



HAL
open science

Inspections ab initio des hystérèses magnétiques et rédox

Mikaël Képénékian

► **To cite this version:**

Mikaël Képénékian. Inspections ab initio des hystérèses magnétiques et rédox. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. NNT: . tel-00511280

HAL Id: tel-00511280

<https://theses.hal.science/tel-00511280>

Submitted on 24 Aug 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant

THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE
Spécialité : CHIMIE INORGANIQUE ET BIO-INORGANIQUE

Présentée par
Mikaël KEPENEKIAN

Inspections *ab initio* des hystérèses magnétiques et rédox

Sous la direction de Dr. Pascale Maldivi et Dr. Vincent Robert

Soutenue le 12 juillet 2010

Composition du jury

Pr. Nathalie GUIHERY	<i>Université de Toulouse</i>	Rapporteur
Pr. Claude A. DAUL	<i>Université de Fribourg</i>	Rapporteur
Pr. Mark E. CASIDA	<i>Université de Grenoble</i>	Examineur
Dr. Azzedine BOUSSEKSOU	<i>LCC-CNRS Toulouse</i>	Examineur
Dr. Pascale MALDIVI	<i>CEA Grenoble</i>	Examineur
Dr. Vincent ROBERT	<i>Université de Lyon</i>	Examineur

Service de Chimie Inorganique et Biologique
Institut Nanosciences et Cryogénie, CEA Grenoble, France

Laboratoire de Chimie
École Normale Supérieure de Lyon, France

Remerciements

Trois ans ça peut être très long. Dans ma grande chance, ces années se sont écoulées très (trop) vite au rythme de rencontres inestimables. Je tiens à remercier ici quelques unes des personnes qui m'ont permis d'arriver tous les matins au laboratoire, à Lyon ou à Grenoble, avec la perspective heureuse d'y passer une journée de plus.

Mes premiers remerciements vont à Pascale et Vincent dont je n'ai pas encore fini d'apprécier les apports scientifique et humain. Les discussions enthousiastes au cours de ces trois années, dans les périodes de doute aussi bien qu'à l'occasion des succès, sont plus que des souvenirs heureux, elles coïncident également à une idée de la recherche que je m'étais faite en 2005, à l'occasion de ma première aventure avec Vincent et qui ne m'a pas quitté depuis.

Un tel duo était déjà une chance, j'ai pourtant eu le plaisir qu'il soit complété par Boris Le Guennic. Il a joué un rôle prépondérant tout au long de ces trois années. Et je le remercie du fond du cœur pour ces innombrables discussions sur la science, le sport, la musique et tout le reste.

J'exprime ma reconnaissance au Professeur Nathalie Guihéry de l'Université de Toulouse et au Professeur Claude Daul de l'Université de Fribourg qui ont bien voulu examiner ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également au Professeur Mark E. Casida de l'Université de Grenoble et au Directeur de Recherche Azzedine Bousseksou qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je ne peux imaginer comment se seraient déroulées ces trois années sans la présence de Jean-Baptiste, auteur du « Rota illustré » et du « Comprendre pour proposer », devenu un précieux ami au fil de ces an-

nées. Ce bureau de thésard a été avantageusement complété avec l'arrivée de Nicolas qui m'a supporté au travers de la thèse comme il m'avait supporté en terre américaine il y a quelques années de cela.

Je tiens également à remercier Raymond Grüber pour le stage qu'il a effectué ici en 2009. Ces trois mois ont été très agréables et ont constitué un véritable défi. En trois mois, j'ai bien peur d'en avoir plus appris de lui, qu'il ne l'a fait de moi.

Un remerciement très particulier pour Zohra, Fathia, Fatima, Kévin et Anne-Gaëlle qui ont largement contribué au plaisir quotidien que j'ai éprouvé pendant trois ans.

Il me faut dire un grand merci aux tôleurs de la pause café et en particulier Christian, le roi de la capsule et des mots fléchés.

Je manque de mots pour remercier ceux qui m'ont suivi dans cette aventure sans forcément le vouloir. En particulier Delphine qui a accepté mon rythme de vie un peu particulier et une communication restreinte sur mon activité quotidienne.

La même gratitude s'exprime envers ma famille, en premier lieu mes parents. Soutiens inestimables, ils ont accepté de passer ces années sans savoir exactement ce que faisait leur fils en dépit de leurs requêtes répétées. Rien de tout ceci n'aurait été possible sans eux.

Un dernier mot pour l'ensemble de mes amis, si précieux au cours de ces années. Une pensée particulière pour la famille du basket et tous mes petits avec qui nous avons passé des saisons avec des réussites diverses mais toujours heureuses.

Table des matières

Introduction générale	13
1 Systèmes moléculaires bistables et hystérétiques	17
Introduction	17
1.1 Molécules aimants (<i>Single Molecule Magnet</i> SMM)	19
1.2 Complexes à transition de spin	22
1.2.1 Un peu d'histoire	22
1.2.2 Description du phénomène	22
1.2.3 Transitions et coopérativité	28
1.2.4 Modélisations thermodynamiques de la transition de spin	29
1.2.5 Apport de la chimie quantique à la transition de spin	32
1.3 Bistabilité rédox	33
1.3.1 Commutateurs moléculaires	33
1.3.2 Hystérèse induite par la molécule	35
1.3.3 Hystérèse moléculaire	36
1.3.4 Les porphyrines	39
1.4 Tautomérisme de valence	42
1.4.1 Définitions	42
1.4.2 Manifestations du tautomérisme de valence	43
Conclusion	45
Bibliographie	46

2	Aspects méthodologiques	53
	Introduction	53
2.1	Traitement du problème polyélectronique	54
2.1.1	Le problème polyélectronique	54
2.1.2	Construction de la fonction d'onde	55
2.1.3	Une première réponse : la méthode Hartree-Fock	59
2.1.4	Limites de la méthode Hartree-Fock : H_2	62
2.2	La corrélation électronique	64
2.2.1	Corrélation statique et corrélation dynamique	65
2.2.2	Une approche de la corrélation statique : le méthode CASSCF	68
2.2.3	La corrélation électronique à l'œuvre : l'exemple de $(H_2)_2$	70
2.2.4	Traitements <i>post-CASSCF</i> de la corrélation dynamique	72
2.2.5	Les approches DFT	77
2.2.6	Des méthodes <i>ab initio</i> ?	81
2.3	Apport des orbitales locales	89
2.3.1	Description	89
2.3.2	Force interprétative des orbitales locales	90
	Conclusion	98
	Bibliographie	99
	Publications liées	103
3	Phénomène d'hystérèse dans les composés à transition de spin	119
	Introduction	119
3.1	Approches de la coopérativité	120
3.2	Inspections microscopiques	121
3.2.1	Performances des approches DFT et CASPT2	122
3.2.2	Etude <i>ab initio</i> d'un complexe modèle : $[Fe(NCH)_6]^{2+}$	123
3.2.3	Redistribution électronique dans les complexes à transition de spin	131
3.2.4	Champ du cristal <i>versus</i> champ de ligands	132

3.3	Un modèle électrostatique	134
3.4	Importance des effets de polarisation	139
3.4.1	Confrontation avec des systèmes synthétiques	139
3.4.2	Comment maîtriser Γ_{pol} ?	142
3.4.3	Histoire d'une réconciliation	145
	Conclusion	150
	Bibliographie	151
	Publications liées	155
4	Inspections <i>ab initio</i> de complexes de porphyrine	187
	Introduction	187
4.1	Description quantique des porphyrines de manganèse(II)	189
4.1.1	Position du problème	189
4.1.2	Détails des calculs	190
4.1.3	Performances comparées des méthodes CASPT2 et DFT	193
4.2	Cas des porphyrines de manganèse(III)	195
4.2.1	Spectroscopie de basse énergie de [MnPCl]	195
4.2.2	Oxydation des complexes de manganèse(II) : Mn(III)P ⁺ vs. Mn(II)P ^{•+}	196
4.3	Scénario pour une hystérèse moléculaire	198
	Conclusion	202
	Bibliographie	203
	Publication liée	206
5	Approche semi-locale de systèmes délocalisés	229
	Introduction	229
5.1	L'approche semi-locale	230
5.1.1	Construction de la fonction d'onde <i>N</i> -électronique	230
5.1.2	Hamiltoniens modèles	231
5.1.3	Energie de cohésion	232

