17 décembre 2009

Université de Lyon-ENS

M2 Sciences de la Matière
Option Chimie

Rapport bibliographique

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

Mots clés : méthodes ab initio, approche phénoménologique, radicaux, hystérèse, magnétisme, conduction.

La chimie des radicaux stables ouvre de nombreuses perspectives dans le domaine de la spintronique. En effet, la présence d'un électron non apparié sur une molécule organique entraîne de nombreuses propriétés (magnétisme, conductivité, absorbance) qui ouvrent de nombreux champs d'application : stockage d'information, sondes, conducteurs.
Malgré l'abondance de données expérimentales, les phénomènes électroniques à l'origine des propriétés physiques dans ces matériaux ne sont pas encore totalement élucidés. Le développement de cette chimie nécessite une rationalisation par des approches théoriques telles que les méthodes ab initio *de manière à exploiter pleinement le potentiel de cette famille de composés.*

Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon,
UMR 5182, Groupe PECI
46 allée d'Italie
69364 LYON Cedex 07
http ://www.ens-lyon.fr/CHIMIE

Auteur
Martin Vérot
Sous la direction de
Vincent Robert
vincent.robert@ens-lyon.fr

Table des matières

1 Les radicaux stables **3**

1.1 D'une espèce réactive à une molécule isolable 3

1.2 Des applications bornées par l'imagination 5

1.2.1 Des ligands hors norme 5

1.2.2 Des conducteurs en pleine expansion 6

1.2.3 Une source de magnétisme 7

2 Méthodes **9**

2.1 La DFT 9

2.2 Méthodes *ab initio* 10

2.2.1 Importance de la corrélation 10

2.2.2 Première approche de la corrélation : notion d'espace actif 11

2.2.3 Au delà de l'espace actif, une méthode perturbative : CASPT2 . . . 12

2.2.4 Au delà de l'espace actif, une méthode variationelle : DDCI 12

2.3 Couplage magnétique 15

3 Projet **16**

3.1 Spectroscopie et compréhension de l'hystérèse 16

3.2 Phénomènes de transport 17

3.2.1 Quand le magnétisme a rendez-vous avec la conduction 17

3.2.2 Radicaux, baguette magique et H_2 18

Introduction

Si on demande à un chimiste une catégorie de molécules pour lesquelles on a simultanément :

- un matériau suffisamment solide pour être dans une balle de golf,
- un (semi) conducteur,
- un matériau à mémoire,
- un ligand capable de chambouler le magnétisme d'un métal de transition,

alors le cahier des charges lui semblera trop exigeant. Pourtant, les radicaux stables couvrent l'éventail de ces possibilités. En effet, la seule présence d'un électron non apparié éveille la curiosité et ouvre de nouveaux domaines pour la chimie organique censée être le monde du diamagnétisme. Si les expérimentateurs étudient ces molécules depuis plus d'un siècle, la rationalisation des différents phénomènes à l'origine de ces propriétés est à la charge des chimistes théoriciens. Malgré l'abondance pléthorique de données, ils peinent encore à décrire la structure électronique de molécules aussi polyvalentes.

Au cours de mon stage de M2, nous chercherons à décrire les phénomènes de transport (conduction) à l'aide d'un modèle simple tout en visant à expliquer l'origine microscopique des phénomènes électroniques qui permettent de mêler des aspects aussi différents que le magnétisme et la conduction au sein d'une famille de radicaux.

Chapitre 1

Les radicaux stables

Les chimistes associent souvent les radicaux à des espèces très réactives. En effet, il peut y avoir de nombreuses réactions à partir d'espèces radicalaires : isomérisation, couplage, transfert, formation de peroxydes (*Fig. 1.1*). Mais les radicaux peuvent être très

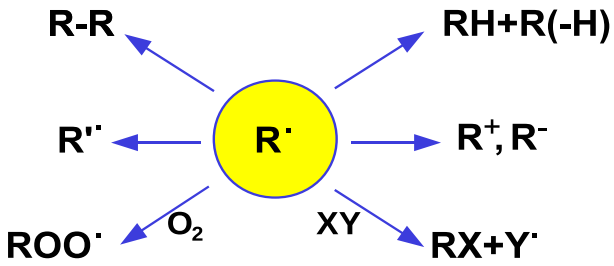


Fig. 1.1: Quelques exemples de réactions possibles à partir de radicaux.

"stables" [1] : il suffit de penser à des espèces aussi simples que O_2, NO ou NO_2 ! Ici, nous nous concentrerons sur les radicaux stables[1] et persistants[2] qui sont le centre d'une chimie en pleine expansion vu la polyfonctionnalité attendue.

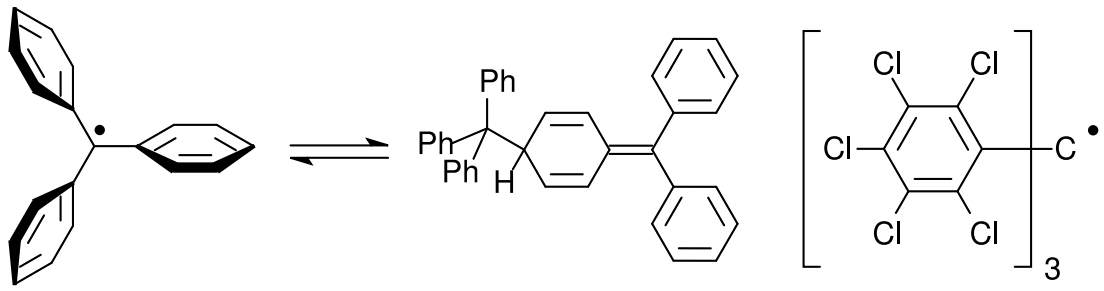
1.1 D'une espèce réactive à une molécule isolable

Historiquement, pour diminuer la réactivité des radicaux les chimistes ont essentiellement joué sur les effets de gène stérique. Dès les années 1900, M. Gomberg obtient le radical triphénylméthyle en réduisant le chlorure de triphénylméthyle par de l'argent ou du

[1]Radicaux qui ont une durée de vie de l'ordre de l'année à l'air libre.

