

8 juillet 2010

Université de Lyon-ENS

### M2 Sciences de la Matière option Chimie

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

**Mots clés** : Méthodes Ab Initio, Approche Phénoménologique, Radicaux, Hystérèse, Magnétisme, Conduction.



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

## Résumé

Au cours de ce stage, nous avons étudié les radical TTTA (1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalényl) à l'aide de méthode *ab initio* basées sur la fonction d'onde. Nous avons cherché à reproduire la spectroscopie observée expérimentalement pour la phase haute température avec l'objectif plus lointain de comprendre les phénomènes d'hystérèse. Notre première approche basée sur la vision d'un radical portant l'essentiel de la physique via son orbitale simplement occupée a été confirmée mais la précision exigée pour reproduire les données expérimentales est encore insuffisante malgré des tentatives pour : enrichir la physique du système en élargissant le CAS, agrandir les bases pour être quantitatif dans des interactions  $\pi/\pi$  très faibles, prendre en compte l'environnement électrostatique.

Au delà de la volonté de reproduire un système expérimental, différentes familles de radicaux ont également été étudiées. À l'aide de techniques faisant appel aux hamiltoniens effectifs, nous avons ainsi pu dégager des tendances pour la fabrication de matériaux multifonctionnels. À l'issue de cette inspection, un nouveau scénario a été proposé et sera prochainement évalué sur un des systèmes étudiés pendant ce stage. Cette approche permet également d'extraire des paramètres calculé via des méthodes *ab initio* que l'on pourra injecter dans un modèle phénoménologique destiné à comprendre la conduction dans des systèmes de conduction moléculaire fortement corrélés.

## Remerciements

Je tiens à remercier profondément Vincent et Sergueï qui m'ont permis d'effectuer ce stage dans leur groupe. Ils ont été source de discussions scientifiques riches tout au long de mon stage. Ils m'ont également permis de m'épanouir tout en me faisant confiance cette année mais aussi pour les années à venir. Àu delà du travail, c'est également une réelle entente et des personnes passionnées que j'ai cotoyé.

Le groupe PECI (Boris, Jean-Baptiste, Yann, Mikael) au complet a été un solide soutien scientifique mais aussi drôlistique avec une bonne humeur partagée au quotidien et de nombreuses pauses café (ou bière) où le rire était de rigueur. De plus, ce stage a également été l'occasion de bénéficier de l'appui des gestionnaires financiers et informatiques (Kevin, Anne-Gaëlle, Christian) qui au delà de leurs fonctions ont su rendre cette aventure humaine et contribuent à donner une âme au laboratoire.

Je remercie également Philippe Sautet qui m'a accueilli au laboratoire ainsi que tout les membres du LR6 (Marie-Laure, Nicholas, Vincent, Paul et les autres) avec qui j'ai pu discuter chaleureusement tout au long de mon stage.

## Table des matières

Ι	1,3,	5-trithia-2,4,6-triazapentalényl passé à la loupe	7		
1	Con	trôle d'identité	9		
	1.1	Niveau de calcul	9		
	1.2	Influence de la base	9		
	1.3	Jeu d'orbitales et niveau de calcul DDCI	10		
2	Cou	rbe de susceptibilité magnétique	12		
	2.1	Séparation $\sigma/\pi$ du système	12		
	2.2	Influence des plus proches voisins	14		
	2.3	Perspectives	15		
II	Pł	nénomène de transport	17		
3	Extr	action des paramètres $t$ et $U$	20		
	3.1	Hamiltonien effectif	20		
		3.1.1 Hamiltonien effectif de Bloch	20		
		3.1.2 Hamiltonien effectif de Des Cloizeaux	21		
		3.1.3 Hamiltonien effectif de Gram-Schmidt	22		
	3.2	Cas des radicaux	22		
		3.2.1 Comparaison des différents Hamiltonien effectifs	23		
4	Sauter ou ne pas sauter, telle est la question.				
	4.1	La pièce	24		
	4.2	Les acteurs	24		
	4.3	La réalisation	25		
	4.4	La représentation	26		
	4.5	Post-production	28		
Aŗ	openo	dices	32		
A	Util	itaires	33		
	A.1	D'un fichier .xyz à un fichier SEWARD pour Molcas	33		

B	Rap	port bibliographique	38
		adaptée à la molécule	37
	A.4	Changement des coordonnées d'un fichier xyz pour se placer dans une base	
	A.3	D'une sortie DDCI aux paramètres $t$ et $U$	36
	A.2	D'un fichier RASSCF à un fichier DDCI	34

## Mise en perspective

Le travail que j'ai effectué durant mon stage de M2 au laboratoire de chimie de l'ENS Lyons'inscrit dans une nouvelle thématique engagée par le groupe PECI (*Electronic Pheno-mena in Inorganic Compounds*) sur les radicaux. A la suite d'un travail engagé sur les propriétés magnétiques des radicaux au sein du groupe, <sup>[1]</sup> j'ai cherché à poursuivre notre apprentissage sur cette famille de systèmes tout en travaillant sur une perspective à plus long terme sur le transport moléculaire de systèmes magnétiques. <sup>[2]</sup> Ma démarche s'est inscrite dans la volonté d'extraire des paramètres calculé via des méthodes *ab initio* basées sur la foncton d'onde. Le but étant ensuite d'aller vers la description du transport grâce à un modèle phénoménologique tout en conservant une description précise des phénomènes de corrélation.

Je me suis également intéressé aux phénomènes d'hystérèse dans les composés neutres pour poursuivre les travaux engagés au sein du groupe sur des composés pour lesquel l'hystérèse provient d'une variation du champ de Madelung.<sup>[3,4]</sup> Au cours de ce stage, j'ai donc interagi avec Alex Domingo qui est venu passer un mois dans notre groupe et avec qui j'ai appris à utiliser le programme DRF pour prendre en compte les effets d'environnement liés à la polarisabilité des atomes.

## Première partie 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalényl passé à la loupe

Au cours de mon stage, nous nous sommes intéressés au radical 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalényl (TTTA) qui présente deux fonctionnalités très intéressantes : un cycle d'hystérésis très large qui encadre les températures ambiantes et une constante de couplage magnétique J de  $-440 \text{ cm}^{-1}$  dans sa phase haute température.<sup>[5]</sup> Ces deux propriétés ouvrent la voie du stockage d'information combiné à des propriétés magnétiques accessibles à température ambiante. Un article récent a essayé de reproduire la partie haute température de la courbe de susceptibilité magnétique en utilisant des calculs DFT et une approche *broken symmetry*.<sup>[6]</sup> Cependant, la valeur de J ( $-368 \text{ cm}^{-1}$  en utilisant la fonctionelle B3LYP et augcc-pVTZ comme base) trouvée est encore assez éloignée de la valeur expérimentale.



Figure 1: Courbe d'hystérèse de TTTA en fonction de la température.<sup>[5]</sup>

Au cours de mon stage, nous avons utilisé la méthode CASSCF en commençant avec un CAS(2,2) (1 électron célibataire par radical dans l'orbitale simplement occupée ou SOMO) afin de décrire le plus simplement les effets de la corrélation statique puis j'ai utilisé la méthode DDCI (implémentée dans le code CASDI<sup>[7]</sup>) qui inclut les effets de la corrélation dynamique en effectuant un calcul variationnel. Lorsque la méthode est poussée à son plus haut niveau de calcul, les différences d'énergie obtenues sont équivalentes à celles d'un calcul de niveau MR-CISD. Nous avons également utilisé la méthode DDCI a l'avantage d'être une méthode variationelle mais est rapidement limitée avec la taille du CAS. De plus elle n'est applicable que pour la spectroscopie d'une géométrie donnée. La méthode CASPT2, bien que perturbative, supporte un CAS relativement grand et permet de comparer énergétiquement différentes géométries pour une même molécule.