5.1.4	SCPE et EPV	233
5.2	Energie de cohésion de systèmes périodiques	236
5.2.1	Systèmes régis par l'hamiltonien de Hückel	236
5.2.2	Systèmes régis par l'hamiltonien de Hubbard	239
5.3	Peierls et Little	241
5.3.1	Etude de la dimérisation en Hubbard	242
5.3.2	Suppression de la distorsion suivant la conjecture de Little	245
5.4	Ouverture du gap de charges	247
5.4.1	Etude d'un dimère corrélé	248
5.4.2	Energie de cohésion	249
5.4.3	Approche excitonique du gap de charge	250
5.4.4	Résultats préliminaires	252
	Conclusion	254
	Bibliographie	255
	Publication liée	257

Conclusion générale **263**

Introduction générale

La seconde moitié du vingtième siècle a vu l'explosion des technologies électroniques et informatiques. En effet, à la fin des années 1960, a débuté une fantastique augmentation de la puissance des processeurs accompagnée par une réduction des coûts de productions. Parmi les faits marquants de cette folle chevauchée, on notera l'impulsion amorcée par la découverte, en 1988, de la magnétorésistance géante d'Albert Fert et Peter Grünberg (récompensés par le prix Nobel en 2007) dont l'application quasi-immédiate coïncide avec le point de départ de la course à la miniaturisation des objets. Au cours de la décade suivante, ces bouleversements technologiques se sont alors concrétisés en une démocratisation des systèmes informatiques, ainsi qu'une révolution des technologies de l'information entraînant, dans son sillage, une modification profonde des modes d'actions et de pensées des sociétés.

Mais, cette progression à marche forcée, essentiellement fondée sur la technologie du silicium, ne saurait se poursuivre indéfiniment. En effet, la miniaturisation, toujours en cours, de ces systèmes atteindra, sous peu, les tailles limites en-deçà desquelles les concepts d'hier périlcliteront. En réponse à cette funeste promesse, l'électronique moléculaire, née dans les années 1970, est, naturellement, réapparue comme candidat à la succession. Dans ce « nouveau » dogme, une seule ou quelques molécules doivent assumer les fonctions électroniques de base. Une alternative d'autant plus attractive qu'elle permet de tirer profit de la richesse des modifications chimiques accessibles afin de moduler au mieux les propriétés des molécules et donc des composants. Dans l'ensemble des utilisations envisagées pour ces systèmes, une exigence persiste : la capacité

d'une molécule, ou d'un assemblage de molécules, à exister dans deux états électroniques différents. La bistabilité constitue, ainsi, un concept majeur pour l'électronique moléculaire en remplissant des fonctions pour le stockage de l'information, comme interrupteur ou comme capteur. Une seconde propriété prend également une importance considérable dans ce domaine, la possibilité de trouver un système dans deux états électroniques différents dans les mêmes conditions externes. Le glissement est ainsi fait de la bistabilité à l'hystérèse. Un glissement parfois porteur de confusion, ainsi le terme bistable est souvent utilisé pour qualifier également les systèmes présentant une boucle d'hystérésis.

L'étude de systèmes moléculaires bistables est marquée par le travail pionnier d'Olivier Kahn. Ses travaux, en particulier dans le domaine du magnétisme moléculaire, constituent aujourd'hui encore le fondement d'une activité considérable. Un des points remarquables de son œuvre est la réunion des approches théoriques et expérimentales dans la conception de systèmes. Il a montré que la compréhension des mécanismes au niveau moléculaire permettait de synthétiser des objets dont les propriétés avaient été anticipées. Voilà illustré un rôle fondamental du théoricien, qui ne doit pas se limiter à la rationalisation des observations expérimentales, mais débusquer les pistes les plus prometteuses que suivront ceux qui construisent *in fine* les objets.

Cette ambition a été le guide de l'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire. Pour chaque système, nous avons tenté d'élucider au niveau microscopique les mécanismes impliqués dans l'expression de leurs propriétés. Dans un second temps, ces informations, tirées de calculs *ab initio*, ont nourri des modèles permettant de retrouver les conséquences, au niveau macroscopique, des mécanismes élucidés au niveau microscopique. Cette progression, de la molécule au matériau, a largement favorisé le dialogue avec nos partenaires expérimentateurs. Par ailleurs, la plupart des inspections menées ici ne sont possibles que par la grâce de l'essor informatique des dernières décades. Ainsi, les grandes performances des oxydes de silicium participent, espérons-le, à leur propre obsolescence en favorisant l'émergence de nouvelles voies issues de concepts nés dans les années 1960 (magnétisme moléculaire), 1980 (transition de spin) ou encore 1990 (tautomérisme de valence).

Ce manuscrit commence par un panorama des systèmes bistables présentant une activité magnétique ou rédox, en particulier ceux présentant un cycle d'hystérésis. Dans un second temps, les outils théoriques sont présentés et discutés à la lumière de quelques exemples étudiés au cours de la thèse. Au troisième chapitre, le comportement hystérétique dans les composés à transition de spin est étudié. Partant d'informations *ab initio* microscopiques, une modélisation thermodynamique des effets électrostatiques est proposée afin de quantifier une contribution originale à la coopérativité. Puis une inspection détaillée de la structure électronique des complexes de porphyrine est conduite sous l'impulsion de la mise en forme de commutateur rédox. Les conclusions permettent d'élaborer une stratégie en vue d'établir un processus d'hystérésis moléculaire. Enfin, on se propose une incursion dans un autre domaine extrêmement actif de l'électronique moléculaire, la conduction dans les composés organiques. Le chemin suivi utilise une approche semi-locale inspirée du sens chimique. Cette méthode, numériquement peut coûteuse, est confrontée à l'étude de systèmes périodiques mono et bidimensionnels. A l'exception du premier, les chapitres sont illustrés par les publications parues ou soumises au cours de ces trois années et placées à la fin de chacune de ces parties.

Chapitre 1

Systemes moléculaires bistables et hystériques

« Tout délai nous est long qui retarde nos joies. »

Ovide, *Les métamorphoses*.

Introduction

« La bistabilité moléculaire se définit comme l'aptitude d'une molécule ou d'un ensemble de molécules à évoluer d'un état électronique stable vers un autre de façon réversible et détectable sous l'action d'une perturbation contrôlable. »¹ Cette définition proposée par O. Kahn met en avant la présence d'un couple « perturbation – réponse » engagé dans le phénomène de bistabilité. Ainsi les excitations possibles s'avèrent variées : thermiques, magnétiques, électriques, impulsions lumineuses. De même, les réponses se présentent sous différentes formes, modulation du champ magnétique, du courant transmis, de la couleur, ces différents cas ne s'excluent pas mutuellement.