[2]Radicaux qui ont une durée de vie limitée ou sont sensibles à la présence de dioxygène.

zinc. Il obtient alors une solution colorée dans laquelle le radical est en équilibre avec son dimère (*Fig. 1.2(a)*). La réactivité est diminuée grâce à la gène stérique : il y a une torsion d'environ 30° par rapport au plan défini par l'atome de carbone central et ceux *ipso* (forme d'hélice). Mais sa durée de vie est limitée car l'orbitale simplement occupée (SOMO) est délocalisée sur les cycles benzéniques ce qui lui confère une réactivité suffisante pour former un dimère ou se décomposer à l'air. [2] En substituant les atomes d'hydrogène par des



(a) (b)

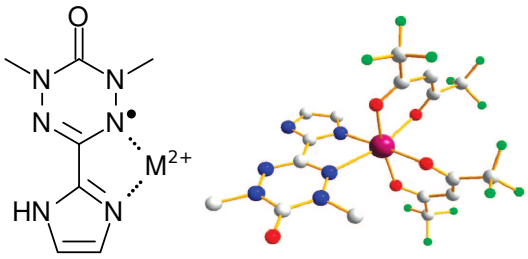
Fig. 1.2: 1.2(a) le radical triphénylméthyle en équilibre avec son dimère, 1.2(b) un radical extrêmement stable : le radical perchlorotriphénylméthyl.

atomes de chlore (*Fig. 1.2(b)*), on obtient un radical dont la stabilité exceptionnelle est due à un encombrement stérique très important (rotation de 50° des cycles par rapport au plan médian) et une SOMO très fortement localisée sur le carbone central. [3] Le radical est inerte à l'air libre et même en milieu acide nitrique concentré ou en présence d'hydroquinone, le radical n'est pas oxydé ! Cependant, la gêne stérique empêche toute interaction avec un partenaire magnétique, ce qui réduit considérablement l'utilité du radical perchlorotriphénylméthyle. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre stabilité et intérêt chimique, d'où la tendance à utiliser des espèces où le système π offre une délocalisation suffisante de la densité de spin.

1.2 Des applications bornées par l'imagination

1.2.1 Des ligands hors norme

La mise en présence d'une espèce avec un électron non apparié et d'un ion métallique a engendré une nouvelle catégorie de complexes. En effet, les degrés d'oxydation du métal et du radical sont alors intimement liés au magnétisme. [4] Les transferts de charge ligand vers métal (LMCT) et métal vers ligand (MLCT) font apparaître différents degrés d'oxydation formels pour le ligand et le métal, acteurs essentiels des interactions magnétiques. Si l'origine du comportement magnétique est de mieux en mieux rationalisée, une reproduction quantitative des données expérimentales au niveau théorique est encore très difficile même si l'on dispose de données structurales et des courbes de susceptibilité magnétique. Dans notre groupe, J. B. Rota a montré l'importance de ces différentes interactions lorsqu'un ligand de type verdazyle est associé à deux métaux différents portant la même charge formelle (i.e. Mn^{2+} et Ni^{2+}) : le couplage peut être ferro (Ni) ou antiferromagnétique (Mn) selon le métal. [5]



(a) (b)

Fig. 1.3: 1.3(a) Le ligand 3-(2'-imidazolyl)-1,5-dimethyl-6-oxoverdazyl (vdz) 1.3(b) Structure des complexes $M(vdz)(hfac)_2$ étudiés. [5]

Les systèmes radicalaires ont également des applications dans le domaine biologique : une grande classe d'enzymes est à base de complexes métal-phénoxyl (radical issu de la tyrosine). [6] La faible stabilité de ces enzymes empêche l'obtention de leur structure par diffraction des rayons X[3], pourtant nécessaire pour comprendre leur action. On utilise alors d'autres techniques moins directes comme la RPE, la voltamétrie cyclique ou la spectroscopie UV-visible.

[3]Même si on peut avoir un diffractogramme, il doit être couplé à d'autres techniques pour obtenir une structure finale.

Expérimentalement, les complexes avec un ligand de type aminyl ($NR_2^\bullet$) servent de modèle pour l'étude de ces enzymes. Récemment, un complexe de rhodium a pu être isolé et caractérisé par diffraction des rayons X. [7] Ce complexe permet une réactivité mieux contrôlée des espèces radicalaires : il permet de coupler des composés soufrés, pour former des ponts disulfures par abstraction d'hydrogène. Mais il ne réagit pourtant pas avec le phénol, le toluène ou le benzène bien que ces réactions soient favorables thermodynamiquement. La cinétique de ces réactions est bloquée.

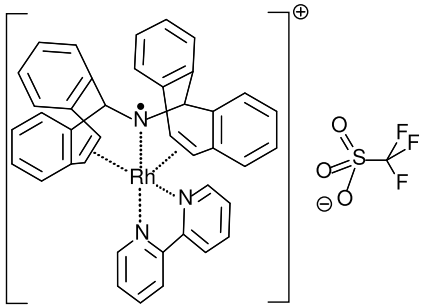


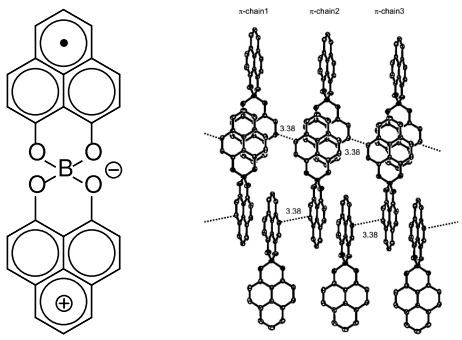
Fig. 1.4: Complexe de Rhodium(I) avec un ligand aminyl $NR_2^\bullet$:$[Rh(trop_2N^\bullet)^+(bipy)]OTf^-$. [7]

1.2.2 Des conducteurs en pleine expansion

Les radicaux sont caractérisés par au moins un électron non apparié par unité. On pourrait donc s'attendre à avoir un comportement métallique dans lesquels ces électrons jouent le rôle de porteur de charge. Or en pratique, on a un comportement qui peut aller d'isolant à semi-conducteur ($\sigma \approx 10^{-1} S.cm^{-1}$). Ce comportement est dû à une transition de Mott rationalisée dans le modèle de Hubbard : ajouter un électron sur le radical engendre une répulsion coulombienne (U) qui entre en compétition avec l'intégrale de saut entre les unités (t). [8] Si U est trop élevée, le matériau est isolant. Pour réduire la répulsion électronique, les expérimentateurs ont habilement utilisé différentes techniques :

- mettre sur la même molécule une partie acceptrice (via un système π par exemple) et une partie donneuse (radicalaire). La redistribution de la charge diminue considérablement la répulsion coulombienne, ce qui permet d'avoir une meilleure conductivité.
- jouer sur les substituants pour changer l'arrangement cristallin. L'intégrale de saut peut alors qualitativement être reliée à la largeur de bande ou au recouvrement. On cherche alors à avoir une structure où les molécules sont suffisamment proches pour

permettre le mécanisme de transfert électronique (en général, de l'ordre de 3 à 4 Å).



