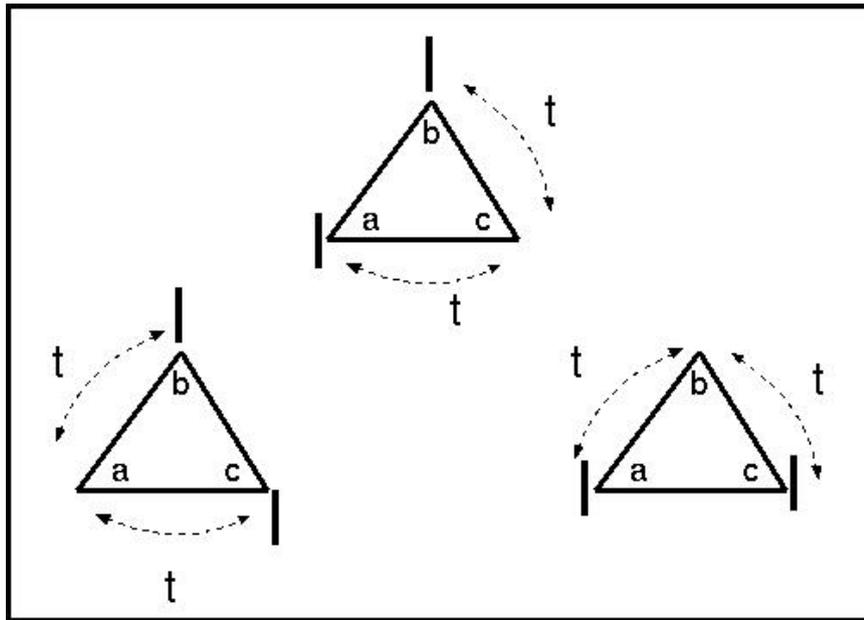


- ◆ Calculs de fragments => valeurs de t, J, V, ϵ .
- ◆ Introduction dans le hamiltonien 2 e⁻ sur 12 métaux
Diagonalisation => $E(T) - E(S) = 780 \text{ meV}$
- ◆ Jeu avec les paramètres du hamiltonien
 - ❖ J=0 => diagonalisation => $E(T) - E(S) = 770 \text{ meV}$
 - t, V à l'origine de la stabilisation du Singulet
 - ❖ Modification des valeurs des J et V de $\pm 60\%$, diagonalisation
 - validité des conclusions



Une image simple de ce fort couplage AF?

