



Laboratoire de CRIStallographie
et sciences des MATériaux
CRISMAT, Caen, France



Chimie quantique Théorie orbitale et interactions qualitatives

Marie-Bernadette LEPETIT

CRISMAT, Caen

Ecole GDR Matériaux et Interactions en COmpétition
5-11 juin 2010, Aussois

Plan du cours

1. Fortes corrélations électroniques
2. L'atome de métal de transition dans son environnement
 - ▶ Ordre orbitalaire
 - ▶ Etat fondamental atomique
3. Interaction entre deux atomes magnétiques
 - ▶ Différents termes du couplage entre deux orb. magnétiques
 - ▶ Influence de la géométrie
 - ▶ Couplage entre atomes à plusieurs couches ouvertes

Fortes corrélations électroniques

Hamiltonien électronique

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2}_{\text{énergie cinétique des électrons}} \underbrace{-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_{At}} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}}_{\text{attraction électron-noyaux}}$$
$$+ \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{répulsion électron-électron}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_{At}} \sum_{J=1}^{I-1} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}}_{\text{répulsion noyau-noyau}}$$

Fortes corrélations électroniques

Hamiltonien électronique en unités atomiques

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

Fortes corrélations électroniques

Hamiltonien électronique en unités atomiques

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

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.

Fortes corrélations électroniques

Hamiltonien électronique en unités atomiques

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

$$\hat{H}_{\text{Hubbard}} = \underbrace{\sum_i \varepsilon_i \hat{n}_i}_{\text{énergies orbitales}} + \underbrace{\sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \left(\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} + \text{c.c.} \right)}_{\text{transferts}} + \dots$$

Fortes corrélations électroniques

Hamiltonien électronique en unités atomiques

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

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

Fortes corrélations électroniques

Hamiltonien électronique en unités atomiques

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

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

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

etc ...

Fortes corrélations électroniques

Quels systèmes ?

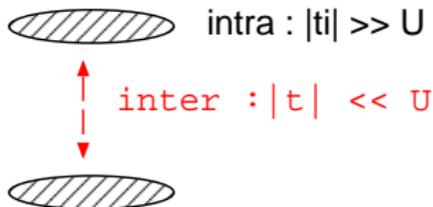
Modèle de Hubbard

$$U \gg |t|$$

t faible \rightarrow ex : organiques

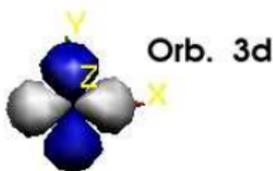
Plus généralement

$$U, V, |J_H| \gg |t|, |\delta\epsilon|$$



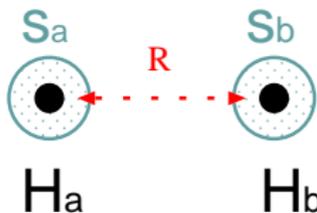
U fort \rightarrow ex : orb. de faible extension spatiale

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



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

$$\Psi = \cos \epsilon |\sigma_g \bar{\sigma}_g\rangle - \sin \epsilon |\sigma_u \bar{\sigma}_u\rangle$$

$$= \cos \nu (|s_a \bar{s}_b\rangle + |s_b \bar{s}_a\rangle) \\ + \sin \nu (|s_a \bar{s}_a\rangle + |s_b \bar{s}_b\rangle)$$

Fortes corrélations électroniques

L'exemple le plus simple H_2 à grande distance



H_a

H_b

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

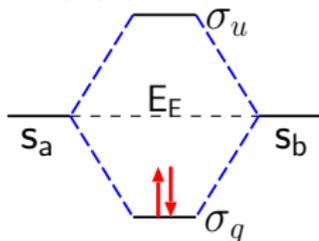
$$\sigma_u = (s_a - s_b)/\sqrt{2}$$

R faible : état fondamental

$$\Psi = |\sigma_g \bar{\sigma}_g\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (|s_a \bar{s}_b\rangle + |s_b \bar{s}_a\rangle) + \frac{1}{\sqrt{2}} (|s_a \bar{s}_a\rangle + |s_b \bar{s}_b\rangle)$$

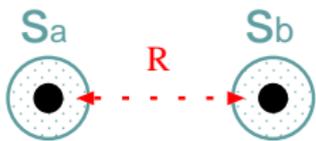
R faible



$R = R_0 \Rightarrow |t| \gg U$
1 seul déterminant de réf.

Fortes corrélations électroniques

L'exemple le plus simple H_2 à grande distance



H_a

H_b

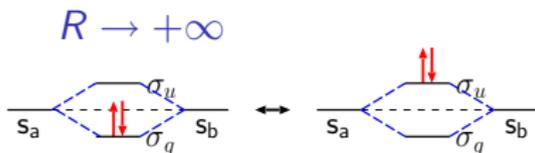
$$\sigma_g = (s_a + s_b)/\sqrt{2}$$

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

$R \rightarrow +\infty$: état fondamental

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} |\sigma_g \bar{\sigma}_g\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |\sigma_u \bar{\sigma}_u\rangle$$

$$= |s_a \bar{s}_b\rangle + |s_b \bar{s}_a\rangle$$



$$R \rightarrow +\infty \Rightarrow |t| \ll U$$

pas de représentation
mono-det.