Les systèmes capables d'un tel comportement sont devenus, à l'aube de ce siècle, le centre d'intérêt de ceux qui voient la molécule comme un moyen efficace de dépasser la frontière nanométrique dans la course à la miniaturisation électronique (cf. figure 1.1).²⁻⁷ En effet, la micro-

électronique actuelle, basée sur la technologie du silicium, poursuit sa miniaturisation, jusqu'à atteindre des éléments actifs inférieurs à 100 nm. Toutefois, en-deçà de cette limite, la thermodynamique des systèmes diffère de celle d'édifices macroscopiques. Interviennent alors des problèmes de dissipation de chaleur, d'interfaces ou encore d'interférences.^{8,9} Ces obstacles ont rendu extrêmement attractive l'idée de molécules portant les fonctions traditionnellement assurées par ces objets. Le stockage d'information représente une des fonctions clés à assurer dans le

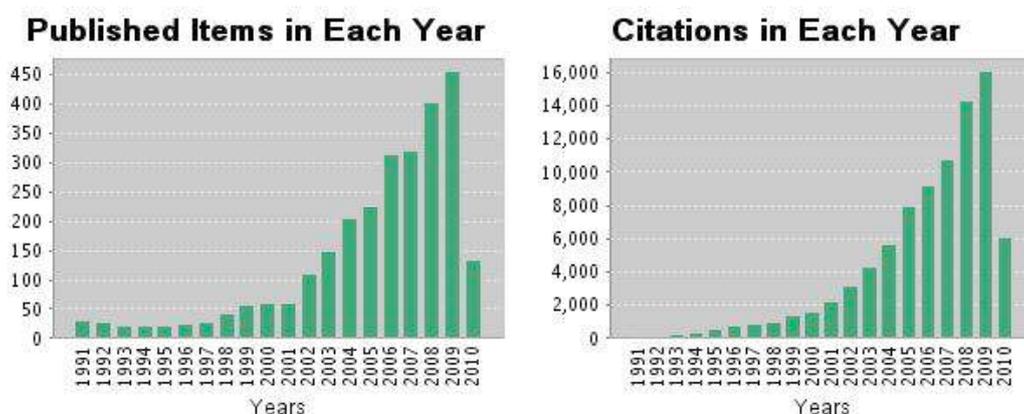


FIGURE 1.1 – Nombre d'articles parus (à gauche) et nombre de citations (à droite) par année répondant aux mots clés « *molecular electronics* », selon *Web of Science*.

domaine de l'électronique. Pour répondre à cette exigence, le système doit présenter, en plus de la bistabilité, un retard lors de la transition entre les deux états électroniques (cf. figure 1.2). Cette transition est alors qualifiée d'hystérétique. Cette dernière notion a été introduite pour la première fois par le physicien écossais J. A. Ewing qui décrivait ainsi ses observations sur le comportement magnétique des matériaux ferromagnétiques. L'étude des mécanismes sous-jacents à ce type de transition a été la motivation principale des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit.

Dans la famille des composés bistables, ceux caractérisés par une réponse magnétique constituent sans aucun doute le contingent le plus étudié. Cette primeur s'inscrit également chronologiquement. Souvenons-nous que le concept d'hystérésis est né de l'étude du comportement des aimants sous champ magnétique. C'est dans les années 1960 qu'un domaine de la chimie se développe autour de l'idée que les propriétés magnétiques, jusque-là réservées aux matériaux,

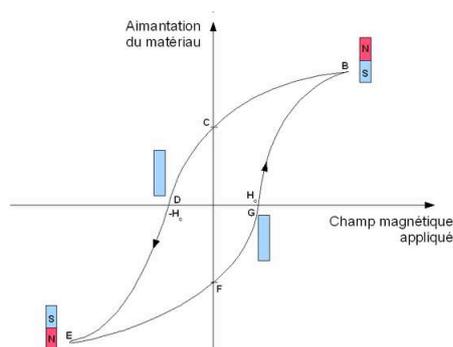


FIGURE 1.2 – Aimantation en fonction du champ extérieur appliqué pour un aimant.

peuvent se retrouver à l'échelle moléculaire.¹⁰ Un demi-siècle plus tard, le magnétisme moléculaire compte de nombreux succès. Parmi ceux-là, deux sont particulièrement prometteurs en terme d'application, les molécules aimants^{11–13} et les complexes à transition de spin.^{14–16} Après une présentation de chacun de ces phénomènes, les systèmes répondant à une bistabilité rédox sont introduits. Apparus plus récemment dans la littérature, ils sont en pleine émergence aujourd'hui, surtout déposés ou greffés sur des surfaces.^{17,18} La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux composés à tautomérisme de valence, derniers nés de la bistabilité moléculaire.

1.1 Molécules aimants (*Single Molecule Magnet SMM*)

Les aimants sont caractérisés par une température critique, température de Curie (T_C). Pour des températures inférieures à T_C , ils conservent, après l'application d'un champ magnétique externe, une aimantation, appelée aimantation rémanente. De plus, l'évolution de leur aimantation avec le champ magnétique présente un cycle d'hystérésis (cf. figure 1.2). Un aimant sera d'autant plus intéressant pour des applications que sa température de Curie est élevée. En effet, au-delà de cette température, le matériau retrouve un comportement paramagnétique et l'aimantation rémanente disparaît avec le cycle d'hystérésis.

Ces mêmes caractéristiques, détenues habituellement par des matériaux, sont dans le cas des molécules aimants (*Single Molecule Magnet, SMM*), reproduites à l'échelle de la molécule. Elles sont en général constituées de plusieurs porteurs de spin (métaux) entourés de ligands organiques.

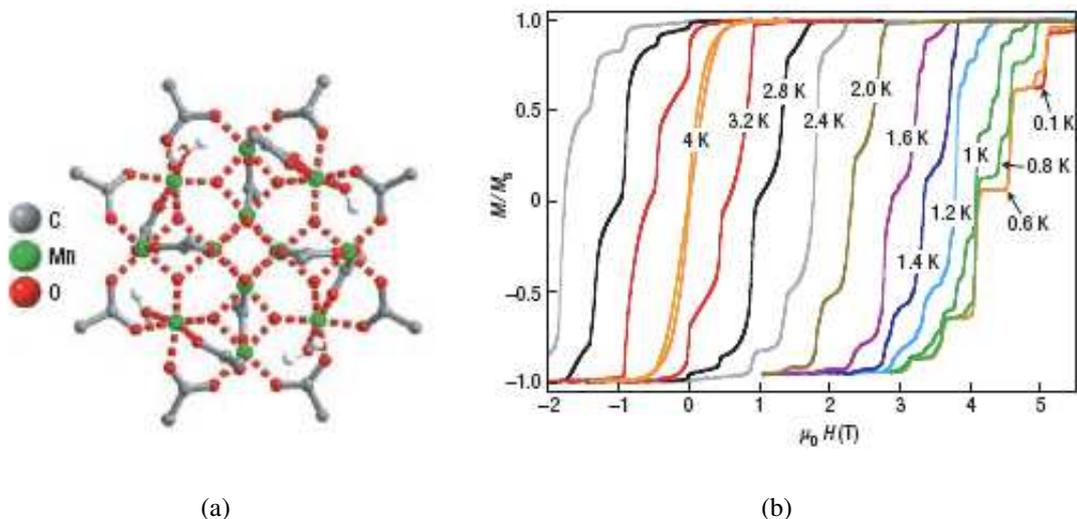


FIGURE 1.3 – (a) Structure de la molécule aimant $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ (Mn_{12}). (b) Cycles d’hystérésis d’un cristal de Mn_{12} pour différentes températures.¹²

La première molécule aimant a été présentée en 1993 par R. Sessoli *et al.*¹⁹ (cf. figure 1.3). Il s’agit d’un assemblage d’ions manganèse aux degrés d’oxydation +II et +III présentant un spin total $S=10$ dans l’état fondamental et une anisotropie¹⁰ qui résulte du couplage spin-orbite et provoque une levée de dégénérescence partielle de l’état fondamental en l’absence de champ extérieur. Lorsqu’un champ externe est appliqué, tous les spins s’alignent et seul le niveau caractérisé par une projection de spin $M_s = 10$ est peuplé. C’est l’équivalent de la première aimantation des matériaux. L’anisotropie empêche alors la relaxation du système qui garde son aimantation une fois le champ coupé (cf. figure 1.3(b) et 1.4), pour une température inférieure à 4 K.

