

## Calcul ab-initio des intégrales de transfert, structure de bande et surface de Fermi du (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> et du (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>

K. Essalah, S. Krichene, B. Tangour, M. Abderrabba \*

\* *Unité de recherche de Physico-Chimie Moléculaire de l'IPEST, BP 51, 2070 La Marsa, Tunisie*

(Reçu le 17 Mai 2002, accepté le 27 Janvier 2003)

**RESUME :** Des calculs ab-initio d'intégrales de transfert entre les molécules-cations dans la famille des sels d'ions radicaux dérivés du tétraméthyl-tétrathiafulvalène TMT $\underline{Y}$ F ( $\underline{Y}$  = S, Se) ont été effectués à travers un calcul complet sur les dimères ainsi qu'à partir de l'approximation du Dimer-Splitting. Les calculs, réalisés dans différentes bases standard, ont montré une grande cohérence avec les résultats obtenus par des méthodes semi-empiriques ainsi qu'une relative indépendance du choix de la base. Ce travail a montré que les structures de bande de ces sels varient d'une façon significative en fonction des contraintes physico-chimiques. En se référant aux structures cristallographiques expérimentales déterminées pour différentes valeurs de température et /ou de pression, une analyse fine de ces variations et de la topologie de la surface de Fermi a été proposée et les résultats mettent en évidence une corrélation entre l'état physique et les valeurs des intégrales calculées.

**Mots clés :** Intégrale de transfert, TMTSF, TMTTF, structure de bande, surface de Fermi, vecteur de Nesting.

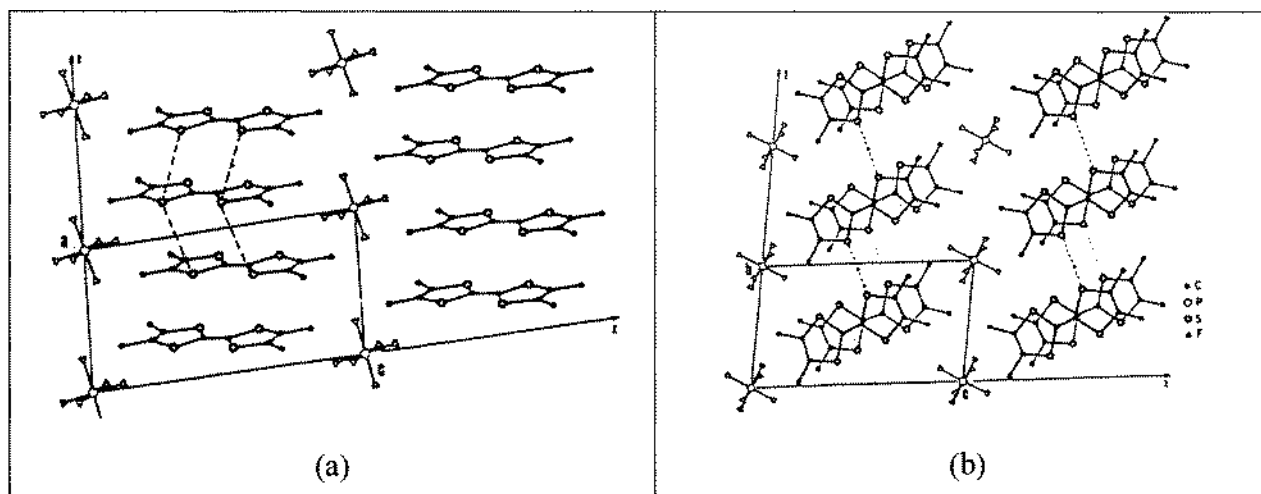
**ABSTRACT:** ab-initio calculations have been carried out in order to compute transfer integrals between neighboring cation molecules in TMT $\underline{Y}$ F ( $\underline{Y}$  = S, Se) families. Both full and Dimer-Splitting approximation based calculations were performed. Different basis sets have been tested. Results present a great coherence degree with semi-empirical results and a relative basis set independence. It has been proved that the band structure and the Fermi surface of these salts vary according to the physical-chemical constraints. Referring to the experimental crystallographic structure determined at some values of pressure and/or temperature, we have proposed a subtle analysis of these variations and of the topology of Fermi surface.

**Key words:** Transfer integrals, TMTSF, TMTTF, band structure, Fermi surface, Nesting vectors

### I- INTRODUCTION

Les sels d'ions radicaux dérivés du tétrathiofulvalène (TMT $\underline{Y}$ F)<sub>2</sub>X, avec  $\underline{Y}$ =S, Se et X<sup>-</sup> un contre-ion tel que PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, présentent des propriétés physico-chimiques importantes en fonction des contraintes de pression et température imposées. Ces sels, souvent appelés sels de Bechgaard, sont en général de bons conducteurs électriques à la température ambiante et présentent une grande anisotropie de la conductivité [1-3]. Ils subissent plusieurs changements de phases et en particulier des transitions métal-supraconducteur ou métal-isolant (Antiferromagnétique ou Spin-Peierls) à basse température [4-6]. Les structures cristallographiques montrent que les molécules organiques s'empilent parallèlement à une direction privilégiée qui est celle de plus haute conductivité. Les anions X<sup>-</sup> séparent les chaînes de cations suivant la direction de plus faible conductivité ce qui confère à ces composés la nomenclature de systèmes quasi 1D (Fig.1).