Le métal de transition dans son environnement

Plan

1. Fortes corrélations électroniques
2. L'atome de métal de transition dans son environnement
 - 2.1 Levée de dégénérescence orbitalaire
 - ▶ La théorie de champs de ligands
 - ▶ Quelques exemples classique d'environnements
 - 2.2 Trouver l'état fondamental atomique
 - ▶ Les paramètres importants
 - ▶ Exemples
 - ▶ La distorsion de Jahn-Teller
3. Interaction entre deux atomes magnétiques

Le métal de transition dans son environnement

Levée de dégénérescence orbitale

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 $\langle \text{orb. métal} | \text{orb. ligand} \rangle$ max. \implies orb. métal \nearrow

2. vides

- ▶ recouvrement $\langle \text{orb. métal} | \text{orb. ligand} \rangle$ max. \implies orb. métal \searrow

Le métal de transition dans son environnement

La théorie de champs de ligands

Une image simple : la théorie des liaisons fortes / Hückel

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

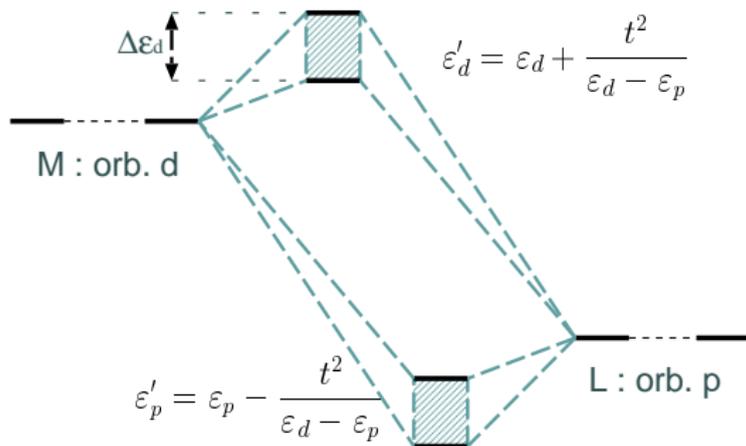
Pour Chaque irrep.

$$\begin{pmatrix} d_1 & \dots & d_n & p_1 & \dots & p_m \\ \varepsilon_d & & & t_{11} & \dots & t_{1m} \\ & \dots & & \vdots & & \vdots \\ & & \varepsilon_d & t_{n1} & \dots & t_{nm} \\ t_{11} & \dots & t_{n1} & \varepsilon_p & & \\ \vdots & & & & \dots & \\ t_{1m} & \dots & t_{nm} & & & \varepsilon_p \end{pmatrix}$$

Le métal de transition dans son environnement

La théorie de champs de ligands

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



Orb. restent

quasi-atomiques

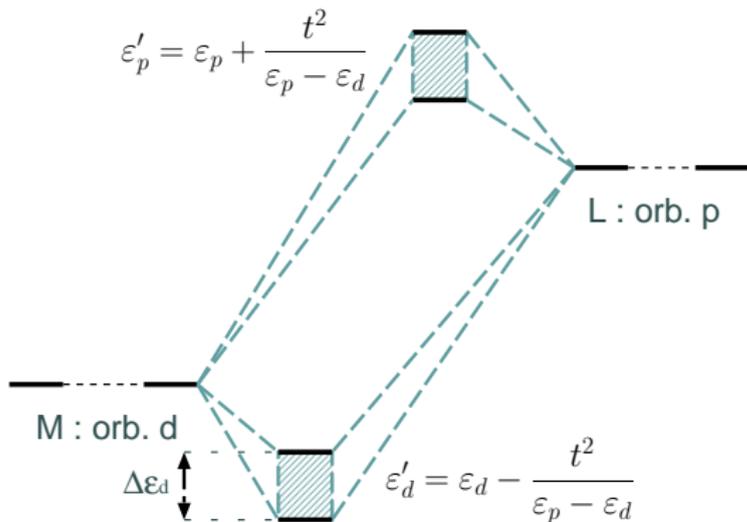
$$\varphi'_d = \varphi_d + \frac{t}{\varepsilon_d - \varepsilon_p} \varphi_p$$

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

Le métal de transition dans son environnement

La théorie de champs de ligands

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



Orb. restent
quasi-atomiques

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

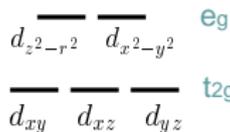
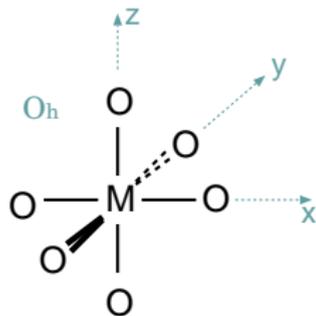
$$\varphi'_p = \varphi_p + \frac{t}{\varepsilon_p - \varepsilon_d} \varphi_d$$

Le métal de transition dans son environnement

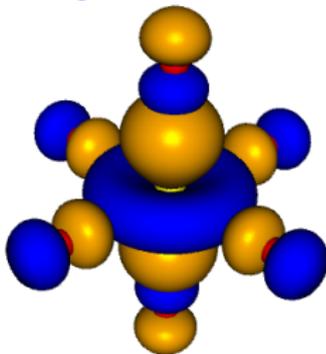
Exemples : Octaèdre

Ex : perovskites

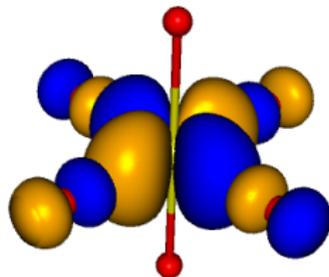
Octaèdre



$e_g : d_{z^2}$



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

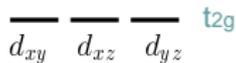
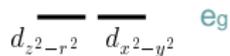
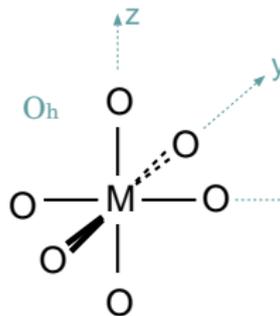