Des modèles simples



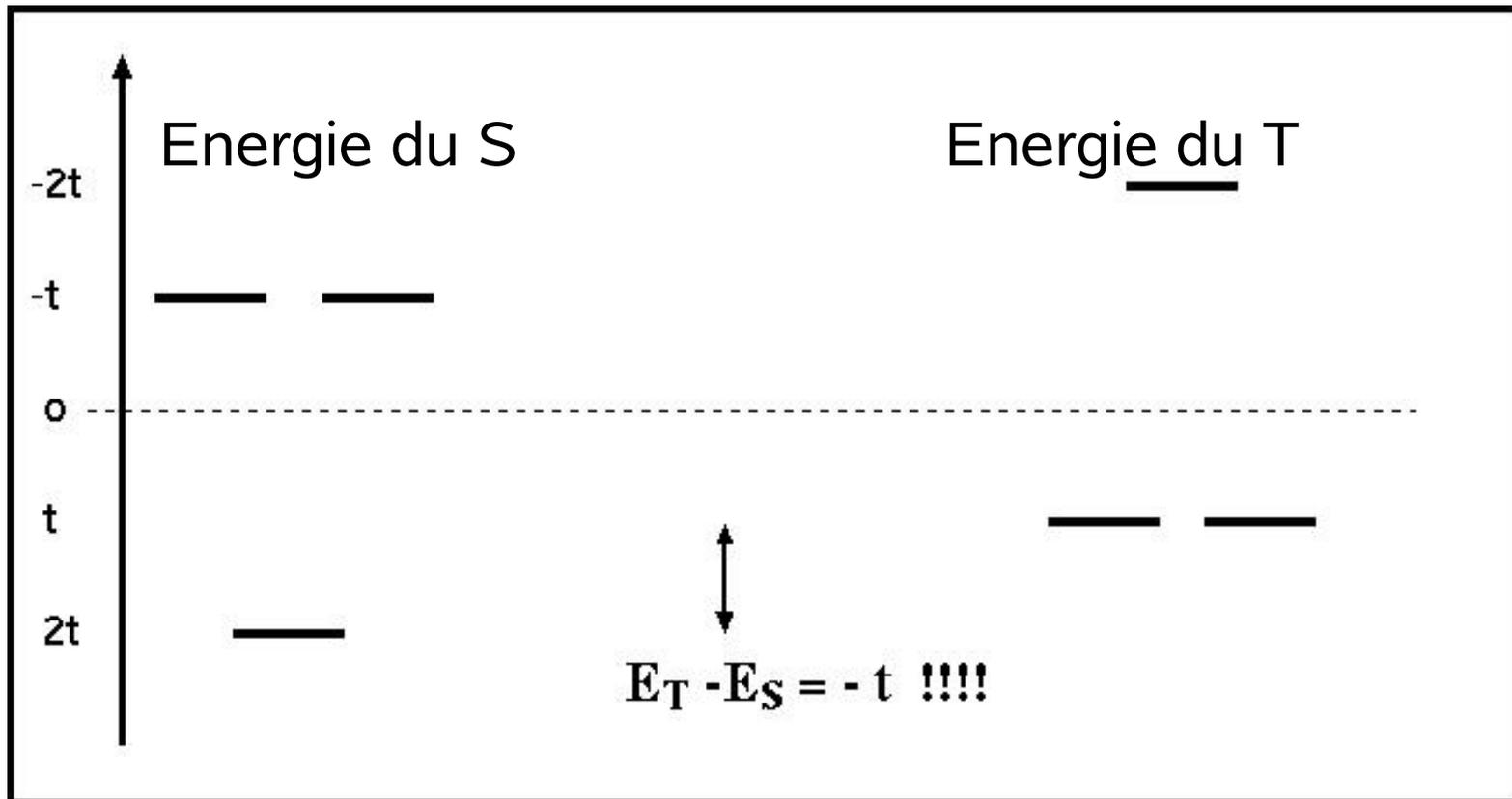
2 électrons / 3 orbitales

Matrice du singulet

$$\begin{array}{l}
 S_{ab} \\
 S_{bc} \\
 S_{ca}
 \end{array}
 \begin{array}{ccc}
 0 & & \\
 t & 0 & \\
 t & t & 0
 \end{array}$$

Matrice du triplet

$$\begin{array}{l}
 T_{ab} \\
 T_{bc} \\
 T_{ca}
 \end{array}
 \begin{array}{ccc}
 0 & & \\
 -t & 0 & \\
 -t & -t & 0
 \end{array}$$



$$t \approx -500\text{meV} \approx -5000\text{K}$$

2 électrons / 4 orbitales

Singlet matrix

$$\begin{array}{l} S_{ac} \quad 0 \\ S_{bd} \quad 0 \quad 0 \\ S^* \quad 2t \quad 2t \quad V \end{array}$$

Triplet matrices

$$\begin{array}{l} T_{ac} \quad 0 \\ T_1^* \quad 2t \quad V \\ T_{bd} \quad 0 \\ T_2^* \quad 2t \quad V \end{array}$$

Singlet energy

$$E_S = \frac{V - \sqrt{V^2 + 32t^2}}{2}$$

Triplets energy

$$E_T = \frac{V - \sqrt{V^2 + 16t^2}}{2}$$

$$V \gg t \quad E_S = -4 t^2 / V$$

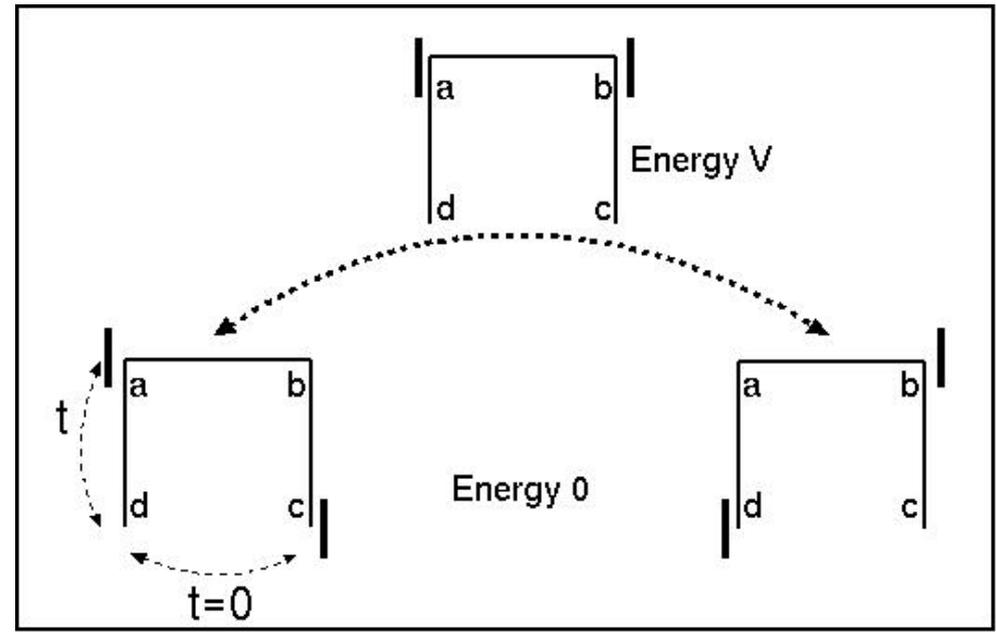
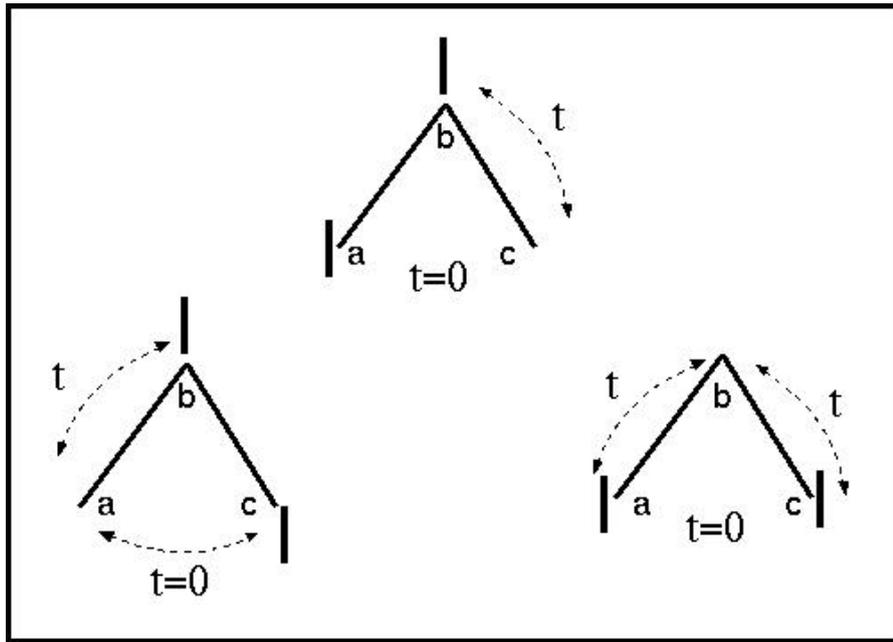
$$E_T = -4 t^2 / V$$