Nous avons donc commencé par contrôler deux paramètres importants : niveau de calcul et bases utilisées avant d'essayer de mieux comprendre l'hystérèse. Tous les calculs ont été effectués sur les coordonnées de la phase haute température enregistrées à 298 K et utilisées par Clarke. <sup>[6]</sup> Dans la suite, *J* est la différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet, ce qui correspond à l'introduction d'un hamiltonien phénoménologique de Heisenberg Dirac Van Vleck de la forme :  $\hat{H} = -J\vec{S_1} \cdot \vec{S_2}$ .

## Chapitre 1

## Contrôle d'identité

#### 1.1 Niveau de calcul

	CAS	CAS+S	DDC2	DDCI	CASPT2
J (cm <sup>−1</sup> )	-8	-76	-101	-114	-147

**Tableau 1.1**: Évolution de *J* en fonction du niveau de calcul avec une base double- $\zeta$  et le jeu d'orbitales du singulet.

Comme on peut le voir (*Tableau 1.1*), plus le niveau de calcul augmente, moins la variation d'énergie est grande : la convergence des énergies est donc assurée. De plus, on peut voir qu'au niveau CAS, la constante de couplage calculée n'a aucun sens : le traitement de la corrélation s'avère indispensable pour pouvoir placer rigoureusement les niveaux d'énergie de systèmes magnétiques. Dès le niveau CAS+S, le signe devient significatif et la valeur de *J* représente plus de la moitié de la valeur obtenue au plus haut niveau de calcul (DDCI). La prise en compte des excitations 1h+1p permet déjà de décrire convenablement le système.

On peut voir que la méthode perturbative (CASPT2) surestime la valeur de *J* par rapport à la méthode variationnelle (DDCI). Cependant, les deux approches sont encore très éloignées de la valeur expérimentale de  $-440 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons donc essayé d'apprécier dans un premier temps l'influence de la base.

#### **1.2** Influence de la base

Pour nos calculs, nous avons utilisé les bases tout électron ANO-RCC implémentées dans le logiciel MOLCAS. <sup>[9]</sup> Pour commencer, nous avons utilisé les bases (14s9p4d3f2g)/[3s2p1d] pour les atomes de carbone et d'azote et (17s12p5d4f2g)/[4s3p1d] pour le soufre qui correspondent à des bases de type double- $\zeta$  (ou DZP). Nous avons mesuré l'impact des bases

Base	CAS	CAS+S	DDC2	DDCI	CASPT2
DZP	-8	-76	-101	-114	-147
TZP	-9	-87	-115	-130	-168

en utilisant des bases (14s9p4d3f2g)/[4s3p2d] pour les atomes de carbone et d'azote et (17s12p5d4f2g)/[5s4p2d] pour le soufre (base de type triple- $\zeta$  ou TZP).

**Tableau 1.2**: Évolution de *J* en  $cm^{-1}$  en fonction de la base considérée. DZP correspond à la base double- $\zeta$ , TZP correspond à la base triple- $\zeta$ . Les calculs ont été effectués avec le jeu d'orbitales du singulet pour la méthode DDCI.

Comme attendu, les temps de calcul ont été considérablement allongés avec la base TZP (d'un facteur 10 environ), pour des valeurs qui ont évolué d'environ dix pour cent (*Tableau 1.2*). Nous nous sommes donc ensuite limités à la base la plus petite pour économiser du temps de calcul : la convergence est déjà quasiment atteinte. De plus, nous avons également essayé de rajouter un jeu d'orbitales f pour aller encore au delà au niveau CASPT2. Malgré l'agrandissement de la base, l'évolution reste trop faible pour concorder convenablement avec l'expérience. De plus, la méthode DDCI sous-estime grandement la valeur de *J* par rapport à la méthode CASPT2. Ceci peut venir du jeu d'orbitales choisi pour cette méthode et nous avons donc cherché à voir si les effets étaient importants.

#### **1.3** Jeu d'orbitales et niveau de calcul DDCI

La méthode DDCI requière un jeu d'orbitales unique pour être pertinent. En effet, cette méthode repose sur le fait que pour un jeu d'orbitales donné, un grand nombre de contributions s'annulent deux à deux lorsque l'on effectue une différence d'énergie. Comme dans toute spectroscopie, seules les différences d'énergies sont significatives. Pour notre système, au niveau CAS, nous disposons de deux jeux d'orbitales distincts : un pour le triplet, un pour le singulet. Il faut donc choisir un jeu de départ de manière arbitraire. Nous avons donc effectué les calculs avec les deux jeux de départ pour pouvoir ensuite comparer les résultats (*Tableau 1.3*) et s'affranchir de cette part d'arbitraire.

Nous avons ensuite moyenné les orbitales du singulet et du triplet au niveau CAS+S pour obtenir un jeu d'orbitales moyen qui puisse décrire "aussi bien" le triplet que le singulet sans favoriser l'un des deux états tout en tenant compte de la polarisation due aux excitations 1h+1p. <sup>[10,11]</sup>

Lorsque le coût de calcul n'était pas problématique et pour la deuxième partie du rapport, nous avons donc utilisé cette procédure qui permet de juger notre incertitude. Cependant, les valeurs trouvées sont encore extrêmement éloignées de la valeur expérimentale.

Orbitales	CAS+S	DDC2	DDCI
S	-76	-101	-114
T	-60	-79	-87
M	-83		-126

**Tableau 1.3**: Évolution de *J* en  $cm^{-1}$  en fonction du jeu d'orbitales initial choisi. La lettre indique le jeu d'orbitale choisi : S pour le singulet, T pour triplet, M pour moyennées au niveau CAS+S. Les calculs ont été effectués avec la base double- $\zeta$ .

Nous avons donc cherché à voir si nous n'avions pas manqué des effets à l'origine du problème, en se restreignant à un CAS(2,2).

## **Chapitre 2**

## Courbe de susceptibilité magnétique

Expérimentalement, la constante de couplage magnétique a été estimée à  $-440 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, pour reproduire de manière satisfaisante la courbe, une correction au modèle unidimensionel est nécessaire et laisse supposer une très forte correction avec l'importance du couplage avec chacune des colonnes voisines estimée à  $-42 \text{ cm}^{-1}$ . L'ajustement expérimental de la courbe ayant été effectué sur une portion réduite de la courbe (225-350 K car le composé subit une transition de phase à 225 et 365 K) les valeurs calculées sont à prendre avec précaution. Le meilleur critère reste de pouvoir reproduire la courbe elle-même.

On a pu voir qu'avec notre première approche, la valeur de *J* calculée  $(-126 \text{ cm}^{-1})$  est encore très éloignée de celle trouvée expérimentalement. De plus, en cherchant à reproduire la courbe grâce au modèle utilisé, <sup>[12]</sup> le comportement en température est très éloigné de la courbe observée expérimentalement (la monotonie n'est pas reproduite). Ceci nous indique que l'approche minimale basée sur la valence (l'utilisation d'un CAS(2,2)) n'est pas suffisante pour décrire correctement la physique du système.

#### **2.1** Séparation $\sigma/\pi$ du système

Nous avons donc cherché à agrandir le CAS en incluant toutes les orbitales  $\pi$  dans le CAS. Les résultats du CAS(22,16) montrent qu'au niveau CASSCF, la valeur trouvée est encore très insuffisante ( $-35 \ cm^{-1}$ ) alors qu'après un calcul CASPT2, la valeur de *J* passe à  $-246 \ cm^{-1}$ . Signalons qu'aucun calcul variationnel n'est possible à ce niveau de CAS. Cette évolution montre l'importance des orbitales  $\sigma$  qui permettent de relaxer le système. Lorsque l'on utilise la valeur obtenue au niveau CASPT2 dans le modèle d'une chaîne unidimensionelle de spin  $\frac{1}{2}$ , on retrouve l'allure de la courbe expérimentale. En effet, la courbe présente un maximum aux alentours de 250 K alors qu'avec la valeur précédente elle était strictement décroissante. Cependant, les mécanismes à l'origine de la corrélation n'étaient pas encore bien compris.

