Institut Néel
Institut Laue Langevin

De l'atome à la structure de bande en passant par les interactions magnétiques

Marie-Bernadette Lepetit

[1]Institut Néel - 25 rue des Martyrs - Grenoble - France
[2]Institut Laue Langevin - 71 avenue des Martyrs - Grenoble - France

Ecole GdR Matériaux et Interactions en COmpétitions
ILL, May 25th – 31th 2014

Plan du cours

1. Les fortes corrélations électroniques, qu'est ce que c'est ?
   1.1 De l'Hamiltonien électronique aux Hamiltoniens modèles
   1.2 Quels systèmes ?
   1.3 L'exemple le plus simple H_2 à grande distance
2. L'atome dans son environnement
3. Interaction entre deux atomes
4. Le système infini

Plan du cours

1. Les fortes corrélations électroniques, qu'est ce que c'est ?
2. L'atome dans son environnement
   - 2.1 Levée de dégénéréscence orbitalaire
     - La théorie de champs de ligands
     - Quelques exemples classiques d'environnements
   - 2.2 Etat fondamental atomique
     - Les paramètres importants
     - Exemples
     - La distorsion de Jahn-Teller
3. Interaction entre deux atomes
4. Le système infini

Plan du cours

1. Les fortes corrélations électroniques, qu'est ce que c'est ?
2. L'atome dans son environnement
3. Interaction entre deux atomes
   - 3.1 Quels atomes/orbitales atomiques participent à la physique de basse énergie ?
   - 3.2 Différents termes du couplage
     - Quelles interactions effectives, quel contenu ?
     - Mécanismes de transfert
     - Mécanismes d'échange
   - 3.3 Influence de la géométrie
     - Systèmes non pontés
     - Systèmes pontés
   - 3.4 Couplage entre atomes à plusieurs couches ouvertes
4. Le système infini

Plan du cours

1. Les fortes corrélations électroniques, qu'est ce que c'est ?
2. L'atome dans son environnement
3. Interaction entre deux atomes
4. Le système infini
   4.1 La structure de bande

Hamiltonien électronique

$$\hat{H} = \overbrace{-\frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{m_e}\sum_{i=1}^{N_e}\vec{\nabla}^2_{\vec{r}_i}}^{\text{énergie cinétique des électrons}} \overbrace{-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_{At}}\frac{Z_I}{|\vec{R}_I-\vec{r}_i|}}^{\text{attraction électron-noyaux}}$$

$$\overbrace{+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}}^{\text{répulsion électron-électron}} \overbrace{+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{I=1}^{N_{At}}\sum_{J=1}^{I-1}\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I-\vec{R}_J|}}^{\text{répulsion noyau-noyau}}$$

Unités atomiques :

- $\hbar = 1$
- $e = 1$
- $m_e = 1$
- $4\pi\epsilon_0 = 1$

Les fortes corrélations électroniques

De l'Hamiltonien électronique aux Hamiltoniens modèles

Hamiltonien électronique en unités atomiques

$$\hat{H} = \overbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\left(\vec{\nabla}^2_{\vec{r}_i} - \sum_{I=1}^{N_{At}}\frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}\right)}^{\text{1-électron}} + \overbrace{\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}^{\text{2-électrons}}$$

$$+ \overbrace{\sum_{I=1}^{N_{At}}\sum_{J=1}^{I-1}\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}}^{\text{constante}}$$

Les fortes corrélations électroniques

De l'Hamiltonien électronique aux Hamiltoniens modèles

Hamiltonien électronique en unités atomiques

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\left(\vec{\nabla}^2_{\vec{r}_i} - \sum_{I=1}^{N_{At}}\frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}\right) + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Propriétés $\longrightarrow$ uniquement $\bar{e}$ au niveau de Fermi $\longrightarrow \hat{H}_{\text{eff}}$
On prend en compte de manière effective l'effet des autres électrons.

Les fortes corrélations électroniques

De l'Hamiltonien électronique aux Hamiltoniens modèles

Hamiltonien électronique en unités atomiques

$$\hat{H} = \overbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\left(\vec{\nabla}^2_{\vec{r}_i} - \sum_{I=1}^{N_{At}}\frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}\right)}^{\text{1-électron}} + \ldots$$

$$\hat{H}_{\text{Hubbard}} = \overbrace{\sum_i \varepsilon_i \hat{n}_i}^{\text{énergies orbitalaires}} + \overbrace{\sum_{i,j,\sigma} t_{ij}\left(\hat{c}^\dagger_{i,\sigma}\hat{c}_{j,\sigma} + c.c.\right)}^{\text{transferts}} + \ldots$$

Les fortes corrélations électroniques

De l'Hamiltonien électronique aux Hamiltoniens modèles

Hamiltonien électronique en unités atomiques

$$\hat{H} = \overbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\left(\vec{\nabla}^2_{\vec{r}_i} - \sum_{I=1}^{N_{At}}\frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}\right)}^{\text{1-électron}} + \overbrace{\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}^{\text{corrélation électronique}}$$

$$\hat{H}_{\text{Hubbard}} = \sum_i \varepsilon_i \hat{n}_i + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}\left(\hat{c}^\dagger_{i,\sigma}\hat{c}_{j,\sigma} + c.c.\right) + \overbrace{\sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow}}^{\text{corrélation électronique}}$$

Les fortes corrélations électroniques

De l'Hamiltonien électronique aux Hamiltoniens modèles

Hamiltonien électronique en unités atomiques

$$\hat{H} = \overbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\left(\vec{\nabla}^2_{\vec{r}_i} - \sum_{I=1}^{N_{At}}\frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}\right)}^{\text{1-électron}} + \overbrace{\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}^{\text{corrélation électronique}}$$

$$\hat{H}_{\text{Hubbard}} = \sum_i \varepsilon_i \hat{n}_i + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}\left(\hat{c}^\dagger_{i,\sigma}\hat{c}_{j,\sigma} + c.c.\right) + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow}$$

ou $$\hat{H}_{\text{Heisenberg}} = \sum_{i,j} J_{ij}\hat{\vec{S}}_i \cdot \hat{\vec{S}}_j$$

Les fortes corrélations électroniques

Quels systèmes ?

Modèle de Hubbard

$$\mathbf{U} \gg |\mathbf{t}|$$

Les fortes corrélations électroniques

Quels systèmes ?

Modèle de Hubbard

$$\mathbf{U} \gg |\mathbf{t}|$$

Plus généralement

$$\mathbf{U},\ \mathbf{V},\ |\mathbf{J_H}| \gg |\mathbf{t}|,\ |\delta\varepsilon|$$

Les fortes corrélations électroniques

Quels systèmes ?

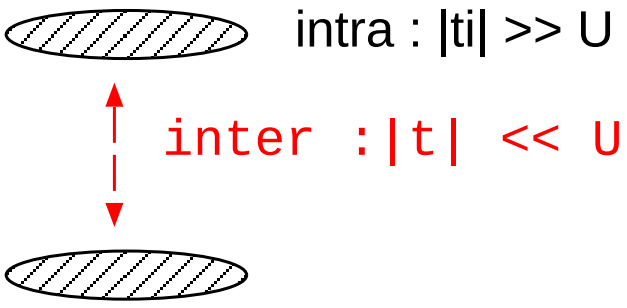
Modèle de Hubbard

$$\mathbf{U} \gg |\mathbf{t}|$$

t faible $\longrightarrow$ ex : organiques

Plus généralement

$$\mathbf{U},\ \mathbf{V},\ |\mathbf{J_H}| \gg |\mathbf{t}|,\ |\delta\varepsilon|$$



Les fortes corrélations électroniques

Quels systèmes ?

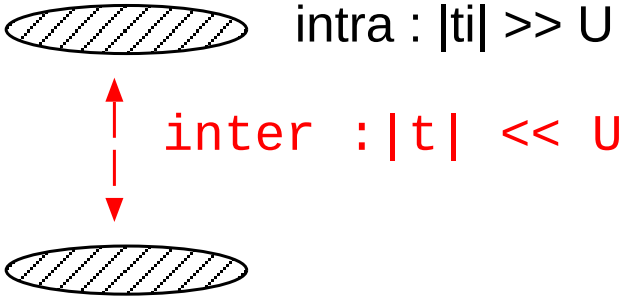
Modèle de Hubbard

$\mathbf{U} \gg |\mathbf{t}|$

Plus généralement

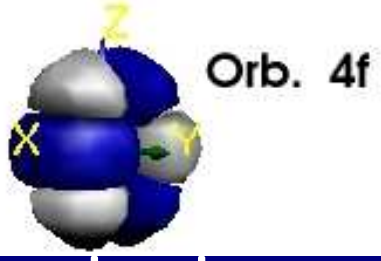
$\mathbf{U},\ \mathbf{V},\ |\mathbf{J_H}| \gg |\mathbf{t}|,\ |\delta\varepsilon|$

t faible $\longrightarrow$ ex : organiques



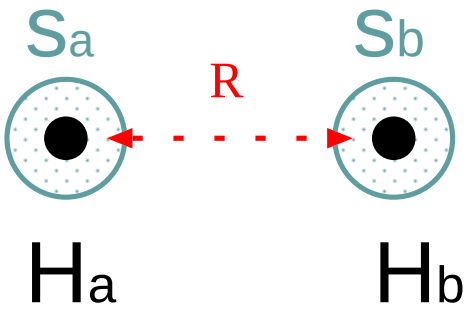
U fort $\longrightarrow$ ex : orb. de faible extension spatiale

$3d$, $4f$, $5f$ ($4d$, $5d$ moins corrélées)



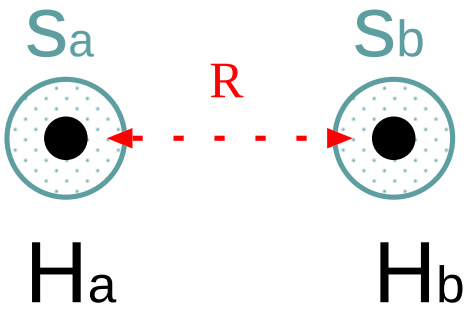
Les fortes corrélations électroniques

L'exemple le plus simple H_2 à grande distance



Les fortes corrélations électroniques

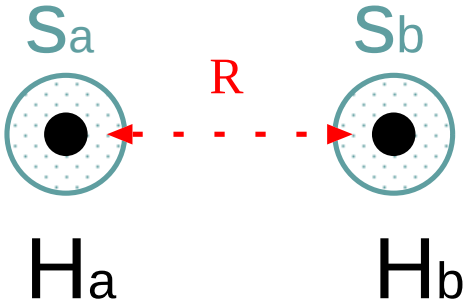
L'exemple le plus simple H_2 à grande distance



$$\sigma_g = (s_a + s_b)/\sqrt{2}$$
$$\sigma_u = (s_a - s_b)/\sqrt{2}$$

Les fortes corrélations électroniques

L'exemple le plus simple H_2 à grande distance



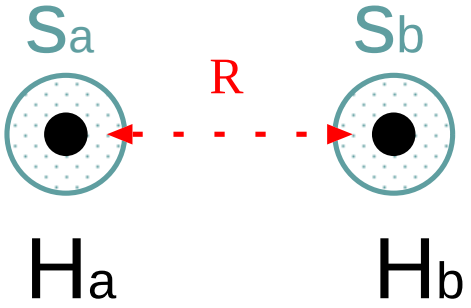
$$\sigma_g = (s_a + s_b)/\sqrt{2}$$
$$\sigma_u = (s_a - s_b)/\sqrt{2}$$

Etat fondamental

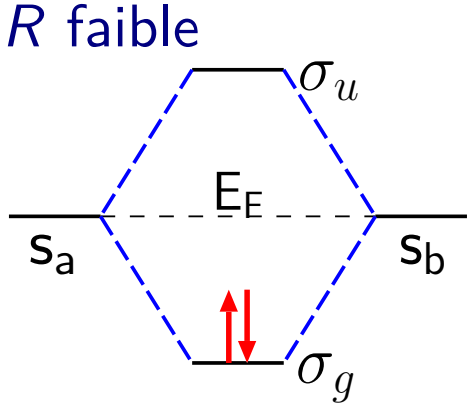
$$\begin{aligned}\Psi &= \cos\varepsilon|\sigma_g\bar{\sigma}_g\rangle - \sin\varepsilon|\sigma_u\bar{\sigma}_u\rangle \\ &= \cos\nu\left(|s_a\bar{s}_b\rangle + |s_b\bar{s}_a\rangle\right) \\ &\quad + \sin\nu\left(|s_a\bar{s}_a\rangle + |s_b\bar{s}_b\rangle\right)\end{aligned}$$

Les fortes corrélations électroniques

L'exemple le plus simple H_2 à grande distance



$$\sigma_g = (s_a + s_b)/\sqrt{2}$$
$$\sigma_u = (s_a - s_b)/\sqrt{2}$$

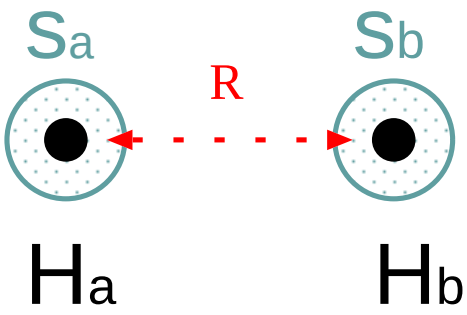


Etat fondamental

$$\begin{aligned}\Psi &= \cos\varepsilon|\sigma_g\bar{\sigma}_g\rangle - \sin\varepsilon|\sigma_u\bar{\sigma}_u\rangle \\ &= \cos\nu\left(|s_a\bar{s}_b\rangle + |s_b\bar{s}_a\rangle\right) \\ &\quad + \sin\nu\left(|s_a\bar{s}_a\rangle + |s_b\bar{s}_b\rangle\right)\end{aligned}$$

Les fortes corrélations électroniques

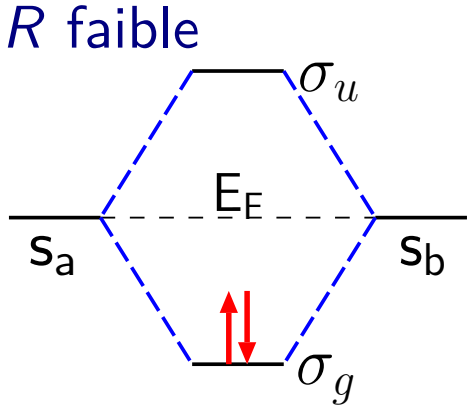
L'exemple le plus simple H_2 à grande distance



$$\sigma_g = (s_a + s_b)/\sqrt{2}$$
$$\sigma_u = (s_a - s_b)/\sqrt{2}$$

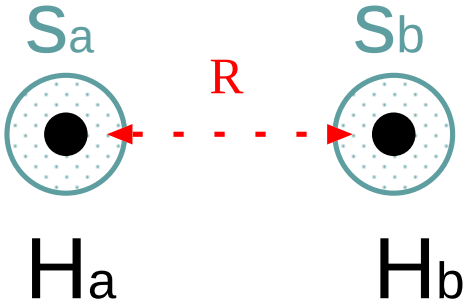
R faible : état fondamental

$$\Psi = |\sigma_g \bar{\sigma}_g\rangle$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|s_a \bar{s}_b\rangle + |s_b \bar{s}_a\rangle\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|s_a \bar{s}_a\rangle + |s_b \bar{s}_b\rangle\right)$$



Les fortes corrélations électroniques

L'exemple le plus simple H_2 à grande distance

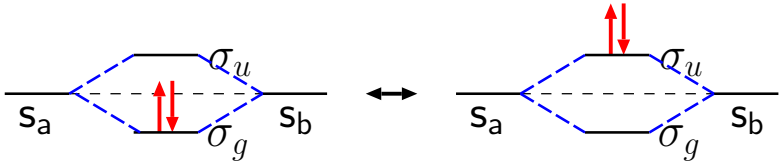


$$\sigma_g = (s_a + s_b)/\sqrt{2}$$
$$\sigma_u = (s_a - s_b)/\sqrt{2}$$

$R \to +\infty$: **état fondamental**

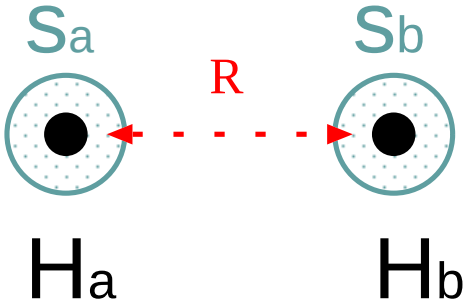
$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}|\sigma_g\bar{\sigma}_g\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\sigma_u\bar{\sigma}_u\rangle$$
$$= |s_a\bar{s}_b\rangle + |s_b\bar{s}_a\rangle$$

$R \to +\infty$



Les fortes corrélations électroniques

L'exemple le plus simple H_2 à grande distance

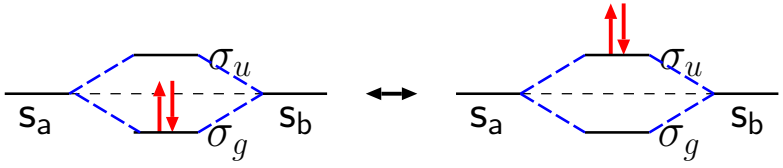


$$\sigma_g = (s_a + s_b)/\sqrt{2}$$
$$\sigma_u = (s_a - s_b)/\sqrt{2}$$

$R \to +\infty$: **état fondamental**

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}|\sigma_g\bar{\sigma}_g\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\sigma_u\bar{\sigma}_u\rangle$$
$$= |s_a\bar{s}_b\rangle + |s_b\bar{s}_a\rangle$$

