

Transport dans les radicaux organiques : spectroscopie *ab initio* et description phénoménologique.

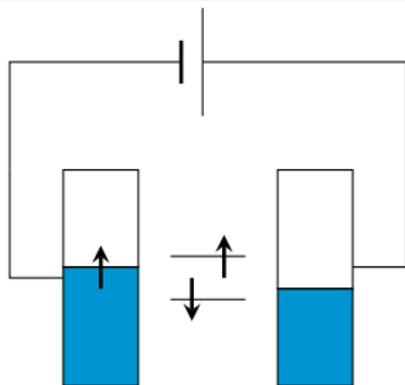
Martin Vérot sous la direction de Vincent Robert

Laboratoire de Chimie - ENS Lyon - 46 Allée d'Italie - 69364 Lyon Cedex 7

15 Juillet 2010



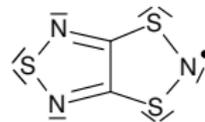
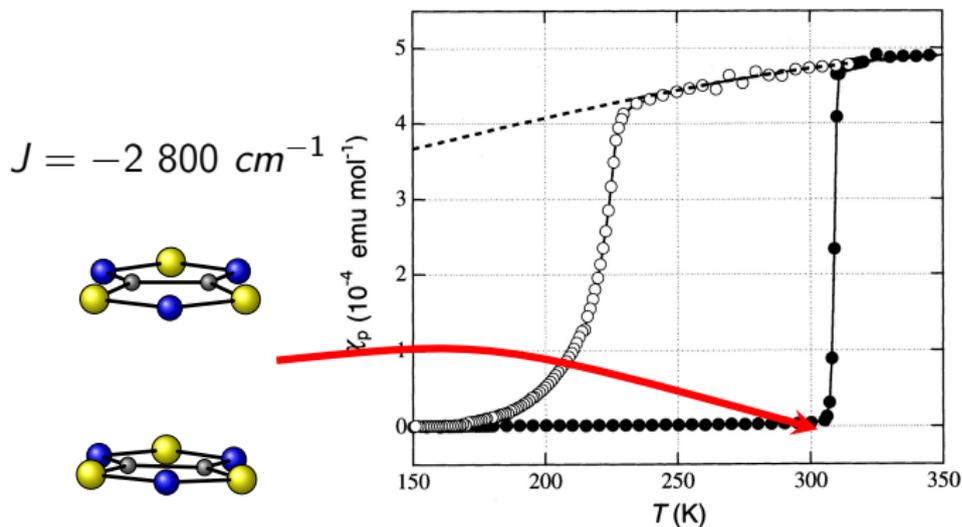
Enjeux et objectifs



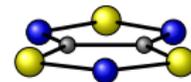
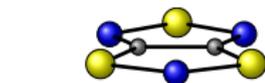
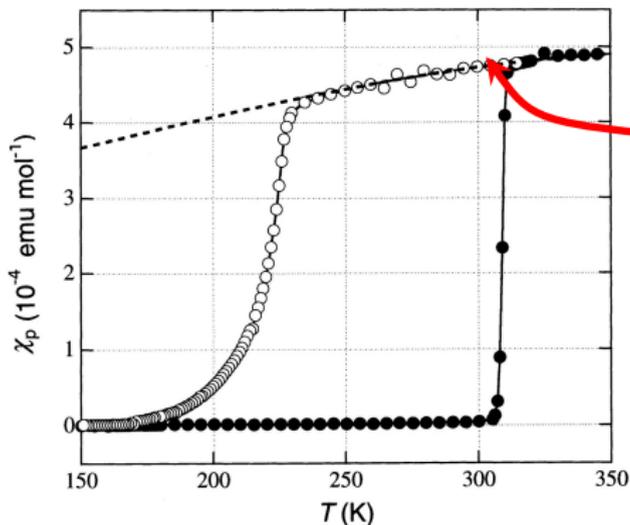
- Conduction dans les systèmes fortement corrélés
 - Compréhension
 - Paramétrisation pour modèle
- Systèmes radicalaires
 - Domaine en pleine expansion
 - Importance des interactions



1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalényl (TTTA)