Les SMM sont l’objet de nombreuses études expérimentales et théoriques.^{20,21} L’enjeu essentiel est de concevoir des molécules ayant un état fondamental haut-spin et une grande barrière anisotropique empêchant la relaxation de la magnétisation induite en première aimantation. L’anisotropie, *i.e.* l’aptitude du système à se comporter différemment selon la direction du champ magnétique appliqué, résulte de la distorsion de la sphère de coordination du complexe par rapport à une géométrie cubique et de l’effet du couplage spin-orbite.¹⁰ Récemment, l’étude théorique des effets du couplage spin-orbite sur la spectroscopie a en partie mis à jour les mécanismes qui régissent l’anisotropie d’un édifice complexe.^{22–25} Les éléments impliqués ici sont

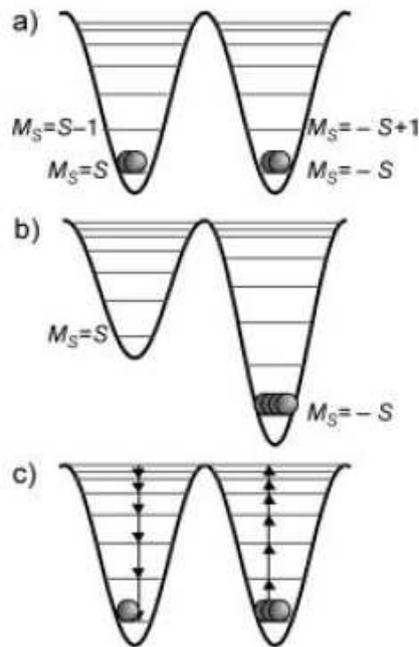


FIGURE 1.4 – Niveaux énergétiques pour une molécule aimant de spin total S . (a) Pour un champ nul, les niveaux sont également peuplés. (b) A la première aimantation, un niveau se peuple plus que l'autre. (c) Lors du retour au champ nul, la barrière anisotrope bloque la relaxation du système. Cette dernière évolue proportionnellement au produit de D , un paramètre qui quantifie l'anisotropie d'un système, par S^2 .

complexes et ne constituent pas l'objectif de ce travail. Mais ils représentent un exemple où les outils de la chimie quantique ont ouvert la voie vers un modèle et une interprétation des propriétés expérimentales de ces systèmes.

Malgré l'intense activité autour des aimants moléculaires, qui a conduit notamment aux chaînes aimants (*Single Chain Magnet*, SCM), les SMM souffrent toujours de températures de Curie trop faibles pour envisager des applications immédiates. Dans un domaine de température plus facilement accessible, c'est un autre phénomène qui s'est imposé : la transition de spin.

1.2 Complexes à transition de spin

1.2.1 Un peu d'histoire

La notion de transition de spin s'est imposée progressivement après une succession d'expériences apparues, en leur temps, comme surprenantes. La première manifestation d'un comportement magnétique étrange, est due à L. Cambi en 1931, alors qu'il travaillait sur une série de complexes de fer(III).²⁶⁻²⁹ Puis en 1956, la notion d'équilibre de spin est proposée pour un composé d'hydroxyde de ferrihémoglobine.³⁰ Il faudra attendre 1959 pour que l'équilibre entre deux états de spin de complexes de nickel(II) soit justifié par la faiblesse de l'écart énergétique entre les niveaux singulet et triplet.³¹ C. J. Ballhausen et A. D. Liehr prédisent même que cette conversion de spin est susceptible d'être induite par la température grâce au peuplement de Boltzmann de l'état triplet. L'action de la température est vérifiée en 1961 sur un complexe de cobalt(II) par suivi du moment magnétique en fonction de la température.³² En 1964, $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ est le premier composé solide de fer(II) à présenter une transition de spin.³³ Cette année voit également l'apparition de la notion de croisement de spin, introduite par A. H. Ewald *et al.* qui proposent un changement d'état de spin lorsque l'énergie du champ de ligand est de grandeur comparable à l'énergie d'appariement des électrons dans les orbitales d .³⁴ Cette vision perdure aujourd'hui. Depuis lors, un nombre important d'études a été consacré au phénomène de transition de spin pour des complexes de fer(III),^{35,36} chrome(II),³⁷ manganèse(II),³⁷ manganèse(III),³⁷ cobalt(II)^{36,38} et cobalt(III).³⁷ Mais le cas de l'ion fer(II) est assurément le plus représenté dans cette littérature^{36,39-45} et constitue également le centre des travaux présentés dans le chapitre 3.

1.2.2 Description du phénomène

La transition de spin est *a priori* accessible pour tout ion de transition de configuration d^n pour n compris entre 4 et 7. Toutefois, la situation la plus fréquente est celle d'un ion fer(II), *i.e.* une configuration d^6 , placé dans un environnement octaédrique ou quasi-octaédrique. Le premier cas nous servira d'illustration pour présenter le phénomène de transition de spin.

Ion fer(II) dans un champ octaédrique

Plaçons donc l'ion fer(II) dans un environnement octaédrique (\mathcal{O}_h). Sous l'effet du champ de ligands, la dégénérescence des orbitales d est partiellement levée. Elles se répartissent suivant deux représentations irréductibles : les orbitales non-liantes, triplement dégénérées t_{2g} et les orbitales anti-liantes, doublement dégénérées, e_g . Les six électrons peuvent alors se répartir de deux

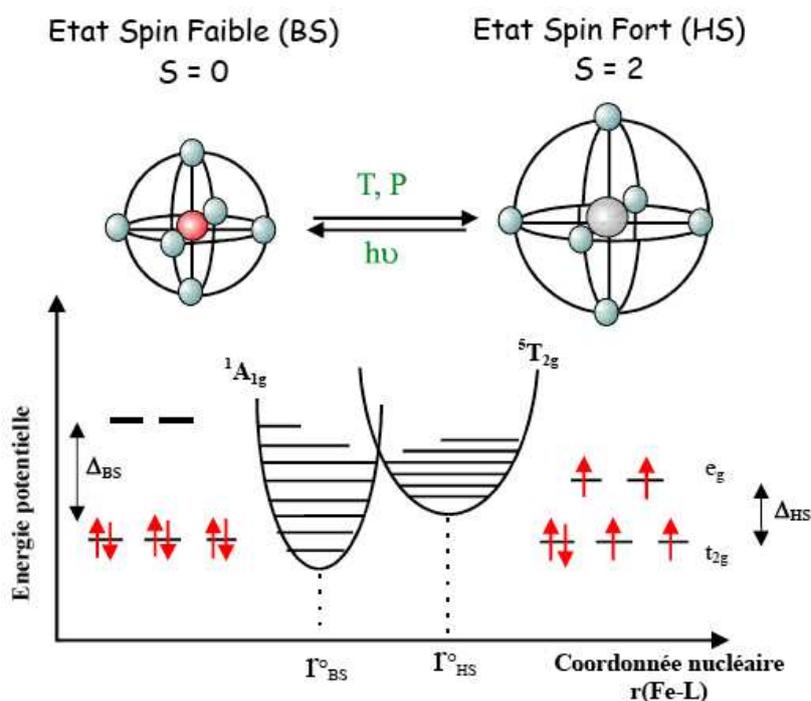


FIGURE 1.5 – Représentation des deux états bas spin (BS) et haut spin (HS) d'un ion fer(II) dans un environnement octaédrique.⁴⁶

façons (cf. figure 1.5) en fonction des valeurs relatives de la force du champ de ligands (mesuré par l'éclatement Δ_o entre les niveaux t_{2g} et e_g) et de l'énergie d'appariement P qui mesure le coût énergétique lié à la présence de deux électrons dans une même orbitale. Dans une configuration dite champ fort ($\Delta_o \gg P$), les électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} , le spin résultant est alors nul, caractérisant l'état bas spin (BS, ${}^1A_{1g}$). Au contraire, dans une configuration champ faible ($\Delta_o \ll P$), les électrons peuplent les niveaux t_{2g} et e_g conformément à la règle de Hund, le spin est alors maximal ($S=2$) : c'est l'état haut spin (HS, ${}^5T_{2g}$). Dans ce dernier cas, les orbitales

anti-liantes e_g sont occupées, ce qui se traduit, par rapport à la situation BS, par un allongement de la distance entre le fer et les ligands.