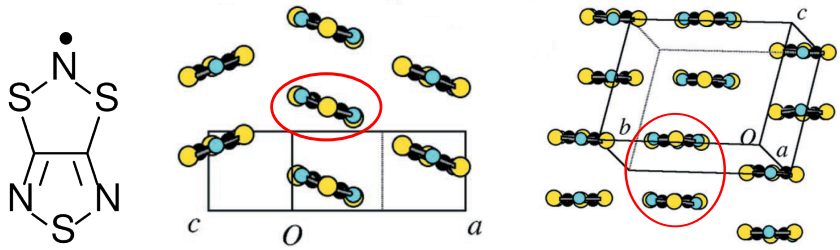
(a) (b)

Fig. 1.5: 1.5(a) Famille de conducteurs organiques à conductivité élevée, 1.5(b) Leur empilement à l'état solide. [9]

Ces aspects qualitatifs ont été utilisés et ont permis d'atteindre une conductivité de $0,3\ S.cm^{-1}$ (*Fig. 1.5*). [9,10] On notera l'utilisation astucieuse d'unités phénalényle qui peuvent exister sous trois formes rédox : l'anion, le radical et le cation, et qui peuvent donc réduire la valeur de U. Cependant, la rationalisation de la conductivité dans cette famille de composés est encore largement incomplète : changer un atome de carbone sur un substituant peut changer de 5 ordres de grandeur la conductivité !

1.2.3 Une source de magnétisme

La présence d'un électron non apparié sur une molécule peut être source de conduction, mais aussi de magnétisme. Le couplage entre deux radicaux conduit à un état triplet et un état singulet. On a vu que les empilements que l'on privilégie pour les radicaux sont les empilements π pour éviter la trop forte répulsion électronique via un empilement σ, mais également pour éviter un couplage antiferromagnétique trop élevé. En changeant la température, les radicaux peuvent soit se comporter comme des chaînes quasi-unidimensionnelles de spins $\frac{1}{2}$ (*Fig. 1.6(b)*) soit comme des dimères diamagnétiques de spin global 0 (*Fig. 1.6(c)*). L'existence de ces deux états en fonction de la température a déjà été mise en évidence sur plusieurs types de composés, le tout avec une forte hystérèse (*Fig. 1.7*). [11,12] Cette hystérèse se traduit via deux ou trois propriétés physiques différentes ! On observe le cycle d'hystérésis aussi bien en optique (transmittance), que du point de vue électrique (conductivité) et magnétique (susceptibilité magnétique). [12,13]



(a) (b) (c)

Fig. 1.6: 1.6(a) Le 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) , 1.6(b) structure de la phase haute température, 1.6(c) structure de la phase basse température. [11]

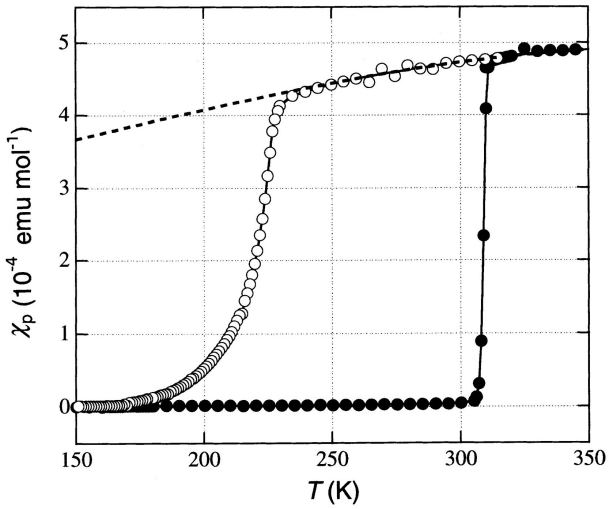


Fig. 1.7: Susceptibilité magnétique de TTTA en chauffant (cercles pleins) et en refroidissant (cercles vides). On observe un cycle d'hystérésis avec $T_{c\downarrow} = 230\ K$ et $T_{c\uparrow} = 305\ K$. La courbe en pointillés est le meilleur ajustement pour la phase haute température avec un couplage dans la chaîne régulière de $J = -112\ cm^{-1}$.

Chapitre 2

Méthodes

Le problème essentiel des chimistes théoriciens est de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à plus de trois corps. L'hamiltonien à résoudre est :

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \hat{V}_{NN} \tag{2.1}$$

avec $\hat{h}_i$ opérateur monoélectronique, $\hat{V}_{NN}$ l'opérateur de répulsion entre les noyaux, supposé constant dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Le terme $\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$ empêche toute résolution analytique et doncla résolution exacte de l'équation de Schrödinger. On utilise alors deux approches pour résoudre cette équation :

- la DFT qui relie densité électronique et énergie via une fonctionelle. On résout alors numériquement un hamiltonien approché, la corrélation est introduite via la fonctionelle choisie,
- les méthodes *ab initio* où l'on résout de manière approchée l'hamiltonien exact. L'approximation vient de la troncature de la base de déterminants sur laquelle la fonction d'onde est développée.

2.1 La DFT

Le nombre de publications utilisant la DFT aujourd'hui montre le succès de cette approche pour des systèmes qui sont généralement imposants et où le calcul *ab initio* est difficilement réalisable vu le nombre d'orbitales à prendre en compte. En effet le passage de la fonction d'onde à la densité électronique simplifie le traitement numérique. Cependant, dès le cas simple de deux électrons sur deux centres, l'état singulet est une combinaison de

deux configurations électroniques : [14–16]

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{b}| - |\bar{a}b|)$$

Or en pratique la DFT appréhende l'état fondamental comme mono-référence. Le singulet ne peut donc pas être décrit de manière optimale par cette méthode. Pour résoudre cette limitation, une méthode dite *broken symmetry* (on parle également de *Unrestricted DFT*) basée sur des projections a été présentée par Noodleman et permet d'estimer la la différence d'énergie entre singulet-triplet à l'aide de la différence d'énergie entre un état *broken symmetry* ($|BS\rangle$) qui n'est pas une fonction propre de $\hat{S}^2$ et l'énergie de l'état $|T\rangle$[1] de multiplicité de spin maximale : [17]

$$J = \frac{2(E_{BS} - E_T)}{1 + S_{ab}^2} \tag{2.2}$$

La pertinence de cette approche a été évaluée à plusieurs reprises et sera discutée au paragraphe 2.3. [16,18]

2.2 Méthodes *ab initio*

On vient de voir que la DFT devait agir subtilement pour traiter des systèmes à couches ouvertes alors que les méthodes *ab initio* développent la fonction d'onde sur une base de déterminants de Slater. Par construction, on obtient des fonctions d'ondes multiréférence[2] qui permettent de traiter plus naturellement les systèmes magnétiques (vu que le singulet est déjà une combinaison linéaire de deux déterminants de Slater).