Le métal de transition dans son environnement

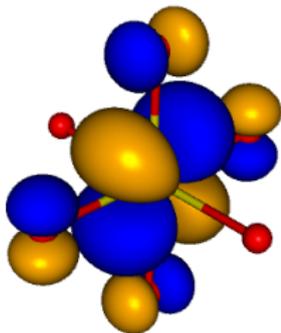
Exemples : Octaèdre

Ex : perovskites

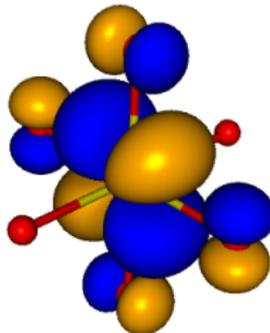
Octaèdre



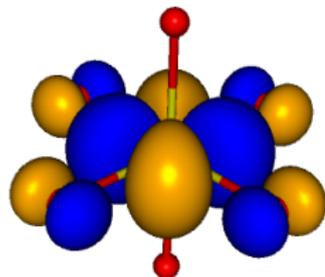
$t_{2g} : d_{xz}$



$t_{2g} : d_{yz}$



$t_{2g} : d_{xy}$

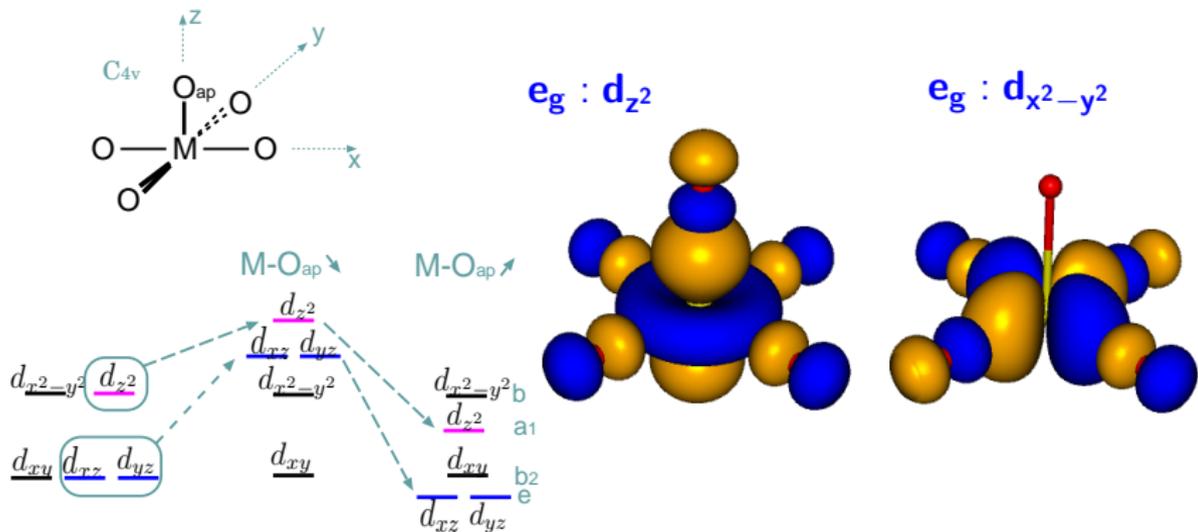


Le métal de transition dans son environnement

Exemples : pyramide à base carrée

Ex : oxydes de cuivre, vanadium, supra haute T_c

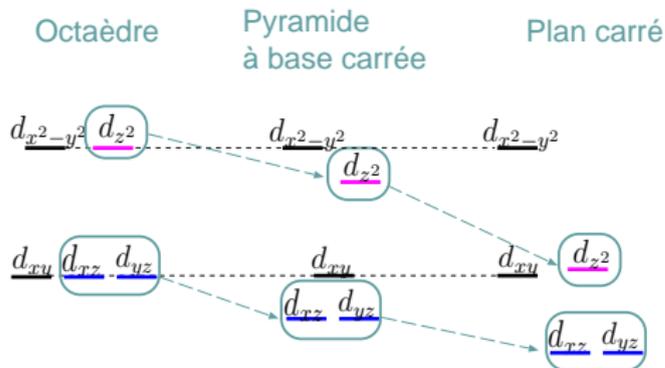
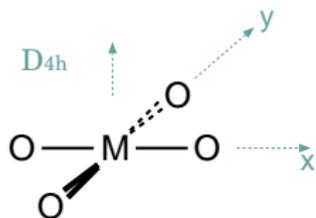
Pyramide à base carrée



Le métal de transition dans son environnement

Exemples : plan carré

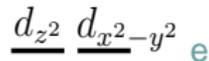
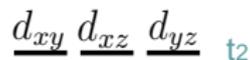
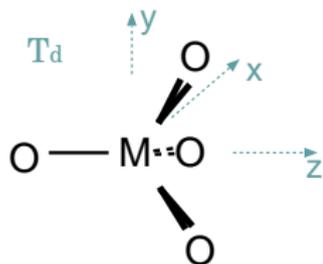
Pyramide à base carrée