\* correspondant ; e-mail : manef.abderrabba@ipest.rnu.tn



**Figure 1** : Structure cristallographique de  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  à 300 K. (a) Projection dans le plan (a,c), "a" étant l'axe de plus grande conductivité, (b) projection dans le plan (b,c).

Une étape très importante dans l'étude théorique d'un solide en général, et des conducteurs organiques en particulier, est la détermination des structures de bandes. Ces structures ont déjà été d'une part obtenues par des calculs complets [7] d'autre part se basant sur des approximations consistant à modéliser chaque molécule organique par son orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO). Ces approximations sont d'ailleurs justifiées par les calculs théoriques antérieurs et simplifient le problème posé en le ramenant à une détermination des intégrales de transfert intrachaines et interchaines [7].

Les études bibliographiques montrent clairement que les résultats du calcul par la Méthode de Hückel étendue (Extended Hückel Theory) (EHT) simple zêta de Ducasse et al [12] constituent encore la référence pour ce type de déterminations même si certains auteurs dont Hebrard-Brachetti [8] préconisent l'emploi d'une base double zêta [8]. Il est aussi à noter que la paramétrisation des sels soufrés donne des valeurs relativement éloignées des données expérimentales. D'autres méthodes semi-empiriques ou ab-initio ont été aussi utilisées [8-10] et les résultats qu'elles présentent n'améliorent pas les résultats de Ducasse et certains restent éloignés de la réalité physique. Citons comme exemple le calcul de pseudopotentiel de Ishibashi et al. [9] qui donne des valeurs négatives d'intégrales de transfert intrachaines alors qu'il est communément admis qu'elles sont positives. Plus récemment, nous avons montré que l'utilisation de calcul du type ab-initio sur le monomère TMTSF permet de retrouver avec une bonne précision le tenseur gyroscopique [11] dans des composés dérivés des sels de tétrathiafulvalène TTF.

La détermination des intégrales en question a été faite par un calcul complet du dimère par la méthode semi-empirique EHT [12-14] puis en se basant sur l'approximation du Dimer-Slitting. Nous avons voulu comparer les résultats obtenus par cette méthode à ceux réalisés à partir d'un calcul ab-initio et en utilisant une base étendue. Nous exposerons dans cet article les résultats relatifs au sels  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  dont les structures et les états physiques sous différentes contraintes sont parfaitement connus [15-17].

Nous discuterons les variations des structures de bandes en fonction de la température et /ou de la pression. Enfin nous analyserons les variations de la topologie de la surface de Fermi et comparerons nos résultats aux données expérimentales.

## II- METHODE DE CALCUL

Le calcul complet des orbitales moléculaires et des énergies correspondantes a été effectué au niveau Hartree-Fock (HF) en utilisant le programme Gaussian 98 [18] dans les bases standard

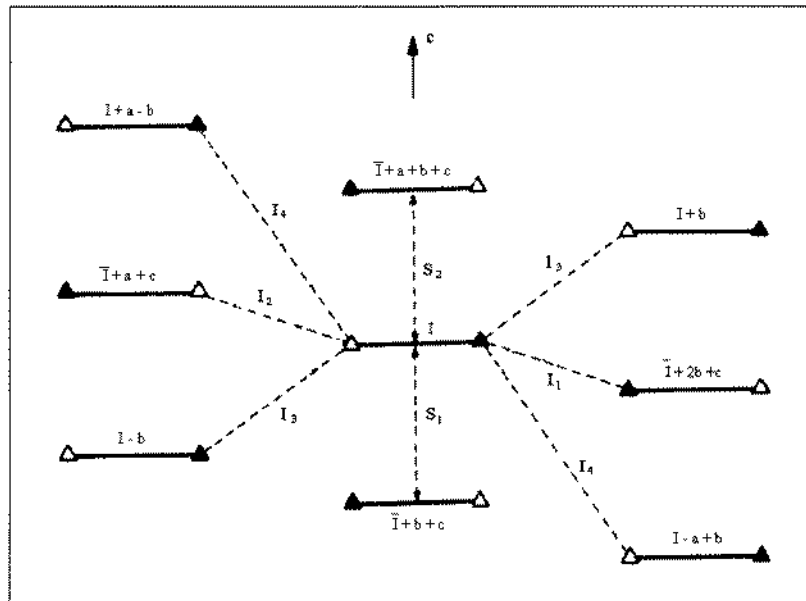
6-31G et 6-31G\*\*. Dans les solides moléculaires, on montre que les recouvrements entre les fonctions d'ondes des molécules sont très faible en raison de l'éloignement entre molécules. En outre, les énergies des orbitales moléculaires frontières sont très espacées des orbitales internes. [7]. Dans ce cas il est possible d'exprimer le terme de transfert entre deux molécules notées A et B, à partir de l'intégrale de transfert, notée  $t_{AB}$ , entre les deux orbitales moléculaires frontières  $|\varphi_A\rangle$  et  $|\varphi_B\rangle$  correspondantes. Les deux orbitales moléculaires les plus hautes du dimère (TMTYF)<sub>2</sub>, qui sont du type  $\pi$ , permettent de calculer les intégrales de transfert dans l'approximation du Dimer-Splitting.

$$t_{AB} = \langle \varphi_A | \hat{h} | \varphi_B \rangle \quad \text{où } \hat{h} \text{ est la partie monoélectronique de l'hamiltonien}$$