Les méthodes *ab initio* se basent en général sur une fonction d'onde issue d'un calcul Hartree-Fock où l'on moyenne l'interaction électronique. Le problème à N-corps se voit alors réduit à un problème monoélectronique où l'électron voit le champ moyen crée par ses N-1 partenaires. Cette simplification est trop grossière pour traiter correctement la répulsion électronique. On utilise alors des méthodes post Hartree-Fock pour mieux décrire les interactions électroniques "instantanées".

2.2.1 Importance de la corrélation

On a vu que le mode de construction de la fonction d'onde via des méthodes *ab initio* est adaptée à la description des systèmes magnétiques mais elles payent leur apparente

[1] Un triplet dans notre cas.

[2] Les fonctions d'ondes sont égaelement fonctions propres de $\hat{S}^2$

simplicité dans le traitement de la répulsion électronique. L'énergie associée à la fonction d'onde exacte peut se découper en deux parties :

$$E_{\text{exacte}} = c_0^2 E_{HF} + E_{corr} \tag{2.3}$$

En général, l'énergie Hartree-Fock ($c_0 E_{0,HF}$) correspond à $\approx 90\%$ de l'énergie exacte. Or pour les systèmes magnétiques, les niveaux électroniques auxquels on s'intéresse ont des écarts énergétiques de l'ordre de l'énergie de corrélation E_{corr}[3]. Pour mieux traiter la répulsion, on construit alors la fonction d'onde en hiérarchisant les configurations électroniques suivant le nombre d'excitations :

$$\underbrace{|\Psi\rangle}_{\text{exacte}} = c_0 \underbrace{|\psi_0\rangle}_{HF} + \underbrace{\sum_a \sum_r c_{a,r} |\psi_a^r\rangle}_{mono-excitations} + \underbrace{\sum_{a,b} \sum_{r,s} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle}_{di-excitations} + \dots \tag{2.4}$$

où $a, b, ..$ désignent les orbitales occupées et $r, s, ..$ les orbitales vacantes. *A priori*, le problème se résume alors à la détermination des coefficients $\{c_0, c_{a,r}, c_{ab}^{rs}, ...\}$ en se ramenant à la diagonalisation de l'hamiltonien sur cette base complète (calcul *full-CI*). Mais le nombre de coefficients croit exponentiellement avec le nombre d'excitations prises en compte. On doit donc tronquer le développement de la fonction d'onde pour pouvoir traiter le problème : c'est la limitation essentielle des méthodes *ab initio*.

2.2.2 Première approche de la corrélation : notion d'espace actif

Dans le développement de la fonction d'onde, on s'attend à ce que les excitations promouvant des électrons dans des orbitales vacantes basses en énergie aient un poids plus important que des excitations correspondant à un grand nombre d'excitations dans des niveaux très hauts en énergie. Dans un premier temps, on apporte donc une attention particulière à un ensemble de configurations qui forment l'espace actif où l'on peuple librement p orbitales avec n électrons (on parle de CAS(n,p)).

On sépare ainsi les orbitales en trois catégories :

- les orbitales inactives toujours doublement occupées,
- les p orbitales actives où l'occupation est libre mais dans lesquelles le nombre n total d'électrons est fixé,
- les orbitales externes toujours vacantes.

[3] Cette énergie correspond à l'écart entre l'énergie réelle et celle issue d'un calcul Hartree-Fock

Le traitement CASSCF (*Complete Active Space Self Consistent Field*) effectue alors un calcul d'interaction de configurations complet (*full-CI*) dans l'espace actif. Comme dans une approche Hartree-Fock, on utilise une approche auto-cohérente car les éléments de couplage dépendent des orbitales que l'on construit.

In fine, l'obtention d'une spectroscopie comparable aux données expérimentales demande du « doigté » : avant de commencer par faire un calcul dans un espace actif gargantuesque, il faut s'assurer de la convergence en augmentant progressivement la taille de ce dernier. On travaillera donc dans un premier temps dans un espace actif réduit et on augmentera la taille du CAS jusqu'à trouver le meilleur compromis précision/temps de calcul.

2.2.3 Au delà de l'espace actif, une méthode perturbative : CASPT2

Si l'approche CASSCF permet d'introduire une partie de la corrélation, le nombre de configurations utilisées est toujours insuffisant pour traiter complètement la corrélation. Il faut donc introduire des perturbations d'ordres supérieurs à moindre coût qu'un traitement *full-CI* qui inclurait toutes les excitations possibles.

Une des approche utilisées est une méthode perturbative appelée CASPT2 (*Second Order Perturbation Theory with a Complete Active Space reference wavefunction*) qui permet d'inclure les corrections d'ordre deux à l'énergie. [19, 20] Cependant :

- les fonctions d'onde finales ne sont pas « décontractées » car l'approche perturbative ne revisite pas la fonction d'onde d'ordre zéro (fonction d'onde CASSCF).
- le traitement perturbatif est gênant car des états "intrus" très proche en énergie peuvent prendre un rôle artificiellement trop important. Pour ce problème lié à l'approche perturbative, on introduit alors artificiellement un *levelshift* qui nous éloigne du caractère *ab initio stricto-sensu.* [21]

2.2.4 Au delà de l'espace actif, une méthode variationelle : DDCI

La méthode CASPT2 ne permettant pas de « décontracter » la fonction d'onde CASSCF, pour améliorer le traitement de la corrélation on utilise également une méthode variationelle qu'est la méthode DDCI (*Difference Dedicated Configuration Interaction*) implémentée dans le logiciel CASDI [22] dans laquelle on autorise uniquement certaines excitations dans

la construction de l'espace d'interaction de configurations. L'approche variationelle permet alors de modifier la projection de la fonction d'onde sur le CAS[4].

Dans l'approche DDCI, on différencie différents mécanisme d'excitation : partant d'une fonction CAS, les excitations peuvent créer des trous (*holes*, h) dans les orbitales inactives ou des particules (*particles*, p) dans les orbitales vacantes. Cette distinction va permettre de classer les excitations en sous-catégories.