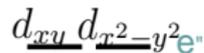
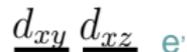
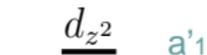
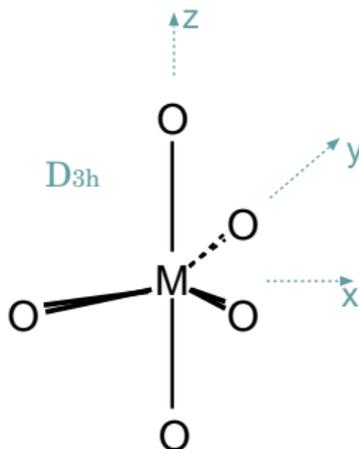
Le métal de transition dans son environnement

Exemples : tétraèdre, pyramide à base triangulaire

Tétraèdre



Bi-pyramide à base triangulaire



Le métal de transition dans son environnement

Déterminer l'état fond. atomique

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

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

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

Le métal de transition dans son environnement

Déterminer l'état fond. atomique

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

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

Le métal de transition dans son environnement

Déterminer l'état fond. atomique

- ▶ **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
⇒ **relation seulement approximative**
- $V_{i,j} J_{H i,j}$ **dépendent de i et j**
en général différence faible
ds qq cas pourtant cruciale : Na_xCoO_2

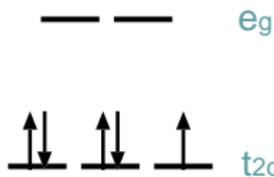
Le métal de transition dans son environnement

Quelques exemples

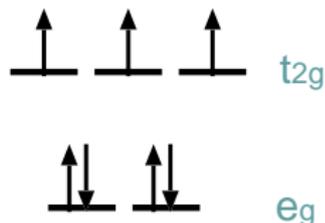
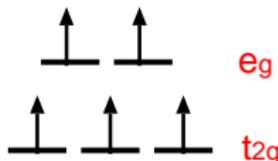
Octaèdre

Tétraèdre

d(M-L) faible



d(M-L) grande



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

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

$$E_{HS} - E_{BS} = < 2\delta + 2U' - 2U - 6J_H$$

$$\simeq 2\delta - 10J_H$$

$$\delta = 0 \dots \text{qqeV}$$

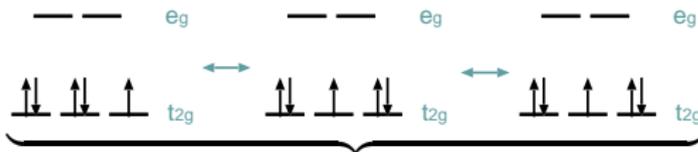
$$U = 3 \dots 8\text{eV}$$

$$J_H = 0.3 \dots 1\text{eV}$$

Le métal de transition dans son environnement

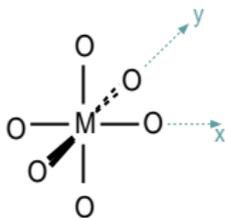
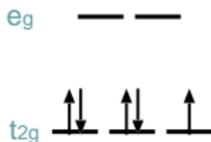
Distorsion Jahn-Teller

Etat fond. dégénéré

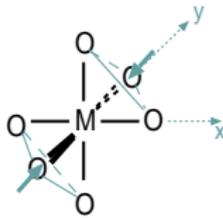
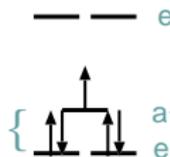


\Rightarrow Distorsion locale \Rightarrow levée de dégénérescence \Rightarrow \ energy

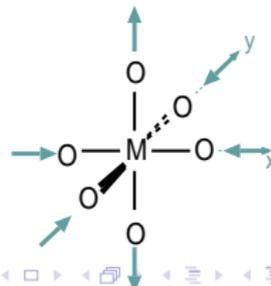
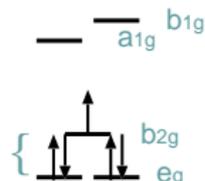
O_h



C_{3v}



D_{4h}



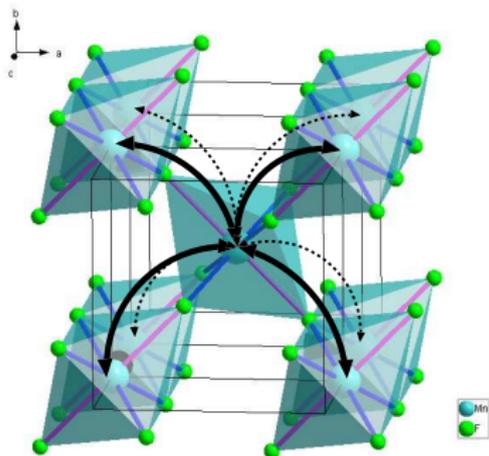
Interaction entre deux atomes magnétiques

Plan

1. Fortes corrélations électroniques
2. L'atome de métal de transition dans son environnement
3. Interaction entre deux atomes magnétiques
 - 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

Interaction entre deux atomes magnétiques

Quelles interactions effectives, quel contenu ?

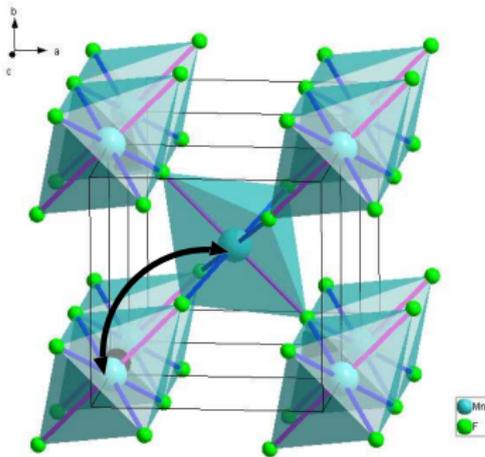


Interactions

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

Interaction entre deux atomes magnétiques

Quelles interactions effectives, quel contenu ?