$$\Rightarrow E_T - E_S = 4 t^2 / V !$$

$$V = 0 \quad E_S = -2\sqrt{2} |t|$$

$$E_T = -2 |t|$$

$$\Rightarrow E_T - E_S \approx 0.8 |t| !$$

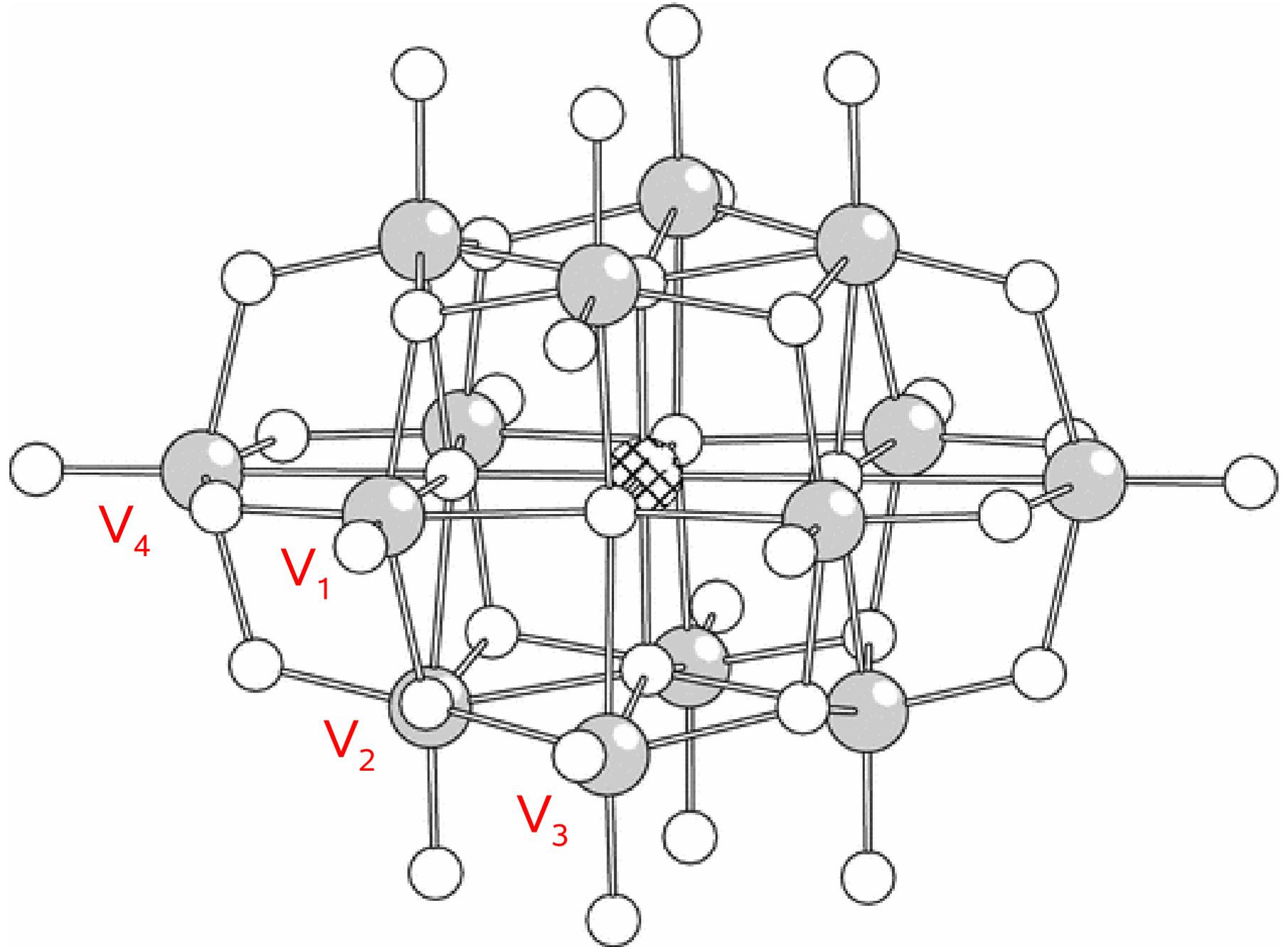


$$E_S = E_T !$$

Une image simple de ce fort couplage AF?