L'observation d'une transition de spin n'est possible que si le champ de ligands est intermédiaire. La différence d'énergie entre les deux configurations BS et HS est alors suffisamment faible pour qu'une perturbation extérieure permette de passer de l'une à l'autre. Ce domaine intermédiaire est restreint ce qui explique le faible nombre de composés à transition de spin en regard des composés diamagnétiques ou paramagnétiques. Cette fenêtre étroite explique également l'extrême sensibilité des composés à transition de spin à des modifications légères du ligand, du contre-ion ou encore du solvant utilisé.^{47,48} Ce fragile équilibre entre champ de ligands et énergie d'appariement, susceptible d'être rompu par des interventions extérieures au complexe, interdit toute prédiction quant à la capacité d'un complexe à subir une transition de spin.

Transition induite par la température

De multiples perturbations extérieures permettent de réaliser une transition de spin. Historiquement, le premier paramètre choisi a été la température et reste depuis le plus utilisé, constituant souvent une référence pour les autres types d'induction.

Avant 1964, seules des transitions de spin graduelles avaient été observées. Dans ce cas, la théorie d'une population thermique de type Boltzmann d'un état excité HS, introduite par A. H. Ewald *et al.*,³⁴ convient parfaitement. Mais, cette dernière interprétation échouera face à la transition observée en 1964 pour $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (cf. figure 1.6).³³ Cette découverte met alors fin au terme de conversion de spin remplacé par celui, mieux adapté, de transition de spin. Le peuplement de Boltzmann est alors remplacé par une description thermodynamique. En effet, le changement d'état de spin, correspond à un équilibre entre deux espèces et se trouve donc régi par les variations de l'enthalpie libre G :

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S$$

avec $\Delta H = H_{HS} - H_{BS}$ et $\Delta S = S_{HS} - S_{BS}$ les variations de l'enthalpie et de l'entropie. La variation de l'enthalpie peut, en première approximation, être limitée à sa contribution électro-

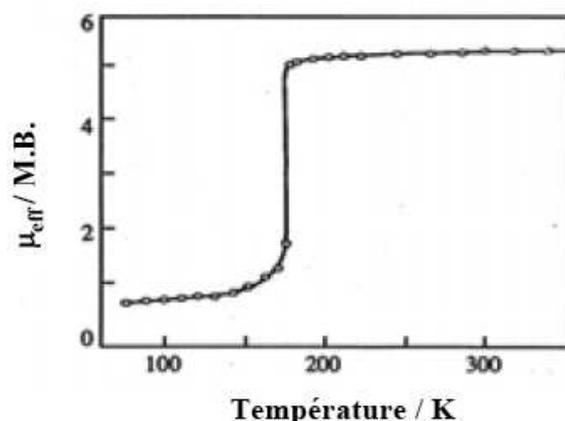


FIGURE 1.6 – Variation du moment magnétique de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ avec la température.³³

rique. Dans le cas de composés à transition de spin, on peut montrer qu'elle est nécessairement positive.^{49,50} La variation de l'entropie se décompose en une composante électronique ΔS_{elec} et une contribution vibrationnelle ΔS_{vib} . La première est liée à la dégénérescence électronique des états BS et HS,

$$\Delta S_{elec} = R \ln \left(\frac{(2S + 1)_{HS}}{(2S + 1)_{BS}} \right).$$

Dans le cas d'un composé de fer(II), $\Delta S_{elec} = R \ln(5)$. La seconde contribution est essentiellement due aux variations des vibrations intramoléculaires. Elle a fait l'objet de nombreuses études calorimétriques et provient en grande partie de l'élongation des distances métal-ligand.^{51,52}

Si les termes ΔH et ΔS sont positifs, il existe alors une température d'équilibre $T_{1/2}$, c'est-à-dire une température qui annule ΔG , soit $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$. A cette température, autant de molécules se trouvent dans les états BS et HS. Pour $T < T_{1/2}$, le facteur enthalpique domine et donc l'état BS est le plus stable ($\Delta H = H_{HS} - H_{BS}$ est positif). Au contraire, pour $T > T_{1/2}$, le terme entropique ($T\Delta S$) l'emporte et l'état HS est le plus stable. Cette approche thermodynamique a été régulièrement complétée par la suite, et est l'objet de la section 1.2.4.

Transition induite par la pression

Au cours de la transition BS vers HS, les orbitales anti-liantes sont peuplées et les distances métal-ligand s'allongent. Ainsi, la transition BS \rightarrow HS s'accompagne d'une augmentation du volume. De ce fait, en appliquant une pression, c'est l'état de moindre volume, *i.e.* l'état BS, qui est favorisé.

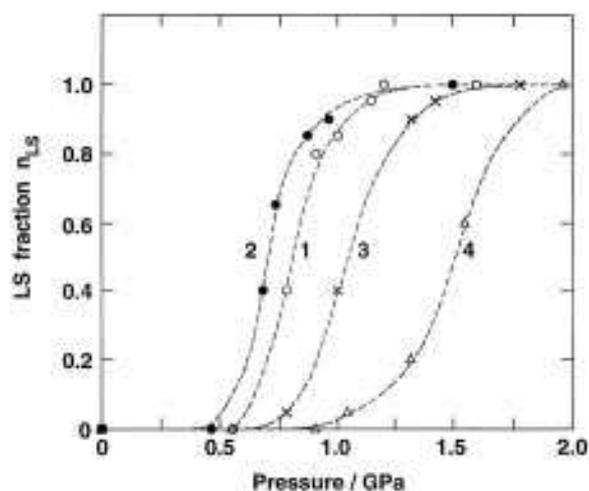


FIGURE 1.7 – Variation de la fraction BS avec la pression pour [Fe(phen)₂(NCS)₂] forme I (1), forme II (2), [Fe(py)₂bpy(NCS)₂] (3), [Fe(py)₂phen(NCS)₂] (4).⁵³

Assez peu d'exemples existent où la transition est uniquement causée par l'application de la pression^{53,54} (cf. figure 1.7). Souvent, la pression est exercée sur des composés présentant déjà une transition induite par la température.⁵⁵ En général, cela conduit à une stabilisation de l'état BS et donc la transition est déplacée vers les hautes températures.

Transition induite par la lumière

La lumière est, après la température, la perturbation la plus utilisée pour provoquer la transition de spin. En effet, la manipulation d'une impulsion lumineuse est bien plus commode et rapide que celle de la température. La transition peut être induite soit en agissant sur le ligand (LD-LISC), soit directement sur le métal (LIESST).

La découverte du LD-LISC (*Ligand-Driven Light-Induced Spin Change*) est attribuée à J.

Zarembowitch. Le principe est de perturber photochimiquement le ligand pour modifier l'environnement du métal et ainsi provoquer la transition.⁵⁶⁻⁵⁸

L'action d'une impulsion lumineuse sur le métal donne lieu à l'effet LIESST (*Light-Induced Excited Spin-State Trapping*). Si plusieurs manifestations annonçaient sa découverte, la première étude de cet effet date de 1984 par S. Decurtins *et al.* qui ont rapporté que l'irradiation à 530 nm de cristaux de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ dans l'état BS à basse température (20 K) permettait de peupler l'état HS.⁵⁹ En 1986, A. Hauser a démontré que ce processus était réversible (effet reverse-LIESST)⁶⁰ et proposé un mécanisme faisant intervenir des excitations verticales puis des relaxations non radiatives avec passage par un état triplet intermédiaire (cf. figure 1.8).