Interactions

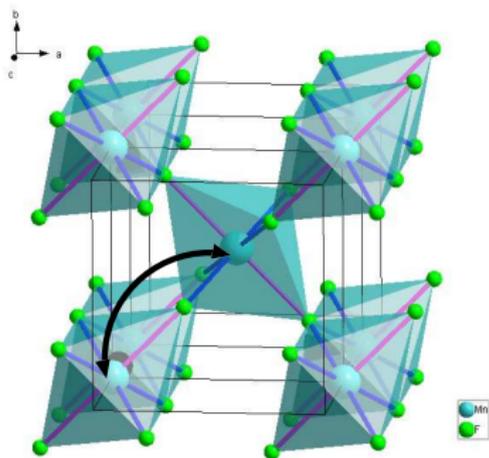
- ▶ transferts ($c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$)
- ▶ échanges ($\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$)
- ▶ répulsion Coulombienne ($n_i n_j$)

Mécanismes

- ▶ direct
(interaction $\text{Mn}_1(d) - \text{Mn}_2(d')$ nue)

Interaction entre deux atomes magnétiques

Quelles interactions effectives, quel contenu ?



Interactions

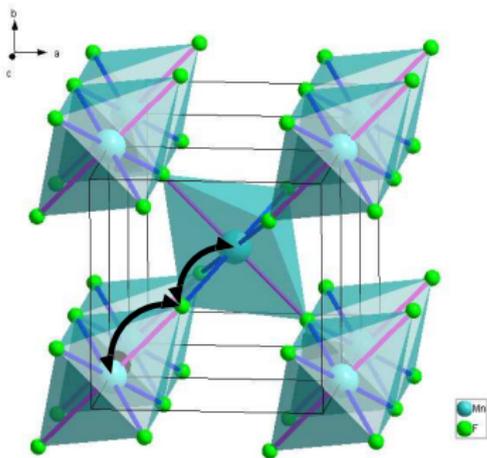
- ▶ transferts ($c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$)
- ▶ échanges ($\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$)
- ▶ répulsion Coulombienne ($n_i n_j$)

Mécanismes

- ▶ direct
(interaction $\text{Mn}_1(d) - \text{Mn}_2(d')$ nue)
- ▶ “through space” (super-échange)

Interaction entre deux atomes magnétiques

Quelles interactions effectives, quel contenu ?



Interactions

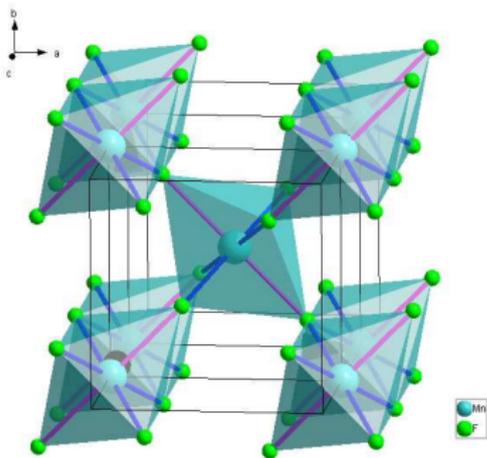
- ▶ transferts ($c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$)
- ▶ échanges ($\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$)
- ▶ répulsion Coulombienne ($n_i n_j$)

Mécanismes

- ▶ direct
(interaction $\text{Mn}_1(d) - \text{Mn}_2(d')$ nue)
- ▶ “through space” (super-échange)
- ▶ via les ligands (“through bridge”)

Interaction entre deux atomes magnétiques

Quelles interactions effectives, quel contenu ?



Interactions

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

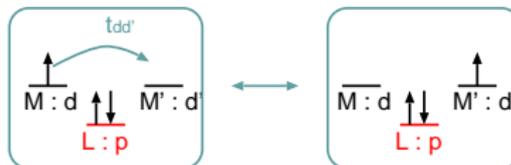
Mécanismes

- ▶ direct
(interaction $\text{Mn}_1(d) - \text{Mn}_2(d')$ nue)
- ▶ “through space” (super-échange)
- ▶ via les ligands (“through bridge”)
- ▶ écrantage

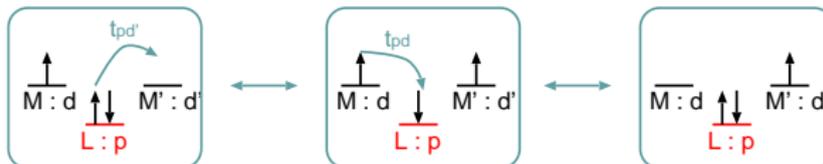
Interaction entre deux atomes magnétiques

Mécanismes de transfert

- ▶ direct : $t_0 = t_{dd'}$



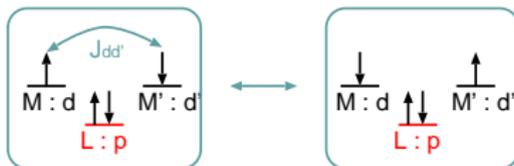
- ▶ via les ligands : $t_2 = -\frac{t_{pd}t_{pd'}}{\delta_{pd} - U_p}$