Nous avons donc cherché à effectuer un découpage chimique de la molécule pour comprendre les mécanismes à l'origine de cette évolution. Pour ce faire, nous avons procédé à un découpage chimique de la molécule en la considérant comme la juxtaposition d'un cycle à 5 chainons "innocent" (noté 1 sur la figure 2.1) et d'un fragment de type "propyle"(noté 2) porteur de la densité de spin.



Figure 2.1: Découpage "chimique" entre les deux parties de la molécule.

La localisation a été faite grâce à une procédure implémentée dans CASDI. <sup>[13]</sup> En partant d'un jeu d'orbitales obtenu au niveau CASSCF, cette procédure permet de relocaliser les orbitales en les projetant tout en maintenant l'orthogonalité et donc un faible degré de délocalisation sur le reste de la molécule. Nous avons ainsi pu différencier les systèmes  $\sigma$  et  $\pi$  de chaque fragment pour ensuite évaluer leur contribution en perturbation à la constante de couplage.



Figure 2.2: 2.2(a) Première série de gels effectués : nous avons d'abord autorisé les excitations  $\sigma/\pi$  sur la partie 2 (gel I), puis les excitations  $\sigma$  sur la partie 1 (gel II) pour finir par autoriser les excitations  $\pi$  sur cette dernière (gel III) 2.2(b) Deuxième série de gel effectués : nous avons d'abord inclus le système  $\pi$  de 1 (gel I') avant de permettre des excitations  $\sigma$  sur les parties 1 et 2 (gel II') et III')

Pour tous les calculs, nous avons choisi comme CAS le système  $\pi$  du fragment 1 soit un CAS(10,6). Les contributions des différentes parties sont évaluées ensuite au niveau PT2. La valeur de *J* trouvée au niveau CAS est de  $-45 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons ensuite permis sélectivement certaines excitations. Lors de la première série de gels effectués (*Figure 2.2(a)*), nous

avons dégelé progressivement en commençant par le système  $\sigma$ . En dégelant les orbitales  $\sigma$  de la partie **2**, *J* passe à  $-91 \text{ cm}^{-1}$  soit presque le double de la valeur trouvée au niveau CASSCF. En dégelant également le système  $\sigma$  de la partie **1** (gel II) on passe à  $-97 \text{ cm}^{-1}$  et l'ajout du système  $\pi$  gel (III) ne fait pas évoluer *J*. Cette première série montre que la corrélation vient essentiellement du système  $\sigma/\pi$  de la partie **2** qui porte l'essentiel de la densité de spin. On peut ainsi penser que la partie **1** est "innocente".

Pour confirmer ce résultat, nous avons effectué une deuxième série de gels (*Figure 2.2(b*)) où nous avons d'abord dégelé le système  $\pi$  de la partie **1** avant de dégeler le système  $\sigma$ . Comme pour la première série, le dégèle de la partie  $\pi$  n'apporte rien et la contribution essentielle vient du système  $\sigma$  de la partie **2**. Ce qui confirme l'analyse précédente.

Cette analyse semble confirmer notre première approche où nous avions pris uniquement l'orbitale simplement occupée basée sur le système  $\pi$  du fragment **2**. Cependant, force est de constater que sur le plan numérique, c'est encore insuffisant pour atteindre la valeur expérimentale, et ce, même en agrandissant le CAS. Au passage, nous avons montré l'innocence du fragment **1** qui confirme notre première analyse qualitative du système.

Étant donné qu'expérimentalement, les plus proches voisins semblent avoir une influence non négligeable, nous avons donc ensuite essayé de prendre en compte les effets d'environnement pour voir leur influence.

#### 2.2 Influence des plus proches voisins

Expérimentalement, le rôle des plus proche voisins a été évalué empiriquement à  $-42 \text{ cm}^{-1}$ . Pourtant, Clarke trouve des valeurs de couplage entre chaines voisines très faibles (|J| de l'ordre de 10  $\text{cm}^{-1}$ ), ce que nous avons également constaté en faisant des calculs similaires. <sup>[6]</sup> Le modèle phénomènologique semble fortement surestimer l'importance de ces couplages. Nous avons donc cherché à évaluer l'importance de l'influence du champ électrique généré par les chaines voisines sur un dimère. En effet, les composés sont neutres mais polarisables : ils génèrent donc un champ électrique qui peut être à l'origine de la sous-estimation de *J*. Les effets de cet environnement ont été reproduits en calculant le moment dipolaire généré en chacune des positions atomiques formant le réseau des 6 chaines voisines et de la chaine principale à l'aide du programme DRF qui optimise ces valeurs grâce à une procédure de type SCF. <sup>[14]</sup>

Une première estimation avec un CAS(2,2) des effets d'environnement a permis d'estimer leur influence à  $30 \text{ cm}^{-1}$  sur la valeur totale de *J*. Nous avons ensuite poussé nos calculs au niveau CASPT2 avec le CAS(22,16) pour ré-estimer la valeur de *J* en incluant les effets d'environnement. Si les effets sont non négligeables : on trouve une valeur de *J* de  $-259 \text{ cm}^{-1}$  soit une évolution de 5% par rapport à la valeur *in vacuo*. C'est toujours insuffisant pour pouvoir reproduire de manière satisfaisante les valeurs expérimentales.



**Figure 2.3**: La partie en couleur est la partie traitée de manière *ab initio*, l'ensemble des molécules grisées a servi à prendre en compte le champ électrostatique généré par les plus proche voisins.

#### 2.3 Perspectives

Au delà de la reproduction de la courbe expérimentale qui nous a amené à nous intéresser de plus près aux phénomènes électroniques sous-jacents dans des composés magnétiques purement organiques, nous avons également commencé à pouvoir prendre en compte les effets électrostatiques dans des composés neutres.

Cependant, malgré ces efforts numériques, nous sommes toujours trop loin de la courbe expérimentale. Bien que l'influence des bases ait déjà été étudiée, nous sommes en train de voir si une augmentation drastique de la taille de celles-ci permettrait de mieux modéliser ce système qui est essentiellement lié par des interactions très faibles de type  $\pi/\pi$ . Cette approche a déjà été effectuée pour le benzène et a permis une amélioration significative des résultats obtenus en utilisant des bases de qualité quadruple  $\zeta$ . <sup>[15]</sup> Une autre piste d'étude est d'étudier le comportement d'une chaîne antiferromagnétique de spin  $\frac{1}{2}$  pour voir si l'expression numérique utilisée <sup>[12]</sup> reproduit correctement le comportement macroscopique du système en fonction de la température.



**Figure 2.4**: Évolution de la courbe de susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température avec les différents facteurs pris en compte : en vert avec un CAS(2,2), en bleu avec un CAS(22,16), en noir avec un CAS(22,16) et l'environnement et en rouge la valeur expérimentale .

## Deuxième partie

## Phénomène de transport

Les radicaux forment une famille de composés offrant des perspectives très intéressantes sur le plan de l'électronique moléculaire.<sup>[2]</sup> L'électron non apparié dans l'orbitale simplement occupée peut en effet être aussi bien porteur d'information magnétique qu'un porteur de charge. Plusieurs cas de multifonctionnalité ont été reportés dans la littérature.<sup>[5,16]</sup> Des changements de phases peuvent ainsi se traduire simultanément par des variations simultanées du comportement de deux ou trois propriétés physiques différentes (transmittance (transparent / opaque), conductance (isolant / conducteur), magnétisme (diamagnétisme / paramagnétisme)). Nous nous sommes concentrés sur la combinaison des propriétés magnétiques et conductrices de quelques grandes familles de radicaux stables. En effet, grâce aux bas du spectre électronique, nous avons pu extraire des paramètres essentiels pour pouvoir comprendre et prédire les propriétés de ces composés :