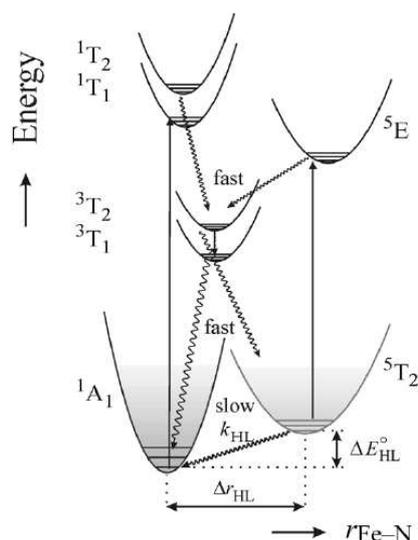


FIGURE 1.8 – Diagramme de Jablonski proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST. Les flèches droites représentent les excitations électroniques, les flèches ondulées les désexcitations non-radiatives.³⁹

L'effet LIESST a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques.⁶¹⁻⁶³ Le principal objectif est d'observer ce phénomène pour des températures approchant la température ambiante. A l'heure actuelle, les composés présentant un effet LIESST souffrent donc des mêmes limites que les SMM.

1.2.3 Transitions et coopérativité

La première transition thermique abrupte décrite en 1964³³ (cf. figure 1.6), préfigure l'émergence de différents types de transition possible. Ainsi, en 1976, E. König et G. Ritter présentent le premier composé dont le relevé du moment magnétique en fonction de la température présente un cycle d'hystérésis⁶⁴ (cf. figure 1.9(a)). Depuis, ce phénomène s'est retrouvé dans de nombreux composés pouvant présenter des largeurs de cycle allant jusqu'à 90 K.^{43,65-67} Un dernier type de transition fut révélé en 1982 avec l'étude de $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (pic=picolylamine)⁶⁸ qui présente une transition de spin en deux étapes (cf. figure 1.9(b)). Dix ans plus tard, ce même palier fut exhibé pour un composé dinucléaire.⁶⁹

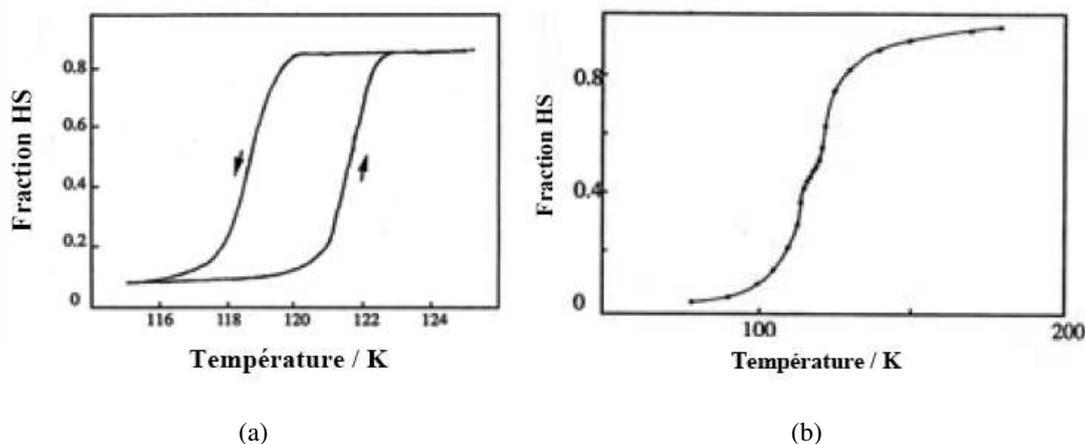


FIGURE 1.9 – Fraction molaire HS en fonction de la température pour (a) $[\text{Fe}(\text{4,7-(CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$,⁶⁴ (b) $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$.⁶⁸

Les formes présentées précédemment, graduelle, abrupte, hystérétique ou en deux étapes, rendent compte d'une propriété importante dans le domaine de la transition de spin : la coopérativité. La coopérativité est une mesure de l'influence de la transition de spin d'un complexe sur ses voisins au sein du matériau. Elle peut donc être reliée aux interactions établies entre les sites transitant. L'origine de la coopérativité est très délicate à élucider. De nombreux modèles thermodynamiques ont été élaborés pour rendre compte de ces interactions au cours du temps. Ils seront présentés dans la section 1.2.4. Traditionnellement, la coopérativité est attribuée aux interactions élastiques entre les sites transitant,^{48,70} une vision qui sera complétée au chapitre 3.

1.2.4 Modélisations thermodynamiques de la transition de spin

La coopérativité est une manifestation indéniable du caractère collectif de la transition de spin. Seul le traitement d'un assemblage de molécules va pouvoir identifier et quantifier les interactions entre sites responsables des propriétés macroscopiques expérimentales observées. Ainsi, des modèles thermodynamiques ont été élaborés. Deux sont présentés ici, le modèle de Wajnflasz⁷¹ qui consiste en une approche moléculaire de la transition de spin, puis le modèle des solutions régulières proposé par C. P. Slichter et H. G. Drickamer.⁷²

Modèle de Wajnflasz

En 1970, J. Wajnflasz propose un modèle de type Ising pour rendre compte des propriétés magnétiques des systèmes à transition de spin.⁷¹ Le système est alors régi par l'hamiltonien

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\Delta}{2} \sum_i \hat{\sigma}_i - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j \quad (1.1)$$

où Δ représente la différence d'énergie adiabatique de la transition LS \rightarrow HS (*i.e.* la différence entre le minimum de la courbe d'énergie potentielle de l'état HS et celui de la courbe potentielle de l'état BS), $\hat{\sigma}$ est un opérateur de spin fictif qui prend la valeur +1 pour l'état HS et -1 pour l'état BS. Enfin, J_{ij} est le paramètre d'interaction entre les sites i et j . Cet hamiltonien est traité en général dans l'approximation de champ moyen. Les interactions J_{ij} subies par un site sont remplacées par une interaction moyenne J . L'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ est alors remplacé par une somme d'hamiltoniens moléculaires \hat{h} dont les valeurs propres donnent les niveaux d'énergie du système. Enfin, en supposant une distribution homogène des sites transitants, on peut écrire la fonction de partition du système et remonter aux données macroscopiques, notamment l'enthalpie libre G (dans le cas d'une transition isobare). Le chemin depuis la molécule vers le macroscopique est ainsi établi. Cette démarche a grandement gouverné notre travail multi-échelle.

Ce modèle constitue le point de départ de nombreuses évolutions, notamment pour les transitions en deux étapes,⁷³ les composés dinucléaires,⁷⁴ ou encore pour incorporer explicitement les vibrations intramoléculaires.⁷⁵ Plus récemment, les approches dynamiques sont venues compléter ce modèle.⁷⁶⁻⁷⁸ Une approche proposée par M. Sorai et S. Seki⁷⁹ permet de dépasser l'idée

d'une transition homogène en considérant une transition qui se réaliserait par domaine : le matériau est découpé en régions, ensemble de molécules qui transitent simultanément.

Modèle des solutions régulières¹⁰

Partons maintenant d'un point de vue macroscopique d'un système de N molécules réalisant une transition de spin. Notons x la fraction molaire de molécules HS. L'enthalpie libre du système G s'écrit alors

$$G = xG_{HS} + (1 - x)G_{BS} - TS_{mix}. \quad (1.2)$$

G_{HS} et G_{BS} sont les enthalpies libre molaires des espèces HS et BS et S_{mix} représente l'entropie de mélange

$$S_{mix} = -R(x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)) \quad (1.3)$$

La dérivée partielle de G par rapport à x s'écrit alors

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right) = \Delta G + RT \ln\left(\frac{x}{1 - x}\right) \quad (1.4)$$

avec $\Delta G = G_{HS} - G_{BS}$. La condition d'équilibre s'écrit donc :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,P} = 0. \quad (1.5)$$

Avec $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$, x s'écrit alors

$$x = \frac{1}{1 + \exp[(\Delta H/R)(1/T - 1/T_{1/2})]}. \quad (1.6)$$

Cependant une telle équation résulte en une transition très graduelle, incapable de rendre compte des transitions observées pour nombre de composés (par exemple figure 1.6).