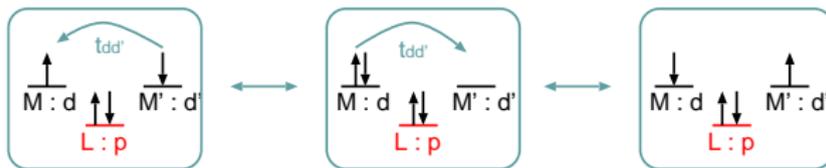
Interaction entre deux atomes magnétiques

Mécanismes d'échange

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



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



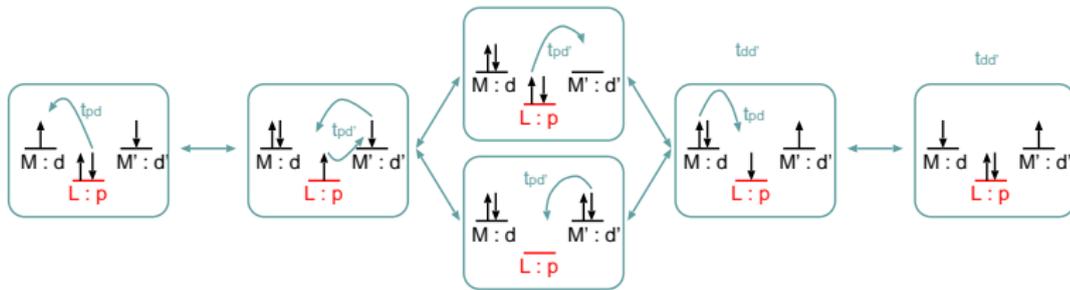
Interaction entre deux atomes magnétiques

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 $\sim 100 - 200\text{meV}$

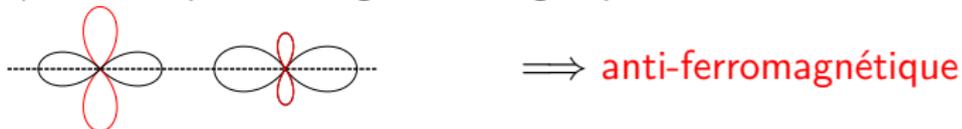


Interaction entre deux atomes magnétiques

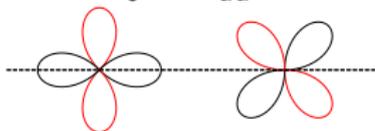
Influence de la géométrie : systèmes non pontés

- ▶ $d(M-M')$ 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



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

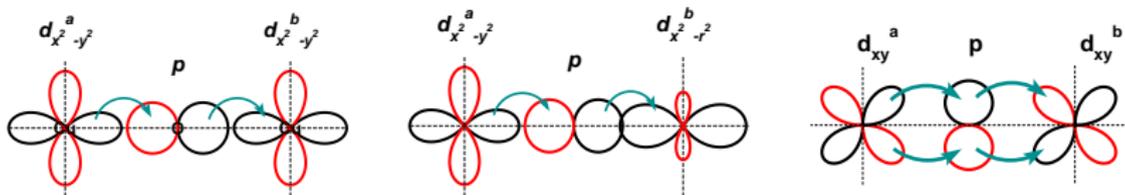


Interaction entre deux atomes magnétiques

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.)

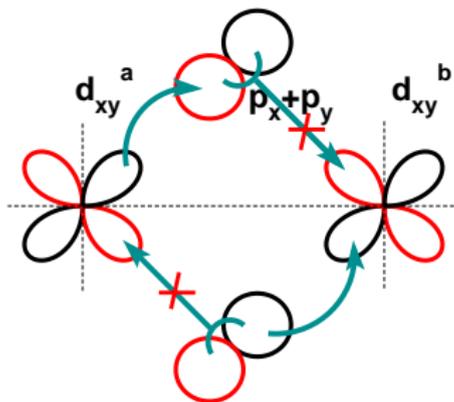
Si $t_{pd}t_{pd'} \neq 0$ anti-ferromagnétique (jusqu'à qq 100 meV)



Interaction entre deux atomes magnétiques

Influence de la géométrie : systèmes pontés à 90°

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



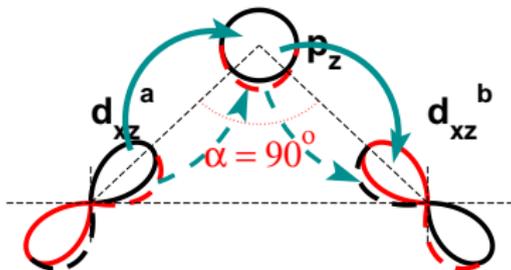
- ▶ interactions via les ligands nulles
- ▶ termes directs dominants : \implies en général **ferromagnétique**
- ▶ Ex : le cas de Cu^{2+} bi-pontés par des oxygènes à 90° .