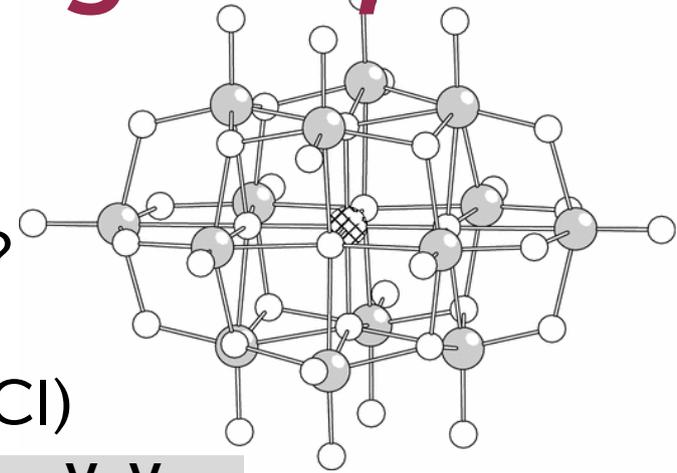
- ◆ Travail en cours avec X. López, C. de Graaf and J.M. Poblet (Tarragona)

Computation quantique: V_{14}



Pourquoi V_{14} est-il paramagnétique?

- ◆ Réduit par $2e^-$: paramagnétique
 - Les mécanismes précédents sont-ils faux ?
 - Evaluation des paramètres t , J , V et ε (DDCI)



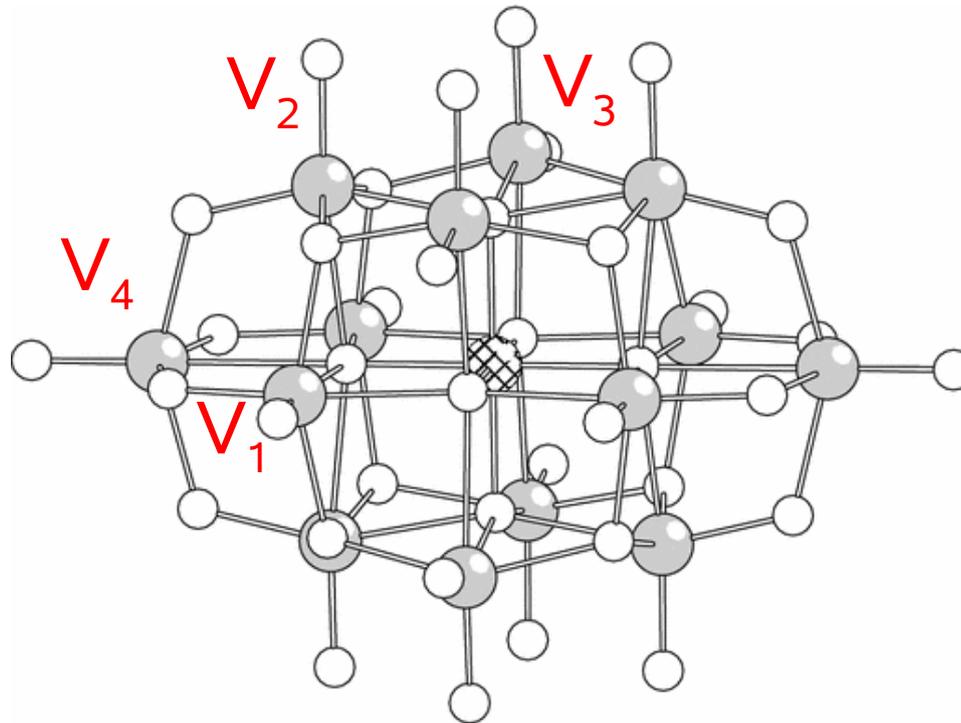
meV	V_1-V_4	V_2-V_4	V_2-V_1	V_3-V_1	V_3-V_2
J	-90	-167	+12	+5	+1.3
t	-306	-463	+72	-12	+77
$\Delta\varepsilon$	780	1453	549	2450	1828

meV	V_3-V_3	V_3-V_3	$V_2-V'_2$	$V_1-V'_1$	V_2-V_2	V_1-V_1
J	-0.2	-8.9	-1.5	-0.7	-0.6	-0.3
t	+83	+91	-35	-19	-39	-31

- t , J sont grands sur les bords des pyramides
- Cohérence des valeurs de ε extraites de différents fragments
 $780 + 549 - 1453 \approx 0$
- ε est grand (V_3)

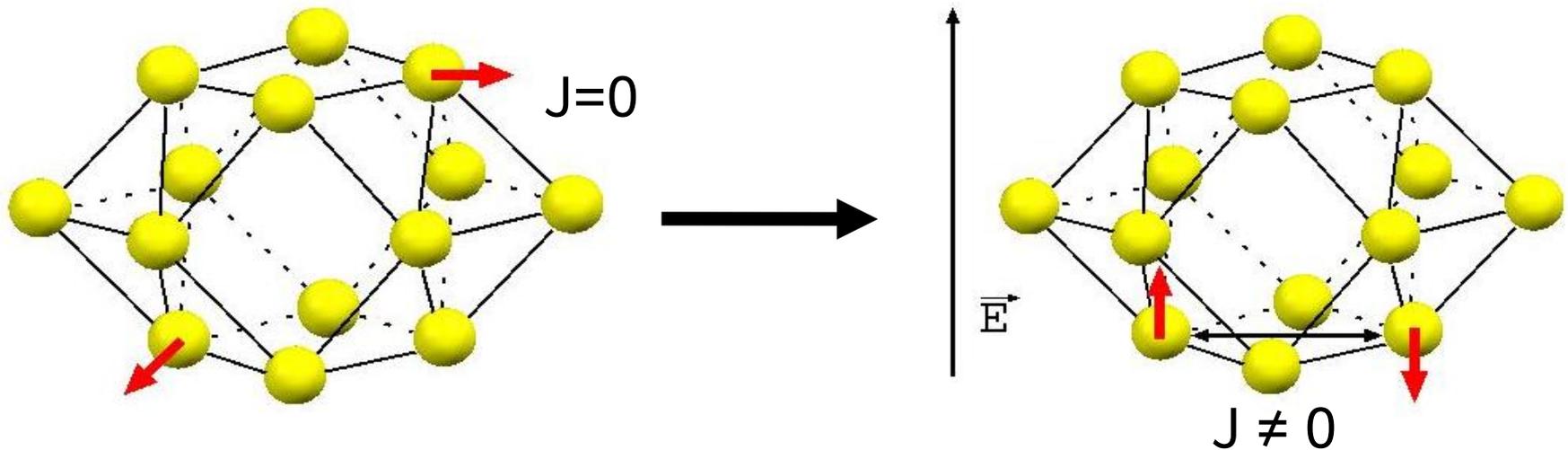
Calculs de hamiltonien modèle (2 e⁻ dans 14 orbitales)