$R \to +\infty$



L'atome dans son environnement

Plan

1. Les fortes corrélations électroniques, qu'est ce que c'est ?
2. L'atome dans son environnement
   - 2.1 Levée de dégénéréscence orbitalaire
     - La théorie de champs de ligands
     - Quelques exemples classiques d'environnements
   - 2.2 Trouver l'état fondamental atomique
     - Les paramètres importants
     - Exemples
     - La distorsion de Jahn-Teller
3. Interaction entre deux atomes
4. Le système infini

L'atome dans son environnement

Levée de dégénéréscence orbitalaire

Atome isolé : 5 orb. d, 7 orb. f dégénérées

L'atome dans son environnement

Levée de dégénéréscence orbitalaire

Atome isolé : 5 orb. d, 7 orb. f dégénérées

Atome non isolé : levée de dégénérescence due

Orbitales **d**

- potentiel électrostatique
- hybridation avec les ligands
- couplage spin-orbite

Orbitales **f**

- couplage spin-orbite
- potentiel électrostatique
- hybridation avec les ligands

L'atome dans son environnement

Levée de dégénéréscence orbitalaire

Atome isolé : 5 orb. d, 7 orb. f dégénérées

Atome non isolé : levée de dégénérescence due

Orbitales **d**

- potentiel électrostatique
- hybridation avec les ligands

Orbitales **f**

- couplage spin-orbite

Théorie de champs de ligands (orb. d)

Les orbitales des ligands sont :

1. **doublement occupées**
   - recouvrement $\langle$orb. métal$|$orb. ligand$\rangle$ max. $\Longrightarrow$ orb. métal $\nearrow$

L'atome dans son environnement

Levée de dégénéréscence orbitalaire

Atome isolé : 5 orb. d, 7 orb. f dégénérées

Atome non isolé : levée de dégénérescence due

Orbitales **d**

- potentiel électrostatique
- hybridation avec les ligands

Orbitales **f**

- couplage spin-orbite

Théorie de champs de ligands (orb. d)

Les orbitales des ligands sont :

1. **doublement occupées**
   - recouvrement $\langle$orb. métal$|$orb. ligand$\rangle$ max. $\Longrightarrow$ orb. métal $\nearrow$
2. **vides**
   - recouvrement $\langle$orb. métal$|$orb. ligand$\rangle$ max. $\Longrightarrow$ orb. métal $\searrow$

Une image simple : la théorie des liaisons fortes / Hückel

- Orb. métal $\rightarrow \varepsilon_d$
- Orb. ligand $\rightarrow \varepsilon_p$
- $|\varepsilon_d - \varepsilon_p| \gg |t|$

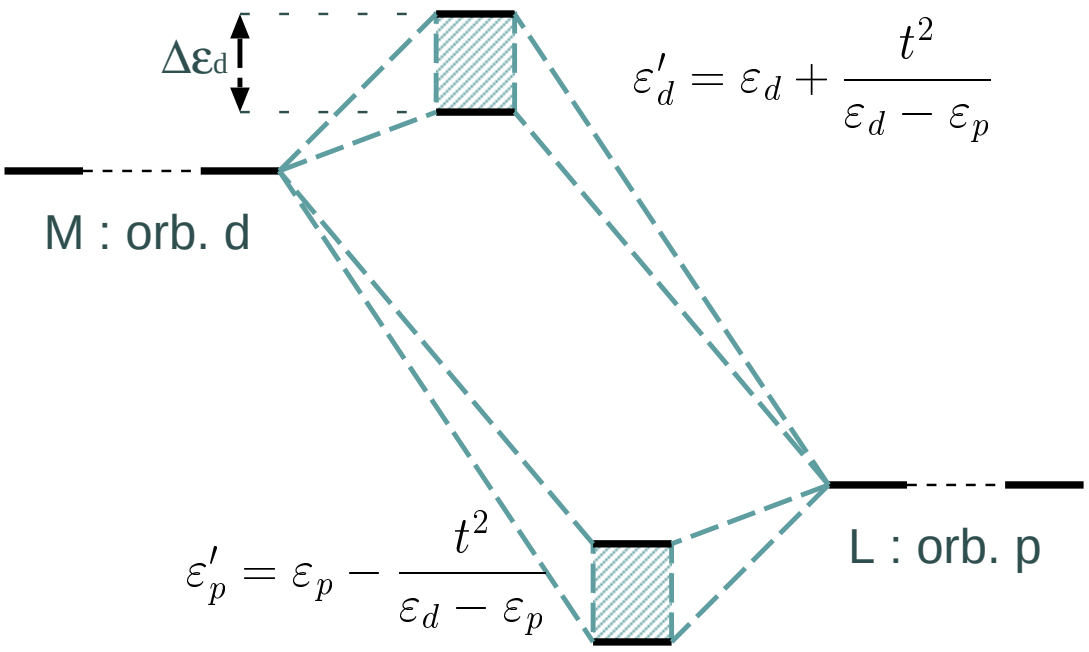
Une image simple : la théorie des liaisons fortes / Hückel

- Orb. métal $\rightarrow \varepsilon_d$
- Orb. ligand $\rightarrow \varepsilon_p$
- $|\varepsilon_d - \varepsilon_p| \gg |t|$

Pour Chaque irrep.

$$
\begin{array}{c}
\begin{array}{cccccc} d_1 & .. & d_n & p_1 & .. & p_m \end{array} \\
\begin{pmatrix}
\varepsilon_d & & & t_{11} & .. & t_{1m} \\
 & \ddots & & \vdots & & \vdots \\
 & & \varepsilon_d & t_{n1} & .. & t_{nm} \\
t_{11} & .. & t_{n1} & \varepsilon_p & & \\
\vdots & & & & \ddots & \\
t_{1m} & .. & t_{nm} & & & \varepsilon_p
\end{pmatrix}
\end{array}
$$

Orbitales ligands occuppées $\Rightarrow \varepsilon_d \gg \varepsilon_p$



Orb. restent quasi-atomiques

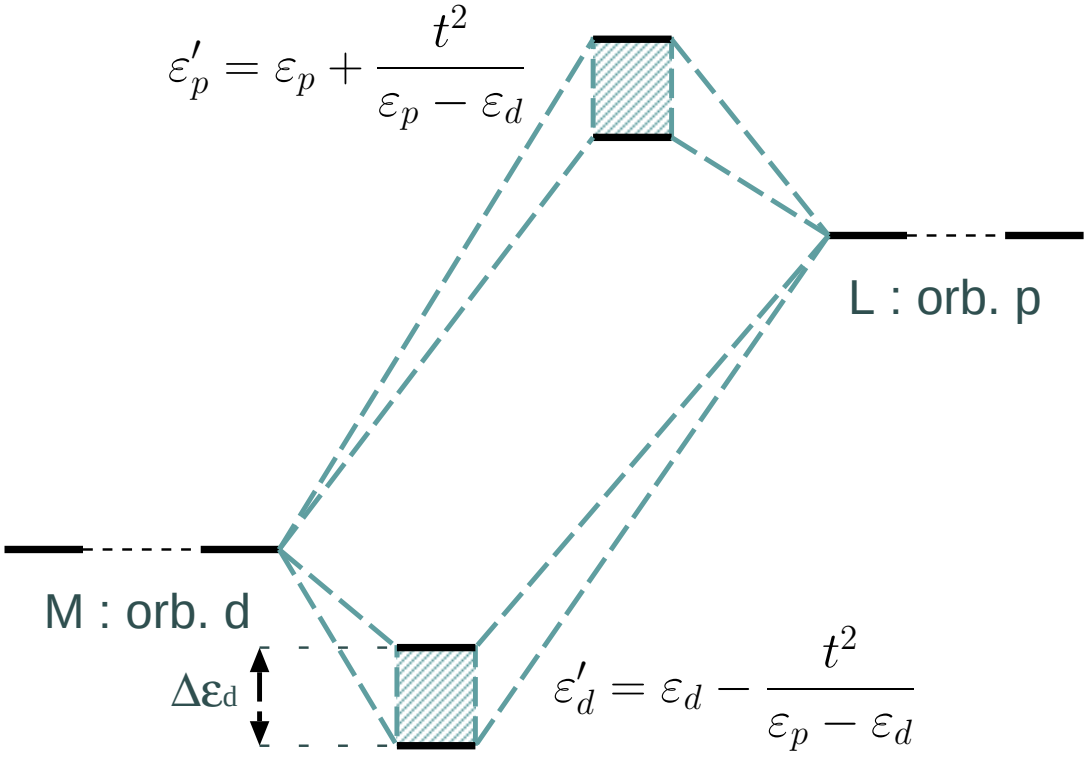
$$\varphi'_d = \varphi_d + \frac{t}{\varepsilon_d - \varepsilon_p}\varphi_p$$

$$\varphi'_p = \varphi_p - \frac{t}{\varepsilon_d - \varepsilon_p}\varphi_d$$

L'atome dans son environnement

La théorie de champs de ligands

Orbitales ligands vides $\Rightarrow \varepsilon_d \ll \varepsilon_p$



Orb. restent quasi-atomiques

$$\varphi'_d = \varphi_d - \frac{t}{\varepsilon_p - \varepsilon_p}\varphi_d$$

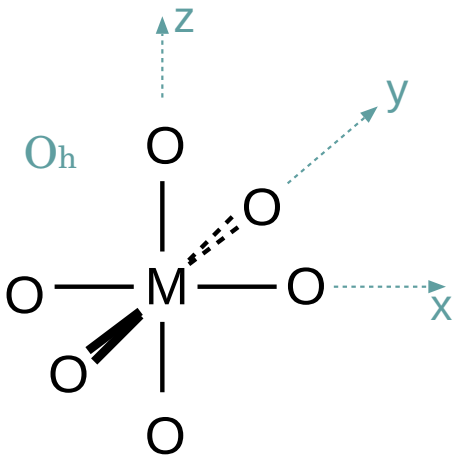
$$\varphi'_p = \varphi_p + \frac{t}{\varepsilon_p - \varepsilon_d}\varphi_d$$

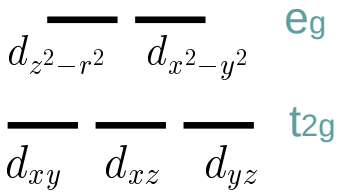
L'atome dans son environnement

Exemples : Octaèdre

Ex : perovskites

Octaèdre



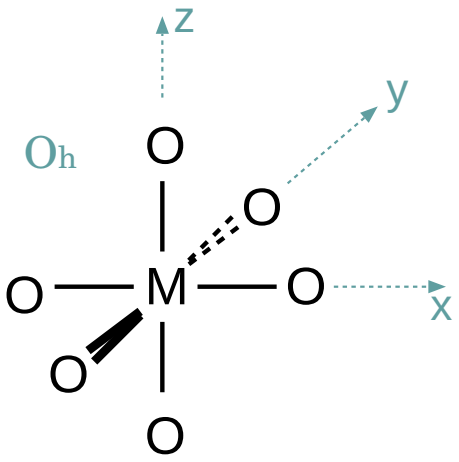


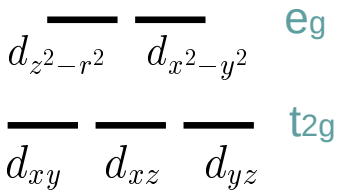
L'atome dans son environnement

Exemples : Octaèdre

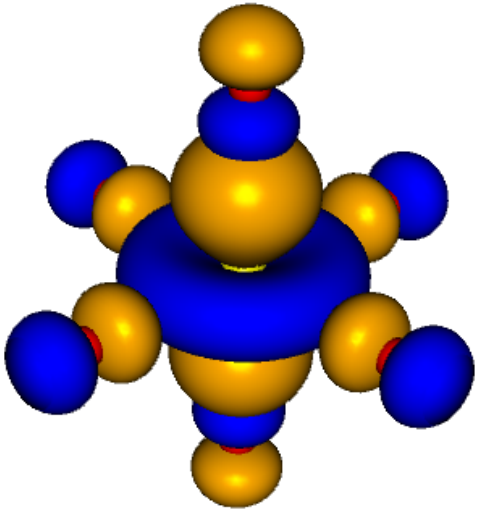
Ex : perovskites

Octaèdre

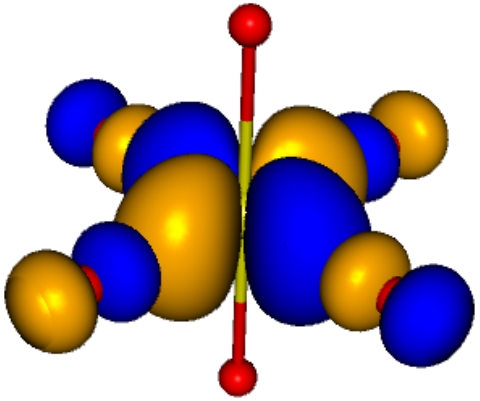




e_g : d_{z^2}



e_g : $d_{x^2-y^2}$

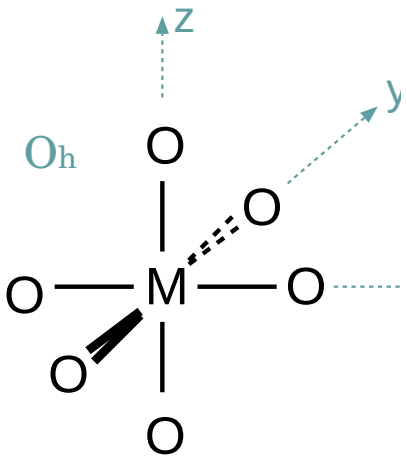


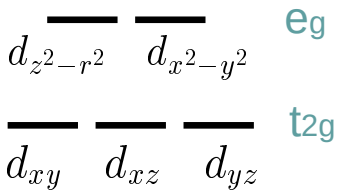
L'atome dans son environnement

Exemples : Octaèdre

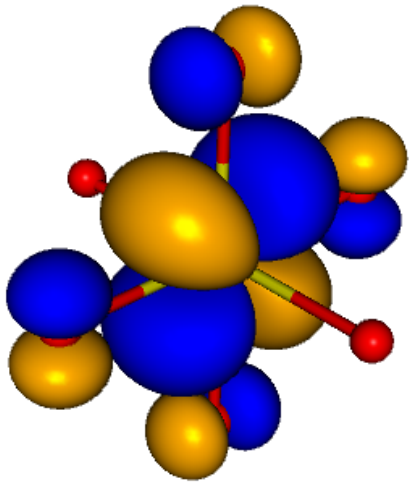
Ex : perovskites

Octaèdre

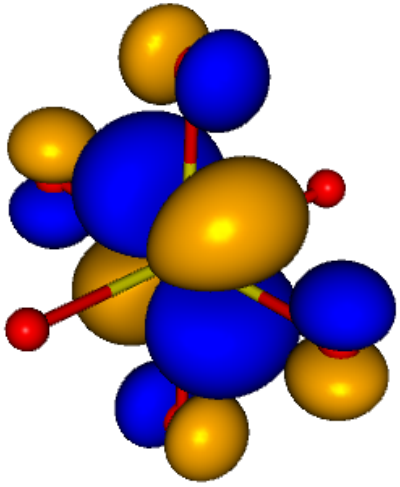




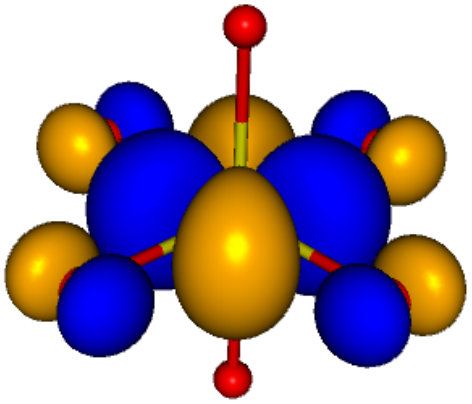
t_{2g} : d_{xz}



t_{2g} : d_{yz}



t_{2g} : d_{xy}



L'atome dans son environnement

Déterminer l'état fond. atomique

Energie de l'atome dans son environnement

- **Ordre orbital** dû au champ de ligands : $\delta\varepsilon_i$

L'atome dans son environnement

Déterminer l'état fond. atomique

Energie de l'atome dans son environnement

- **Ordre orbital** dû au champ de ligands : $\delta\varepsilon_i$
- **Répulsion Coulombienne** : U, V

$$U = \int \frac{|d(\vec{r}_1)|^2 |d(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2$$

$$V_{dd'} = \int \frac{|d(\vec{r}_1)|^2 |d'(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2$$

L'atome dans son environnement

Déterminer l'état fond. atomique

Energie de l'atome dans son environnement

- **Ordre orbital** dû au champ de ligands : $\delta\varepsilon_i$
- **Répulsion Coulombienne** : U, V
- **Echange de Hund** : J_H

$$J_{H\ dd'} = \int \frac{d(\vec{r}_1)^\dagger d'(\vec{r}_1)\ d'(\vec{r}_2)^\dagger d(\vec{r}_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2$$

L'atome dans son environnement

Déterminer l'état fond. atomique

Energie de l'atome dans son environnement

- **Ordre orbital** dû au champ de ligands : $\delta\varepsilon_i$
- **Répulsion Coulombienne** : U, V
- **Echange de Hund** : J_H

Remarques

- **Atome isolé :** $U = V + 2J_H$

L'atome dans son environnement

Déterminer l'état fond. atomique

Energie de l'atome dans son environnement

- **Ordre orbital** dû au champ de ligands : $\delta\varepsilon_i$
- **Répulsion Coulombienne** : U, V
- **Echange de Hund** : J_H

Remarques

- **Atome isolé :** $U = V + 2J_H$
- **Atome non isolé :** orb. d diff. hybridées avec ligands
  $\Longrightarrow$ relation seulement approximative