Les données cristallographiques de ces sels montrent que la construction de la structure de bande passe par la connaissance de 6 intégrales (Fig2) dont deux sont intrachaines ( $t_{S1}$  et  $t_{S2}$ ) et quatre interchaines ( $t_{I1}$ ,  $t_{I2}$ ,  $t_{I3}$ ,  $t_{I4}$ ). L'expression des énergies donnant la structure de bandes en fonction des intégrales de transfert a été donnée par Grant [7]:

$$E(k) = 2[t_{I3} \cos(kb) + t_{I4} \cos(k(a-b))] \pm |T(k)| \quad (1)$$

$$T(k) = t_{S2} + t_{S1} \exp(-ika) + t_{I2} \exp(-ikb) + t_{I1} \exp(-ik(a-b)) \quad (2)$$



**Figure 2 :** Représentation schématique des molécules de TMTYF dans le plan (a, b). Les lignes en pointillé représentent les interactions d'une molécule avec ses proches voisins

Comme ces bandes sont au 3/4 pleines l'énergie de Fermi est située au niveau le plus haut occupé.

En développant au 1<sup>er</sup> ordre l'expression en  $\frac{t_I}{t_S}$  de l'équation (1) nous obtenons d'après Yamaji [19]:

$$E(k) = 2t_b(x) \cos(y - \Phi(x)) + 2t_a \cos\left(\frac{x}{2}\right) \quad (3)$$

avec,  $x = k a$  ;  $y = k b$



$$t_b(x) = \sqrt{\left(t_{I^-} \sin\left(\frac{x}{2}\right) + t_{I_4} \sin(x)\right)^2 + \left(t_{I_3} + t_{I^-} \cos\left(\frac{x}{2}\right) + t_{I_4} \cos(x)\right)^2} \quad (4)$$

$$\text{où, } t_{I^-} = \left(\frac{t_{I_1} + t_{I_2}}{2}\right); t_a = \frac{t_{S_1} + t_{S_2}}{2}$$

$$\Phi(x) = \text{Arc tan} \left( \frac{\left(t_{I^-} \sin\left(\frac{x}{2}\right) + t_{I_4} \sin(x)\right)}{\left(t_{I_3} + t_{I^-} \cos\left(\frac{x}{2}\right) + t_{I_4} \cos(x)\right)} \right) \quad (5)$$

En développant à l'ordre supérieur, l'énergie de dispersion peut s'écrire: [20]

$$E(k) = 2t_a \cos\left(\frac{x}{2}\right) + 2t_b(x) \cos(y - \Phi(x)) - \frac{(\Delta t_T)^2}{\left(2t_a \cos\left(\frac{x}{2}\right) \cos(x - 2y)\right)} - \frac{(\Delta t_T)^2}{\left(2t_a \cos\left(\frac{x}{2}\right)\right)} \quad (6)$$

$$\text{avec, } \Delta t_T = \frac{t_{I_1} - t_{I_2}}{2}$$

Ces expressions vont nous permettre de déterminer analytiquement le vecteur de Nesting de la surface de Fermi que nous comparerons à la valeur obtenue par une méthode numérique. En effet si on suppose :  $(x = x_F \approx \frac{\pi}{2})$ , on obtient

$$E(k \approx k_F) = 2t_b \cos(y - \Phi) + 2t_a \cos\left(\frac{x}{2}\right) \quad (7)$$

$$t_b = t_b\left(\frac{\pi}{2}\right) = \sqrt{\left(\frac{t_{I^-}}{2\sqrt{2}} + t_{I_4}\right)^2 + \left(t_{I_3} + \frac{t_{I^-}}{2\sqrt{2}}\right)^2} \quad (8)$$

$$\text{Et } \Phi(x) = \Phi\left(\frac{\pi}{2}\right) = \text{Arc tan} \left( \frac{\left(\frac{t_{I^-}}{2\sqrt{2}} + t_{I_4}\right)}{\left(t_{I_3} + \frac{t_{I^-}}{2\sqrt{2}}\right)} \right) \quad (9)$$

ces égalités impliquent une relation simple entre la valeur du Nesting transverse  $q_{ob}$  et l'angle

$$\Phi(\pi/2) \text{ qui est: } b q_{ob} = \pi + 2\Phi\left(\frac{\pi}{2}\right). \quad (10)$$

### III- RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### A- Intégrales de transfert

Le tableau I donne les valeurs des intégrales de transfert calculées dans ce travail. Nous avons rapporté sur ce même tableau les résultats EHT de Ducasse et al [12] et Abderrabba [13] pour les sels de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ . Les structures cristallographiques expérimentales, utilisées dans ce calcul, ont été tirées des travaux de Gallois et coll. [15] et [17]. Nous avons aussi indiqué sur le tableau I les états physiques des sels selon les contraintes de température et /ou de pression imposées.

Les valeurs des intégrales de transfert, obtenues pour  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  par les techniques ab-initio sont plus élevées que celles obtenues par la méthode EHT. Les intégrales intrachaines ont entre 30 et 40 meV d'écart alors que les intégrales interchaines  $t_{11}$ ,  $t_{12}$ ,  $t_{14}$  sont relativement plus grandes (facteur relatif compris entre 1 et 3). L'intégrale  $t_{13}$  est comparable dans les deux calculs. Les mêmes remarques peuvent être faites pour le  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  dans le cas des intégrales intrachaines. Quant aux intégrales interchaines, nous remarquons que celles-ci sont nettement plus grandes que dans le cas de la EHT (facteur relatif de 1,5 environ).