- $-t = \langle a\bar{a} | \hat{H} | a\bar{b} \rangle$  l'intégrale de saut, cet élément de couplage indique l'importance du comportement résonant entre deux unités proches (c'est l'équivalent de  $\beta$  en théorie de Hückel).
- $U = \langle a\bar{a} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle$  la répulsion coulombienne sur site qui indique le cout énergétique lorsque les deux électrons se trouvent sur la même unité. Ce paramètre a été fortement utilisé par Hubbard pour expliquer le comportement d'isolant de Mott dans des oxydes de Nickel (cf ci-dessous). <sup>[17]</sup>



**Figure 2.5**: A gauche l'intégrale d'échange entre deux monomères, à droite, la répulsion coulombienne.

Du point de vue électrique, l'intégrale de résonance *t* contrôle la largeur de bande *W* qui est de l'ordre de 4|*t*| pour un système unidimensionnel. Cependant, il faut également une répulsion coulombienne *U* aussi faible que possible pour éviter de tomber dans le régime d'isolant de Mott lorsque  $W = 4|t| \leq U$ .<sup>a</sup> Du point de vue magnétique, on a  $J = 2K - \frac{4t^2}{U}$  où la contribution antiferromagnétique  $\frac{4t^2}{U}$  est généralement prédominante. S'il existe quelques exemples de composés pour lesquels on observe du ferromagnétisme (à très basse température), <sup>[19,20]</sup> en pratique la majorité des composés observés sont antiferromagnétiques. Cependant, on peut encore exploiter les propriétés magnétiques si  $J \sim kT \sim 200 \ cm^{-1}$ .

Cette courte inspection nous indique qu'il faudrait avoir  $|t| \sim 200 \ cm^{-1}$  et  $U \sim 800 \ cm^{-1}$ alors qu'en général U est de l'ordre de 60 000  $\ cm^{-1}$  pour un système magnétique classique

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>Bien que la bande soit à demi remplie, certains composés sont isolants car la répulsion sur site génère un gap énergétique qui peut bouleverser le comportement électrique du système.<sup>[18]</sup>

comme  $[Cu_2(\mu - CH_3COO)_4]$ . <sup>[21]</sup>

D'habitude, U est extrait à partir des potentiels d'oxydoréductions des espèces en solution <sup>[22]</sup> et t est calculé via la théorie de Hückel étendue. <sup>[22,23]</sup> Cependant, ces deux types de mesure négligent soit l'empilement à l'état solide soit la corrélation électronique. Nous avons pour notre part étudié une gamme de composés desquels nous avons extrait les paramètres t, U et K à partir des données cristallographiques à l'aide de la théorie des hamiltoniens effectifs <sup>[21]</sup> que j'ai généralisée pour un système ne présentant pas de centre de symétrie.

## **Chapitre 3**

## **Extraction des paramètres** t et U

#### 3.1 Hamiltonien effectif

Dans la méthode *ab initio* que nous utilisons, nous attachons une attention particulière à un ensemble de configurations qui contient l'essentiel de la physique du problème : l'espace actif. Dans cet espace, on effectue un calcul *full-CI* de manière à traiter le mieux possible les effets de la corrélation statique (l'ensemble minimale des configurations nécessaire pour décrire le comportement électronique du système). Cependant, en général, cette description reste insuffisante pour que la spectroscopie obtenue soit rigoureuse (voir 1.1). En effet le traitement de la corrélation dynamique est indispensable pour être quantitatif. Cependant, ce traitement via des méthodes *ab initio* complexifie énormément l'analyse des phénomènes physiques sous-jacents. En effet, on passe d'une fonction d'onde développée sur une dizaine de configurations électroniques à une fonction développée sur plusieurs millions de configurations électroniques.

Pourtant, la théorie des hamiltoniens effectifs permet de projeter les effets de la corrélation sur un espace appelé "espace modèle" beaucoup plus restreint et dans lequel l'analyse des comportements électronique est simplifiée. On cherche ainsi à construire un hamiltonien, appelé hamiltonien effectif, défini sur cet espace pour lequel les énergies des fonctions d'ondes projetées doivent correspondre à celles calculées :

$$\hat{H}_{eff}\Psi_{i,eff} = E_i\Psi_{i,eff} \qquad \Psi_{i,eff} = \hat{P}\Psi_i$$

La construction de cet hamiltonien permet d'inclure les effets d'ordre supérieur indispensables à la description du système tout en se limitant à un espace de dimension modeste.

#### 3.1.1 Hamiltonien effectif de Bloch

Pour l'hamiltonien effectif de Bloch de dimension  $n \times n$ , <sup>[24]</sup> on souhaite que la projection de la fonction d'onde sur l'espace modèle corresponde exactement à la projection de la fonction d'onde obtenue au plus haut niveau de calcul :

$$\Psi_{eff,i} = \dot{P}_{espace modèle} \Psi_{"réelle",i}$$





La projection implique une modification majeure de l'hamiltonien : vu que les fonctions d'onde  $\Psi_{i,eff}$  ne sont plus orthogonales, il n'est plus hermitique. Il faut donc calculer les  $n^2$  éléments de matrice. Étant donné qu'on dispose de *n* projections des fonctions d'onde, n(n-1) équations et les *n* énergies nous donnent *n* équations supplémentaires,  $\hat{H}_{eff}$  est donc parfaitement déterminé.

Une des difficultés supplémentaire liée à la troncature est la non orthogonalité des fonctions d'ondes projetées. On introduit alors la matrice de recouvrement  $\hat{S}$ :

$$S_{i,j} = \langle \Psi_{eff,i} | \Psi_{eff,j} \rangle$$

 $\hat{S}$  est réelle symétrique, on peut donc l'inverser et construire le biorthogonal de  $\Psi_{eff,i}$  :

$$\Psi_{eff}^{\dagger} = \Psi_{eff} \hat{S}^{-1}$$

On a alors la relation :

$$\langle \Psi_{eff,i}^{\dagger} | \Psi_{eff,j} 
angle = \delta_{i,j}$$

La décomposition spectrale de l'hamiltonien effectif s'écrit alors :

$$\hat{H}_{eff} = \sum_{j} E_{j} |\Psi_{eff,j}\rangle \langle \Psi_{eff,j}^{\dagger} |$$

On retrouve alors simplement les propriétés attendues de l'Hamiltonien effectif :

$$\langle \Psi_i^{\dagger} | \hat{H}_{eff} | \Psi_j \rangle = \sum_k E_k \langle \Psi_i^{\dagger} | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k^{\dagger} | \Psi_j \rangle = E_j \delta_{i,j}$$

#### 3.1.2 Hamiltonien effectif de Des Cloizeaux

Pour l'hamiltonien effectif de Des Cloizeaux, on cherche à corriger la non hermiticité de l'hamiltonien obtenu en effectuant une transformation préalable des projections des fonctions d'onde : <sup>[25]</sup>

$$|\Psi_k^{DC}\rangle = S^{-\frac{1}{2}}|\Psi_k\rangle$$

On a alors  $|\Psi_k^{DC,\dagger}\rangle = t |\Psi_k^{DC}\rangle$ . Physiquement, on fait une rotation de chacun des vecteurs deux à deux pour les rendre orthogonaux. Avec cette procédure, on traite de manière équivalente toutes les fonctions d'onde.

#### 3.1.3 Hamiltonien effectif de Gram-Schmidt

Toujours pour retrouver l'hermiticité, on peut également utiliser la méthode de Gram-Schmidt pour orthogonaliser les vecteurs. Le choix du premier vecteur utilisé reflète alors l'importance qu'on lui accorde. Ainsi, en utilisant la projection de la fonction d'onde du fondamental, on va privilégier le bas du spectre.