Interaction entre deux atomes magnétiques

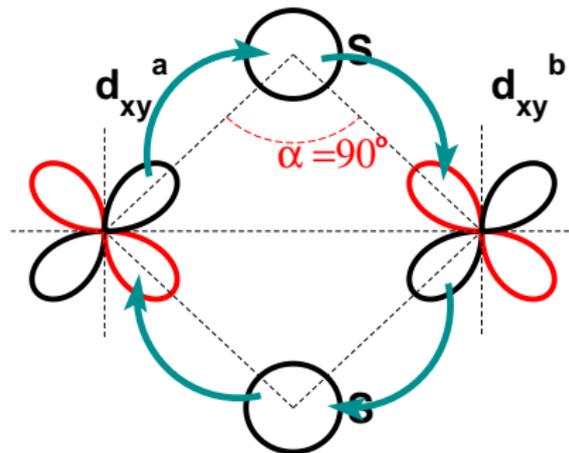
Influence de la géométrie : systèmes pontés à 90°

ATTENTION

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



Couplages AFM amplitude moyenne



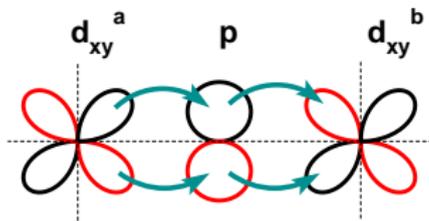
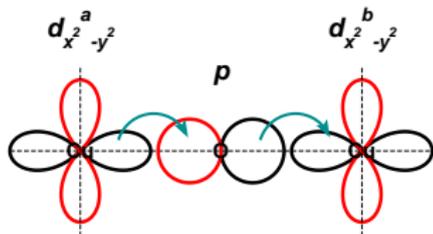
Couplages AFM faible

Interaction entre deux atomes magnétiques

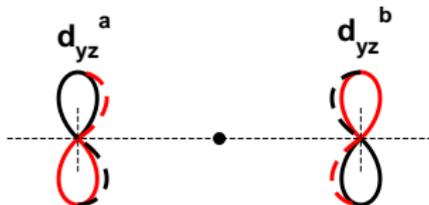
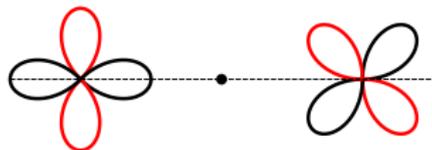
Couplage ponté entre atomes à plusieurs couches ouvertes

Atomes HS identiques à plusieurs orbitales d ouvertes

Selon les orbitales on peut avoir



Couplages AFM



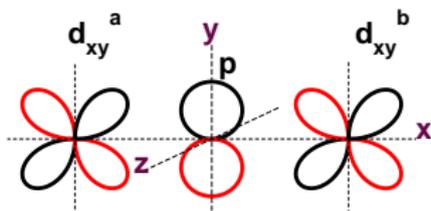
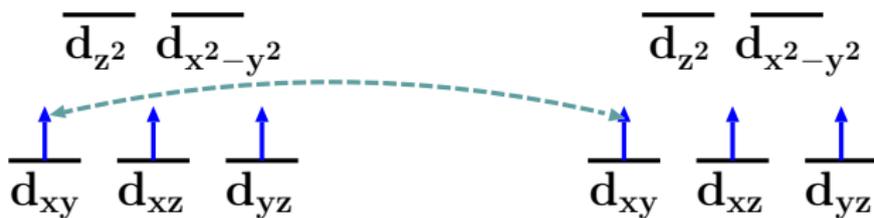
Couplages FM

Interaction entre deux atomes magnétiques

Couplage ponté entre atomes identiques à plusieurs couches ouvertes

Exemple : $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$

Couplage magnétique



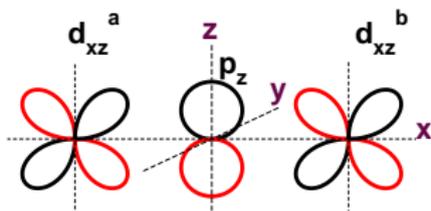
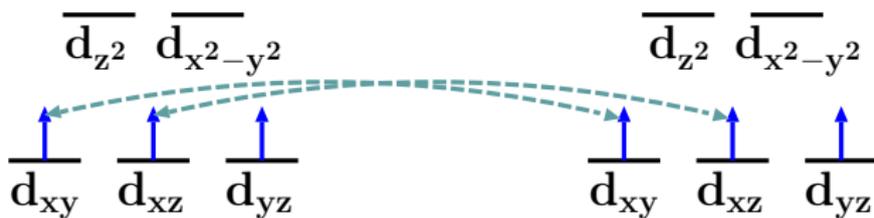
Super-échange via ligands : contribution **AFM**

Interaction entre deux atomes magnétiques

Couplage ponté entre atomes identiques à plusieurs couches ouvertes

Exemple : $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$

Couplage magnétique



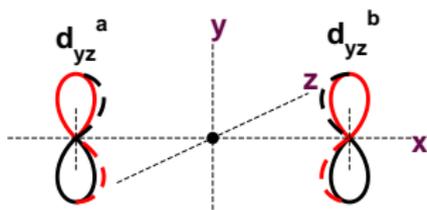
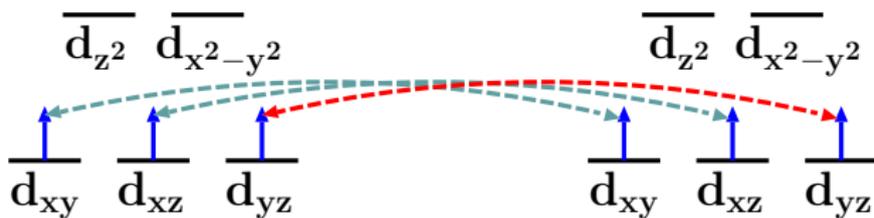
Super-échange via ligands : contribution **AFM**