La comparaison des résultats obtenus dans la base 6-31G et 6-31G\*\* pour le sel  $(\text{TMTYF})_2\text{PF}_6$  à 300 K montre bien que les valeurs calculées sont très proches (Table I). Les écarts, dont les valeurs les plus importantes ont été observés avec  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  à 1,7K à la pression de 7 kbar, restent toutefois inférieurs à 8,9% sauf pour  $t_{s2}$  où on trouve un écart de 15% (333,2 contre 383,0 meV). Comme le temps de calcul est beaucoup plus réduit dans le cas de la première base, nous avons donc décidé d'effectuer le reste des calculs concernant les effets de la température et de la pression sur les valeurs des intégrales de transfert, les structures de bandes et la topologie de la surface de Fermi, dans cette base.

Nous remarquons aussi que, comme dans le cas de la méthode EHT, les calculs ab-initio montrent que toutes les intégrales  $t$  augmentent en valeur absolue lorsque la température baisse et/ou quand on élève la pression. Par exemple,  $t_{13}$  varie un peu quand la température baisse (44.0 à 300K contre 53.2 meV à 4K pour une pression de 1 bar) ou  $P$  augmente (44.0 à 1bar contre 46.4 meV à 6.5kBar). L'effet cumulé des deux contraintes amène à la valeur de 57.3 meV à 1.7K et sous 7 kbar ; ce qui représente une variation de 30%. Cette influence de  $T$  et/ou de  $P$  n'est cependant pas un effet isotrope mais dépend fortement de la direction d'interaction considérée aussi du cation du TMTSF ou TMTTF. Commençons par le premier de ces deux composés et par ordre croissant des valeurs des variations. Les intégrales transfert intrachaines  $t_{s1}$ ,  $t_{s2}$  semblent varier modérément ; l'effet cumulé des deux contraintes d'abaissement de température et d'augmentation de pression amène à un accroissement de 18,1% ; 19,8% respectivement. Cette croissance est cependant plus faible en valeur relative que celle des intégrales de transfert  $t_{11}$  et  $t_{12}$ . Il faut cependant remarquer que la variation est plus accentuée sur  $t_{s2}$  amorçant une réduction du paramètre de dimérisation électronique  $t_{s1} - t_{s2}$  de 9,66 meV à  $T=300$  et  $P=1$  bar à 6,67 à  $T=1,7\text{K}$  et  $P=7\text{kbar}$  par exemple.

Par contre, les intégrales intrachaines augmentent très sensiblement. On trouve un effet cumulé de 30%, 102,3%, 122,0% et 126,3% pour  $t_{13}$ ,  $t_{14}$ ,  $t_{11}$  et  $t_{12}$  respectivement :

Pour TMTTF, les variations ne sont de même ordre de grandeur que pour  $t_{s1}$  et  $t_{14}$  de leurs homologues sélénisés. Elles sont beaucoup plus prononcées pour les autres intégrales, quasiment le double pour  $t_{s2}$  et  $t_{11}$ , le triple pour  $t_{13}$  et le septuple pour  $t_{12}$ . Ce comportement était toutefois prévisible car le carré du rapport des intégrales de transfert intrachaines  $\left(\frac{t_s(\text{sélénisé})}{t_s(\text{soufre})}\right)^2$  qui est



proportionnel au rapport des conductivités pour les états métalliques est de l'ordre de 1.8 ; ce qui est conforme aux mesures expérimentales [1, 2, 3].

Enfin, nous remarquons que la largeur de la bande, qui est de l'ordre de  $4 t_s$ , est évaluée par la méthode ab-initio à 1.2 eV pour le sel  $(TMTSF)_2PF_6$  et 800 meV pour le  $(TMTTF)_2PF_6$ . Ces valeurs sont en accord avec les déterminations expérimentales sur cette série de sels [1, 21, 22].

**Tableau – 1 :** Intégrales de transfert du  $(TMTSF)_2PF_6$  et  $(TMTTF)_2PF_6$  sous différente contrainte de pression et de température. Les énergies sont données en meV.

Composé	T et P	Intégrale de transfert	RHF 6-31G	RHF 6-31G**	EHT [12][13]	$t_{s1}-t_{s2}$	Etat
$(TMTSF)_2PF_6$	T=300K et P=1bar	$t_{s1}$	287,8	294,0	252,0	9,66	Métal
		$t_{s2}$	278,1	284,2	209,0		
		$t_{I1}$	-17,3	-17,8	-6,4		
		$t_{I2}$	-35,4	-36,6	-13,3		
		$t_{I3}$	44,0	46,7	40,2		
		$t_{I4}$	8,7	8,7	2,7		
	T = 300 K et P= 6,5 kbar	$t_{s1}$	303,8	308,9	270,0	4,49	Métal
		$t_{s2}$	299,3	304,5	250,0		
		$t_{I1}$	-29,9	-31,4	-13,6		
		$t_{I2}$	-51,0	-53,5	-29,3		
		$t_{I3}$	46,4	49,3	48,3		
		$t_{I4}$	12,9	12,9	4,5		
	T = 4 K et P= 1 bar	$t_{s1}$	313,5	320,4	280,0	9,12	Isolant/Onde de Densité de Spin
		$t_{s2}$	304,4	311,0	254,0		
		$t_{I1}$	-32,7	-34,6	-17,8		
		$t_{I2}$	-73,7	-78,0	-47,9		
		$t_{I3}$	53,2	56,5	46,9		
		$t_{I4}$	15,7	15,8	5,6		
	T = 1,7 K et P= 7 kbar	$t_{s1}$	339,9	346,5	290,0	6,67	Supra Conducteur
		$t_{s2}$	333,2	383,0	272,0		
$t_{I1}$		-38,4	-40,7	-20,6			
$t_{I2}$		-80,1	-85,3	-53,5			
$t_{I3}$		57,3	60,7	49,8			
$t_{I4}$		17,6	17,7	6,2			
$(TMTTF)_2PF_6$	T=300K et P =1bar	$t_{s1}$	214,0	223,3	137,0	22,45	Métal
		$t_{s2}$	191,6	199,5	93,0		
		$t_{I1}$	-7,1	-7,2	1,3		
		$t_{I2}$	-4,4	-4,2	0,0		
		$t_{I3}$	22,5	24,5	12,3		
		$t_{I4}$	6,7	6,8	0,7		
	T = 4 K et P= 1 bar	$t_{s1}$	233,2	243,8	146,0	9,93	Isolant/ Spin Peierls
		$t_{s2}$	223,3	233,2	123,0		
		$t_{I1}$	-19,6	-20,7	-4,8		
		$t_{I2}$	-38,4	-41,1	-10,6		
		$t_{I3}$	36,6	39,2	16,3		
		$t_{I4}$	12,7	12,9	1,3		