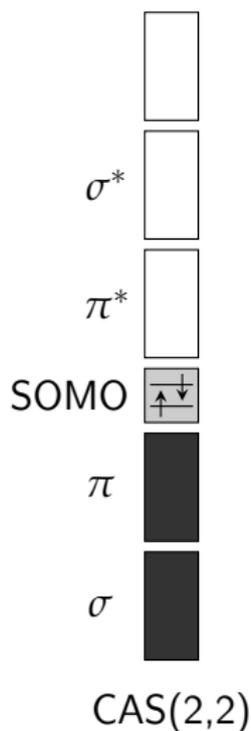


1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalényl (TTTA)



$$J = -440 \text{ cm}^{-1}$$

Inspection naïve

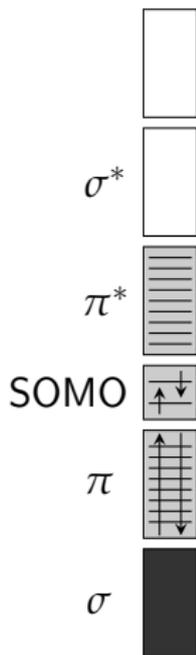


CASSCF :

- états propres de spin
- lecture de la fonction d'onde

J (cm^{-1})	CAS	CASPT2
CAS(2, 2)	-7	-147
CAS(22, 16)	-35	-246

Inspection naïve



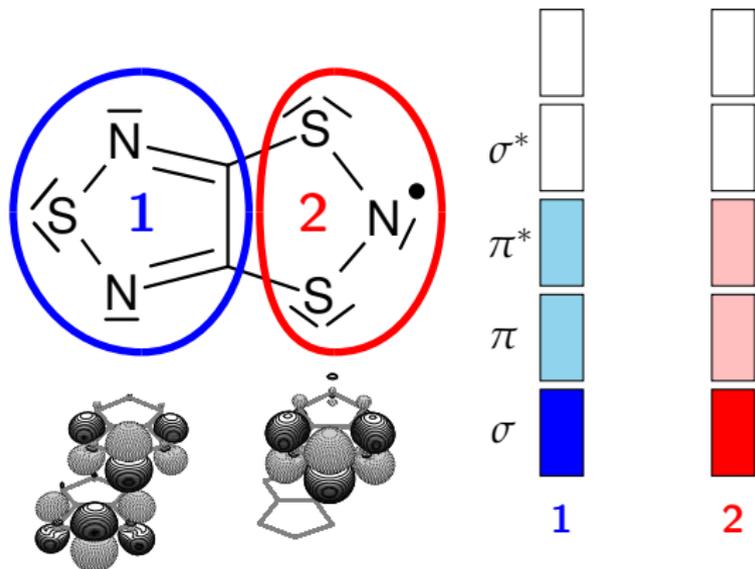
CAS(22,16)

CASSCF :