Le principe de la méthode DDCI est basé sur le fait que pour un jeu d'orbitales donné les excitations 2h+2p contribuent de manière égale pour les deux états considérés. Vu que la spectroscopie s'intéresse à des écarts d'énergie et non pas à l'énergie absolue, on peut alors correctement traiter les transitions verticales sans avoir à payer le coût du traitement de l'énergie de corrélation des excitations 2h+2p (traitement en N^3 au lieu de N^4 où N est la taille de la base). [14, 15]

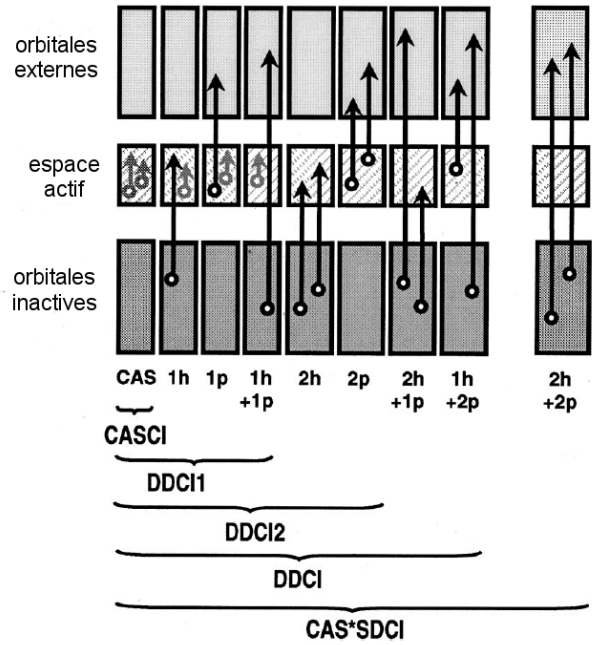


Fig. 2.1: Excitations autorisées en fonction du niveau de calcul dans une approche DDCI. [14]

[4]On peut alors suivre son évolution lors de la prise en compte de la corrélation.

On va alors autoriser certains types d'excitation (*Fig. 2.1*) :

- CAS : occupation libre des orbitales actives,
- CAS+DDCI-1 ou CAS+S : en plus des configurations du CAS, on autorise les excitations 1h, 1p, 1h+1p,
- CAS+DDCI-2 ou CAS+DDC2 : on autorise les excitations 2h, 2p en plus de celles autorisées précédemment,
- CAS+DDCI-3 ou CAS+DDCI : on ajoute les excitations 2h+1p et 1h+2p,
- CAS+SDCI : on ajoute les excitations 2h+2p on a alors toutes les excitations simples et doubles.

Cette méthode est pertinente à condition que le jeu d'orbitales choisi soit correct pour les deux états considérés, dans le cas des systèmes magnétiques, la partie spatiale des différents états étant semblable, cette condition est vérifiée et a été beaucoup utilisée pour ces systèmes. [4, 5, 15]

2.3 Couplage magnétique

Jusqu'à présent, l'hamiltonien ne contient aucun terme ou le spin apparaît explicitement. Or pour deux électrons sur deux centres, le singulet et le triplet ne sont plus dégénérés. On introduit un hamiltonien de spin dont les énergies coïncident avec les énergies de l'hamiltonien exact. L'introduction "artificielle" de cet hamiltonien permet d'éliminer les degrés de liberté spatiaux pour se concentrer sur les parties de spin. Dans notre cas, on utilisera comme hamiltonien de spin l'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck [23] :

$$\hat{H}_{HDvV} = -J\hat{S}_1.\hat{S}_2$$

où J est la constante de couplage magnétique. Elle s'exprime comme la différence d'énergie entre le singulet et le triplet $(E_s - E_t)$. Dans une méthode perturbative, cette constante de couplage peut s'exprimer comme la somme d'une composante positive $J_F = 2K_{ab}$ qui correspond à un couplage ferromagnétique[5], et d'une composante négative $J_{AF} = -\frac{4t_{ab}^2}{U}$ correspondant à un couplage antiferromagnétique[6].

Dans un article du groupe de J.P. Malrieu, les auteurs ont calculé les constantes de couplage en utilisant des calculs DFT et *ab initio* pour des systèmes de référence ($H - He - H$; $[Cu_2Cl_6]^{2-}$; La_2CuO_4). Quelle que soit la fonctionelle choisie, la composante antiferromagnétique est surestimée d'un facteur ≈ 2 par rapport à la valeur expérimentale car le ratio $\frac{t_{ab}^2}{U}$ est trop élevé (même s'il dépend du potentiel d'échange-corrélation choisi) alors que des méthodes *ab initio* explicitement corrélées donnent une valeur qui ne diffère que de 0 à 20% de la valeur expérimentale. [16] Les méthodes *ab initio* permettent ainsi d'accéder plus naturellement aux constantes de couplage avec une incertitude qui ne dépend plus du choix de la fonctionelle choisie mais du niveau de calcul à partir duquel on voit que la majeure partie des effets de la corrélation a été traitée.

[5] J_F traduit la tendance des deux spins à être parallèles pour maximiser le terme d'échange, dans notre cas $J_F \approx 0$ car les centres magnétiques sont très éloignés, l'intégrale K_{ab} est donc quasiment nulle

[6] J_{AF} est la balance entre l'intégrale de saut entre les sites a et b $t_{ab} = \langle a\bar{b}|\hat{H}|a\bar{a}\rangle$ et la répulsion coulombienne U qui en résulte. La valeur de U peut être estimée à partir de la valeur de $J_{aa} \approx J_{bb}$

Chapitre 3

Projet

Le système TTTA présenté en 1.2.3 a été l'objet de nombreuses études expérimentales [11,24–26] et théoriques [27,28]. La possibilité d'avoir un radical stable dont le cycle d'hystérésis encadre les températures ambiantes s'avère très prometteur pour le stockage d'information par un contrôle optique. [29,30]

3.1 Spectroscopie et compréhension de l'hystérèse

La compréhension de la transition de phase pour TTTA est encore incomplète. Awaga a proposé une compétition entre échange dû au recouvrement des SOMO et répulsion électrostatique entre atomes de même charge dans la phase basse température (éclipsée). [24,31] Mais ces propositions n'ont pas encore été vérifiées quantitativement à l'aide de méthodes post Hartree-Fock.