## B- Intégrale de transfert et comparaison avec l'expérience

Le tableau II donne les valeurs des intégrales de transfert estimées expérimentalement dans la littérature [1,20,21] à partir des mesures sur les fréquences de plasma ou sur le pouvoir thermoélectrique. Nous avons aussi porté sur ce tableau les valeurs correspondantes calculées au cours de ce travail dans la base 6-31G. Nous remarquons le bon accord théorie/expérience pour les sels étudiés.

**Tableau II :** Intégrales de transfert expérimentales et calculés en meV

Composé	T	$t_a$ expérience	$t_a$ calculé	erreur %	$t_b$ expérience	$t_b$ calculé	erreur %
(TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	300K	≈ 250 [1,20]	≈ 280	12	≈ 23 meV	≈ 25	8,7
(TMTTF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	300K	200 [1]	202,8	1,4		18,6	

## C- Structure de bande

Les structures de bandes, des sels sélénés et soufrés, pour différentes températures et pressions sont représentées respectivement sur les figures 3 et 4. Ces courbes représentent les énergies en fonction du vecteur  $k$ , dont les valeurs sont prises entre les points  $\Gamma = (0,0)$  et  $X = (\frac{\pi}{a}, 0)$  et entre les points X

et  $V = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b})$  puis entre V et  $Y = (0, \frac{\pi}{b})$  et enfin entre Y et  $\Gamma$ . Ceci permet, en ne faisant varier

entre deux points qu'une seule composante du vecteur  $k$ , d'obtenir une représentation bidimensionnelle des énergies de dispersion. Nous avons aussi situé sur ces figures les niveaux de Fermi. Comme prévu, la largeur de la bande augmente lors d'un abaissement de la température et/ou d'une augmentation de la pression.

Le tableau III donne les niveaux de Fermi et la valeur de la densité d'états pour chaque niveau. Nous remarquons que les niveaux en question augmentent si on abaisse la température et/ou on augmente la pression et que la densité d'états au niveau de Fermi diminue quand on passe de l'état conducteur haute température à l'état basse température (isolant-antiferromagnétique ou supraconducteur) en accord avec les conclusions expérimentales de Delahes [23].

**Table – III :** Densité d'état au niveau de Fermi des composés dérivés de TTF et TSF pris sous contraintes de température et de pression (100 000 niveaux calculés)

Composés	Température et Pression	Energies de Fermi	$N(E_F)$ (Nombres d'états par meV)
TMTSF <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	T= 300 K et P=1bar	399,38	68,96
TMTSF <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	T = 300 K et P= 6.5 kbar	427,73	68,15
TMTSF <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	T = 4 K et P= 1 bar	440,12	58,93
TMTSF <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	T = 1.7 K et P= 7 kbar	480,19	49,90
TMTTF <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	T=300K et P=1bar	284,39	93,15
TMTTF <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	T = 4 K et P= 1 bar	322,40	78,47