- états propres de spin
- lecture de la fonction d'onde

J (cm^{-1})	CAS	CASPT2
CAS(2, 2)	-7	-147
CAS(22, 16)	-35	-246

Découpage chimique : localisation

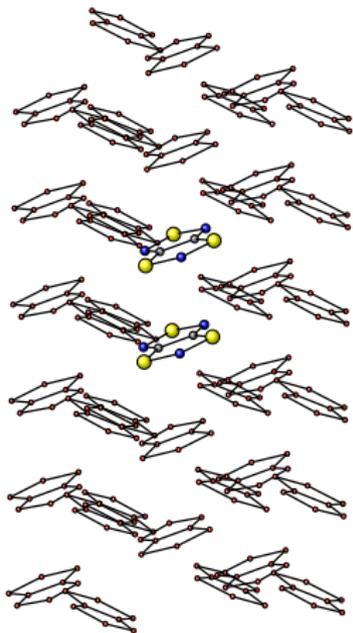


- CAS(10,6)+PT2 :
 $J = -148 \text{ cm}^{-1}$
- Dégel progressif

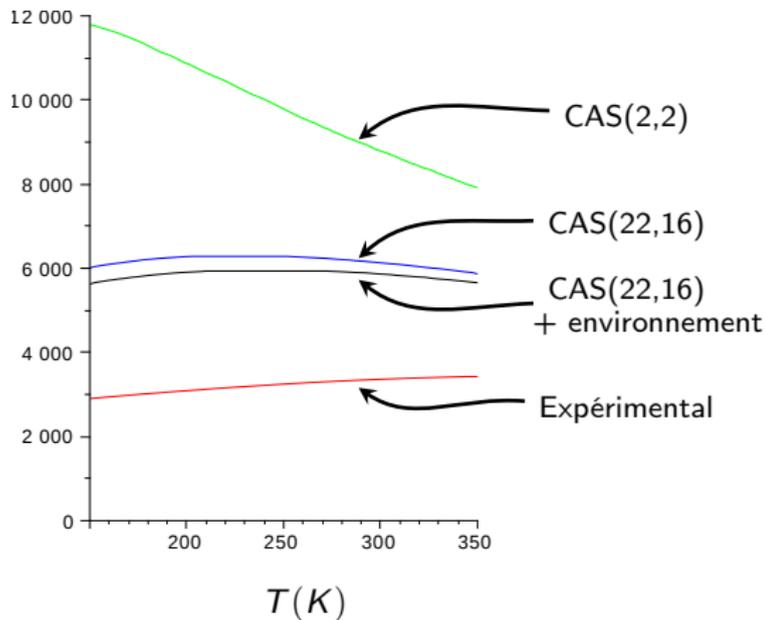
$J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	CASPT2
systemes σ et π	-97
gel de 1	-91

- Innocence de la partie 1 ?
- Effets de base ?

Influence des différents paramètres

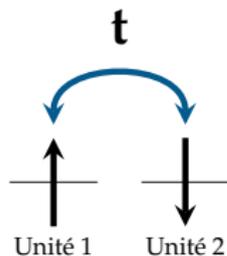


$\chi(emu.mol^{-1})$



Multifonctionnalité, le nerf de la guerre.