Plus récemment, Clarke et *coll.* ont réussi à reproduire au niveau DFT la courbe pour la phase haute température. Ils ont confirmé le fait que les interactions dans une chaîne sont prépondérantes mais ils ont également montré que les interactions entre chaînes sont indispensables pour reproduire correctement la courbe expérimentale. [28] Cependant la valeur du couplage entre dimères semble surestimée : ils trouvent $J = -180\ cm^{-1}$ alors que l'ajustement expérimental donne $J = -112\ cm^{-1}$ et l'approche DFT ne permet pas de comprendre la compétition entre échange et répulsion coulombienne. Une approche *ab initio* permettrait de voir les états à transfert de charge et l'analyse plus fine des effets qui entrent en compétition lors de la transition(*Fig. 3.2*).

Une partie du stage de M2 sera consacrée à l'obtention et la rationalisation d'une spectroscopie correspondant à celle obtenue expérimentalement pour TTTA. Le choix du

CAS sera assez naturel : un CAS(2,2) permettant de décrire les deux électrons non appariés dans les deux SOMO qui donnent naissance à l'état singulet et triplet. On prendra ensuite en compte la corrélation à l'aide de la méthode DDCI.

Une attention particulière sera portée sur l'influence de la base. On utilisera les bases tout électron ANO implémentées dans le programme MOLCAS. [32] On commencera par une base (14s9p4d3f2g)→[3s2p1d] pour le carbone et l'azote et une base (17s12p5d4f2g) →[4s3p1d] pour le soufre que l'on augmentera progressivement jusqu'à trouver le meilleur compromis entre temps de calcul et précision. On pourra ensuite éventuellement suivre la démarche proposée par Clarke pour reproduire la courbe d'hystérésis expérimentale à l'aide de nos données en introduisant toutes les interactions dues aux chaînes voisines en plus des interactions prépondérantes dans une même chaîne.

Nous chercherons également à mettre en œuvre les développements récents sur les problème d'hystérèse. [33,34] Ici, le comportement hystérétique n'est pas dû à une transition de spin (le couplage reste antiferromagnétique dans les deux phases) mais à un changement de structure où les interactions magnétiques ont probablement un rôle déterminant.

3.2 Phénomènes de transport

3.2.1 Quand le magnétisme a rendez-vous avec la conduction

Les phénomènes magnétiques influencent fortement la conductivité. En effet, à basse température, on observe une forte augmentation de la résistance de certains métaux dans lesquels il y a des impuretés qui présentent un spin non nul(*Fig. 3.1*). Un des premiers modèles a été proposé par Anderson : les électrons délocalisés du métal peuvent s'échanger avec les électrons localisés de l'impureté magnétique, il en résulte une inversion de spin pour le centre magnétique. La possibilité de saut par effet tunnel dans le puit crée alors un terme résistif supplémentaire.

Pour les radicaux, on a vu en 1.2 que l'on cherche à tirer partie des différentes propriétés des électrons. En effet, on cherche simultanément à avoir :

- un comportement conducteur délocalisé qui dans le modèle de Hubbard impose une répulsion coulombienne U sur site suffisamment faible pour avoir $|4\frac{t}{U}| \approx 1$ (sinon on a un comportement d'isolant de Mott),
- un comportement localisé du point de vue magnétique est nécessaire pour induire un couplage magnétique entre deux voisins de l'ordre de $J \approx -200\ cm^{-1}$. [24] Or on a vu

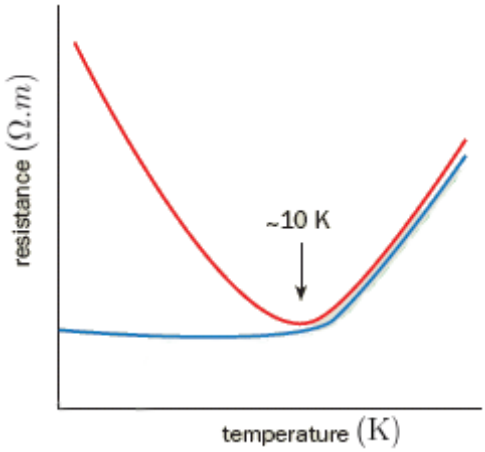


Fig. 3.1: Comportements qualitatifs de la résistivité d'un métal en fonction de la température : saturation à une valeur finie pour un métal classique (courbe bleue), augmentation à basse température de la résistance due à l'effet Kondo dans du cuivre contenant des impuretés magnétiques (cobalt par exemple) (courbe rouge). [35]

en 2.3 que par ailleurs $J \approx -\dfrac{4t^2}{U}$.

Il existe donc des conditions sur les valeurs de t et U qui indiquent que l'on devrait avoir U de l'ordre de 1000 cm^{-1} alors qu'en général $U \approx 10000$ cm^{-1}, soit un ordre de grandeur de plus. Les chimistes théoriciens ont donc un rôle à jouer en apportant des arguments quantitatifs sur l'importance des effets électroniques dans cette famille de matériaux. Les expérimentateurs ont pris les devants en utilisant des éléments lourds comme le sélénium où les orbitales sont plus diffuses. [36] Ils comptent ainsi réduire la répulsion coulombienne sur site U et donc augmenter la conduction.

3.2.2 Radicaux, baguette magique et H_2

Comme on l'a vu précédemment, les radicaux doivent leurs propriétés essentiellement à leur structure en couche ouverte où il y a mise en commun des électrons célibataires placés dans une orbitale particulière qu'est la SOMO.

Plutôt que d'avoir à mener des études individuelles pour chaque famille de conducteurs, on peut chercher à ramener toute la physique sur un espace minimal à l'aide de la théorie des hamiltoniens effectifs (*Fig. 3.2*). [37] On effectue alors une projection sur un espace modèle en s'assurant que la projection des énergies et de la fonction d'onde sur cet espace coïncide avec celles de la fonction d'onde réelle. On peut ainsi ramener toute la physique

du problème dans un espace minimal.[1]

Grâce à la théorie des hamiltoniens effectifs, on pourra donc ramener le problème de la conduction dans un dimère au problème de la conduction dans H_2. Cependant au lieu de décrire l'orbitale $1s$ de l'hydrogène, on décrira la SOMO du radical. Par contre, les interactions seront paramétrées par les grandeurs K, J, U, t discutées au chapitre 2 et qui pourront résulter de calculs *ab initio* menés sur des dimères ou tétramères de radicaux. On étudiera ainsi la conduction entre deux électrodes et une molécule de "H_2" en étudiant le couplage entre les électrodes et la molécule via une approche analogue à celle utilisée par S. Borshch [38](*Fig. 3.2*) : on utilisera un modèle semi classique où les électrons ont un temps de passage très faible devant le temps de relaxation du système et où il est possible de localiser un électron sur les électrodes en choisissant un paquet d'onde correspondant à une vision classique. Les électrodes sont alors des "réservoirs" d'électrons.