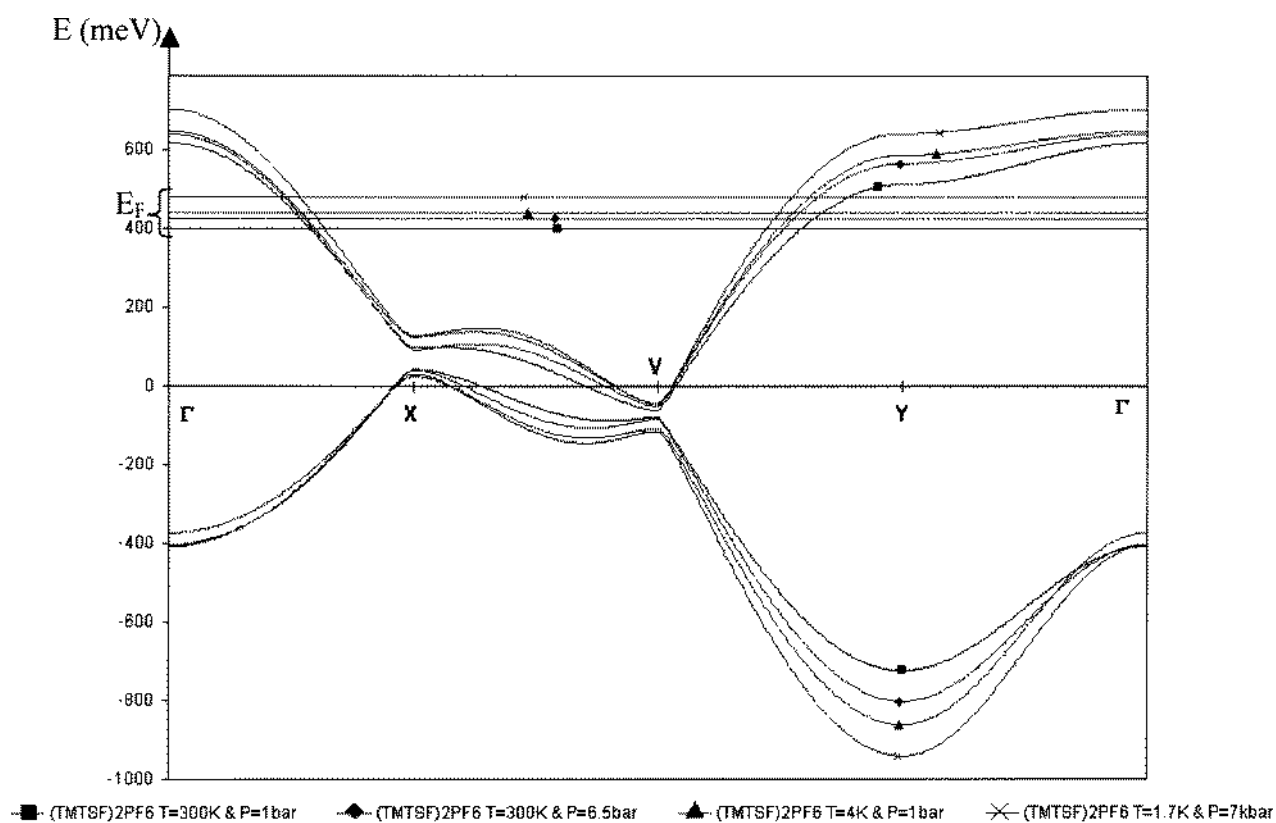


Figure. 3- Structure de bande de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  sous différentes contraintes de pression et de température

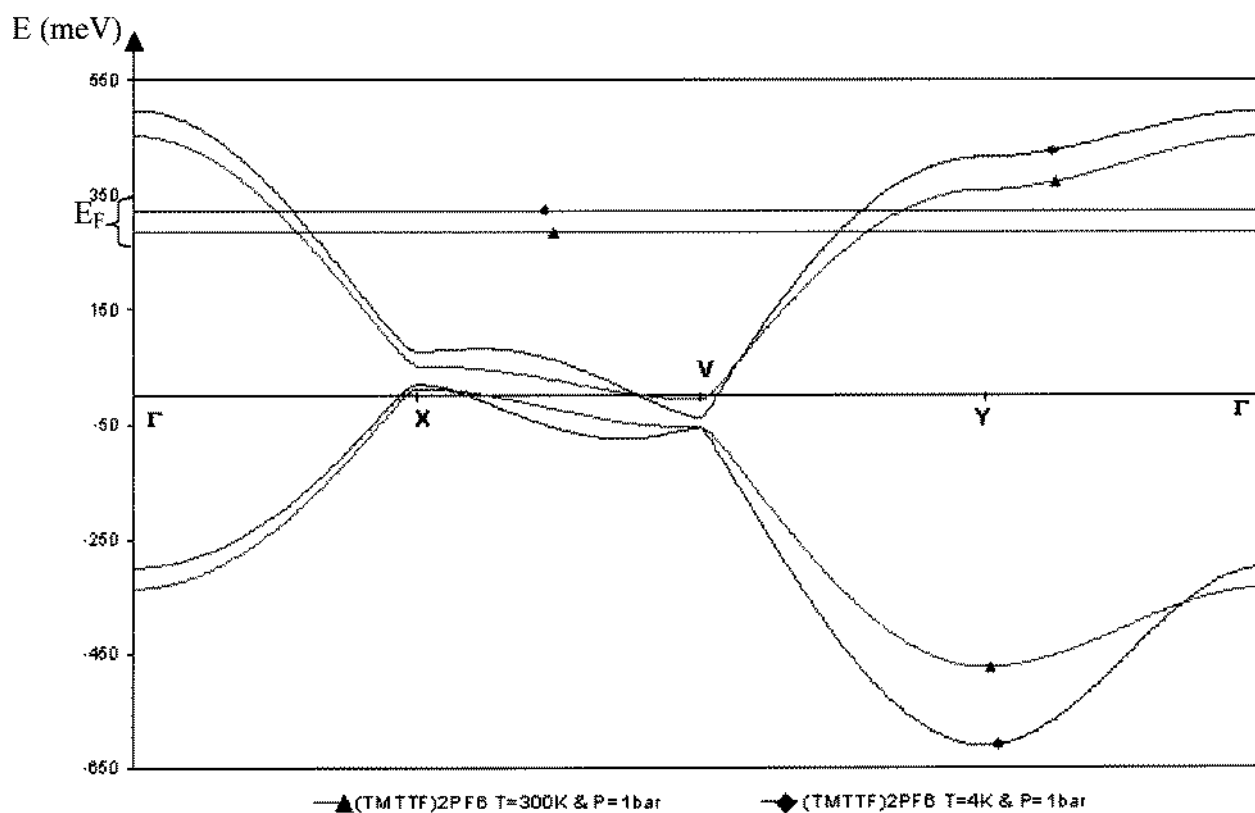
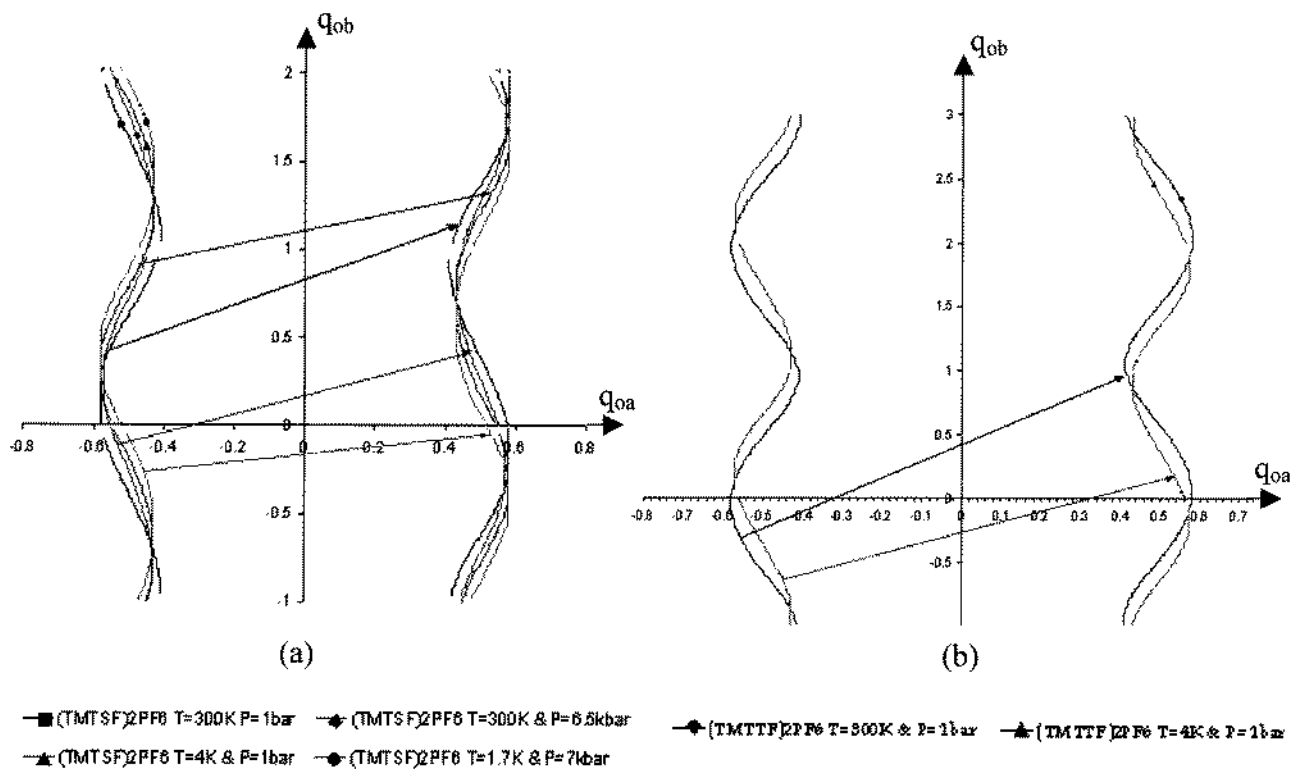