#### 3.2 Cas des radicaux

Nous avons cherché à appliquer cet outil mathématique pour analyser le magnétisme dans le cas des radicaux organiques. Nous avons donc commencé par définir l'espace modèle. Ici, le choix est assez simple : on peut utiliser comme espace modèle celui engendré par l'occupation de deux orbitales moléculaires par deux électrons localisées sur chacun des dimères a et b. Formellement, on se ramène au cas de  $H_2$  avec deux sites chacun porteur d'un spin  $\frac{1}{2}$ . La construction de la matrice d'interaction de configuration en se limitant à ce CAS(2,2) donne dans la base  $|a\bar{a}|$ ,  $|b\bar{b}|$ ,  $|a\bar{b}|$ ,  $|b\bar{a}|$  :

$$\hat{H}_{CAS} = \begin{pmatrix} U & K & t & t \\ K & U & t & t \\ t & t & 0 & K \\ t & t & K & 0 \end{pmatrix}$$

Avec :

 $-t = \langle a\bar{a} | \hat{H} | a\bar{b} \rangle$  l'intégrale de saut,

 $-K = \langle a\bar{b}|\hat{H}|b\bar{a}\rangle$  l'intégrale d'échange,

 $- U = \langle a\bar{a} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle$  la répulsion coulombienne sur site.

La diagonalisation de cet hamiltonien permet d'obtenir les énergies du singulet et du triplet et d'aboutir au résultat "classique" lorsque  $|t| \ll U$ :

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

Ce découpage permet de séparer une composante ferromagnétique 2*K* et une composante antiferromagnétique  $\frac{4t^2}{U}$  mais cette séparation reste arbitraire, d'autant plus que l'extraction des trois paramètres que sont *t*, *K* et *U* est loin d'être immédiate dans le cas le plus général. Après avoir mené nos calculs au niveau DDCI, nous avons pu construire la matrice de l'hamiltonien effectif en suivant les procédures indiquées en 3.1. On peut ensuite définir les paramètres en se basant sur l'hamilonien obtenu au niveau CAS. Nous avons ainsi défini t comme la moyenne des différentes intégrales de saut  $t_i$  obtenues, idem pour U et K.

#### 3.2.1 Comparaison des différents Hamiltonien effectifs

Les trois hamiltoniens effectifs ont été utilisés pour caractériser les systèmes. Après une analyse purement numérique, les résultats dépendent peu du choix de la méthode utilisée : les variations sur K et U sont toujours négligeables (inférieures à 1%). La méthode de Gram-Schmidt donne des résultats légèrement différents pour t (variation de 20% par rapport aux autres hamiltoniens) mais cette différence est probablement liée au fait que l'on privilégie l'état fondamental pour le calcul. Dans la suite du rapport, seules les valeurs de l'Hamiltonien effectif de Bloch sont données.

## **Chapitre 4**

# Sauter ou ne pas sauter, telle est la question.

#### 4.1 La pièce

Comme précisé en introduction de cette partie, les radicaux sont une source de multifonctionalité. Cependant, l'obtention de propriétés magnétiques et conductrices simultanément est encore un défi pour les expérimentateurs : obtenir simultanément un comportement localisé associé au magnétisme et délocalisé associé à la conduction semble paradoxal. Cet aspect paradoxal a été souligné précédemment, <sup>[1]</sup> *t* dépendant de manière exponentielle avec la distance entre unités. Or si on cherche à augmenter la valeur de *t* pour assurer la conduction, plus ce dernier est élevé, plus la composante antiferromagnétique de *J* est importante, tuant ainsi tout comportement magnétique. Au cours de mon stage, nous avons donc exploré d'autres familles radicalaires que les verdazyls de manière à dégager des tendances entre familles de composés et fournir une assise théorique à la conception rationnelle d'unité radicalaire susceptible de présenter la bifonctionnalité attendue. Cette démarche s'inscrit donc dans la préparation d'objets à propriétés contrôlées.

#### 4.2 Les acteurs

Les familles étudiées nous ont permis de mesurer l'influence de deux nouveaux paramètres sur *t* et *U* (en plus de la structure cristallographique déjà étudiée) : la nature chimique et le nombre d'atomes porteurs de densité de spin. De plus, ces familles de composés étudiées ont toutes des propriétés remarquables : le radical TTTA **1** présente un cycle d'hystérésis qui encadre la température ambiante avec possibilité de passer d'une phase à l'autre de manière optique.<sup>[5]</sup> Le 8-chloro-4-méthyl-4H-bis[1,2,3]disélenazolo[4,5-b :5',4'-e]pyridin-2ium **2** a une conductivité de 2 *S.cm*<sup>-1</sup> sous une pression de 5 *GPa*, <sup>[23]</sup> le spiro-bisphénalenyl **3** a une conductivité de 0,2 *S.cm*<sup>-1</sup> et une constante de couplage de  $-172 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[26]</sup> Nous avons également étudié l'octathio[8]circulène **4** (ou "sulflower") afin de donner une dimension prospective à ce travail. En effet ce type de composé est aussi prometteur du point de vue magnétique qu'électrique avec une conductivité plus importante des trous qui indique l'importance d'entités radicalaires. <sup>[27,28]</sup>



**Figure 4.1**: Les 4 composés étudiés : le 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalényl **1**, le 8-chloro-4-méthyl-4H-bis[1,2,3]disélenazolo[4,5-b :5',4'-e]pyridin-2-ium **2**, un phénalényl **3** dérivé du composé publié par Mandal <sup>[26]</sup> et l'octathio[8]circulène **4** 

Afin de mieux différencier les variations dues à la nature chimique et celles dues à la variation du nombre de sites, nous avons également étudié le composé hypothétique **1'** dans la structure haute température de TTTA où les deux soufres porteurs de densité de spin ont été remplacés par des atomes de sélénium plus diffus. Ainsi, alors que **1**, **1'** et **2** sont plutôt ancrés dans le monde du magnétisme, **3** est proche de la bifonctionnalité attendue et **4** est pour sa part plutôt ancré dans le monde de la conduction. Nous verrons comment chacun de ces acteurs jouera sa partition dans la mise en place de propriétés remarquables et combinées.

#### 4.3 La réalisation

Pour tous ces radicaux, nous avons travaillé dans une base de type DZP. Les calculs ont été menés au niveau CAS+DDCI sur des dimères afin d'évaluer les paramètres t et U qui ont été extraits suivant la procédure décrite au chapitre 3. Le CAS choisi est un CAS(2,2) pour se ramener à la vision simple d'un électron dans une orbitale pour chaque radical. Les structures étudiées sont toutes issues de données cristallographiques. Pour **1**', la structure choisie est issue des données disponibles pour **1** dans sa phase haute température avec des distances adaptées pour correspondre à celles observées pour le composé **2**. Pour le composé **2**, le chlore et le méthyl ont été remplacés par des hydrogène. Enfin, pour tirer parti de la symétrie, la structure de **4** a été prise dans la symétrie  $C_s$  afin de pouvoir pousser le calcul

à un niveau équivalent. Ce choix sera justifié dans la discussion. Pour finir, **3** correspond à une demi-unité phénalenyl-bore de manière à rester dans des limites acceptables pour le calcul. Ce choix, s'il est discutable puisqu'on brise une partie de la délocalisation sur le monomère complet a été mené uniquement de manière à obtenir des résultats préliminaires dans l'optique de mener ensuite des calculs détaillés.

Comme tout ces radicaux ont chacun une structure cristalline où les paires responsables du magnétisme sont empilées parallèlement, pour mieux caractériser structuralement chacun des composés, nous avons reporté la distance R entre les plans de chaque molécule et la valeur du glissement entre les plans  $\delta$ .



**Figure 4.2**: Paramètres cristallins pertinents pour la description des dimères. À gauche, la distance R entre les plans, à droite le glissement latéral  $\delta$  entre les plans.

#### 4.4 La représentation

Nous avons pu confirmer le fait que *t* varie beaucoup avec le glissement latéral  $\delta$  lorsque l'on compare les données haute et basse températures pour **1** (*Tableau 4.1*). <sup>[1]</sup> De plus, comme annoncé le terme ferromagnétique 2*K* est toujours négligeable devant le terme antiferromagnétique 4 $\frac{t^2}{U}$ , ce qui confirme la difficulté pour obtenir un couplage ferromagnétique pour des radicaux. Si certains termes *K* sont négatifs, il faut se rappeler que la construction de l'hamiltonien effectif n'est qu'un outil mathématique pour passer d'une vision à 10<sup>6</sup> variables à un problème à 9 variables que l'on réduit encore en moyennant les différents coefficients obtenus. Une telle simplification a des conséquences non négligeables comme le fait qu'en pratique certains *K<sub>i</sub>* soient négatifs.