En 1972 C. P. Slichter et H. G. Drickamer proposent d'ajouter un terme d'interaction de la forme

$$\Gamma x(1 - x) \quad (1.7)$$

pour palier aux insuffisances de la description précédente.⁷² Γ est un paramètre supposé indépendant de la température en première approximation. L'enthalpie libre s'écrit alors

$$\Delta G = x\Delta H + \Gamma x(1-x) + T \left(R(x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)) - x\Delta S \right) \quad (1.8)$$

et la condition d'équilibre conduit à l'équation implicite

$$\ln \left(\frac{1-x}{x} \right) = \frac{\Delta H + \Gamma(1-2x)}{RT} - \frac{\Delta S}{R}. \quad (1.9)$$

Une lecture plus facile est obtenue en modifiant cette dernière équation pour exprimer T en fonction de x . L'impact de Γ peut alors se comprendre en considérant la dérivée dT/dx .

- $\Gamma < 2RT_{1/2}$, alors dT/dx est positif quelque soit x . Pour, toute valeur de T il y a une et une seule valeur de x . La transition présente une allure assez douce.
- $\Gamma = 2RT_{1/2}$, la transition est brutale et se produit pour $T = T_{1/2}$.
- $\Gamma > 2RT_{1/2}$, alors dT/dx s'annule pour deux valeurs de x , notées x_1 et x_2 avec $x_1 < x_2$, correspondant aux températures T_1 et T_2 . dT/dx est alors positive pour $x < x_1$ et $x > x_2$, négative pour $x_1 < x < x_2$. Cette situation constitue une condition nécessaire, quoique non suffisante, pour que le système présente une transition de spin avec hystérésis.

Ce modèle complété permet de retrouver les types de transition rencontrés expérimentalement. A ce stade, l'insertion d'un paramètre tel que Γ , bien qu'efficace, n'apporte pas d'éclaircissement sur les mécanismes microscopiques sous-jacents à la coopérativité. Dans son ouvrage, O. Kahn montre que Γ peut se réécrire sous la forme

$$\Gamma = 2\gamma_{BS-HS} - (\gamma_{BS-BS} + \gamma_{HS-HS}) \quad (1.10)$$

où γ_{BS-BS} est le paramètre d'interaction entre deux molécules BS, γ_{HS-HS} entre deux molécules HS et γ_{BS-HS} entre une molécule BS et une molécule HS. Ainsi Γ représente l'interaction entre molécules de spin différent par rapport à la moyenne des interactions entre molécules de même spin. Γ mesure donc la tendance des molécules à s'entourer de leurs semblables.

Il est possible de montrer que les modèles de Wajnflasz et Slichter et Drickamer sont tout à fait semblables, et l'inspection conduite sur Γ peut également l'être sur J . De la même façon que

le modèle de type Ising a été modifié pour prendre en compte la non-homogénéité de la transition de spin, le modèle des solutions régulières peut intégrer les évolutions proposées par M. Sorai et S. Seki.⁷⁹

Toutefois, à ce stade, la nature des interactions entre sites n'est pas élucidée. Les pistes existantes dans la littérature, ainsi qu'une étude conduite au cours de cette thèse sont présentées dans le chapitre 3.

1.2.5 Apport de la chimie quantique à la transition de spin

L'approche champ de ligands a permis, dans la section 1.2.2, d'expliquer de façon très efficace le phénomène de transition de spin. En effet, avec ce modèle, les paramètres qui gouvernent la transition sont mis en lumière, les conséquences de la transition sur la structure ou la spectroscopie du système également. Un autre avantage de cette approche paramétrée est de livrer une image intelligible de la transition quand les méthodes de chimie théorique, basées sur la densité électronique ou sur la fonction d'onde, conservent un caractère mystérieux. Toutefois, la modélisation thermodynamique des systèmes à transition de spin repose essentiellement, ainsi que le présente la section 1.2.4, sur des paramètres moléculaires (cf. figure 1.10) que seules les méthodes de chimie quantique peuvent atteindre.

Un premier défi à relever est l'élucidation de la géométrie moléculaire des complexes à transition de spin qui échappe parfois aux inspections expérimentales (résumé sur la figure 1.10 par les distances d_{bs} et d_{hs}). Viennent ensuite les paramètres énergétiques (positionnement respectif des états BS et HS). L'inspection des vibrations moléculaires représente un enjeu primordial puisqu'elles donnent accès à la partie essentielle de l'entropie. Enfin vient l'étude des autres propriétés spectroscopiques (vibrations, paramètre Mössbauer, Raman, etc.). Ces données calculées à l'échelle de la molécule ont fait l'objet de nombreuses études qui seront présentées dans le chapitre 3.

Néanmoins, les modèles présentés précédemment sont tout à fait explicites vis-à-vis de la nécessaire prise en compte des interactions inter-moléculaires. L'étude de complexes à transition de spin au sein de leur environnement représente un enjeu de premier plan pour les théoriciens

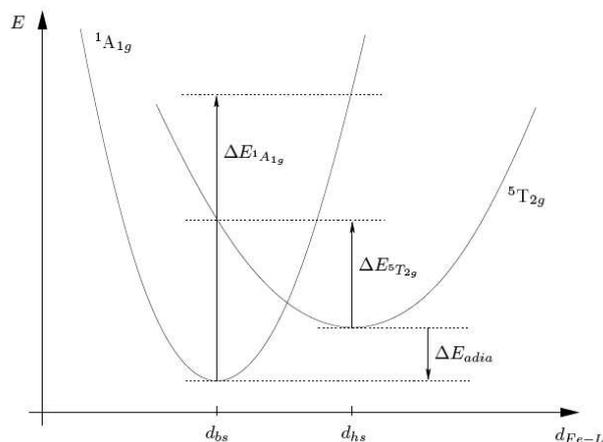


FIGURE 1.10 – Courbes d'énergie potentielle des états $^1A_{1g}$ et $^5T_{2g}$ d'un composé à transition de spin du fer(II) en fonction de l'allongement des distances Fe-ligand. La symétrie O_h est conservée.

afin d'atteindre les mécanismes qui régissent les différents types de transition.

1.3 Bistabilité rédox

La première évocation de l'utilisation de composés possédant une activité rédox dans le domaine de l'électronique moléculaire par A. Aviram et M. A. Ratner est apparue en 1974.² L'idée d'introduire au sein d'un domaine consacré entièrement à la circulation d'électrons, des systèmes qui présentent une sensibilité à ces mêmes électrons paraît, en effet, assez naturelle. Malgré cette affinité originelle, il faudra attendre la fin des années 1990 avant qu'émergent des systèmes mettant à profit l'activité rédox pour l'électronique moléculaire.^{17,18} Dans cette partie, quelques fonctions remplies par des molécules grâce à leur activité rédox sont présentées par le biais d'exemples. Ensuite, l'importance des porphyrines au sein de cette famille est soulignée.

1.3.1 Commutateurs moléculaires

Les commutateurs remplissent une fonction essentielle puisqu'ils permettent de former les portes logiques nécessaires dans les efforts de programmation. La réduction au niveau molécu-

laire de cette fonction est donc un passage obligé vers la nanoélectronique. Ils sont également utiles dans les composants mémoires de type « crossbar ». ⁸⁰

La réduction à l'échelle moléculaire repose sur un montage métal – molécule – métal qui doit posséder (au moins) deux états stables, l'un présentant une résistance importante, l'autre une résistance faible. ⁸¹

En 1999, C. P. Collier *et al.* présentent un tel agencement ⁸² basé sur l'utilisation des rotaxanes (cf. figure 1.11). Les rotaxanes consistent en deux, ou plus, parties imbriquées entre elles. Une de ces parties présente une courbure, des sites fonctionnalisés, ainsi que deux butées à ses extrémités. Le second élément est constitué d'un anneau qui se retrouve piégé autour de la première partie. ⁸³ Dans la mesure où aucun lien covalent ne vient se placer entre les deux parties du rotaxane, l'anneau est libre de se déplacer sous l'influence d'un paramètre, ici le degré d'oxydation de la molécule.