Figure.4 - Structure de bande de  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  sous différentes contraintes de température



### C- Variation du vecteur de Nesting et topologie de la surface de Fermi

Les travaux antérieurs étaient basés [7, 19, 24] sur le fait que l'angle  $\phi$  de l'équation (3) restait faible pour tous ces composés et pour n'importe quelle contrainte de température et/ou de pression. Les travaux expérimentaux de Delrieu et col [25] et ceux de Takahashi et col [26] ont montré qu'il n'en était rien. Ces travaux qui se basent sur une analyse détaillée de la forme de la raie de résonance magnétique nucléaire des protons des groupes méthyles pour diverses orientations du champ ont été précédés par les prédictions des calculs théoriques de Ducasse et Abderrabba [12].



**Figure 5 :** Surface de Fermi et variation du vecteur de Nesting en fonction de la température et/ou de la pression  
 (a) - cas de (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, (b) - cas de (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>

Les vecteurs de Nesting (ou d'emboîtement)  $q_0 = (q_{0a}, q_{0b})$  ont été déterminés graphiquement en superposant de manière approchée les deux bords de la surface de Fermi à  $(\pi + \delta, q_{0b})$  avec  $\delta = 0$ . Les variations des composantes transverses en fonction des contraintes dans le cas de (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> et dans le cas de (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> sont respectivement schématisées par les figures 5a et 5b.

Le tableau IV donne les valeurs des composantes transverses du vecteur de Nesting pour toutes les surfaces de Fermi. Ces composantes ont été évaluées numériquement et estimées analytiquement d'après les formules de Yamaji (équation (9)). La comparaison de la valeur calculée (71° numériquement et analytiquement) pour (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> à 4 K (qui présente un état isolant-antiferromagnétique) avec les valeurs expérimentales de Delrieu et al. [25] et Takahashi et al. [26] (respectivement  $54^\circ < q_{0b} < 90^\circ$  et  $76^\circ < q_{0b} < 97^\circ$ ) montre une cohérence entre ces déterminations et l'approche expérimentale. Nous remarquons aussi que les composantes transverses varient sensiblement en fonction des contraintes et pour de très faibles variations des structures cristallographiques.