Alors que nous nous attendions à observer une diminution de U entre **1** et **1**', nous avons pu constater que ce dernier n'avait pas évolué mais qu'à l'inverse seul t était multiplié par un facteur 1,6 suite à un recouvrement plus important des orbitales diffuses du sélénium. Cette première indication montre que la mesure de U par voie électrochimique en solution est pertinente vu que ce paramètre dépend très peu de l'empilement cristallin et de la nature chimique des composés. Cette analyse justifie également le fait d'avoir pu utiliser la symétrie  $C_s$  pour le calcul de U dans le composé **4**.

	<b>1</b> <i>BT</i>	<b>1</b> HT	1′	2	3	4
Ν	3	3	3	8	6	16
$U\left( cm^{-1} ight)$	27 593	30 253	30 808	17 290	16 770	9 050
$ t  \ (cm^{-1})$	4 672	1 245	1 983	889	5 639	3 497
$K(cm^{-1})$	-44	5	7	25	-151	0
$J(cm^{-1})$	-2 627	-126	-290	-135	-5 590	-3 797
$J_{exp} (cm^{-1})$		-440 <sup>[5]</sup>		-128 <sup>[29]</sup>	-172	
R (Å)	3,5	3,5	3,5	3,7	3	3,5
$\delta$ (Å)	0	1,32	1,32	2,21		0/1,69 <sup>a</sup>
$\sigma~(S.cm^{-1})^{\rm b}$		10 <sup>-8 [30]</sup>		$10^{-3}$ [29]	0,2 <sup>[26]</sup>	0,39 <sup>[28]</sup>

<sup>a</sup> Valeur expérimentale

<sup>b</sup> Ces valeurs dépendent de la méthode de mesure et sont effectuées sur la molécule neutre pour 4.

**Tableau 4.1**: Comparaison de *t*, *K* et *U* pour les cinq composés étudiés.

Nous avons ensuite cherché à comprendre l'évolution de *U* en fonction du nombre de sites *N*. Le comportement asymptotique peut être compris via la définition de *U* comme la valeur du terme (aa,aa) ou a représente la SOMO du radical. On peut réécrire cette intégrale en développant l'orbitale moléculaire *a* sur les orbitales atomiques.

$$a=\sum_k c_{k,a}\chi_k$$

On trouve alors :

$$U = \sum_{i,j,k,l} c_{i,a} c_{j,a} c_{k,a} c_{l,a} \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r} | \chi_k \chi_l \rangle$$

Étant donné que les coefficient  $c_{k,a}$  croissent comme  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ , on somme donc des termes qui sont chacun de l'ordre de  $\frac{1}{N^2}$ . Parmis ces termes, seules les N contributions atomiques pour lesquelles i = j = k = l contribuent significativement. On s'attend donc à ce que U varie comme  $\frac{1}{N}$ . En pratique, on observe bien une décroissance rapide de U mais à un rythme un peu plus faible que celui attendu.

Cependant, dans le composé **2** le glissement latéral diminue fortement *t* alors que pour les composés **3** et **4**<sup>a</sup> le critère de Mott est satisfait avec  $\frac{4t}{11} > 1$ . L'augmentation de *t* fait

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>Pour le composé **4**, étant que la structure cristalline montre un décalage  $\delta$  qui n'a pas été pris en compte lors du calcul, la valeur de *t* est probablement surestimée.

exploser la composante antiferromagnétique et enlève toute possibilité d'exploiter les propriétés magnétiques. En effet, *U* est toujours trop grand pour pouvoir satisfaire les deux critères attendus pour un composé multifonctionnel. Sur le plan magnétique, la valeur de *J* calculée pour le composé **3** est notablement différente de celle obtenue expérimentalement. La simplification est certes radicale mais la distance interplanaire entre les deux unités phénalenyl semble être trop courte (3,1 Å) comparée à celle des autres composés étudiés (3,5 Å) pour que la valeur de *J* provienne de cette interaction. De plus, d'autres unités phenalenyl sont suffisament proches (3,5 Å) pour que les propriétés magnétiques viennent de ces interactions et non de l'empilement principal.

Pour surmonter cette impasse, nous avons proposé de passer à des composés étendus avec U aussi petit que possible et pour lesquels l'empilement cristallographique permettrait une direction avec un t aussi élevé que possible afin de garantir la conduction et une deuxième direction avec une intégrale de saut t' suffisamment faible pour que le terme antiferromagnétique  $\frac{4t'^2}{U}$  devienne de l'ordre de 2K de manière à pouvoir exploiter les propriétés magnétiques de ces composés, voire obtenir du ferromagnétisme.

#### 4.5 Post-production

L'extraction des paramètres nous a permis de confirmer des tendances pour aller vers la multifonctionnalité. Si notre étude a montré que pour l'instant le fait d'avoir des composés unidimensionnel exige d'importants efforts synthétiques. Au cours de cette inspection, le composé **3** a soulevé de nouvelles questions. En effet, la valeur de *J* trouvée est très éloignée de la valeur expérimentale. Nous sommes en train de continuer notre exploration pour voir si le composé 3 ne tire pas déjà parti du scénario que nous avons proposé pour la multifonctionnalité basé sur l'utilisation d'un réseau bidimensionnel.

Les méthodes *ab initio* nous ont aussi permis d'extraire des paramètres que l'on pourra injecter dans un modèle phénoménologique pour décrire la conduction. Pour le moment, à notre connaissance, il n'existe pas de logiciel permettant de faire des calculs sur la conduction à partir de méthodes *ab initio* basée sur la fonction d'onde dans des systèmes fortement corrélés.

Au cours de ma thèse, j'envisage donc d'approfondir l'étude commencée sur le composé 3 d'une part pour élargir notre compréhension des systèmes radicalaires et d'approfondir mes connaissances sur le formalisme associé à la conduction d'autre part pour pouvoir pousser notre étude. En effet, pour le moment, à notre connaissance, il n'existe pas de logiciel permettant de faire des calculs sur la conduction à partir de méthodes *ab initio* basée sur la fonction d'onde dans des systèmes fortement corrélés. Les études actuelles sont limitées car elles font appel à la DFT et ne permettent pas d'avoir une compréhension complète des phénomènes observés lors de la conduction à travers d'objets de taille limitée dans lesquels le magnétisme et les phénomènes de corrélation sont non négligeables.

## Bibliographie

- [1] Rota, J. B.; Le Guennic, B.; Robert, V. Inorganic Chemistry 2010, 49, 1230–1237.
- [2] Herrmann, C.; Solomon, G. C.; Ratner, M. A. Journal of the American Chemical Society 2010, 132, 3682–3684.
- [3] Kepenekian, M.; Le Guennic, B.; Robert, V. Physical Review B 2009, 79, 094428;1–5.
- [4] Kepenekian, M.; Le Guennic, B.; Robert, V. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 11498–11502.
- [5] Fujita, W.; Awaga, K. Science 1999, 286, 261–262.
- [6] Clarke, C.; Jornet, J.; Deumal, M.; Novoa, J. Polyhedron 2009, 28, 1614–1619.
- [7] Ben Amor, N.; Maynau, D. Chemical Physics Letters 1998, 286, 211–220.
- [8] Andersson, K.; Malmqvist, P.; Roos, B. O. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 1218–1226.
- [9] Andersson, K. et al. "MOLCAS version 7.2", .
- [10] Miralies, J.; Malrieu, J.; Caballol, R. Chemical Physics 1991, 153, 25–37.
- [11] Calzado, C. J.; Malrieu, J.; Cabrero, J.; Caballol, R. *The Journal of Physical Chemistry A* 2000, 104, 11636–11643.
- [12] Estes, W. E.; Gavel, D. P.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. Inorganic Chemistry 1978, 17, 1415–1421.
- [13] Bories, B.; Maynau, D.; Bonnet, M. Journal of Computational Chemistry 2007, 28, 632–643.
- [14] Swart, M.; van Duijnen, P. Molecular Simulation 2006, 32, 471.
- [15] Sinnokrot, M. O.; Sherrill, C. D. The Journal of Physical Chemistry A 2004, 108, 10200– 10207.
- [16] Itkis, M. E. Science 2002, 296, 1443–1445.
- [17] Hubbard, J. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990) 1963, 276, 238–257.
- [18] Mott, N. F. Proceedings of the Physical Society. Section A 1949, 62, 416–422.
- [19] Robertson, C. M.; Leitch, A. A.; Cvrkalj, K.; Myles, D. J. T.; Reed, R. W.; Dube, P. A.; Oakley, R. T. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 14791–14801.