- $E_T - E_S \approx 0.02\text{meV} \rightarrow$ paramagnétique
- Analyse des fonctions d'onde et matrices densité
→ les électrons sont surtout localisés sur V_4



Influence du champ électrique sur les prop. magnétiques de V_{14} ?

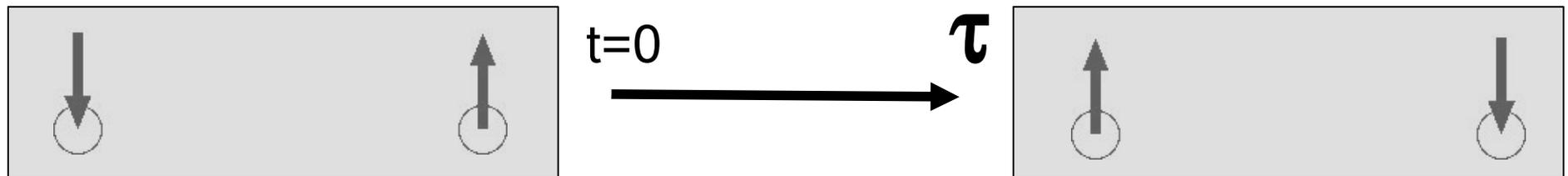
¿ Possibilité de coupler les 2 électrons ?



Influence du champ électrique sur les prop. magnétiques de V_{14} ?

¿ Quel intérêt ?

- ◆ Pour un couplage J durant un temps $\tau = \frac{4\pi}{3} \frac{\hbar}{|J|} m$



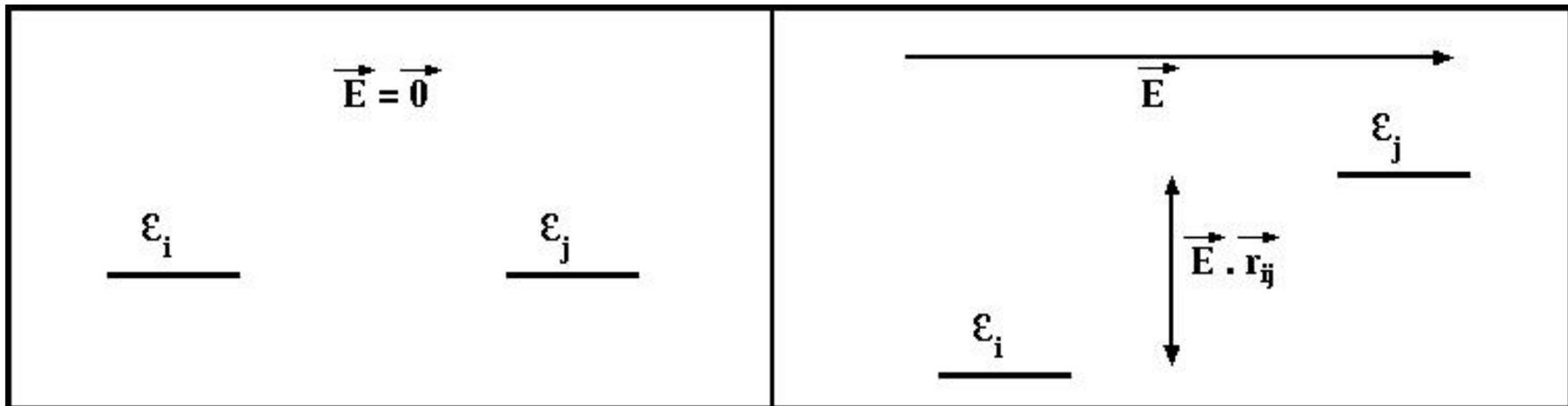
Porte logique quantique XOR !!!

Influence du champ électrique sur les prop. magnétiques de V_{14} ?