- Conduction électrique



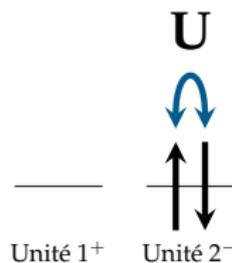
$$4|t| > U$$

- Magnétisme

$$J = 2K - \frac{4t^2}{U}$$

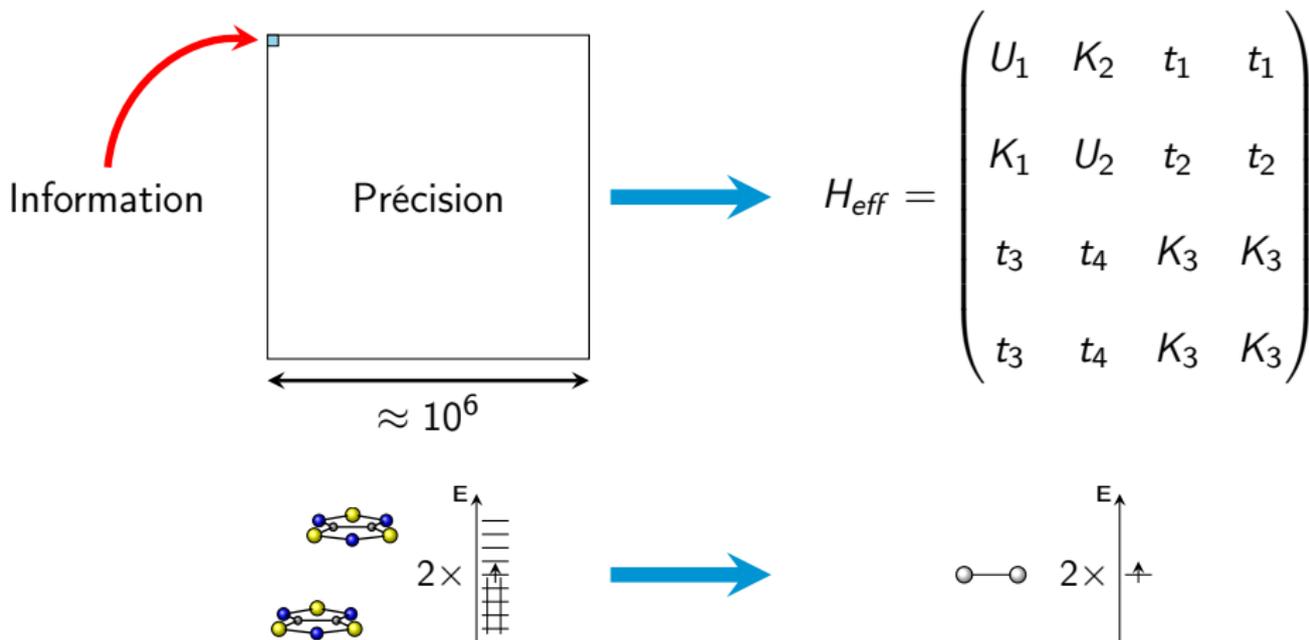
$$|J| \approx 200 \text{ cm}^{-1}$$

Objectif



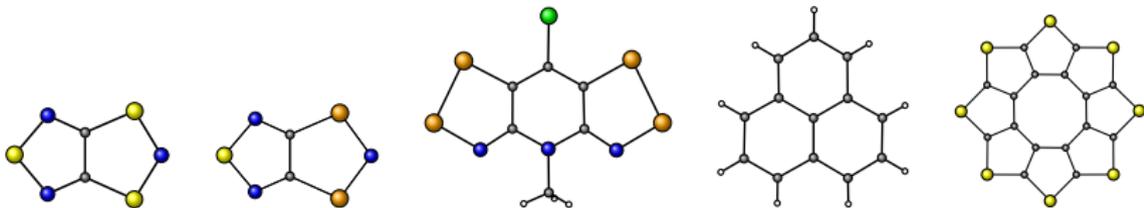
$$|t| \approx 200 \text{ cm}^{-1} \quad U \approx 800 \text{ cm}^{-1}$$

Extorsion d'information : Hamiltonien effectif



Tour du monde des radicaux

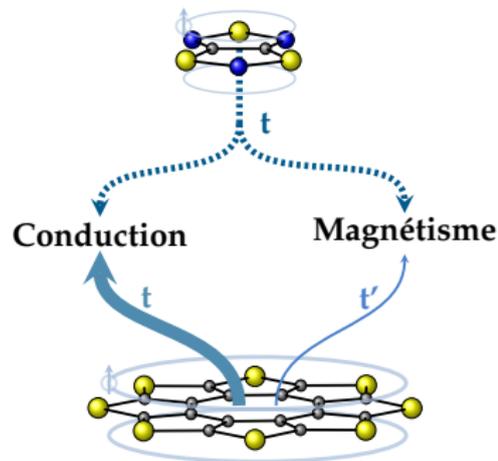
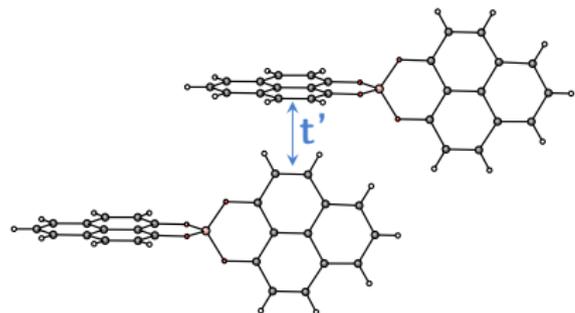
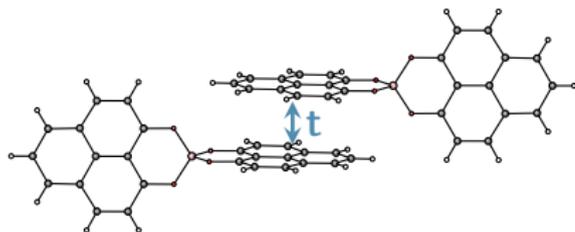
(cm^{-1})



$ t $	1 245	1 983	889	5 639	3 497
U	30 253	30 808	17 290	16 770	9 050
J	-126	-290	-135	-5 590	-3 797
σ (S.cm $^{-1}$)	10^{-8}		10^{-3}	0,2	(0,39)

- Régime critique jamais atteint
- U dépend de la taille, pas de la chimie
- t dépend de la chimie

Les radicaux ont perdu une bataille, mais les radicaux n'ont pas perdu la guerre !



Avant

- Compréhension des systèmes avec π stacking
- Accès à t et U difficile

Pendant

- Maîtrise des méthodes *ab initio*
- Extraction des paramètres
- Tendances pour la multifonctionnalité

Après

- Utilisation des paramètres *ab initio*
- Mise en place du modèle phénoménologique
- Vérification de l'hypothèse pour la multifonctionnalité

Remerciements



Anne-Gaëlle, Kevin, Christian, le laboratoire de chimie de l'ENS Lyon