Dans le modèle, le courant peut s'écrire sous la forme :

$$i(V) = e(w_{lf}(V)(1 - n_f) - w_{fl}(V)n_f)$$

où

- w_{lf} est la probabilité de transition qu'un électron passe de l'électrode de potentiel le plus faible à la molécule,
- n_f est le nombre d'électrons sur la molécule,
- w_{fl} est la probabilité de transition qu'un électron passe de la molécule à l'électrode de potentiel le plus élevé.

Les probabilités de transition sont de la forme :

$$w_{lf} = \sum_{k,f} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_k | \hat{H} | \psi_f \rangle|^2 \rho_k$$

$$w_{lf} = \sum_{k,f} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \hat{H} | \psi_k \rangle|^2 (1 - \rho_k)$$

où

- ψ_k est une orbitale de Bloch de l'électrode,
- ψ_f est une orbitale atomique de "H_2",
- $\hat{H}$ est l'hamiltonien qui couple les électrodes aux fragments[2],

[1] On suit ainsi une démarche tout à fait similaire à celle vue en 2.3 ou l'hamiltonien de spin permet de faire coller les énergies du singulet et du triplet tout en étant capable d'extraire très simplement le spin.

[2] Cet hamiltonien comprend tous les termes qui couplent les électrodes à la molécule.

– ρ_k est la distribution de Fermi pour l'électrode.

Concrètement, on fixera la valeur des éléments de couplage entre l'électrode et la molécule[3]. On pourra ensuite définir la conductivité moléculaire comme $\sigma = \dfrac{\partial i}{\partial V}$.

On pourra ensuite regarder l'influence des paramètres injectés à partir du calcul *ab initio* sur la conductivité. Cette partie sera l'occasion d'apprendre à combiner une vision chimique centrée sur des propriétés moléculaires (t, U, J) et une vision plus physique du problème où l'on cherche à reproduire des propriétés macroscopiques (i, σ, G).

Avec ce modèle, on étudie un problème analogue à celui de la microscopie par effet tunnel (*Scanning Tunneling Microscopy* STM). Ainsi, des mesures de conductance sur un atome de cobalt (qui présente un spin non nul) ont été faites récemment et les auteurs ont pu montrer que la présence de cobalt entre deux électrodes ferromagnétiques induit une diminution de la conductance par deux par rapport à celle observée entre des électrodes non magnétiques. [39, 40] On voit alors l'importance du magnétisme pour la conduction, phénomène déjà utilisé dans les magnétorésistances géantes. [41, 42]

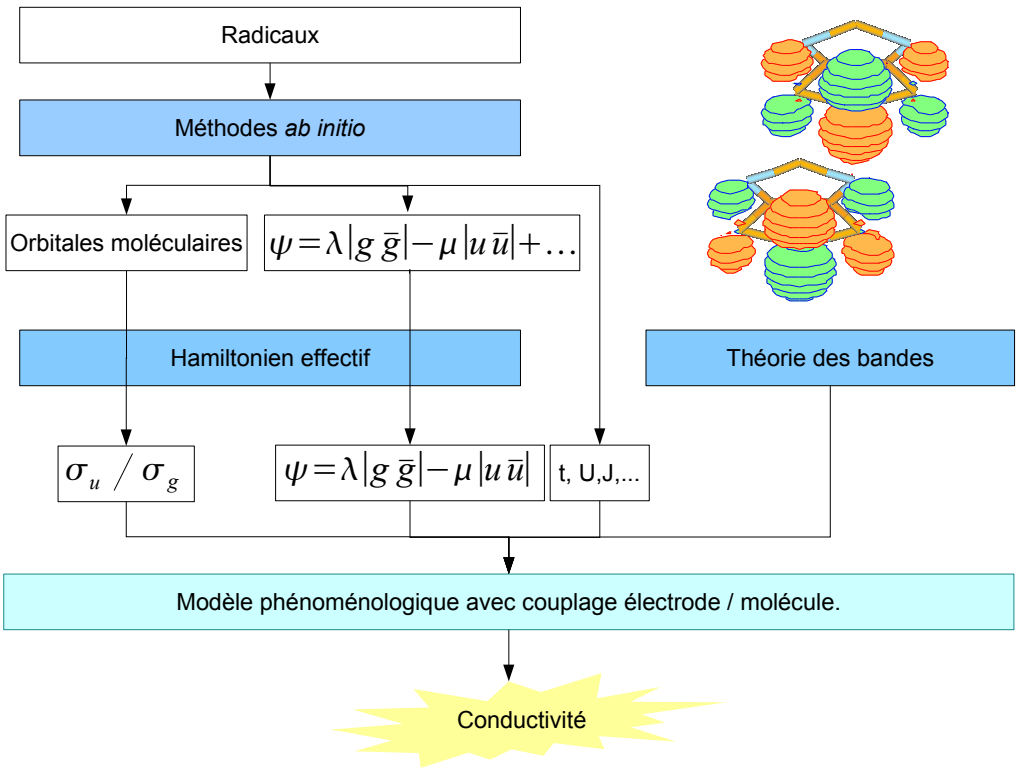


Fig. 3.2: Démarche envisagée pour décrire la conduction dans les radicaux organiques.

[3] Ce sont les intégrales de saut t.

Perspectives

Au cours de mon stage, on cherchera à mieux comprendre les phénomènes électroniques au cœur des fonctionnalités multiples que présentent les radicaux stables. La première partie consistera à mieux comprendre les enjeux entre répulsion coulombienne, intégrale de saut et propriétés magnétiques. On s'intéressera donc aux grandeurs microscopiques de manière à pouvoir aider les expérimentateurs à rationaliser leurs résultats et leur donner des pistes pour les aider à améliorer les capacités de leurs matériaux.

Un des autres enjeux du stage est de pouvoir partir des calculs *ab initio* effectués sur certains composés pour pouvoir ensuite remonter à des grandeurs macroscopiques comme la conductivité. En effet, si les radicaux ont un fort potentiel pour être de bons conducteurs, l'expérience a montré qu'il reste encore de nombreux progrès à faire pour que l'on puisse leur trouver des applications à grande échelle dans le domaine de l'électronique. Pour l'instant, on ne peut que constater l'avance des expérimentateurs sur les théoriciens. Ce déséquilibre doit être comblé de manière à ce que chacun puisse profiter pleinement des apports de l'autre.