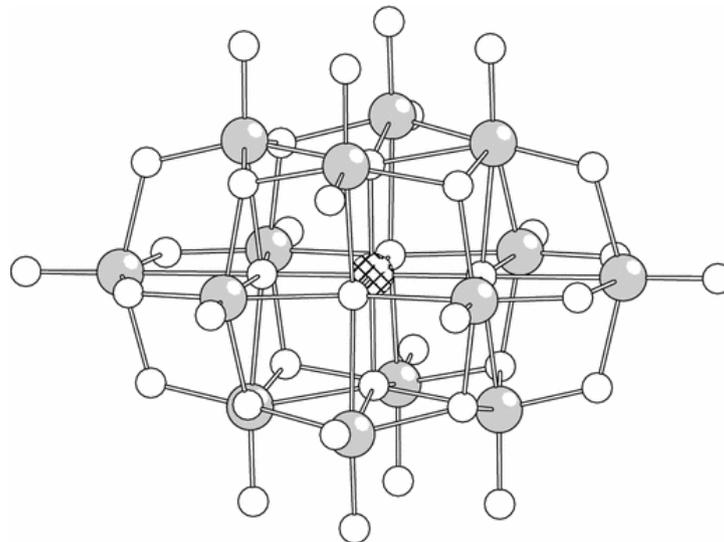
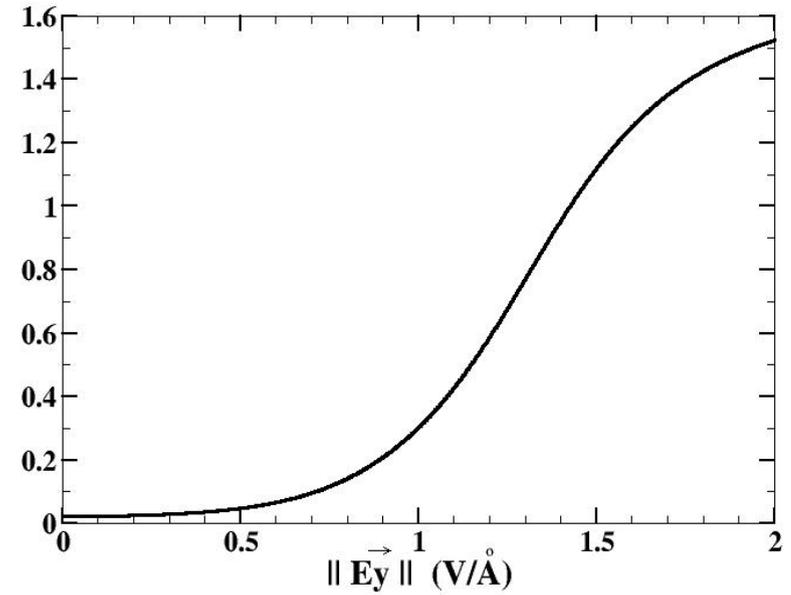
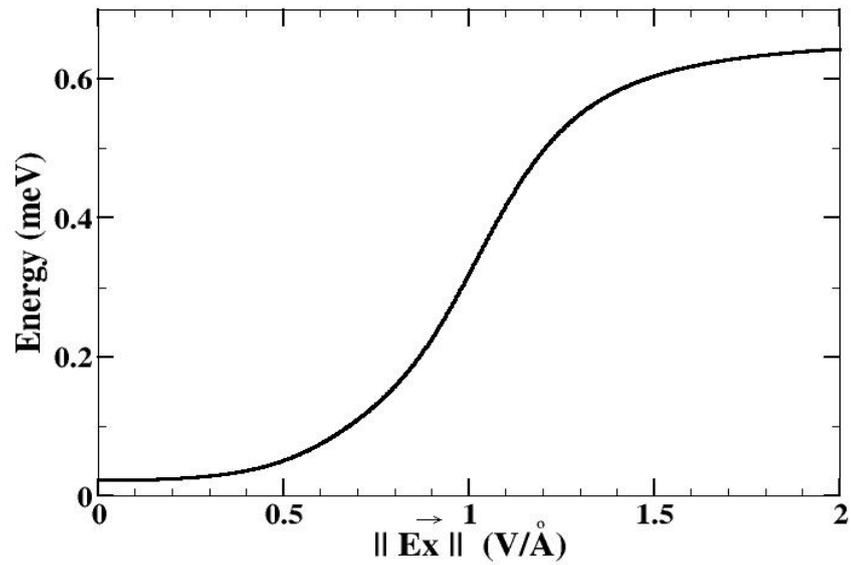
Prédiction du hamiltonien modèle

- Comment modéliser l'effet du champ électrique ?
modification de ϵ selon la position du centre métallique