L'atome dans son environnement

Déterminer l'état fond. atomique

Energie de l'atome dans son environnement

- **Ordre orbital** dû au champ de ligands : $\delta\varepsilon_i$
- **Répulsion Coulombienne** : U, V
- **Echange de Hund** : J_H

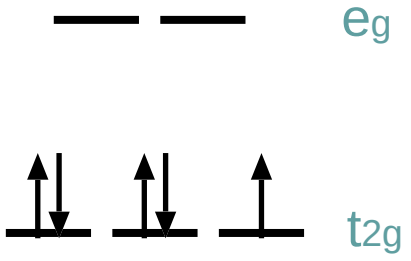
Remarques

- **Atome isolé :** $U = V + 2J_H$
- **Atome non isolé :** orb. d diff. hybridées avec ligands
  $\Longrightarrow$ relation seulement approximative
- $V_{i,j}$ $J_{H\ i,j}$ **dépendent de** i **et** j
  en général différence faible
  ds qq cas pourtant cruciale : $\mathrm{Na_xCoO_2}$

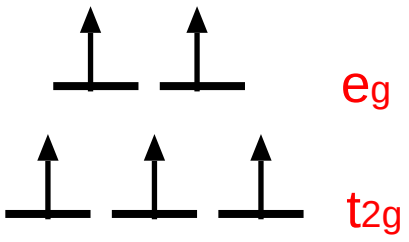
L'atome dans son environnement

Exemple : octahèdre

d(M-L) faible



d(M-L) grande



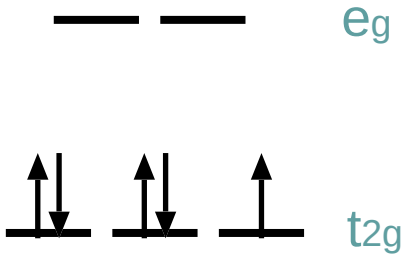
$$E_{BS} = 2U + 8U' - 4J_H$$

$$E_{HS} = 2\delta + 10U' - 10J_H$$

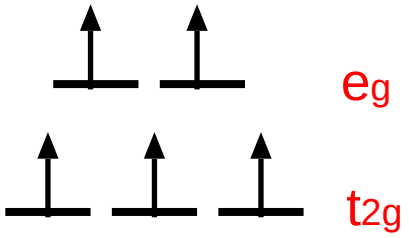
L'atome dans son environnement

Exemple : octahèdre

d(M-L) faible



d(M-L) grande



$$E_{BS} = 2U + 8U' - 4J_H \qquad E_{HS} = 2\delta + 10U' - 10J_H$$

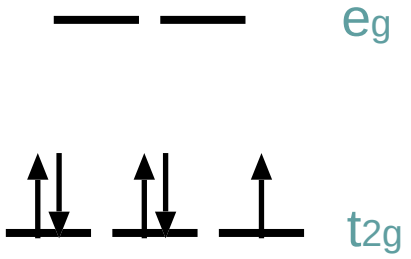
$$\begin{aligned} E_{HS} - E_{BS} &= 2\delta + 2U' - 2U - 6J_H \\ &\simeq 2\delta - 10J_H \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2\delta > 10J_H &\Longrightarrow E_{BS} < E_{HS} \\ 2\delta < 10J_H &\Longrightarrow E_{HS} < E_{BS} \end{aligned}$$

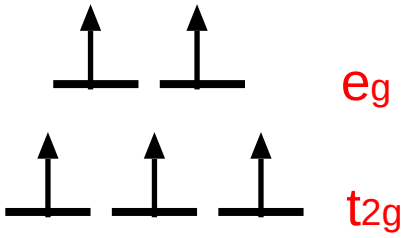
L'atome dans son environnement

Exemple : octahèdre

d(M-L) faible



d(M-L) grande



$$E_{BS} = 2U + 8U' - 4J_H \qquad E_{HS} = 2\delta + 10U' - 10J_H$$

$$\begin{aligned} E_{HS} - E_{BS} &= 2\delta + 2U' - 2U - 6J_H \\ &\simeq 2\delta - 10J_H \end{aligned}$$

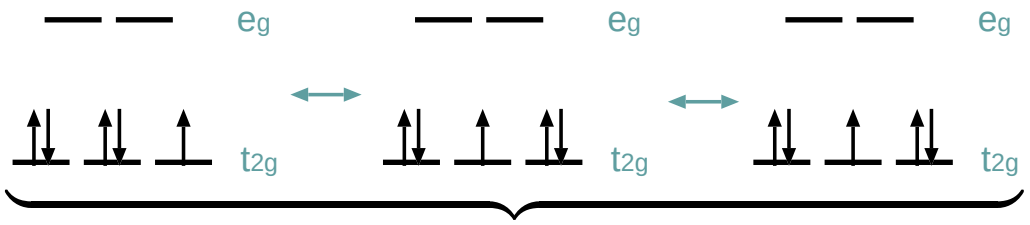
$$\begin{aligned} 2\delta > 10J_H &\Longrightarrow E_{BS} < E_{HS} \\ 2\delta < 10J_H &\Longrightarrow E_{HS} < E_{BS} \end{aligned}$$

$\delta = \mathbf{0} \ldots \mathrm{qqeV}$ $\quad$ $\mathbf{U} = \mathbf{3} \ldots \mathbf{8}\mathrm{eV}$ $\quad$ $\mathbf{J_H} = \mathbf{0.3} \ldots \mathbf{1}\mathrm{eV}$

L'atome dans son environnement

Distorsion Jahn-Teller

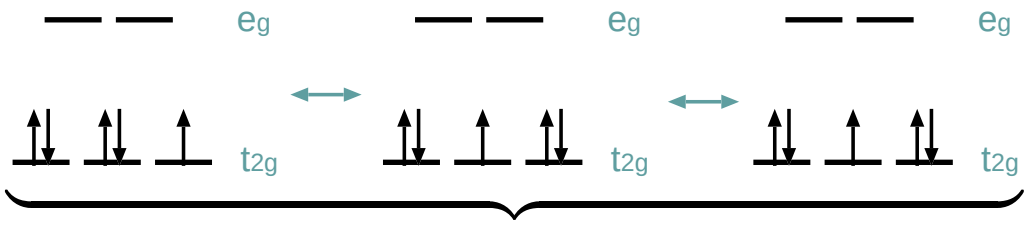
Etat fond. dégénéré



L'atome dans son environnement

Distorsion Jahn-Teller

Etat fond. dégénéré

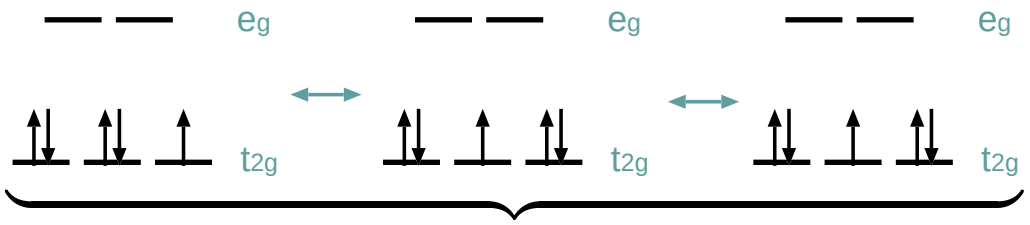


$\Longrightarrow$ Distorsion locale $\Longrightarrow$ levée de dégénérescence $\Longrightarrow \searrow$ énergie

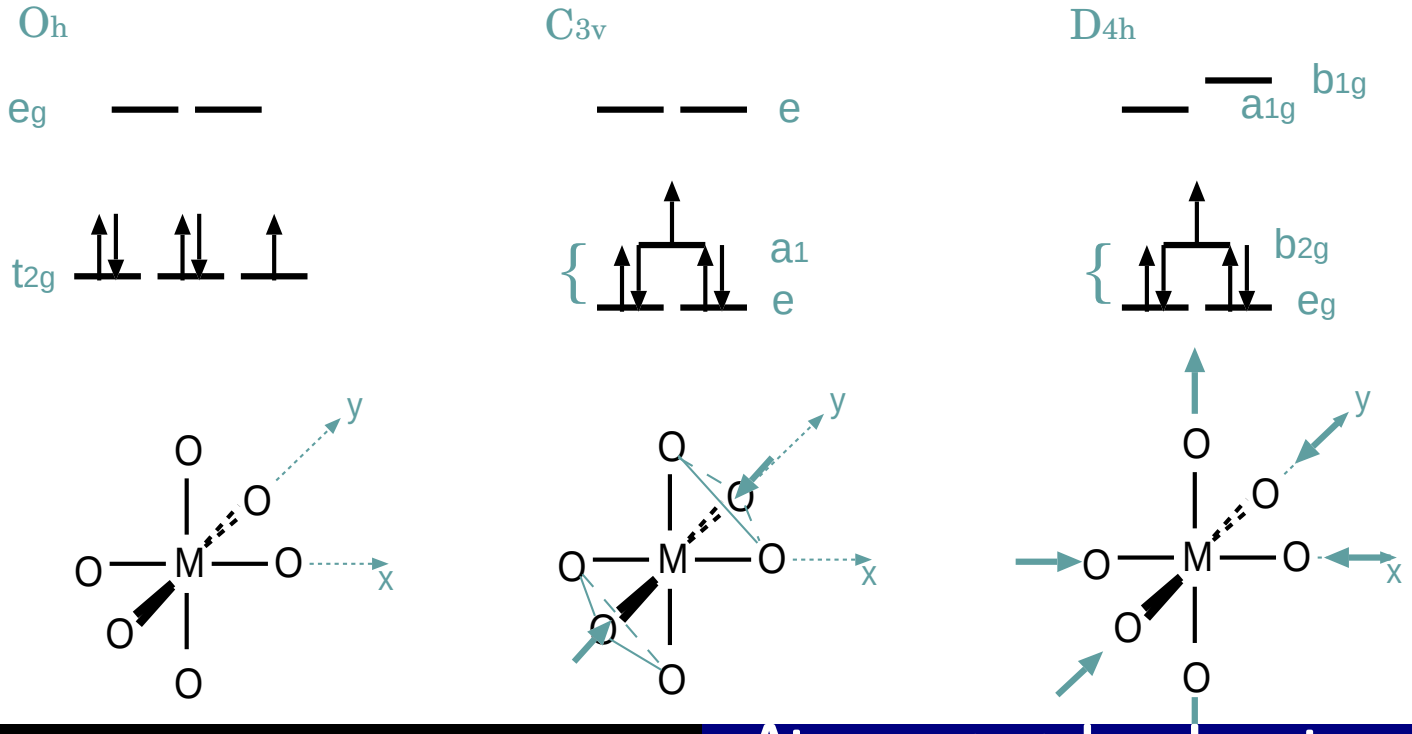
L'atome dans son environnement

Distorsion Jahn-Teller

Etat fond. dégénéré



$\Longrightarrow$ Distorsion locale $\Longrightarrow$ levée de dégénérescence $\Longrightarrow \searrow$ énergie



Interaction entre deux atomes

Plan

1. Les fortes corrélations électroniques, qu'est ce que c'est ?
2. L'atome dans son environnement
3. Interaction entre deux atomes
   - 3.1 Différents termes du couplage entre deux orb. magnétiques
     - Quelles interactions effectives, quel contenu ?
     - Mécanismes de transfert
     - Mécanismes d'échange
   - 3.2 Influence de la géométrie
     - Systèmes non pontés
     - Systèmes pontés
   - 3.3 Couplage entre atomes à plusieurs couches ouvertes
4. Le système infini

Interaction entre deux atomes

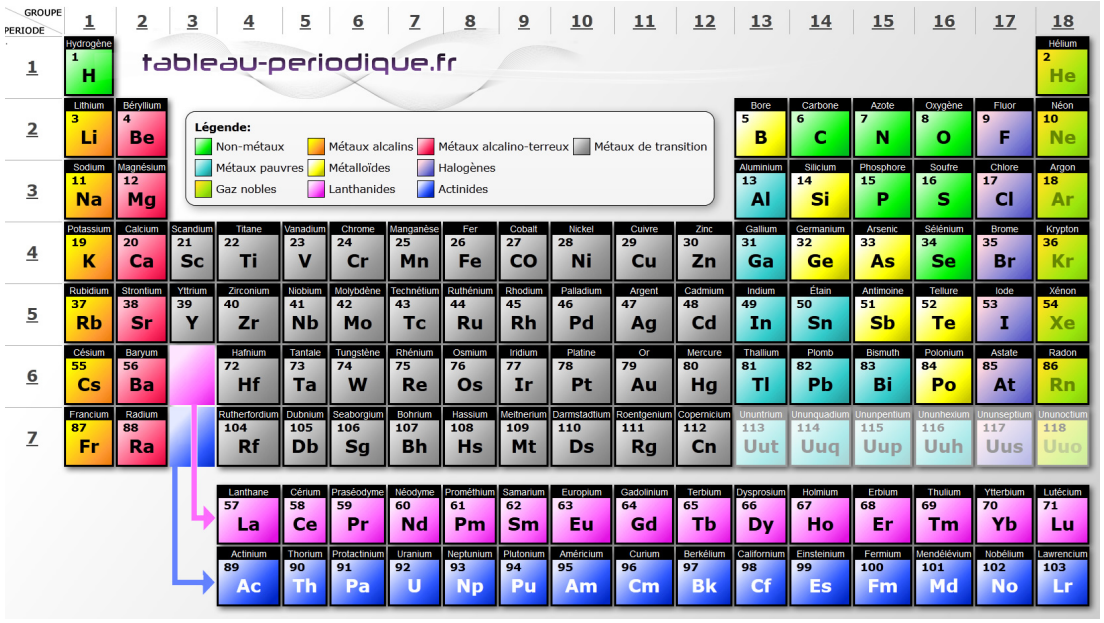
Quels degrés de liberté au niveau de Fermi

Les orbitales portant les couches ouvertes

- Chalcogénures, halogénures de métaux de transition

  oxydes, sulfures, ... fluorures, chlorures, ...

Orbitales *d* des atomes métalliques



Interaction entre deux atomes

Quels degrés de liberté au niveau de Fermi

Les orbitales portant les couches ouvertes

- Chalcogénures, halogénures de métaux de transition
  oxydes, sulfures, ... fluorures, chlorures, ...

Orbitales *d* des atomes métalliques

- Composés à base de terres rares
  sans métaux de transition , ... ou sans couches *d* ouvertes.
  Ex : $\mathrm{Dy_2Ti_2O_7} \rightarrow \mathrm{Dy_2^{3+}(4f^9)Ti_2^{4+}(3d^0)O_7^{2-}(2p^6)}$

Orbitales *f* des terres rares

Interaction entre deux atomes

Quels degrés de liberté au niveau de Fermi

Les orbitales portant les couches ouvertes

- Chalcogénures, halogénures de métaux de transition
  oxydes, sulfures, ... fluorures, chlorures, ...

Orbitales *d* des atomes métalliques

- Composés à base de terres rares
  sans métaux de transition , ... ou sans couches *d* ouvertes.
  Ex : $\mathrm{Dy_2Ti_2O_7} \rightarrow \mathrm{Dy}_2^{3+}(4\mathrm{f}^9)\mathrm{Ti}_2^{4+}(3\mathrm{d}^0)\mathrm{O}_7^{2-}(2\mathrm{p}^6)$

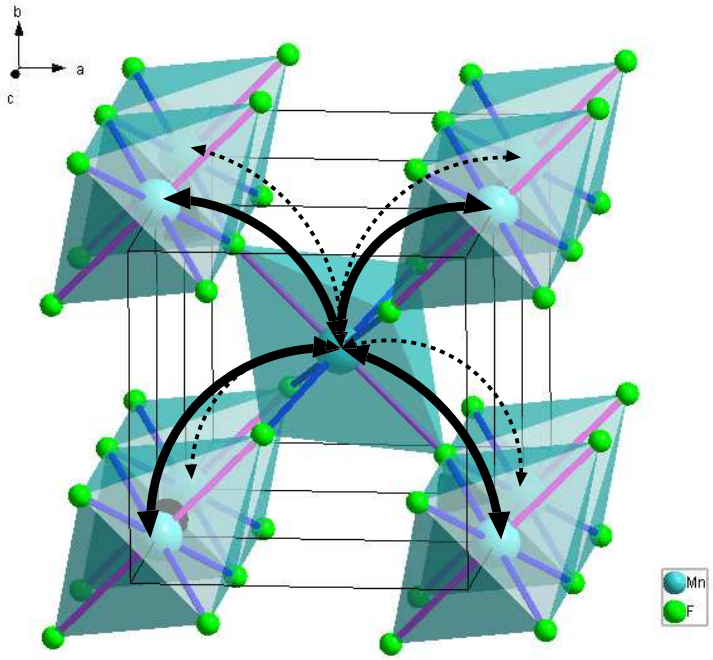
Orbitales *f* des terres rares

- Matériaux moléculaires
  $[TTF]_2[TCNQ]$

Orbitales moléculaires portant les couches ouvertes

Interaction entre deux atomes

Quelles interactions effectives, quel contenu ?