**Tableau – IV** Valeurs en degrés des composantes transverses du vecteur de Nesting pour toutes les surfaces de Fermi des molécules de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ .

Composés	Température et Pression	$q_{ob}$ (analytique) (deg)	$q_{ob}$ (graphique) (deg)
$\text{TMTSF}_2 \text{PF}_6$	T =300 K et P=1 bar	137,27	136,8
$\text{TMTSF}_2 \text{PF}_6$	T =300 K et P=6.5 Kbar	97,11	97,2
$\text{TMTSF}_2 \text{PF}_6$	T = 4 K et P=1 bar	70,69	72,00
$\text{TMTSF}_2 \text{PF}_6$	T =1.7 K et P=7 kbar	31,26	32,73
$\text{TMTTF}_2 \text{PF}_6$	T =300 K et P=1 har	196,24	196,04
$\text{TMTTF}_2 \text{PF}_6$	T =4 K et P=1 bar	128,10	127,80

Ce résultat est en parfait accord avec les travaux antérieurs et les résultats de calculs semi-empiriques. Cette variation est en faveur du critère de Coulon [3] qui propose une valeur optimale de la composante transverse, valeur correspondant à l'état Onde de Densité de Spin (ODS).

#### IV- CONCLUSION

Nous avons évalué dans ce travail les valeurs des intégrales de transfert interchaines et intrachaines par un calcul ab-initio dans différentes bases pour les sels de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ . Disposant des structures cristallographiques expérimentales sous différentes contraintes et qui correspondent à des états physiques différents, le calcul complet des dimères et l'approximation du Dimer splitting ont rendu possible cette évaluation. Nous avons pu ainsi construire les structures de bandes et discuter de la variation de la topologie de la surface de Fermi en fonction des différentes contraintes. Les résultats sont en parfait accord avec les déterminations semi-empiriques [12] et semblent même plus proches des données expérimentales dans le cas du sel soufré. Il semblerait aussi que la basse 6-31G soit suffisante pour une telle évaluation. Nous avons constaté aussi que les composantes transverses des vecteurs de Nesting varient sensiblement avec la température et semblent tendre vers un optimum pour la phase ODS comme le suggère Coulon [3].

#### REFERENCES

- [1] K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, H.J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.* **1980**, 33, 1119.
- [2] C. Coulon, P. Delhaes, S. Flandrois, R. Lagnier, E. Benjarri, et J.M. Fabre, *J Phys (PARIS)*, **1982**, 43, 1059.
- [3] C. Coulon, Thèse d'état, Université Bordeaux I, **1982**.
- [4] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribaud et K. Bechgaard, *J Phys Lett.* **1980**, 41, L95.
- [5] J. Ferraris, D.D. Cowan, Jr. V. Walatka et J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948.
- [6] S.S.P. Parkin, J.C. Scott, J.B. Torrance et E. M. Englet, *J. Phys. (PARIS) Colloq* **1983**, 44, C3-1111.
- [7] P.M Grant, *J Phys (PARIS) Colloq* **1983**, 44, C3-847
- [8] S. Hebrard-Brachetti Thèse d'état, Université Bordeaux I, **1996**.
- [9] S. Ishibasbi, A. A. Manuel, M. MKohyama, *J. Phys. Cond. Matt.* **1998**, 11, 2279
- [10] R. V. Kasowski, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 360



- [11] A. Dhouib, K. Essalah, B. Tangour, M. Abderraba, *Inter. J. Quant. Chem.*, **2002**, 87, 220
- [12] L. Ducasse, M. Abderrabba, J. Hoarau, M. Pesquert, B. Gallois et J. Gaultier, *J Phys C : Solid State Phys*, **1986**, 19, 3805-3820.
- [13] M. Abderrabba, Thèse d'état, Université Bordeaux I **1987**.
- [14] L. Ducasse, M. Abderrabba, B. Gallois, *J. Phys. C Solid State Phys*, **1985**, 18, L947
- [15] B. Gallois, Thèse d'état, Université Bordeaux I, **1987**.
- [16] K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen et M. Olsen, *J Am Chem Soc* **1981**, 103, 2440.
- [17] B. Gallois, J. Gaultier, T. Lamcharfi, F. Bechtel, A. Filhol, L. Ducasse et M. Abderrabba, *Synthetic Metals*. **1987**, 19, 321-326.
- [18] G98RevA.7 11-Apr-1999, Gaussian, Inc. Carnegie Office Park, Building 6 Pittsburgh, PA 15106 USA,
- [19] K. Yamaji, *J Phys Soc Jpn*, **1982**, 51, 2787.
- [20] K. Yamaji, *J Phys Soc Jpn*, **1986**, 55, 860.
- [21] K. Mortensen, *Solid State Commun*, **1982**, 44, 643
- [22] P. Delhaes, E. Dupart, J.P. Monceau, C. Coulon, D. Chasseay, J. Gaultier, J.M. Fabre, et L. Giral, *Mol Cryst. Liq. Cryst*, **1985**, 119, 269
- [23] P. Delhaes, *Mol Cryst Liq Cryst*, **1983**, 96, 229
- [24] P.M. Grant, *Phys Rev Lett*, **1983**, 50, 1005.
- [25] J.M. Delrieu, M. Roger, Z. Toffano, A. Moradpour et K. Bechgaard *J Phys (PARIS)*, **1986**, 47, 839.
- [26] T. Takahashi, Y. Maniwa, H. Kawamura et G. Saito, *J. Phys. Sos. Jpn.*, **1986**, 55, 1364.