- [20] Awaga, K. Chemical Physics Letters 1992, 195, 21–24.
- [21] Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. *Journal of Chemical Physics* 2002, *116*, 3985–4000.
- [22] Pal, S. K. Science 2005, 309, 281–284.
- [23] Leitch, A. A.; Yu, X.; Winter, S. M.; Secco, R. A.; Dube, P. A.; Oakley, R. T. Journal of the American Chemical Society 2009, 131, 7112–7125.
- [24] Bloch, C. Nuclear Physics 1958, 6, 329–347.
- [25] Cloizeaux, J. D. Nuclear Physics 1960, 20, 321-346.
- [26] 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.
- [27] Fujimoto, T.; Matsushita, M. M.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. Journal of the American Chemical Society **2008**, 130, 15790–15791.
- [28] Dadvand, A.; Cicoira, F.; Chernichenko, K. Y.; Balenkova, E. S.; Osuna, R. M.; Rosei, F.; Nenajdenko, V. G.; Perepichka, D. F. *Chemical Communications* 2008, 5354–5356.
- [29] Leitch, A. A.; Yu, X.; Winter, S. M.; Secco, R. A.; Dube, P. A.; Oakley, R. T. Journal of the American Chemical Society 2009, 131, 7112–7125.
- [30] Awaga, K.; Tanaka, T.; Shirai, T.; Umezono, Y.; Fujita, W. *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 52–59.

## Annexes

## Annexe A

## Utilitaires

Au cours de mon stage, j'ai eu l'occasion d'écrire plusieurs scripts en PERL afin de simplifier mon travail. J'ai choisi le langage PERL pour l'utilisation naturelle des expressions régulières et des librairies mathématiques déjà disponibles. J'ai également eu recours à la GNU Scientific Library pour l'extraction de l'hamiltonien effectif en dimension quelconque avec les méthodes Gram-Schmidt et Des Cloizeaux.

#### A.1 D'un fichier .xyz à un fichier SEWARD pour Molcas

Ce script me permet de passer d'un fichier .xyz à un fichier d'entrée pour SEWARD, qui est un des modules de Molcas que nous devons faire tourner à chaque calcul. En spécifiant le fichier d'entrée et le niveau de la base (base minimale, double- $\zeta$ , etc), ce script ajoute une numérotation à chaque atome de manière à le rendre unique puis il va chercher dans le fichier de référence (ANO-RCC) l'auteur de la base, et le niveau de contraction associé pour chaque atome. Enfin, il groupe les atomes par type avant de générer un fichier d'entrée pour SEWARD.

La commande

./xyz\_to-molcas.pl ttta.xyz DZP

Permet de passer de ce fichier d'entrée :

16

С	0.0000000 0.0000000 0.0000000
С	1.4329260 0.0000000 0.0000000
s	2.1382030 1.5820510 0.0000000
s	-0.6846590 1.5933870 0.0000000
s	0.7074010 -2.2706860 -0.000000
Ν	0.7259810 2.4559120 0.0000000
Ν	-0.5440230 -1.1992890 -0.0000000
Ν	1.9659260 -1.2067780 -0.0000000
С	1.320801 0.0000000 -3.46799
С	2.753727 0.0000000 -3.46799
s	3.459004 1.5820510 -3.46799
s	0.636142 1.5933870 -3.46799
s	2.028202 -2.2706860 -3.46799
Ν	2.046782 2.4559120 -3.46799
N	0.776778 -1.1992890 -3.46799
Ν	3.286727 -1.2067780 -3.46799

#### À ce fichier en sortie : &SEWARD &END title ttta.yzz basis set S.ano-rcc.Roos.17s12p5d4f2g.4s3p1d. S3 2.1382030 1.5820510 0.0000000 Angstrom S4 -0.6846590 1.5933870 0.0000000 Angstrom S5 0.7074010 -2.2706860 -0.000000 Angstrom S11 3.459004 1.5820510 -3.46799 Angstrom S12 0.636142 1.5933870 -3.46799 Angstrom S13 2.028202 -2.2706860 -3.46799 Angstrom end of basis basis set N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.

```
N6 0.7259810 2.4559120 0.0000000 Angstrom
N7 -0.5440230 -1.1992890 -0.0000000 Angstrom
N8 1.9659260 -1.2067780 -0.0000000 Angstrom
N14 2.046782 2.4559120 -3.46799 Angstrom
N15 0.776778 -1.1992890 -3.46799 Angstrom
N16 3.286727 -1.2067780 -3.46799 Angstrom
end of basis
basis set
C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
C1 0.0000000 0.0000000 0.0000000 Angstrom
C2 1.4329260 0.0000000 -0.0000000 Angstrom
C9 1.320801 0.0000000 -3.46799 Angstrom
C10 2.753727 0.0000000 -3.46799 Angstrom
end of basis
end of input
```

## A.2 D'un fichier RASSCF à un fichier DDCI

Au cours de mon stage, j'ai dû utiliser le programme CASDI qui utilise les fichiers générés par Molcas. Cependant, la gestion des symétries est différente entre les deux programmes. J'ai donc créé un programme pour passer d'une sortie générée par le module RASSCF de Molcas à un fichier d'entrée pour CASDI.

Dans Molcas, les symétries sont séparées et pour chaque symétrie, on peut distinguer :

- les orbitales gelées dont l'occupation reste toujours 2,
- les orbitales inactives dont l'occupation reste toujours 2 au niveau CAS mais dans lesquelles on peut retirer un ou deux électrons pour le calcul variationnel,
- les orbitales du CAS dont l'occupation est libre,
- les orbitales vacantes dont l'occupation vaut toujours zéro au niveau CAS mais dans lesquelles on peut ajouter un ou deux électrons pour le calcul variationnel.

CASDI ne fait la distinction qu'entre orbitales vacantes et occupées, de plus, il faut "empiler" les orbitales occupées une symétrie au dessus de l'autre puis de même pour les orbitales vacantes. Les orbitales du CAS sont donc "noyées" dans l'ensemble des orbitales doublement occupées et vacantes.

De plus, CASDI ne part que d'une configuration de type couche fermée : il faut apparier maximum d'électrons dans l'espace actif. Le script place ces électrons dans les premières symétries jusqu'à ce qu'il n'y ai plus d'électrons à placer. Dans l'exemple donné ci après (*Figure A.1*), la convention CASDI sépare ainsi les orbitales de l'espace actif de la symétrie **3**, en effet, après avoir placé 9 électrons dans les orbitales du CAS des première symétries (orbitales n°30,31,47,48 et 53), la deuxième orbitale de l'espace actif dans la symétrie **3** se retrouve vacante, elle est donc placée au dessus des orbitales vacantes des symétries **1** et **2** et se retrouve avec le numéro 241.





#### **A.3** D'une sortie DDCI aux paramètres t et U

On suppose que toutes les fonctions d'onde des singulets s'écrivent sous la forme :

$$\Psi = \lambda |g\bar{g}| + \mu |u\bar{u}| + \nu (|g\bar{u}| + |u\bar{g}|)$$

On a mis en colonne les projections de chaque fonction d'onde.