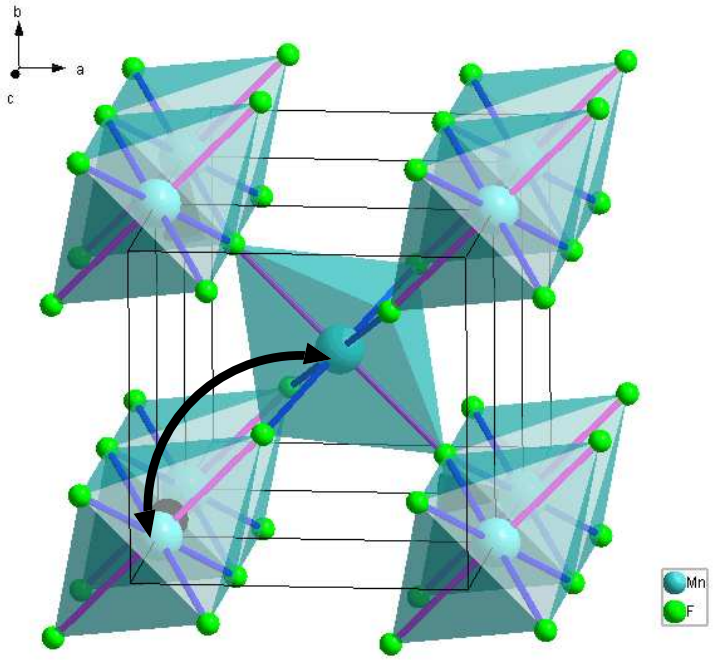


Interactions

- transferts $(c^{\dagger}_{i\,\sigma} c_{j\,\sigma})$
- échanges $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$
- répulsion Coulombienne $(n_i n_j)$

Interaction entre deux atomes

Quelles interactions effectives, quel contenu ?



Interactions

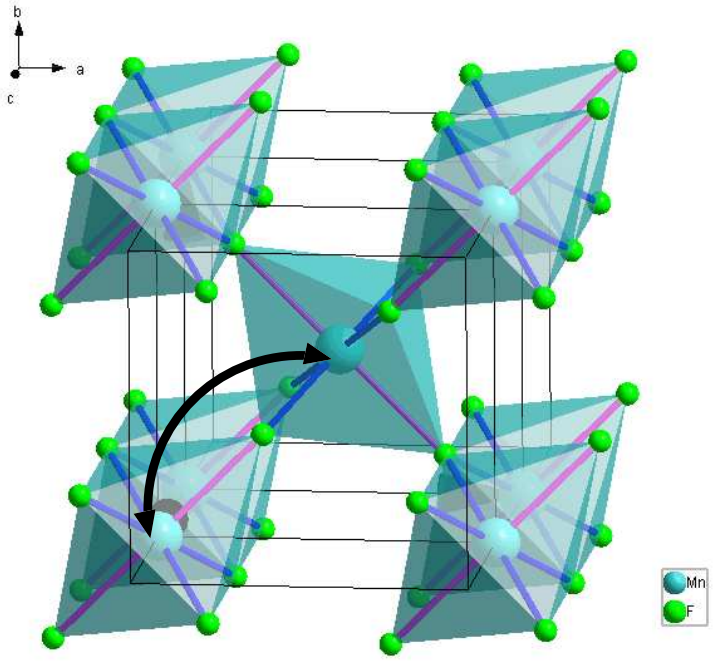
- transferts $(c^{\dagger}_{i\,\sigma} c_{j\,\sigma})$
- échanges $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$
- répulsion Coulombienne $(n_i n_j)$

Mécanismes

- direct
  (interaction $\mathrm{Mn_1(d) - Mn_2(d')}$ nue)

Interaction entre deux atomes

Quelles interactions effectives, quel contenu ?



Interactions

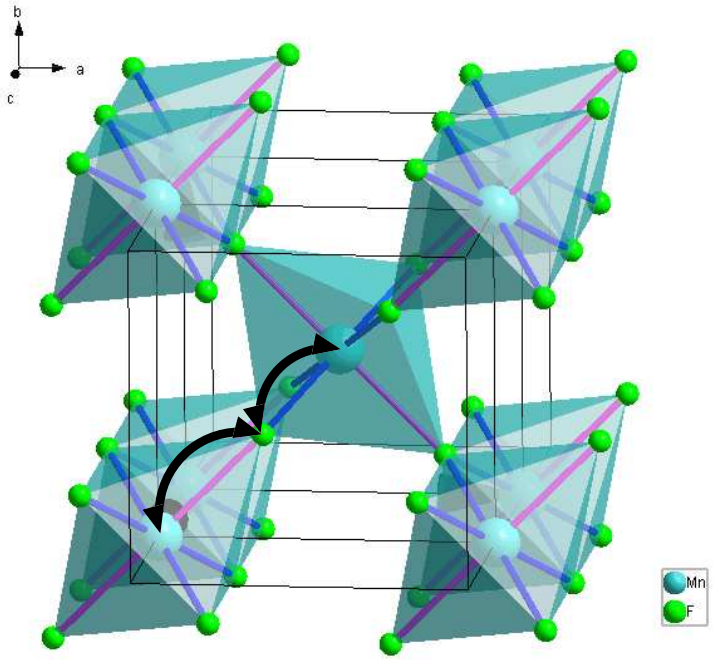
- transferts $(c^{\dagger}_{i\,\sigma} c_{j\,\sigma})$
- échanges $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$
- répulsion Coulombienne $(n_i n_j)$

Mécanismes

- direct
  (interaction $\mathrm{Mn_1(d) - Mn_2(d')}$ nue)
- "through space" (super-échange)

Interaction entre deux atomes

Quelles interactions effectives, quel contenu ?



Interactions

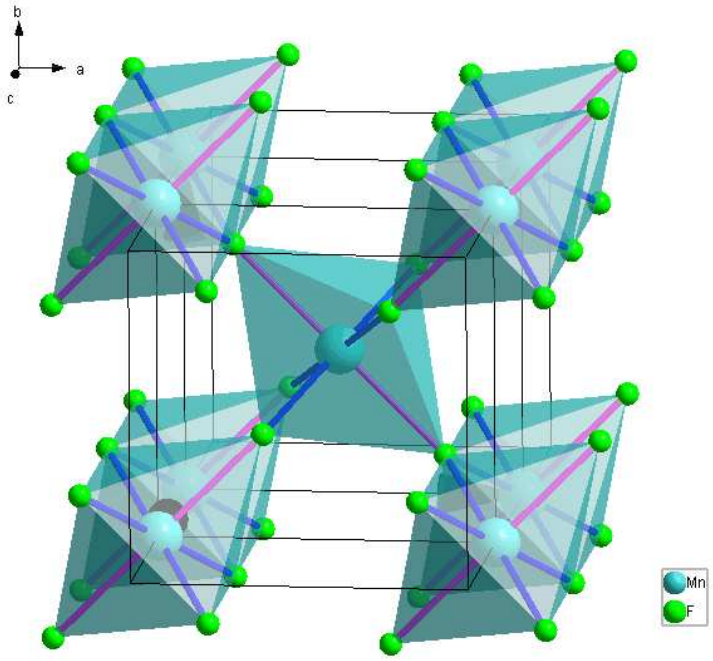
- transferts $(c^{\dagger}_{i\,\sigma} c_{j\,\sigma})$
- échanges $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$
- répulsion Coulombienne $(n_i n_j)$

Mécanismes

- direct
  (interaction $\mathrm{Mn_1(d) - Mn_2(d')}$ nue)
- "through space" (super-échange)
- via les ligands ("through bridge")

Interaction entre deux atomes

Quelles interactions effectives, quel contenu ?



Interactions

- transferts $(c^{\dagger}_{i\,\sigma} c_{j\,\sigma})$
- échanges $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$
- répulsion Coulombienne $(n_i n_j)$

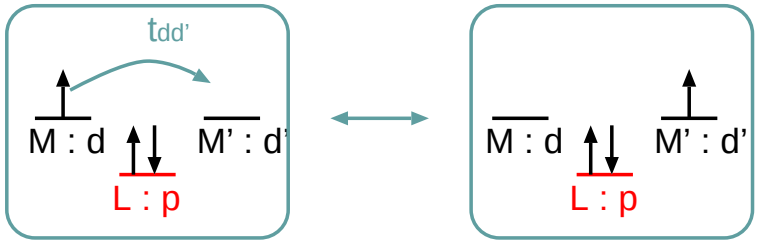
Mécanismes

- direct
  (interaction $\mathrm{Mn_1(d) - Mn_2(d')}$ nue)
- "through space" (super-échange)
- via les ligands ("through bridge")
- écrantage

Interaction entre deux atomes

Mécanismes de transfert

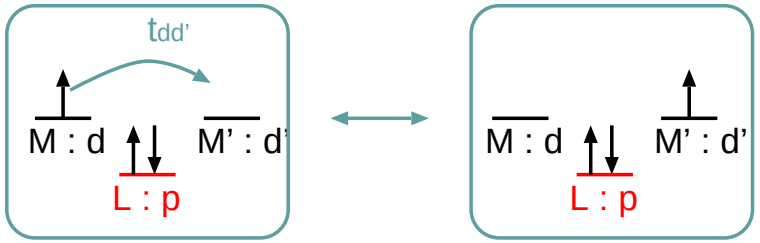
- **direct :** $t_0 = t_{dd'}$



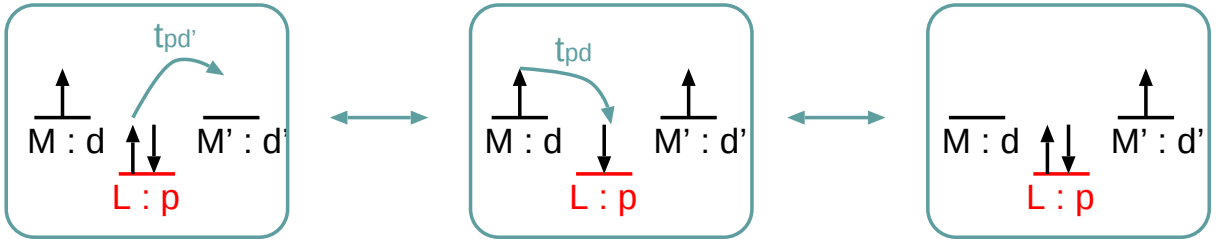
Interaction entre deux atomes

Mécanismes de transfert

- **direct :** $t_0 = t_{dd'}$



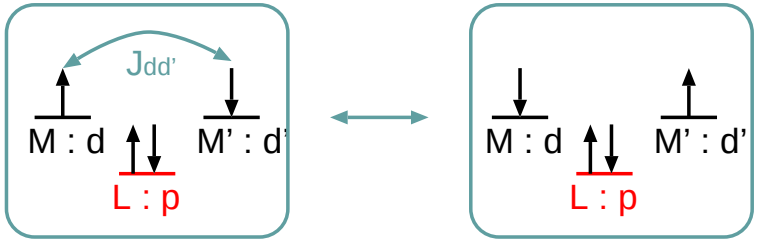
- **via les ligands :** $t_2 = -\dfrac{t_{pd}\, t_{pd'}}{\delta_{pd} - U_p}$



Interaction entre deux atomes

Mécanismes d'échange

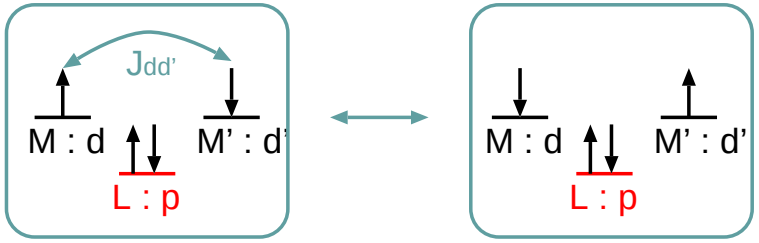
- **direct :** $J_0 = J_{dd'}$ toujours **ferro** et petit $< 10 - 20\mathrm{meV}$



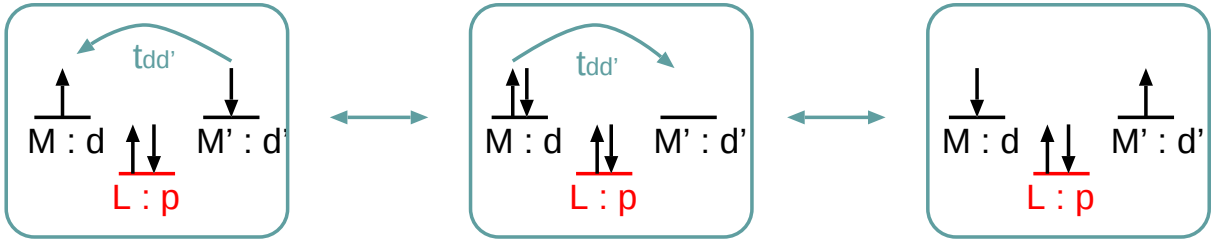
Interaction entre deux atomes

Mécanismes d'échange

- **direct :** $J_0 = J_{dd'}$ toujours **ferro** et petit $< 10 - 20\mathrm{meV}$



- **through space :** $J_2 = -\dfrac{t_{dd'}^2}{U - V}$ toujours **antiferro**, dépend de la distance M-M'



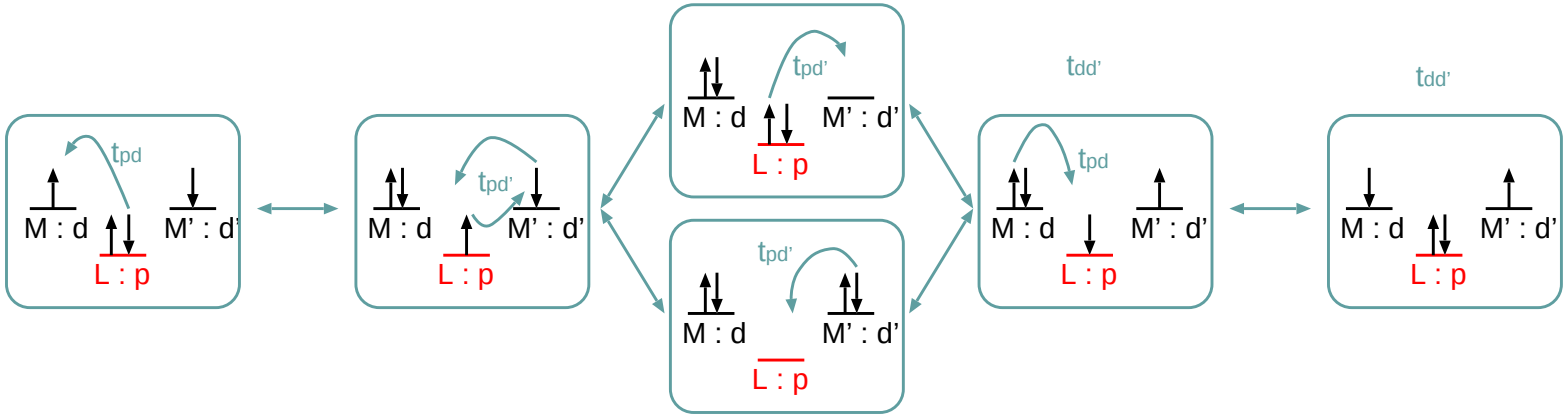
Interaction entre deux atomes

Mécanismes d'échange

- **via les ligands :** $J_4 = -4 \underbrace{\frac{t_{pd}^2 t_{pd'}^2}{\Delta^2 U_d}}_{\text{dominant}} - 8 \underbrace{\frac{t_{pd}^2 t_{pd'}^2}{\Delta^2 (2\Delta + U_p - 2V_{pd})}}_{\text{en général faible}}$

  avec $\Delta = \delta_{pd} - U_p + U_d - V_{pd}$

  toujours **antiferro**, peut être grand $\sim 100 - 200\mathrm{meV}$



Interaction entre deux atomes

Influence de la géométrie : systèmes non pontés

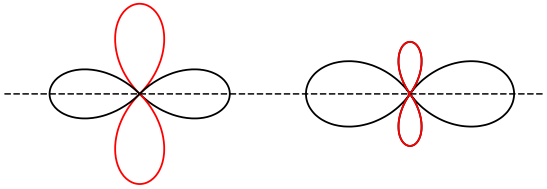
- d(M-M') en général faibles
- pas de termes via les ligands
- $|t_{dd'}|$ direct grands si non nul par sym. (plusieurs 100 meV)
- $|J_{dd'}|$ direct grands (qq 10 meV)

Interaction entre deux atomes

Influence de la géométrie : systèmes non pontés

- d(M-M') en général faibles
- pas de termes via les ligands
- $|t_{dd'}|$ direct grands si non nul par sym. (plusieurs 100 meV)
- $|J_{dd'}|$ direct grands (qq 10 meV)

Si $t_{dd'} \neq 0$ super-échange « through space » dominant



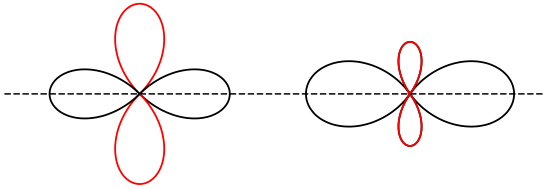
$\Longrightarrow$ anti-ferromagnétique

Interaction entre deux atomes

Influence de la géométrie : systèmes non pontés

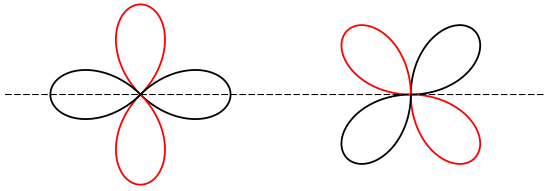
- d(M-M') en général faibles
- pas de termes via les ligands
- $|t_{dd'}|$ direct grands si non nul par sym. (plusieurs 100 meV)
- $|J_{dd'}|$ direct grands (qq 10 meV)

Si $t_{dd'} \neq 0$ super-échange « through space » dominant



$\Longrightarrow$ anti-ferromagnétique

Si $t_{dd'} = 0$ $J = J_0 = J_{dd'}$: ferromagnétique

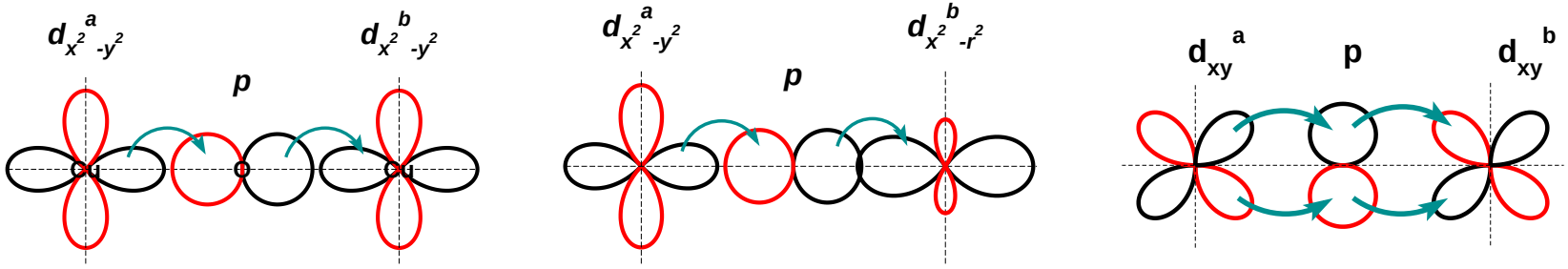


Interaction entre deux atomes

Influence de la géométrie : systèmes pontés

- d(M-M') grandes et d(M-L) faibles
- interactions directes $|t_{dd'}|$, $|J_{dd'}|$ très faible si non nul par sym.
- $|t_{pd}|$ grand ($\sim$ 1-2 eV) si non nul par sym.
- interactions via les ligands dominantes (si non nul par sym.)