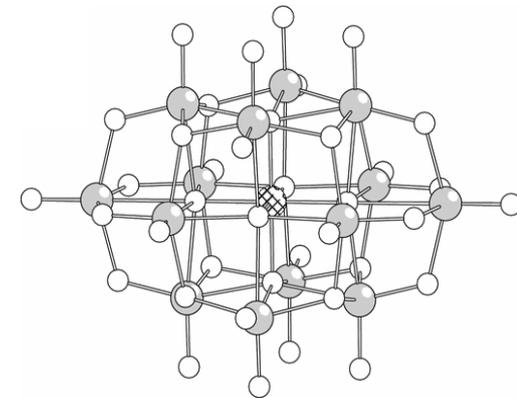
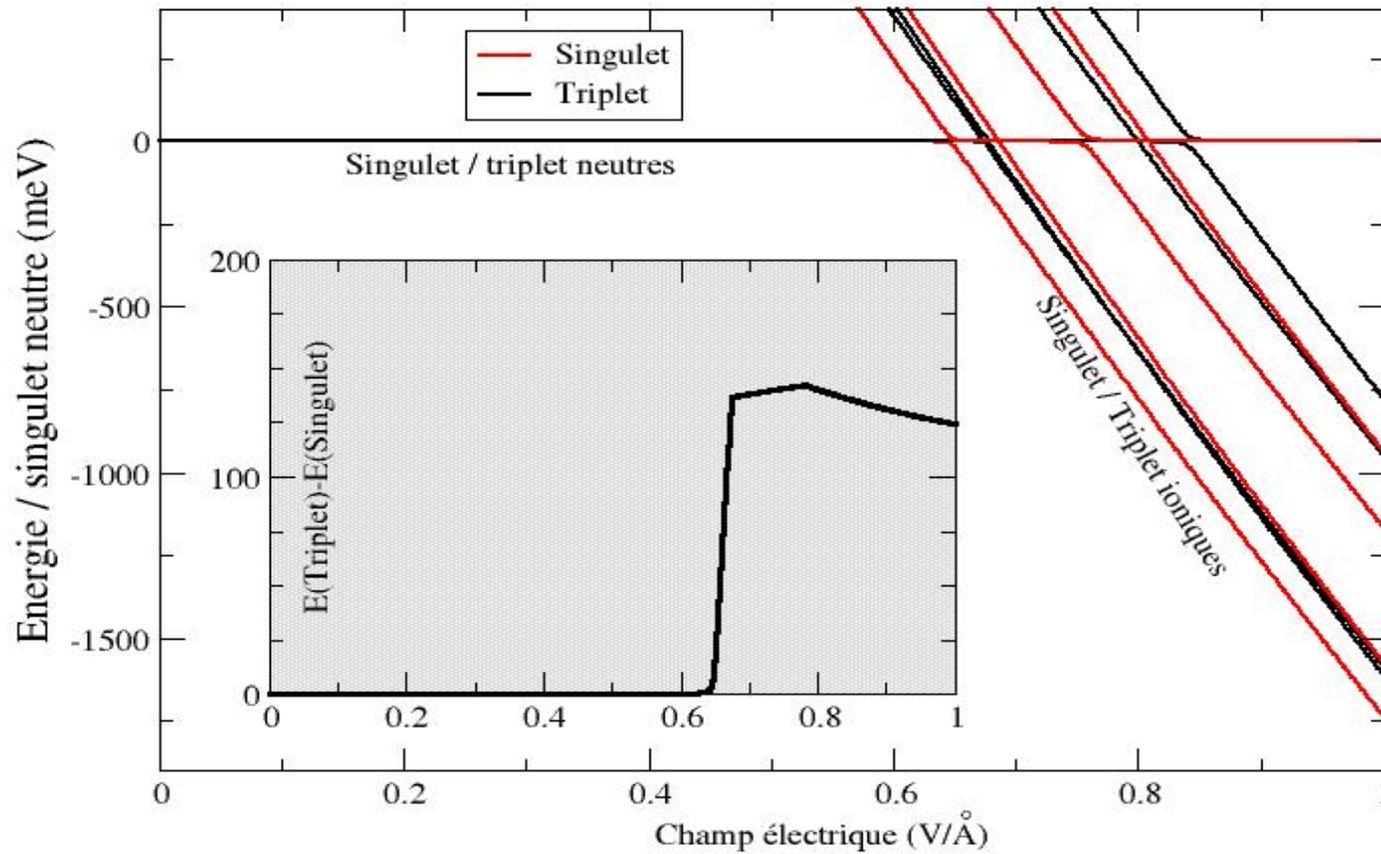
$$\epsilon_i - \epsilon_j = (\epsilon_i^0 - \epsilon_j^0) + \vec{E} \cdot \vec{r}_{ij}$$



Champ selon x ou y



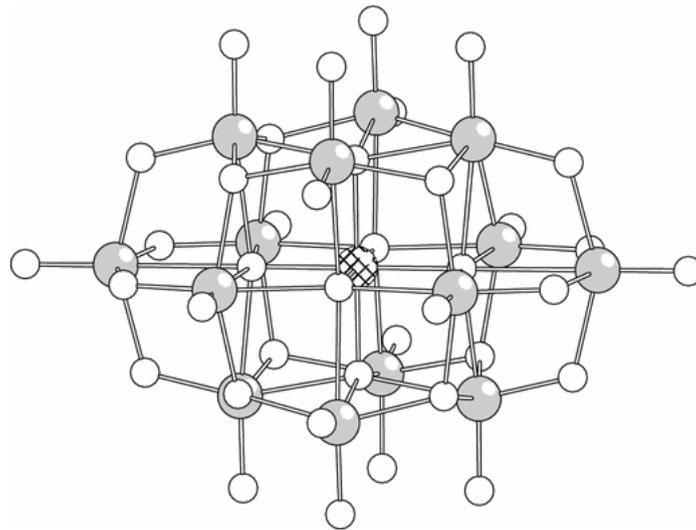
Champ selon z



Influence du champ électrique sur les prop. magnétiques de V_{14} ?