On note :

–  $\Psi_f$  la fonction d'onde du fondamental,

–  $\Psi_u$  la fonction d'onde du singulet de type u,

–  $\Psi_e$  la fonction d'onde du singulet excité.

On a donc par exemple :

$$\Psi_f = \lambda_f |g\bar{g}| + \mu_f |u\bar{u}| + \nu_f (|g\bar{u}| + |u\bar{g}|)$$

 $E_{1,S_g}$  désigne l'énergie du singulet fondamental de type "g"<sup>a</sup>.  $E_{2,T_u}$  désigne l'énergie du triplet de  $M_s$  0.  $E_{3,S_u}$  désigne l'énergie du singulet de type "u".  $E_{4,S_g}$  désigne l'énergie du singulet excité de type "g".

```
./extraction_propre.pl fichier_coeff_energie
```

Le fichier d'entrée donne les projections des fonctions d'onde sur  $|g\bar{g}|$ ,  $|u\bar{u}|$  et  $|g\bar{u}|$ , ainsi que les énergies

 $\lambda_f$   $\lambda_u$   $\lambda_e$   $\mu_f$   $\mu_u$   $\mu_e$   $\nu_f$   $\nu_u$   $\nu_e$   $E_{1,S_g}$   $E_{2,T_u}$   $E_{3,S_u}$  $E_{4,S_g}$ 

Ensuite, on opére selon la méthode indiquée dans l'appendice 3 pour extraire *t* et *U* via la méthode de Bloch. De plus, le programme tire partie du fait que le triplet u ne puisse pas coupler avec les singulets, c'est pourquoi il n'y a pas besoin de la projection du triplet.

J'ai également écrit un script en C pour pouvoir utiliser la méthode des hamiltoniens effectifs en dimension quelconque mais en exigeant la projection de toutes les fonctions d'onde nécessaires pour reconstruire l'hamiltonien. Dans cette version, j'ai également implémenté l'hamiltonien effectif de Gram-Schmidt et de Des Cloizeaux pour qu'il redevienne hermitique.

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>On parle ici de pseudo symétrie, car dans le cas le plus général, il n'y a pas d'étiquette de symétrie u et g, cependant, dès qu'il y a un centre d'inversion, les étiquettes que prennent ces états sont de type g ou u respectivement.

# A.4 Changement des coordonnées d'un fichier xyz pour se placer dans une base adaptée à la molécule

Pour pouvoir exploiter la symétrie, nous avons souvent à placer les molécules dans un système d'axe lié à la symétrie de la molécule or les coordonnées cristallographiques ne sont généralement pas liées aux symétries des molécules. J'ai donc écrit un script pour que le premier atome donné corresponde à l'origine, le deuxième atome définit l'axe des x et le troisième l'axe des y et donc implicitement l'axe des z.



**Figure A.2**: A.2(a) système d'axe avant le changement, A.2(b) système d'axe après changement de coordonnées.

## Annexe B

## Rapport bibliographique





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	$\mathbf{Les}$	es radicaux stables						
	1.1	D'une espèce réactive à une molécule isolable						
	1.2	Des ap	oplications 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				
<b>2</b>	Mét	hodes		9				
	2.1	La DF	$T \dots \dots$	9				
	2.2	Métho	$\det ab \ initio$	10				
		2.2.1	Importance de la corrélation	10				
		2.2.2	Première approche de la corrélation : notion d'espace actif $\ldots$ .	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	Coupla	age magnétique	15				
3	Pro	jet		16				
	3.1	.1 Spectroscopie et compréhension de l'hystérèse						
	3.2	Phéno	mènes 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" <sup>[1]</sup> : il suffit de penser à des espèces aussi simples que  $O_2$ , NO ou  $NO_2$  ! Ici, nous nous concentrerons sur les radicaux stables<sup>1</sup> et persistants<sup>2</sup> 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

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Radicaux qui ont une durée de vie de l'ordre de l'année à l'air libre.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>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.<sup>[2]</sup> En substituant les atomes d'hydrogène par des



**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.<sup>[3]</sup> 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  $\pi$  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. <sup>[4]</sup> 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.<sup>[5]</sup>



**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.<sup>[5]</sup>

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). <sup>[6]</sup> 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.

 $<sup>^{3}</sup>$ 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.<sup>[7]</sup> 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 $NR_{2}^{\bullet}:[Rh(trop_{2}N^{\bullet})^{+}(bipy)]OTf^{-}.^{[7]}$ 

#### 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).<sup>[8]</sup> 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  $\pi$  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).



**FIG. 1.5**: 1.5(a) Famille de conducteurs organiques à conductivité élevée, 1.5(b) Leur empilement à l'état solide. <sup>[9]</sup>

Ces aspects qualitatifs ont été utilisés et ont permis d'atteindre une conductivité de  $0, 3 S. cm^{-1}$ (Fig. 1.5). <sup>[9,10]</sup> 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  $\pi$  pour éviter la trop forte répulsion électronique via un empilement  $\sigma$ , 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*). <sup>[11,12]</sup> 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). <sup>[12,13]</sup>



**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.<sup>[11]</sup>



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 :

$$\hat{H} = \sum_{i} \hat{h}_{i} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \hat{V}_{NN}$$
(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 : <sup>[14–16]</sup>

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

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 : <sup>[17]</sup>

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

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

#### 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<sup>2</sup> 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

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Un triplet dans notre cas.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>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 :

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

 $<sup>^{3}</sup>$ 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.<sup>[19,20]</sup> 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*. <sup>[21]</sup>

#### 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 <sup>[22]</sup> 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). <sup>[14, 15]</sup>



FIG. 2.1: Excitations autorisées en fonction du niveau de calcul dans une approche DDCI.<sup>[14]</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>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. <sup>[4,5,15]</sup>

#### 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 <sup>[23]</sup> :

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

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<sup>5</sup>, et d'une composante négative  $J_{AF} = -\frac{4t_{ab}^2}{U}$ correspondant à un couplage antiferromagnétique<sup>6</sup>.

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  $\approx 2$  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.<sup>[16]</sup> 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.

 $<sup>{}^{5}</sup>J_{F}$  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

 $<sup>{}^{6}</sup>J_{AF}$  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 <sup>[11,24–26]</sup> et théoriques <sup>[27,28]</sup>. 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. <sup>[29,30]</sup>

#### 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). <sup>[24,31]</sup> 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.<sup>[28]</sup> Cependant la valeur du couplage entre dimères semble surestimée : ils trouvent  $J = -180 \text{ cm}^{-1}$  alors que l'ajustement expérimental donne  $J = -112 \text{ cm}^{-1}$  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.<sup>[32]</sup> On commencera par une base  $(14s9p4d3f2g) \rightarrow [3s2p1d]$  pour le carbone et l'azote et une base (17s12p5d4f2g) $\rightarrow [4s3p1d]$  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. <sup>[33, 34]</sup> 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  $J \approx -200 \ cm^{-1}$ .<sup>[24]</sup> 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). <sup>[35]</sup>

en 2.3 que par ailleurs  $J \approx -\frac{4t^2}{U}$ . 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. <sup>[36]</sup> 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*).<sup>[37]</sup> 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.<sup>1</sup>

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 <sup>[38]</sup> (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 :

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

оù

- $-w_{lf}$  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 :

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

оù

- $-\psi_k$  est une orbitale de Bloch de l'électrode,
- $-\psi_f$  est une orbitale atomique de " $H_2$ ",
- $-\hat{H}$  est l'hamiltonien qui couple les électrodes aux fragments<sup>2</sup>,

 $<sup>^{-1}</sup>$ 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.

 $<sup>^{2}</sup>$ Cet hamiltonien comprend tous les termes qui couplent les électrodes à la molécule.

 $- \rho_k$  est la distribution de Fermi pour l'électrode.

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

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  $(i, \sigma, G)$ .

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.<sup>[39,40]</sup> On voit alors l'importance du magnétisme pour la conduction, phénomène déjà utilisé dans les magnétorésistances géantes.<sup>[41,42]</sup>



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

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>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

- 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.