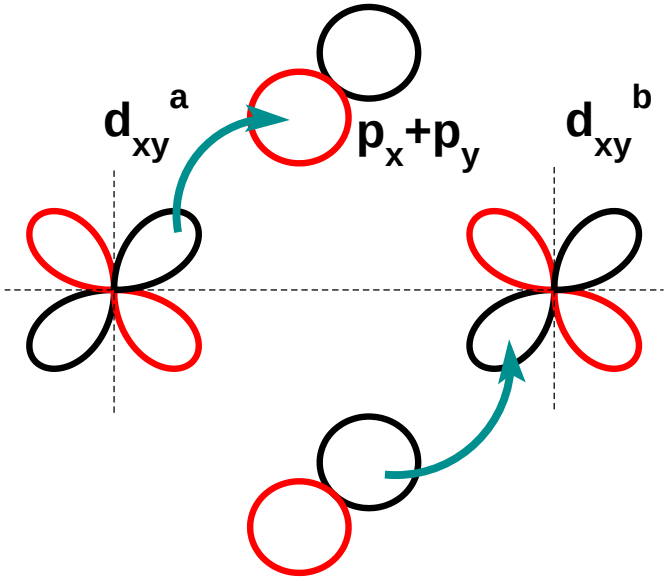
Si $t_{pd}t_{pd'} \neq 0$ anti-ferromagnétique (jusqu'à qq 100 meV)



Interaction entre deux atomes

Influence de la géométrie : systèmes pontés à 90°

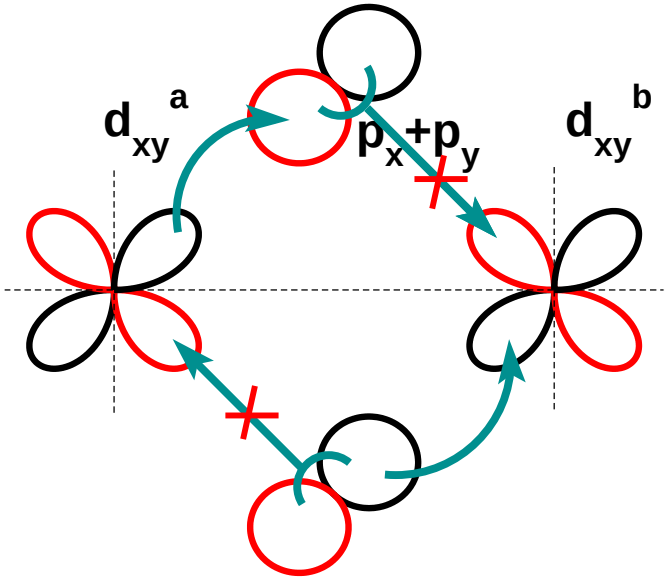
Si $t_{pd}t_{pd'} = 0$



Interaction entre deux atomes

Influence de la géométrie : systèmes pontés à 90°

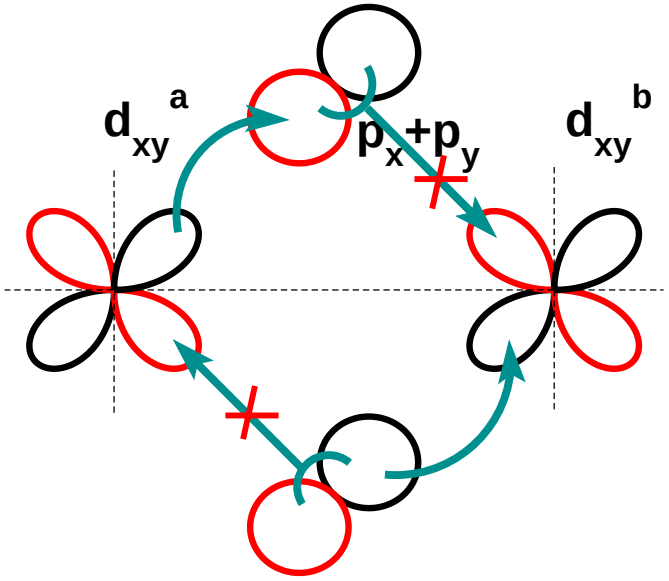
Si $t_{pd}t_{pd'} = 0$



Interaction entre deux atomes

Influence de la géométrie : systèmes pontés à 90°

Si $t_{pd}t_{pd'} = 0$

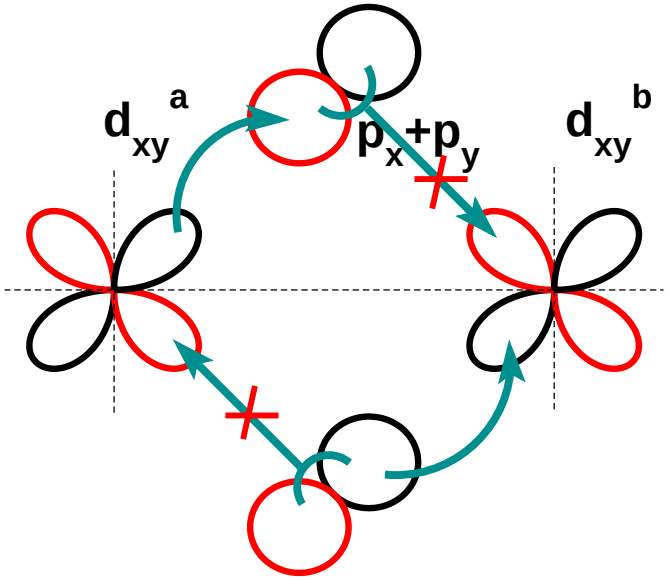


- interactions via les ligands nulles

Interaction entre deux atomes

Influence de la géométrie : systèmes pontés à 90°

Si $t_{pd}t_{pd'} = 0$

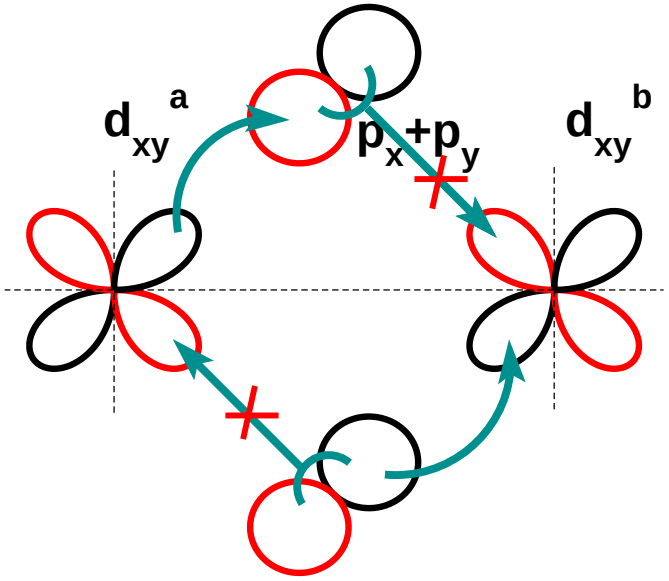


- interactions via les ligands nulles
- termes directs dominants : $\Longrightarrow$ en général ferromagnétique

Interaction entre deux atomes

Influence de la géométrie : systèmes pontés à 90°

Si $t_{pd}t_{pd'} = 0$



- interactions via les ligands nulles
- termes directs dominants : $\Longrightarrow$ en général ferromagnétique
- Ex : le cas de Cu^{2+} bi-pontés par des oxygènes à 90°.

Interaction entre deux atomes

Influence de la géométrie : systèmes pontés à 90°

ATTENTION

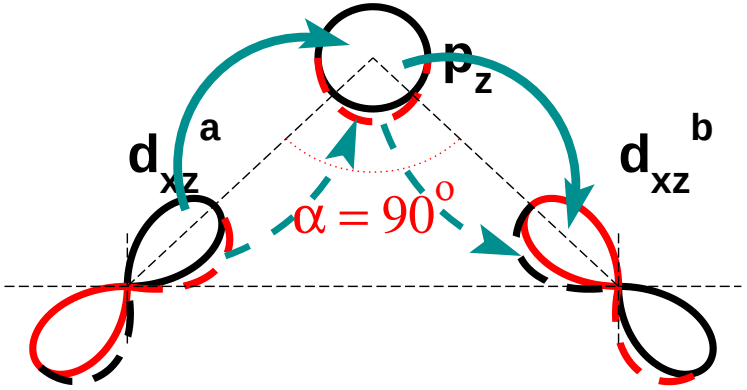
Un angle à 90° n'implique pas toujours un échange FM

Interaction entre deux atomes

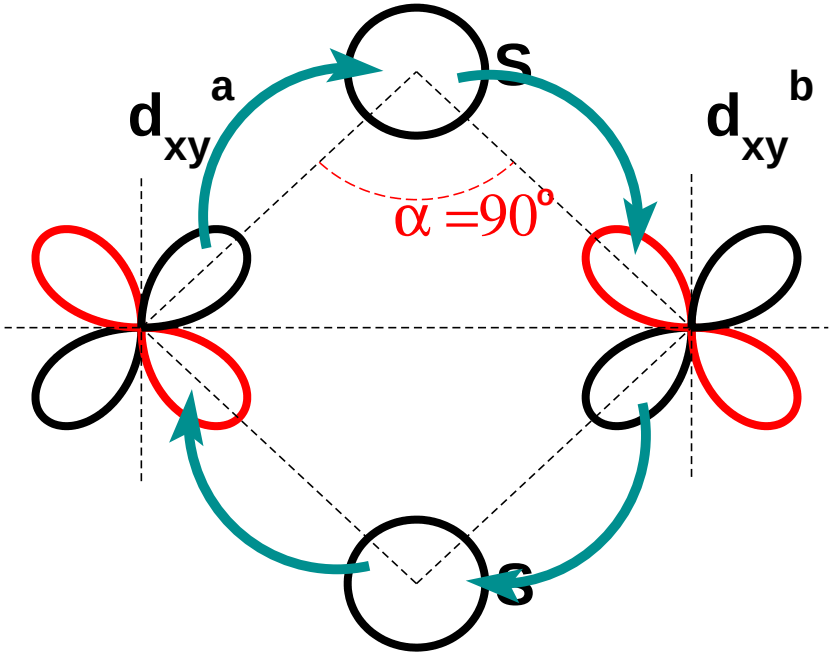
Influence de la géométrie : systèmes pontés à 90°

ATTENTION

Un angle à 90° n'implique pas toujours un échange FM



Couplages AFM moyen



Couplages AFM faible

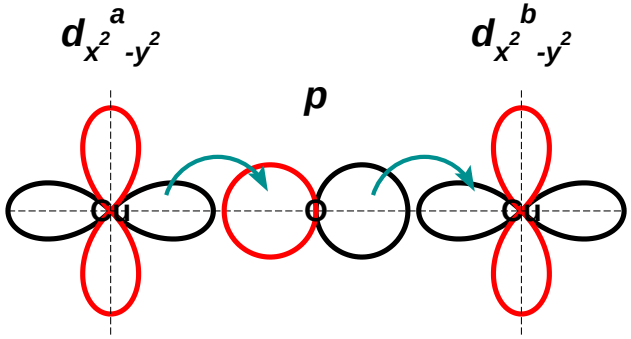
Atomes HS identiques à plusieurs orbitales d ouvertes

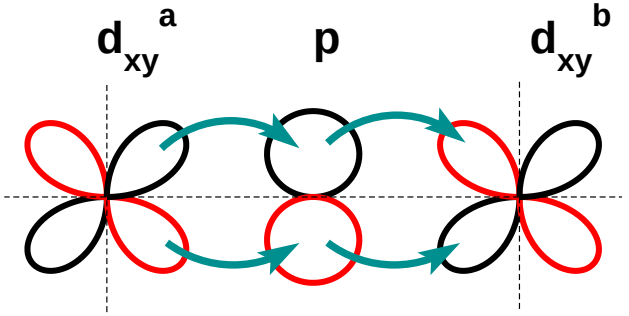
Interaction entre deux atomes

Couplage ponté entre atomes à plusieurs couches ouvertes

Atomes HS identiques à plusieurs orbitales *d* ouvertes

Selon les orbitales on peut avoir





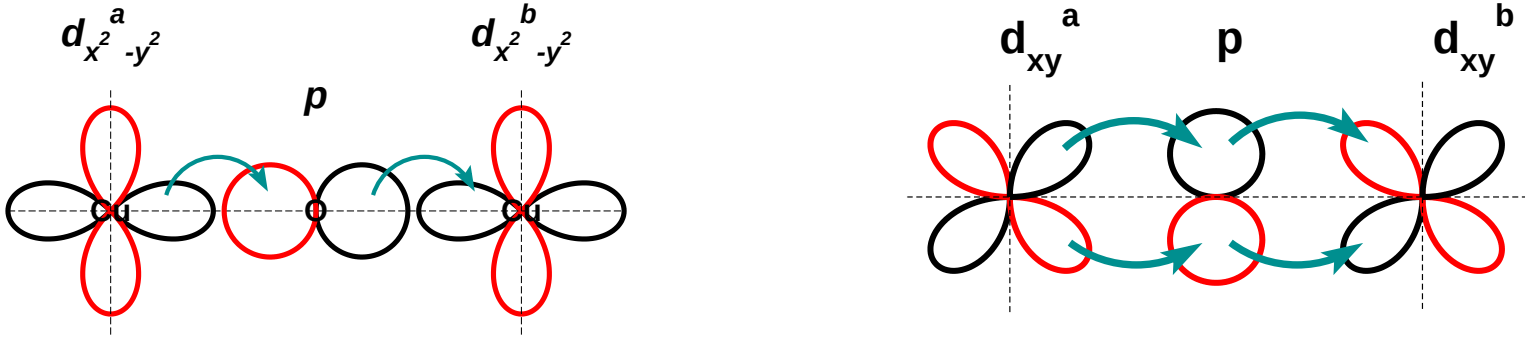
Couplages AFM

Interaction entre deux atomes

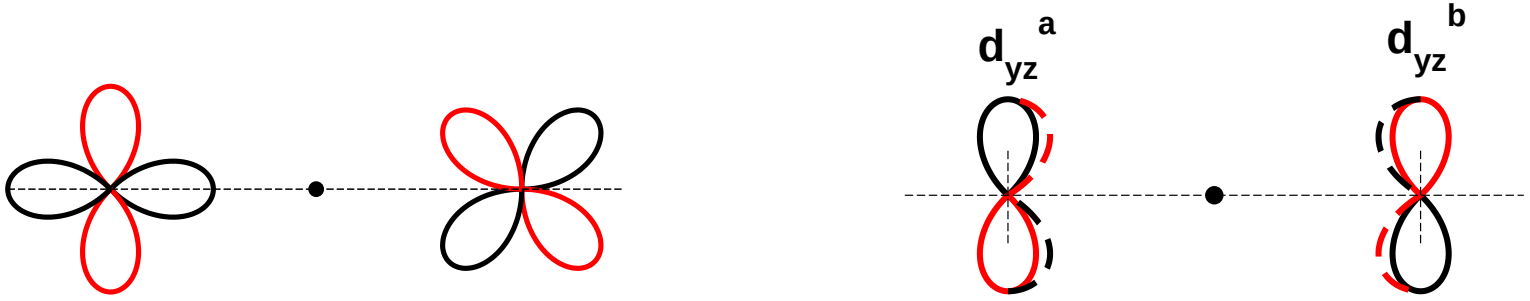
Couplage ponté entre atomes à plusieurs couches ouvertes