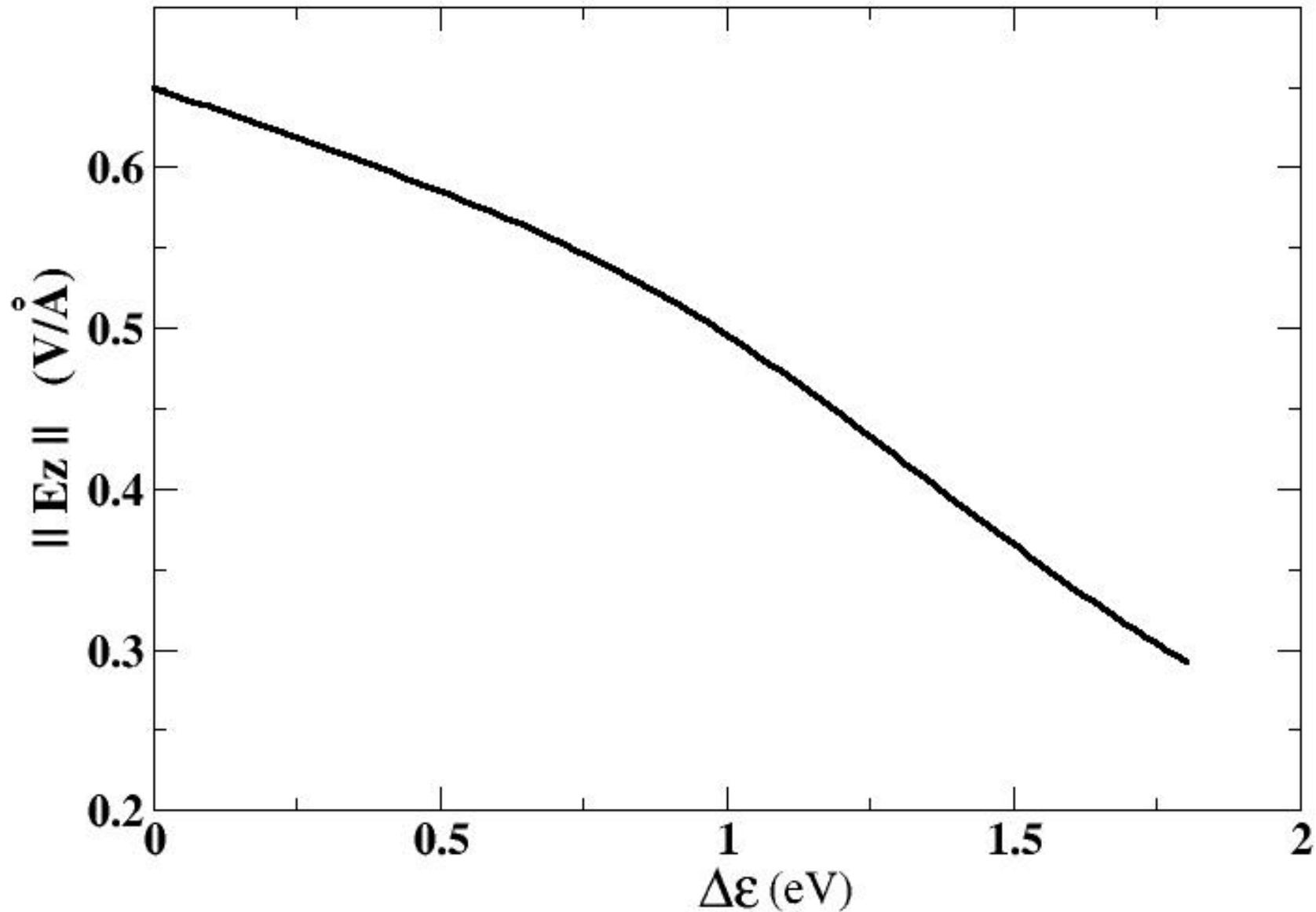
- Résultats: fort couplage magnétique induit par E
- Comment moduler la valeur nécessaire du champ E?

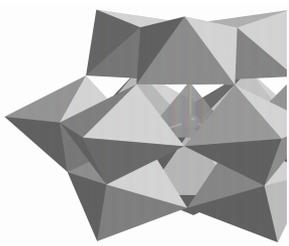
Substitution des V apicaux par Mo ou W ?
Modélisation: ϵ plus élevé



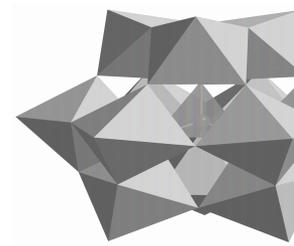
Substitution des V apicaux

Intensity of the E field for $E(T)-E(S) = 15\text{meV}$

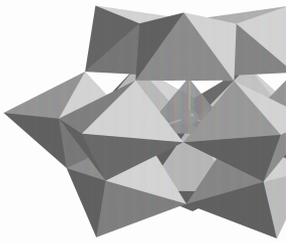




Projets



- ◆ Mesure de l'application du champ électrique sur V_{14}
A. Bousseksou (LCC)
- ◆ Vers les aimants moléculaires:
 - anisotropie magnétique
 - prise en compte du couplage spin-orbite
- ◆ Usage intensif des matrices densité à 1 et 2 particules
 - analyse fine de la corrélation du mouvement des électrons
- ◆ Hamiltoniens modèles comme outils prédictifs:
 - Propriété de systèmes hypothétiques $V_n^{4+} \Leftrightarrow V^{3+} / V_{n+1}^{4+}$
 - compétition **double échange** / **AF** / **frustration de spin**
 - mise en ordre AF \Leftrightarrow F?



Collaborations

Toulouse: N. Guihéry, Y. Masaro, O. Svoboda, C. Boilleau

Perpignan: R. Bastardis

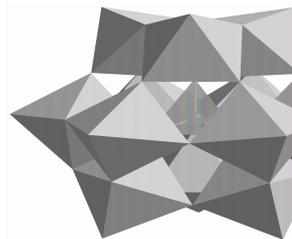
Valencia: A. Gaita-Ariño, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado

Sevilla: C.J. Calzado

Tarragona: X. López, C. de Graaf, J.M. Poblet

Bremen: U. Kortz

Merci



Electric field along x or y