Interaction entre deux atomes magnétiques

Couplage ponté entre atomes identiques à plusieurs couches ouvertes

Exemple : $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$

Couplage magnétique



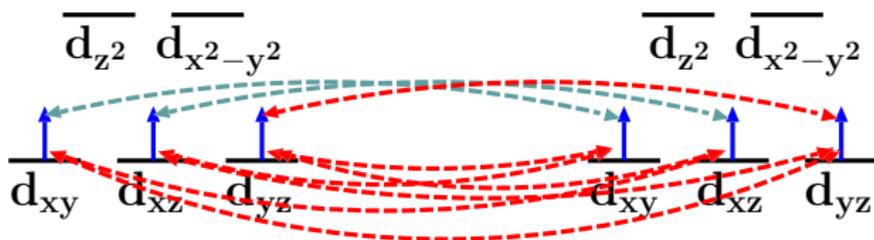
Pas de super-échange via ligands : contribution **FM**

Interaction entre deux atomes magnétiques

Couplage ponté entre atomes identiques à plusieurs couches ouvertes

Exemple : $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$

Couplage magnétique



Autres contributions : **FM**

Interaction entre deux atomes magnétiques

Couplage ponté entre atomes identiques à plusieurs couches ouvertes

Exemple : $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$

Couplage magnétique



Résultat :

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

→ Généralement antiferromagnétique

Ex : SrMnO_3

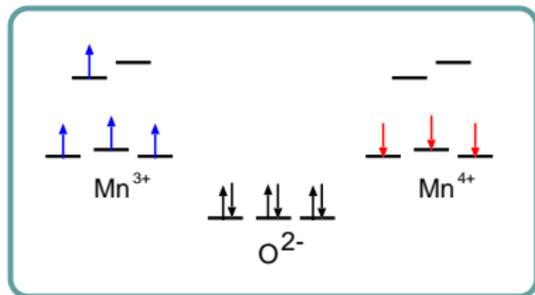
Interaction entre deux atomes magnétiques

Double échange

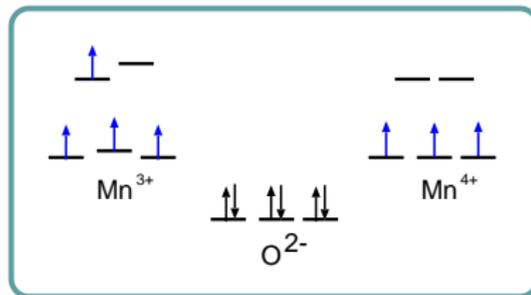
Atomes HS avec un nombre d'électrons différent

AFM

FM



ou

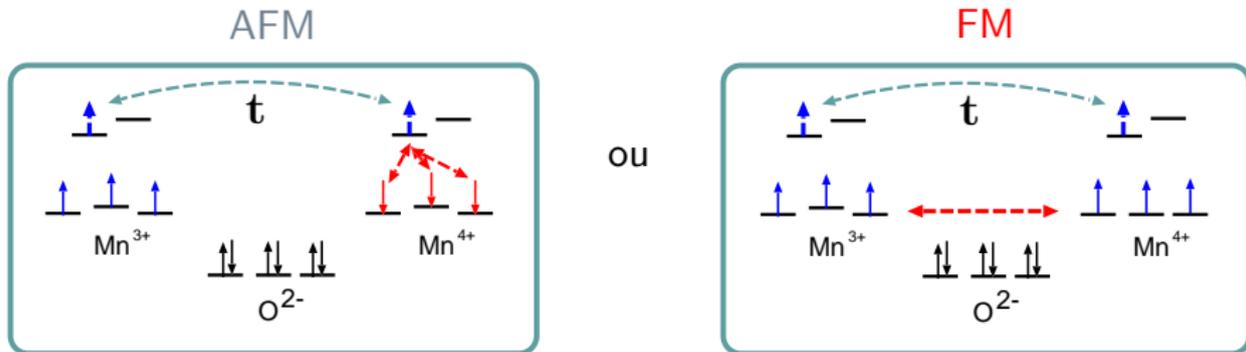


Compétition entre
couplages FM / couplages AFM
→ échange AFM

Interaction entre deux atomes magnétiques

Double échange

Atomes HS avec un nombre d'électrons différent



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

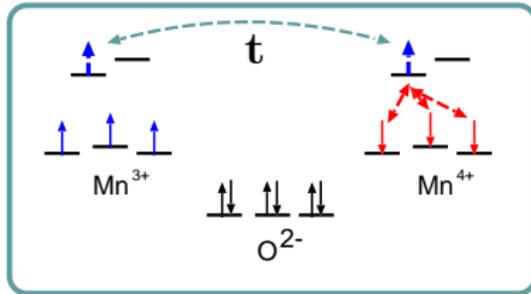
couplages FM \longrightarrow **gain** : énergie de délocalisation
perte : échange inter-atom. (qq 10 meV)

Interaction entre deux atomes magnétiques

Double échange

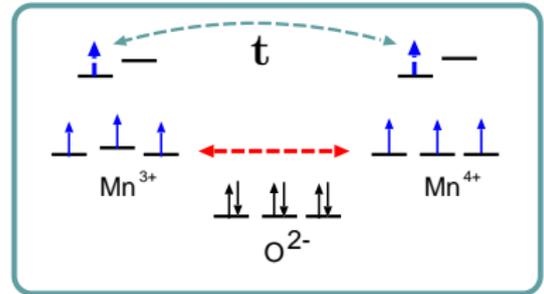
Atomes HS avec un nombre d'électrons différent

AFM



ou

FM



couplages FM favorable

Conclusion

Comment analyser un problème ?

- ▶ **Splitting des orbitales**
→ 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).