Atomes HS identiques à plusieurs orbitales *d* ouvertes

Selon les orbitales on peut avoir



Couplages AFM



Couplages FM

Interaction entre deux atomes

Couplage ponté entre atomes identiques à plusieurs couches ouvertes

Exemple : Mn^{4+}**–O–**Mn^{4+}

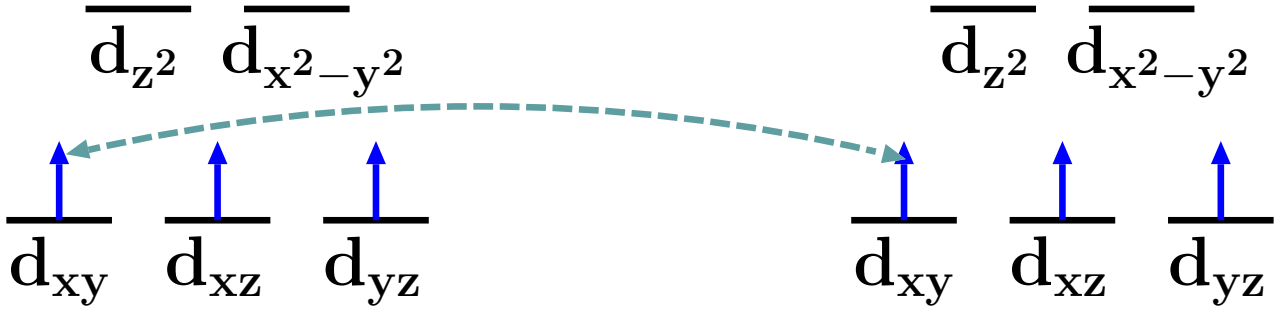
Mn $3d$

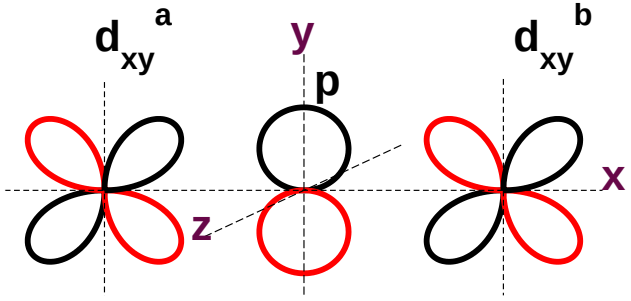
Interaction entre deux atomes

Couplage ponté entre atomes identiques à plusieurs couches ouvertes

Exemple : Mn^{4+}–**O**–Mn^{4+}

Couplage magnétique





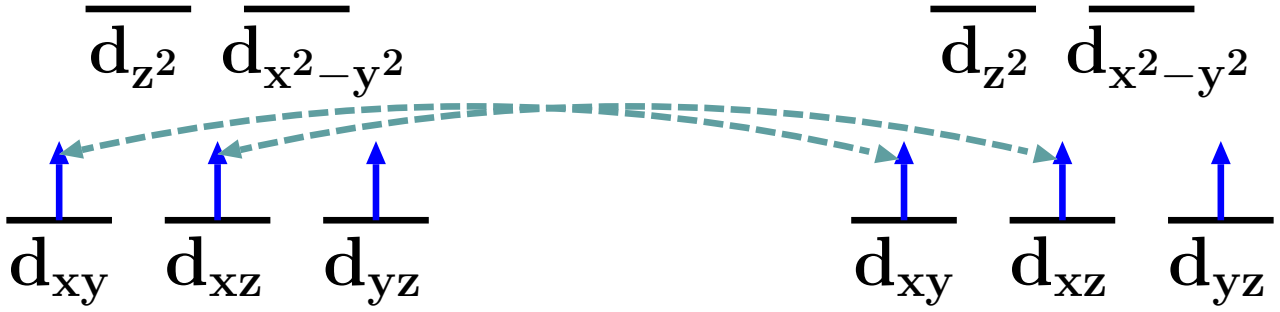
Super-échange via ligands : contribution **AFM**

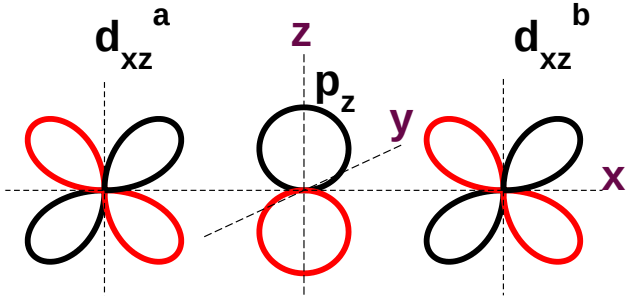
Interaction entre deux atomes

Couplage ponté entre atomes identiques à plusieurs couches ouvertes

Exemple : Mn^{4+}–**O**–Mn^{4+}

Couplage magnétique





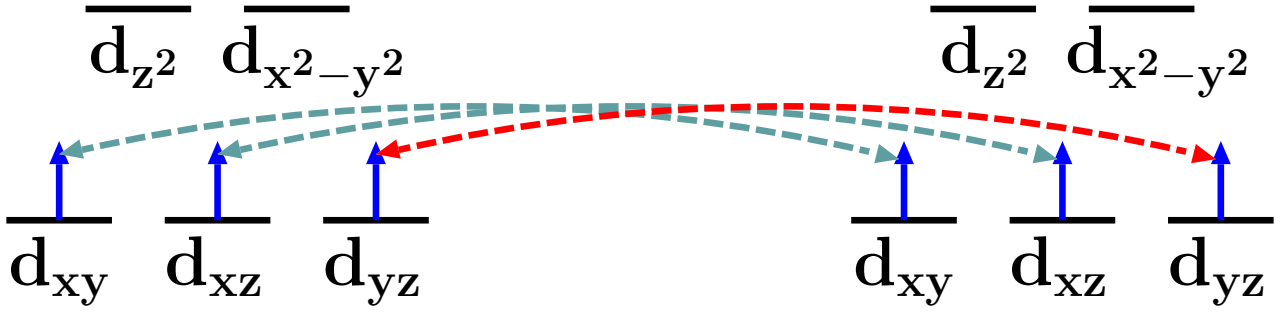
Super-échange via ligands : contribution **AFM**

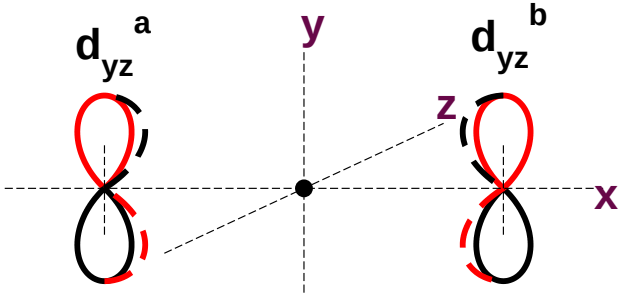
Interaction entre deux atomes

Couplage ponté entre atomes identiques à plusieurs couches ouvertes

Exemple : Mn^{4+}–**O**–Mn^{4+}

Couplage magnétique





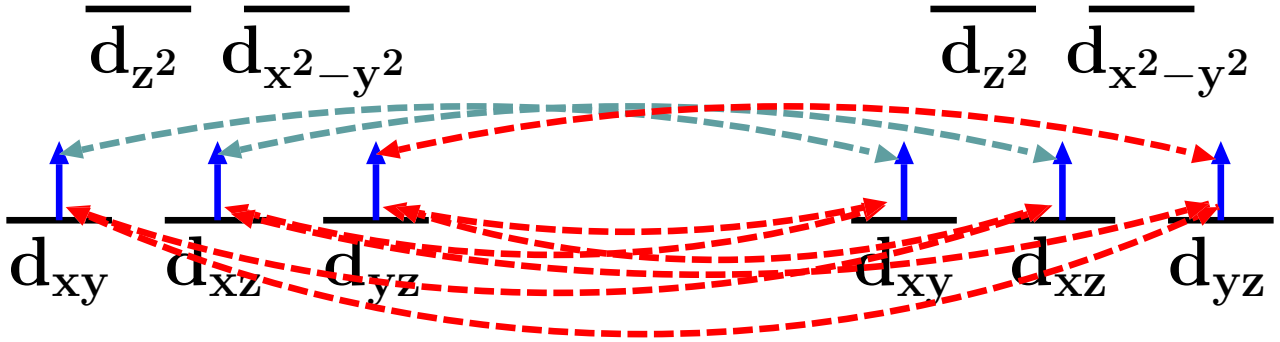
Pas de super-échange via ligands : contribution **FM**

Interaction entre deux atomes

Couplage ponté entre atomes identiques à plusieurs couches ouvertes

Exemple : Mn^{4+}–**O**–Mn^{4+}

Couplage magnétique



Autres contributions : **FM**

Interaction entre deux atomes

Couplage ponté entre atomes identiques à plusieurs couches ouvertes

Exemple : Mn^{4+}**–O–**Mn^{4+}

Couplage magnétique

Résultat :

$2\times$ **AFM** $\sim 2\times(-30)\,\mathrm{meV} + 7\times$ **FM** $\sim 7\times 3\,\mathrm{meV}$

$\longrightarrow$ Généralement antiferromagnetique

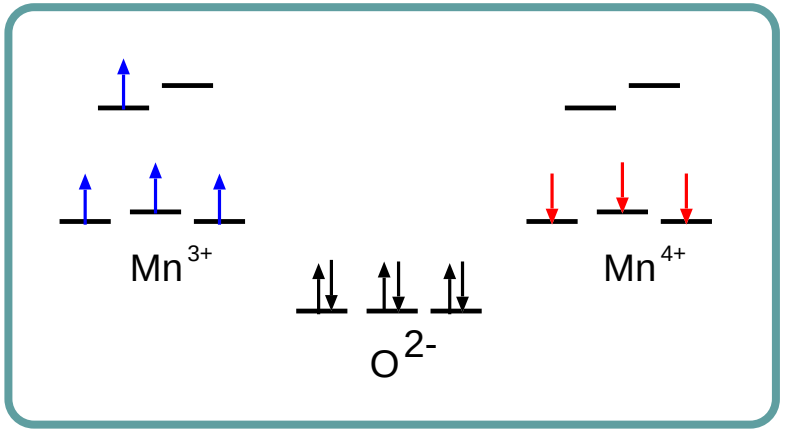
Ex : $\mathrm{SrMnO_3}$

Interaction entre deux atomes

Double échange

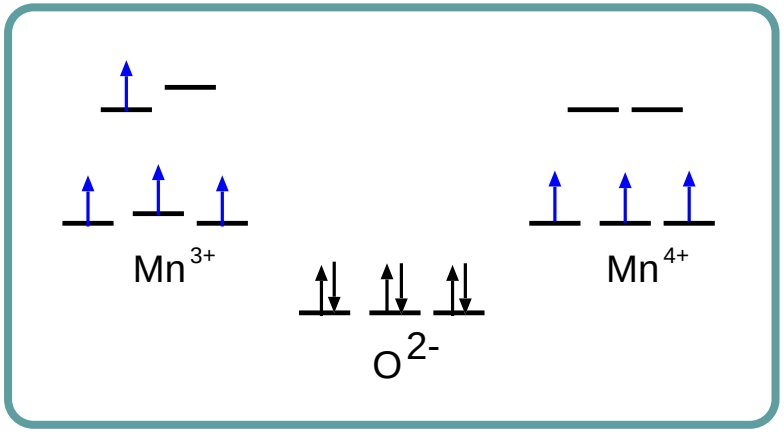
Atomes HS avec un nombre d'électrons différent

AFM



ou

FM



Compétition entre

couplages FM / couplages AFM

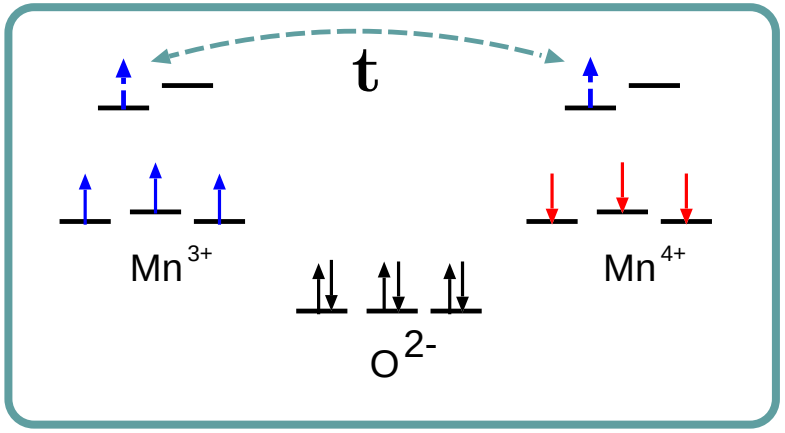
$\longrightarrow$ échange AFM

Interaction entre deux atomes

Double échange

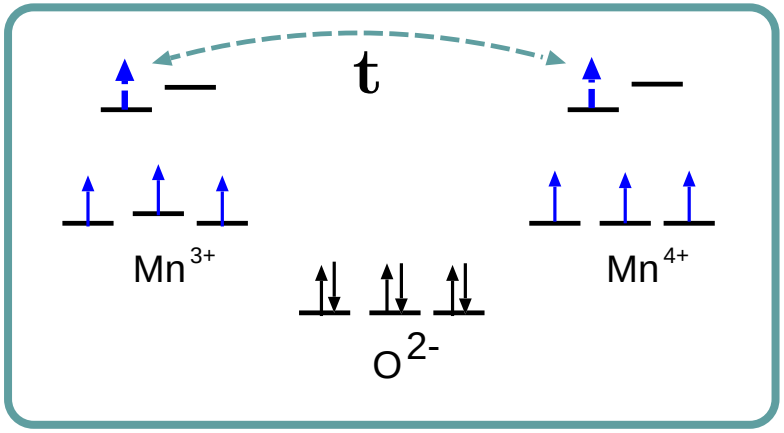
Atomes HS avec un nombre d'électrons différent

AFM



ou

FM



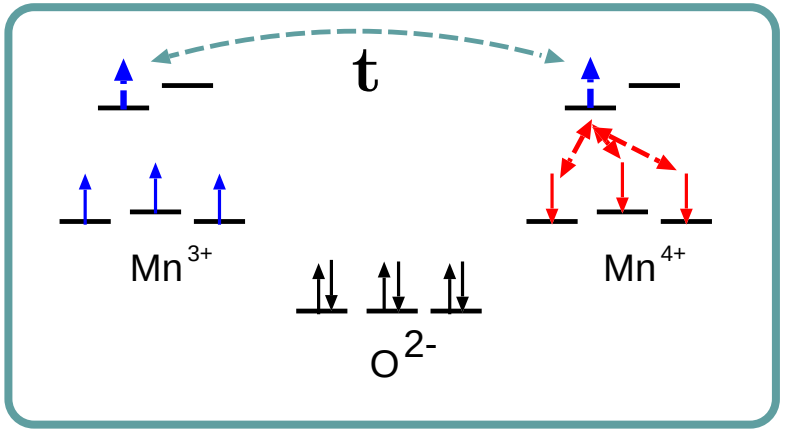
Effet de la délocalisation

Interaction entre deux atomes

Double échange

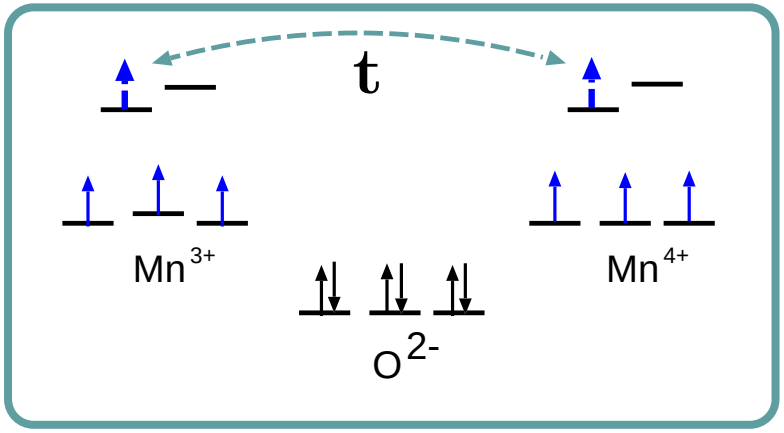
Atomes HS avec un nombre d'électrons différent

AFM



ou

FM



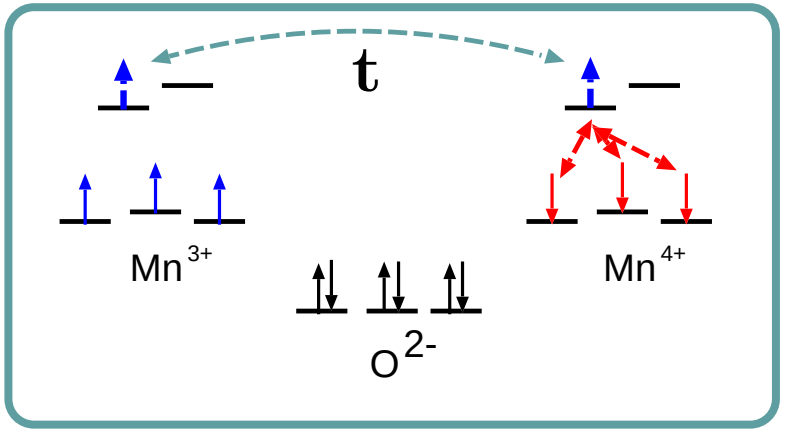
couplages AFM $\longrightarrow$ **gain :** énergie de délocalisation
perte : échange intra-atom. (qq 300 meV)

Interaction entre deux atomes

Double échange

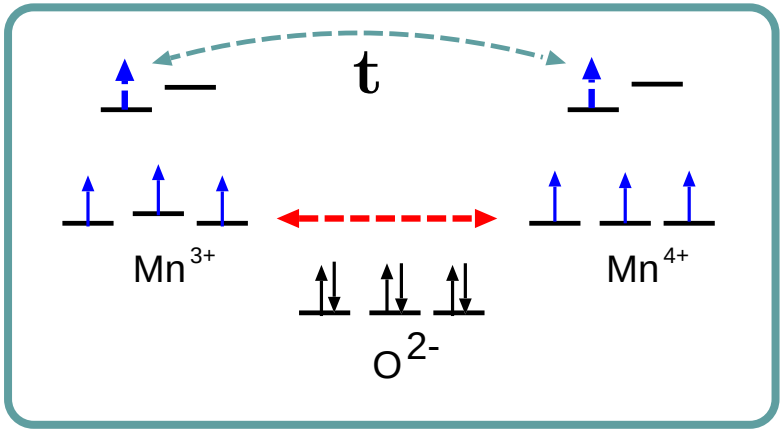
Atomes HS avec un nombre d'électrons différent