Au delà de ces deux aspects, ce stage sera également l'occasion d'approfondir mes connaissances en chimie théorique grâce à l'utilisation de techniques *ab initio* tout en adoptant une démarche où la frontière entre chimie et physique n'est plus que formelle. Ce sera également l'occasion de construire un modèle phénoménologique qui pourra ensuite se complexifier pour étudier des systèmes plus réalistes où l'importance de la dimérisation ainsi que de l'environnement dans un cristal massif pourra être prise en compte.

Bibliographie

[1] Hoffmann, R. ; Schleyer, P. ; Schaefer, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2008,** *47,* 7164–7167.

[2] Hicks, R. G. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2007,** *5,* 1321–1338.

[3] Ballester, M. ; Riera-Figueras, J. ; Castaner, J. ; Badfa, C. ; Monso, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **1971,** *93,* 2215–2225.

[4] Messaoudi, S. ; Robert, V. ; Guihéry, N. ; Maynau, D. *Inorganic Chemistry* **2006,** *45,* 3212–3216.

[5] Rota, J. ; Norel, L. ; Train, C. ; Amor, N. B. ; Maynau, D. ; Robert, V. *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130,* 10380–10385.

[6] Stubbe, J. ; van der Donk, W. A. *Chemical Reviews* **1998,** *98,* 705–762.

[7] Buttner, T. *Science* **2005,** *307,* 235–238.

[8] Hubbard, J. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)* **1963,** *276,* 238–257.

[9] Mandal, S. K. ; Samanta, S. ; Itkis, M. E. ; Jensen, D. W. ; Reed, R. W. ; Oakley, R. T. ; Tham, F. S. ; Donnadieu, B. ; Haddon, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **2006,** *128,* 1982–1994.

[10] Pal, S. K. *Science* **2005,** *309,* 281–284.

[11] Fujita, W. *Science* **1999,** *286,* 261–262.

[12] Itkis, M. E. *Science* **2002,** *296,* 1443–1445.

[13] Ohno, K. *Nano- and micromaterials ;* Springer : New York, 2008.

[14] Calzado, C. J. ; Cabrero, J. ; Malrieu, J. P. ; Caballol, R. *Journal of Chemical Physics* **2002,** *116,* 2728–2747.

[15] Calzado, C. J. ; Cabrero, J. ; Malrieu, J. P. ; Caballol, R. *The Journal of Chemical Physics* **2002,** *116,* 3985–4000.

[16] Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; de P. R. Moreira, I.; Malrieu, J. P. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997,** *101,* 7860–7866.

[17] Noodleman, L. *The Journal of Chemical Physics* **1981,** *74,* 5737–5743.

[18] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *Journal of Computational Chemistry* **1999,** *20,* 1391–1400.

[19] Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *The Journal of Physical Chemistry* **1990,** *94,* 5483–5488.

[20] Andersson, K.; Malmqvist, P.; Roos, B. O. *The Journal of Chemical Physics* **1992,** *96,* 1218–1226.

[21] Roos, B. *Chemical Physics Letters* **1995,** *245,* 215–223.

[22] Amor, N. B.; Maynau, D. *Chemical Physics Letters* **1998,** *286,* 211–220.

[23] Ashcroft, N.; Mermin, N. *Physique des solides;* EDP Sciences : 2002.

[24] Fujita, W.; Matsuzaki, H.; Okamoto, H. *Physical Review B* **2002,** *65,* 064434,1–9.

[25] Brusso, J. L.; Clements, O. P.; Haddon, R. C.; Itkis, M. E.; Leitch, A. A.; Oakley, R. T.; Reed, R. W.; Richardson, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **2004,** *126,* 8256–8265.

[26] McManus, G. D.; Rawson, J. M.; Feeder, N.; van Duijn, J.; McInnes, E. J. L.; Novoa, J. J.; Burriel, R.; Palacio, F.; Oliete, P. *Journal of Materials Chemistry* **2001,** *11,* 1992–2003.

[27] Furuya, M.; Kawazoe, Y.; Ohno, K. *Science and Technology of Advanced Materials* **2004,** *5,* 689–692.

[28] Clarke, C.; Jornet, J.; Deumal, M.; Novoa, J. *Polyhedron* **2009,** *28,* 1614–1619.

[29] Oguri, S.; Hanado, O.; Takeda, J.; Furuya, M.; Ohno, K.; Inoue, S.; Kodaira, T. *Journal of Luminescence* **2005,** *112,* 283–286.

[30] Takeda, J. *Chemical Physics Letters* **2003,** *378,* 456–462.

[31] Awaga, K.; Tanaka, T.; Shirai, T.; Umezono, Y.; Fujita, W. *Comptes Rendus Chimie* **2007,** *10,* 52–59.

[32] Andersson, K. *et al.* "MOLCAS version 7.2".

[33] Kepenekian, M.; Le Guennic, B.; Robert, V. *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131,* 11498–11502.

[34] Kepenekian, M.; Le Guennic, B.; Robert, V. *Physical Review B* **2009,** *79,* 094428,1–5.

[35] Kouwenhoven, L.; Glazman, L. *Physics world* **2001,** *1,* 33–38.

[36] Robertson, C. M.; Myles, D. J. T.; Leitch, A. A.; Reed, R. W.; Dooley, B. M.; Frank, N. L.; Dube, P. A.; Thompson, L. K.; Oakley, R. T. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** *129,* 12688–12689.

[37] Heully, J.; Malrieu, J. *Chemical Physics* **2009,** *356,* 76–85.

[38] Borshch, S.; Chibotaru, L.; Rousseau-Violet, J. *Chemical Physics* **1998,** *229,* 223–232.

[39] Néel, N.; Kroger, J.; Berndt, R. *Physical Review Letters* **2009,** *102,* 086805–4.

[40] Hafner, M.; Viljas, J. K.; Frustaglia, D.; Pauly, F.; Dreher, M.; Nielaba, P.; Cuevas, J. C. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2008,** *77,* 104409–9.

[41] Baibich, M.; Broto, J.; Fert, A.; Dau, F. V.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. *Physical Review Letters* **1988,** *61,* 2472–2475.

[42] Fert, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2008,** *47,* 5956–5967.