AFM



ou

FM



couplages AFM $\longrightarrow$ **gain :** énergie de délocalisation
perte : échange intra-atom. (qq 300 meV)

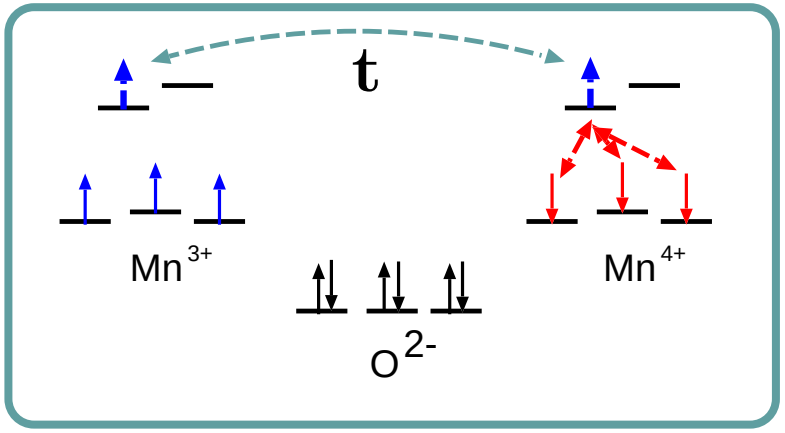
couplages FM $\longrightarrow$ **gain :** énergie de délocalisation
perte : échange inter-atom. (qq 10 meV)

Interaction entre deux atomes

Double échange

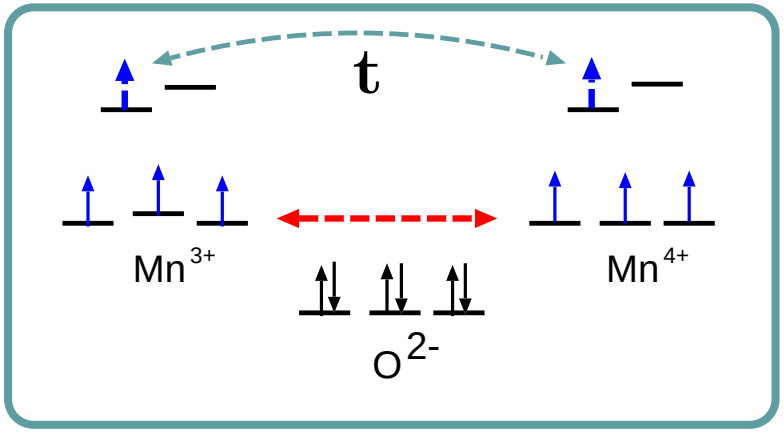
Atomes HS avec un nombre d'électrons différent

AFM



ou

FM



couplages FM favorable

Le système infini
Plan

1. Les fortes corrélations électroniques, qu'est ce que c'est ?
2. L'atome dans son environnement
3. Interaction entre deux atomes
4. Le système infini
   4.1 La structure de bande

Le système infini

La structure de bande

L'atome ou la brique de base

- Orbitales qui portent la phys. (resp. prop. basse énergie)
- Energies orbitalaires : $\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$

Le système infini

La structure de bande

L'atome ou la brique de base

- Orbitales qui portent la phys. (resp. prop. basse énergie)
- Energies orbitalaires : $\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$

Les interactions

- tranferts, coulomb, échange
- Modèle type Hubbard (électrons)

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \sum_{<i,j>} t_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \sum_{<i,j>} V_{i,j} \hat{n}_i \hat{n}_j$$

Le système infini

La structure de bande

L'atome ou la brique de base

- Orbitales qui portent la phys. (resp. prop. basse énergie)
- Energies orbitalaires : $\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$

Les interactions

- tranferts, coulomb, échange
- Modèle type Hubbard (électrons)
- Modèle de spin, type Heisenberg

$$\hat{H} = \sum_{<i,j>} J_{i,j} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$$

Le système infini

La structure de bande

- Partie (ou approximation) à $1\bar{e}$
- Base d'irrep du groupe de symétrie (de translation) : $\vec{k}$
- Diagonalisation (plusieurs bandes)

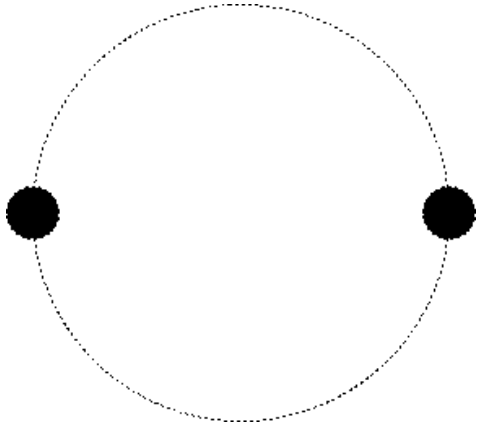
Le système infini

La structure de bande

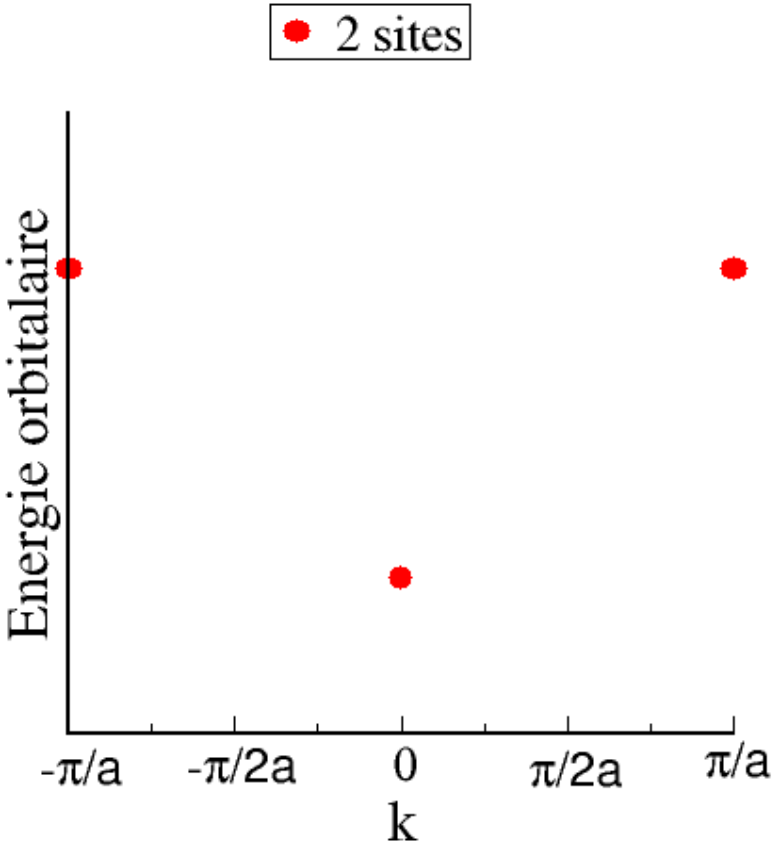
- Partie (ou approximation) à $1\bar{e}$
- Base d'irrep du groupe de symétrie (de translation) : $\vec{k}$
- Diagonalisation (plusieurs bandes)

Exemple chaîne 1D

- **2 sites**



Posons $k = p\frac{\pi}{Na}$
$p = -(\frac{N}{2} - 1)a, \ldots, \frac{N}{2}a$



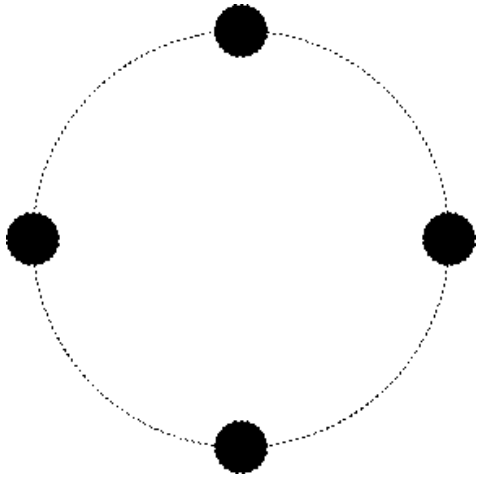
Le système infini

La structure de bande

- Partie (ou approximation) à $1\bar{e}$
- Base d'irrep du groupe de symétrie (de translation) : $\vec{k}$
- Diagonalisation (plusieurs bandes)

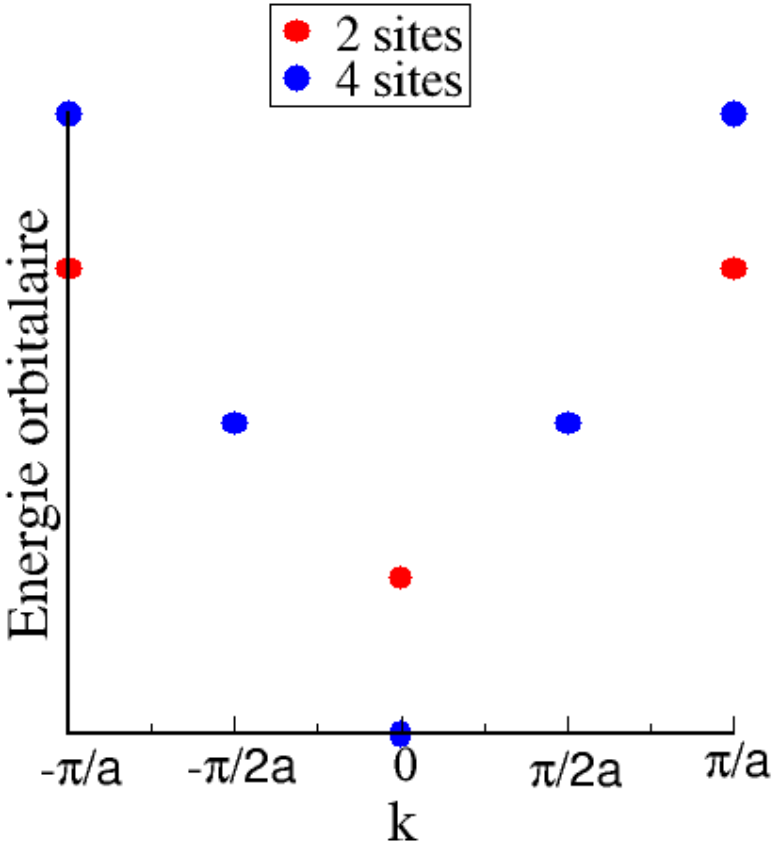
Exemple chaîne 1D

- **4 sites**



Posons $k = p\frac{\pi}{Na}$

$p = -(\frac{N}{2} - 1)a, \ldots, \frac{N}{2}a$



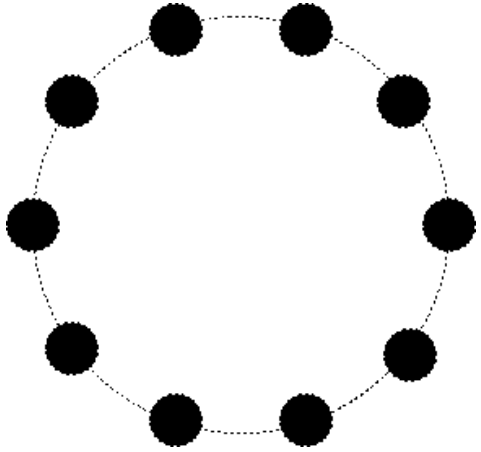
Le système infini

La structure de bande

- Partie (ou approximation) à $1\bar{e}$
- Base d'irrep du groupe de symétrie (de translation) : $\vec{k}$
- Diagonalisation (plusieurs bandes)

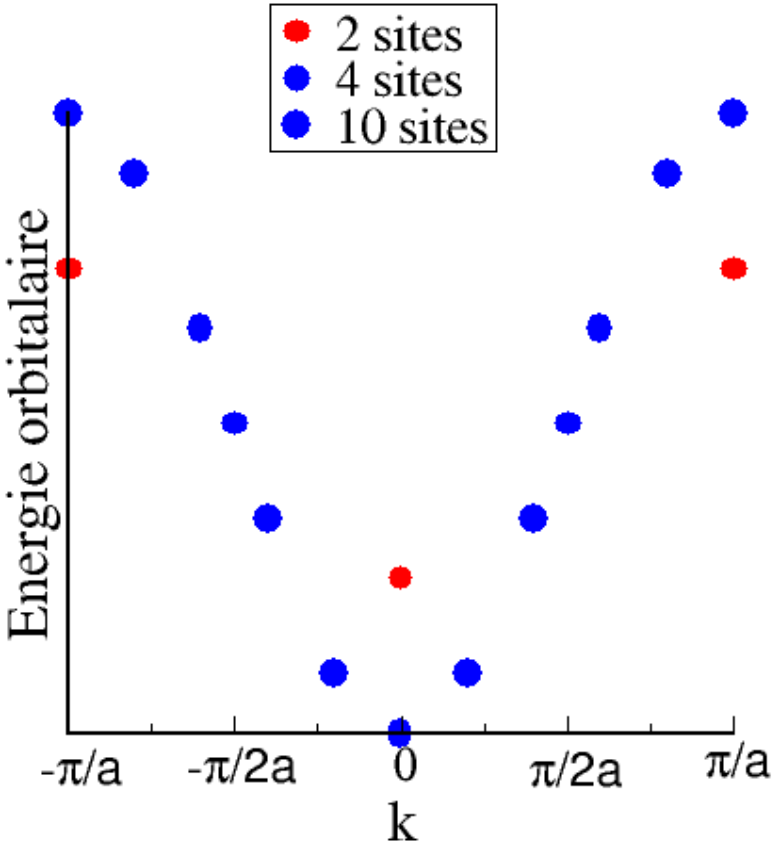
Exemple chaîne 1D

- **10 sites**



Posons $k = p\frac{\pi}{Na}$

$p = -(\frac{N}{2} - 1)a, \ldots, \frac{N}{2}a$



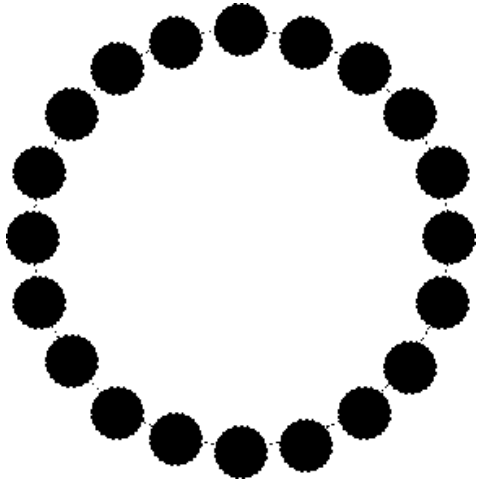
Le système infini

La structure de bande

- Partie (ou approximation) à $1\bar{e}$
- Base d'irrep du groupe de symétrie (de translation) : $\vec{k}$
- Diagonalisation (plusieurs bandes)

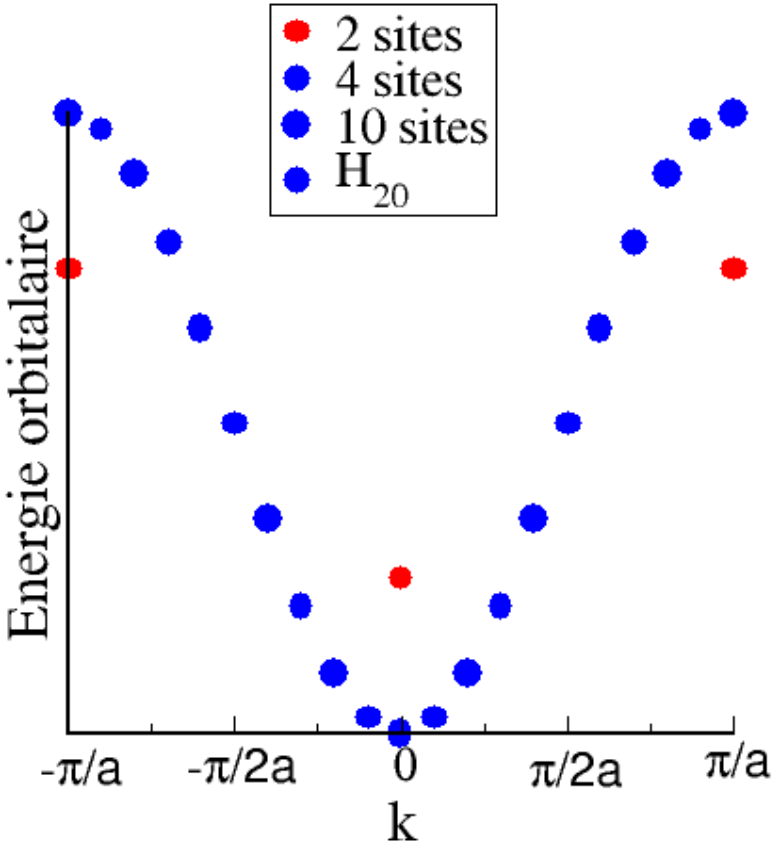
Exemple chaîne 1D

- **20 sites**



Posons $k = p\frac{\pi}{Na}$

$p = -(\frac{N}{2} - 1)a, \ldots, \frac{N}{2}a$



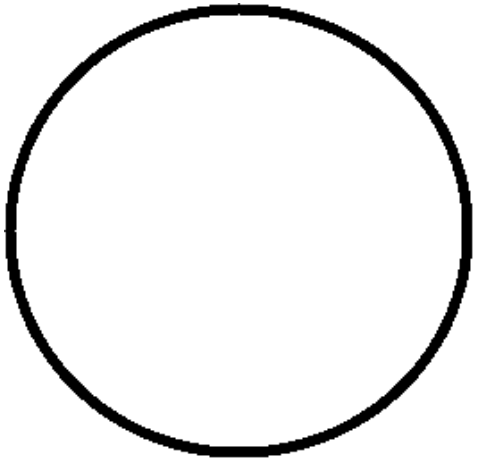
Le système infini

La structure de bande

- Partie (ou approximation) à $1\bar{e}$
- Base d'irrep du groupe de symétrie (de translation) : $\vec{k}$
- Diagonalisation (plusieurs bandes)

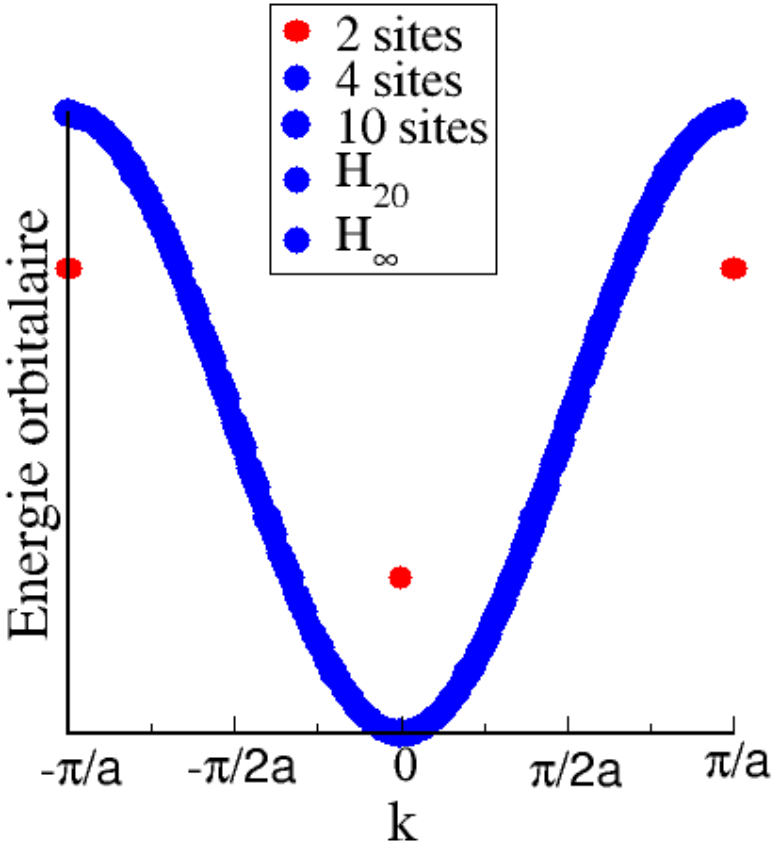
Exemple chaîne 1D

- **Chaîne infinie**

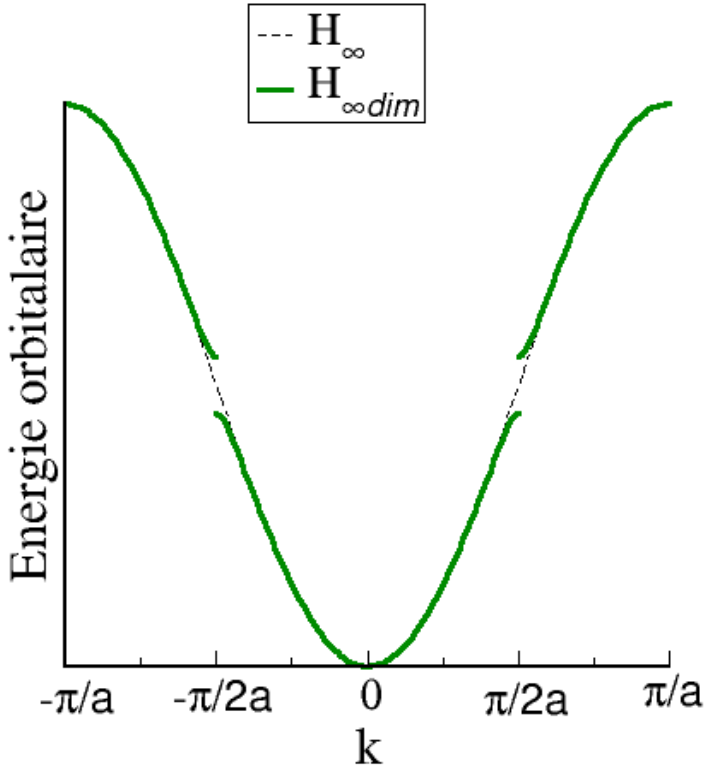


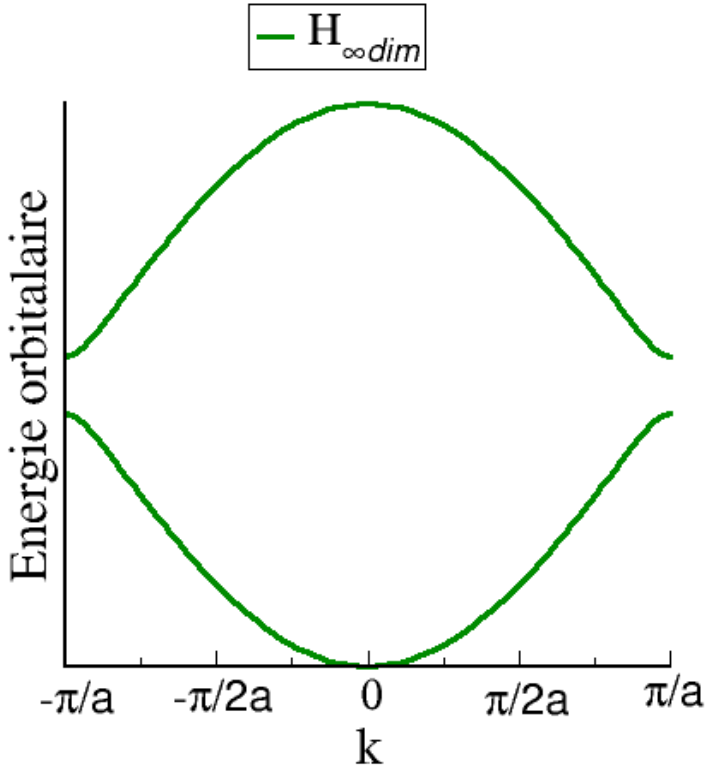
Posons $k = p\frac{\pi}{Na}$

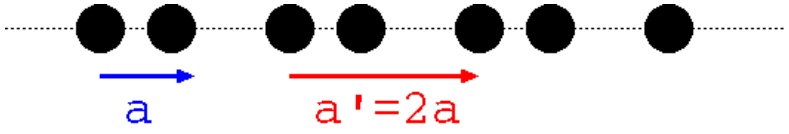
$p = -(\frac{N}{2} - 1)a, \ldots, \frac{N}{2}a$



1D plusieurs bandes : chaîne dimérisée







Conclusion

Comment analyser un problème ?

- **Splitting des orbitales**
  $\longrightarrow$ champ de ligand et symétrie locale
- **Etat de spin atomique :**
  compétition splitting / échange de Hund
- **Couplage entre les atomes, 1 couche ouverte / atome :**
  Si interaction pontée par les ligands : en général AFM
  Si interaction non-pontée par les ligands : en général FM
- **Couplage entre les atomes, plusieurs couches ouvertes :**
  Si pas de délocalisation possible : en général AFM
  Si délocalisation possible : en général FM

Attention : **ces règles ne sont valides qu'en général**

Regarder au cas par cas

Quelques références

- Nombreux livres sur la théorie du champ de ligand.
- J. B. Goodenough, *« Magnetism and chemical bond »*, Interscience publishers (1963).
- P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey et J. P. Malrieu, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4007 (1981).
- M.B. Lepetit, *Recent Research Developments in Quantum Chemistry 3*, p. 143, Transword Research Network (2002).

Quelques suppléments

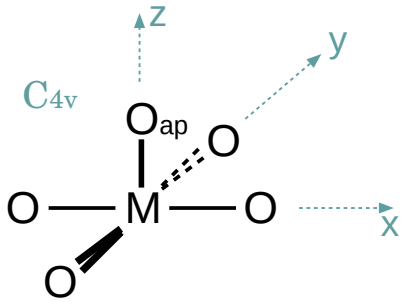
2. L'atome dans son environnement
   - Quelques exemples classiques d'environnements
     - La pyramide à base carrée
     - le plan carré
     - Le tétraèdre
     - La pyramide à base triangulaire

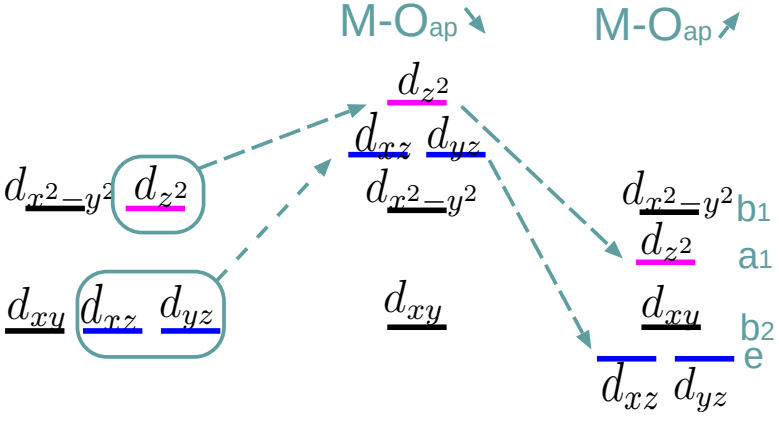
L'atome dans son environnement

Exemples : pyramide à base carrée

Ex : oxydes de cuivre, vanadium, supra haute T_c

Pyramide à base carrée



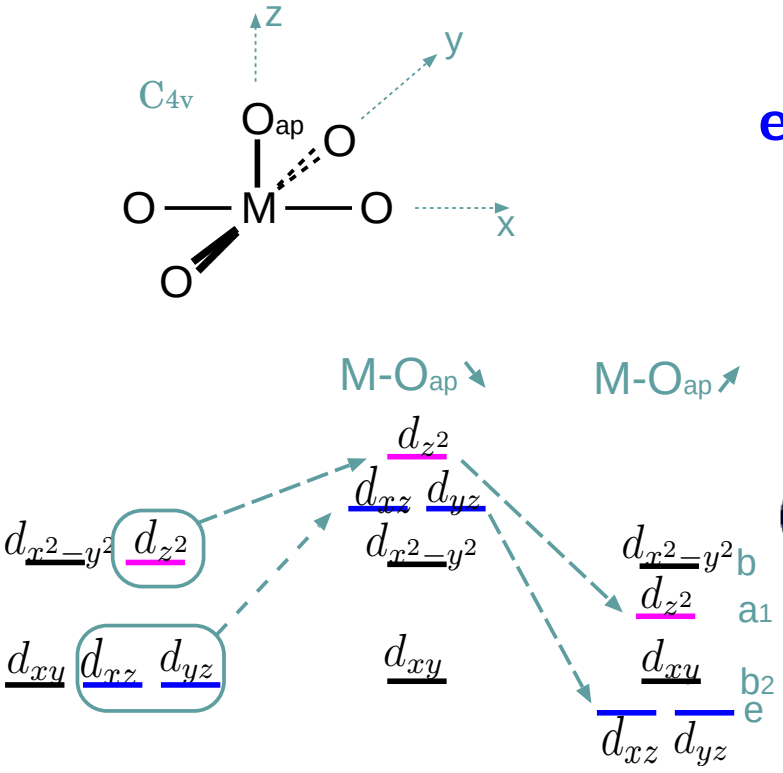


L'atome dans son environnement

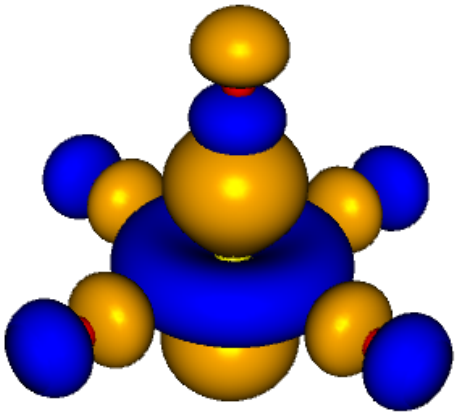
Exemples : pyramide à base carrée

Ex : oxydes de cuivre, vanadium, supra haute T_c

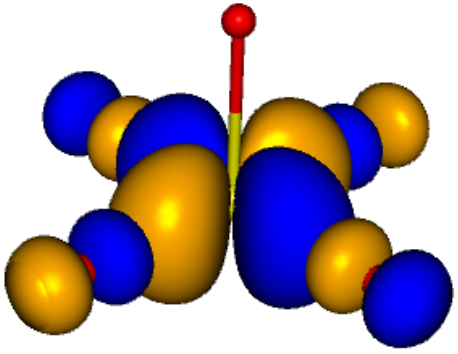
Pyramide à base carrée



e_g : d_{z^2}



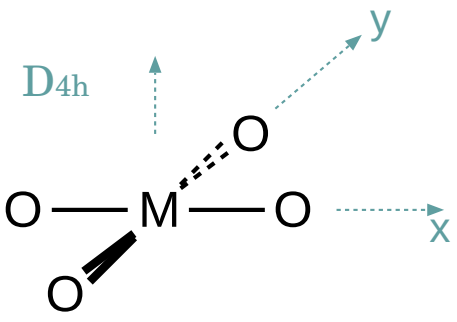
e_g : $d_{x^2-y^2}$

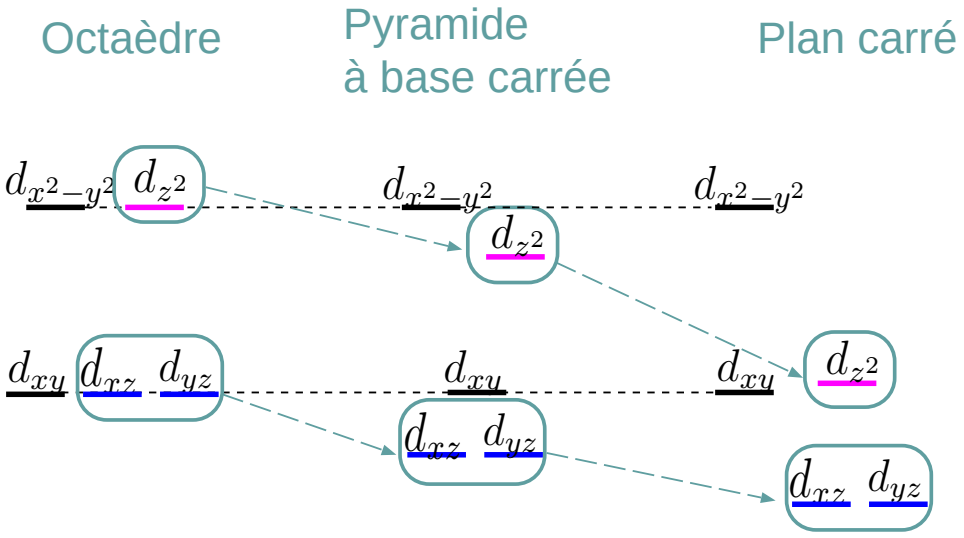


L'atome dans son environnement

Exemples : plan carré

Pyramide à base carrée

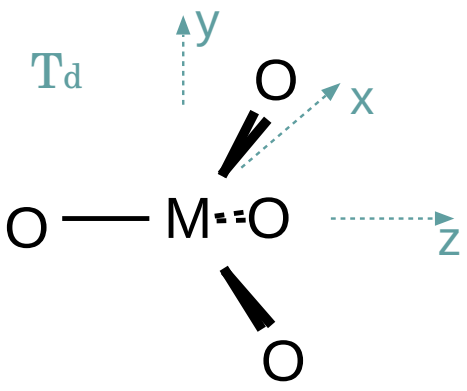




L'atome dans son environnement

Exemples : tétraèdre, pyramide à base triangulaire

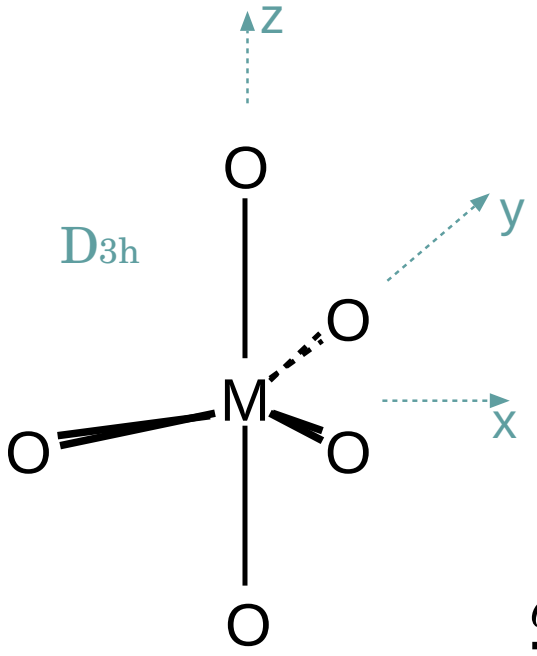
Tétrahèdre



d_{xy} d_{xz} d_{yz} t2

d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ e

Bi-pyramide à base triangulaire



d_{z^2} a'1

d_{xy} d_{xz} e'

d_{xy} $d_{x^2-y^2}$ e''