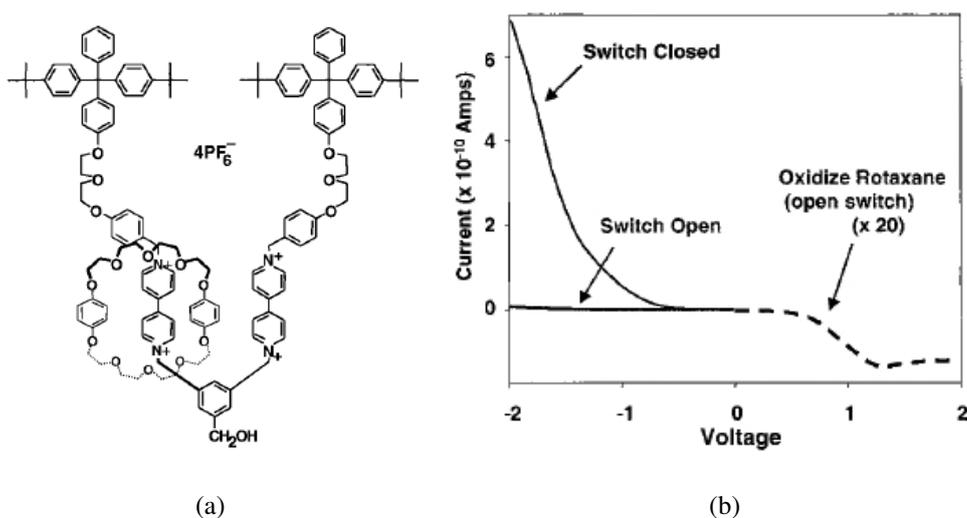


FIGURE 1.11 – (a) Rotaxane. (b) Evolution du courant en fonction de la tension appliquée. L'état du commutateur (ouvert ou fermé) est sondé en appliquant des tensions négative. L'interrupteur est ouvert en oxydant les molécules par une tension plus grande que +0,7 V.

Dans le montage de C. P. Collier *et al.*, une mono-couche de rotaxane (cf. figure 1.11) est déposée entre deux électrodes. Deux comportements sont alors observés. Initialement, une tension négative est appliquée et le courant augmente rapidement, un comportement qui s'avère

reproductible. Cette transmission est due essentiellement à un effet tunnel résonnant via les états électroniques des molécules. Le commutateur est ouvert en appliquant une tension positive supérieure à une tension seuil (0,7 V). Le rotaxane est alors oxydé de façon non réversible, l'anneau change de position et la résonance n'est plus assurée. La tension négative permet alors, à nouveau, de sonder l'état du commutateur.

Les auteurs ont démontré qu'en associant plusieurs de ces montages, les portes logiques ET ou OU peuvent être construites.

1.3.2 Hystérèse induite par la molécule

En 2002 X. Duan *et al.* présentent l'association d'un transistor à effet de champ nanométrique (*NanoWire Field Effect Transistor*, NW-FET) de silicium semi-conducteur avec une phthalocyanine de cobalt(II) CoPc (cf. figure 1.12).⁸⁴ L'espèce rédox, déposée sur la surface oxydée, va alors agir comme un réservoir de charges. Ces charges vont moduler la conductance dans le canal, entre source et drain, qui pourra alors prendre deux valeurs possibles suivant les deux états rédox des molécules. Ces états sont imposés par l'application d'une tension de grille (*gate voltage* en anglais, V_G).

Ce comportement est présenté sur la figure 1.13. La conductance $G = I/V_{SD}$ est reportée en fonction de la tension de grille appliquée. Avant l'addition de CoPc (courbe verte), la réponse est caractéristique d'un FET et ne présente pas d'hystérésis remarquable. Au contraire, une fois la fonctionnalisation réalisée (courbe rouge), un cycle d'hystérésis apparaît de façon reproductible. Ainsi pour la même valeur nulle de V_G , deux conductances peuvent être lues selon l'histoire du matériau. Un effet mémoire est obtenu. La stabilité de cette hystérèse a été contrôlée en mesurant G pour V_{SD} fixé, tandis que des impulsions V_G successives de +10 V et -10 V réalisent la commutation entre les états de haute (état *on*) et de faible (état *off*) conductance.

Dans cet exemple, l'effet mémoire est généré par la présence d'une espèce rédox, mais n'est pas porté directement par cette molécule. L'activité hystérétique est due à la présence de la couche d'oxyde isolant à la surface du nano-fil.

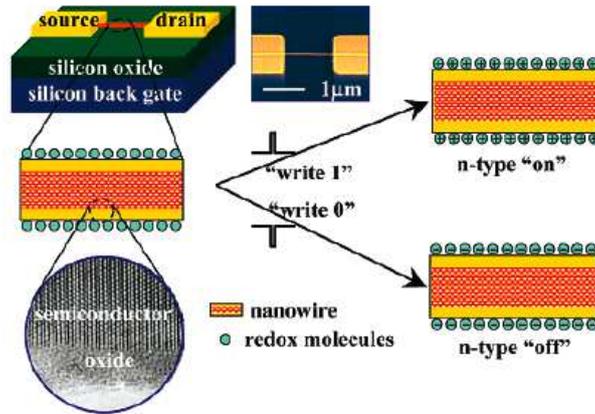


FIGURE 1.12 – Représentation schématique du montage proposé par X. Duan *et al.*. La surface d’oxyde de silicium est fonctionnalisée par des phtalocyanines de cobalt(II). L’application d’une tension de grille V_G et entre la source et le canal V_{SD} conduit alors à un comportement hystérétique.⁸⁴

1.3.3 Hystérèse moléculaire

Dans cette partie sont présentés le principe d’obtention d’un comportement hystérétique au niveau d’une molécule possédant une activité rédox ainsi que différents exemples. Le but est donc d’obtenir des espèces capables de se trouver dans deux états d’oxydation différents sur une large gamme de tension.^{85–87}

L’idée générale est d’associer les réactions d’oxydoréduction avec une modification structurale, comme résumé dans le schéma carré présenté figure 1.14. Alors, partant de la relation entre l’enthalpie libre et le potentiel standard $\Delta G^0 = -nFE^0$ (n est le nombre d’électrons échangés lors du processus rédox), une relation entre les constantes d’équilibre $K_1 = [\text{Structure 2}] / [\text{Structure 1}]$, $K_2 = [\text{Structure 2}]^+ / [\text{Structure 1}]^+$ et les potentiels standard E_1^0 et E_2^0 apparaît :

$$\frac{K_2}{K_1} = \exp\left(\frac{F}{RT}(E_1^0 - E_2^0)\right) \quad (1.11)$$

Par conséquent, si un système présente une plus grande stabilité sous la première structure pour sa forme réduite, mais une structure 2 plus stable pour sa forme oxydée, il vient que

$$K_2 = \frac{[\text{Structure 2}]^+}{[\text{Structure 1}]^+} > 1 > \frac{[\text{Structure 2}]}{[\text{Structure 1}]} = K_1 \quad (1.12)$$

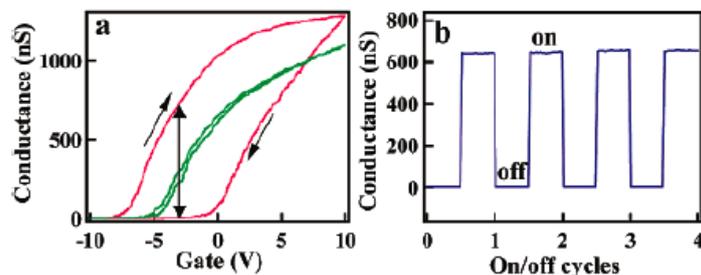


FIGURE 1.13 – (a) Conductance $G = I/V_{SD}$ en fonction de la tension de grille V_G pour un NW-FET de semi-conducteur avant (vert) et après fonctionnalisation par une phthalocyanine de cobalt(II) (rouge). L'enregistrement est réalisé avec $V_{SD} = 0,1$ V. (b) Cycles réversibles entre les états *on* et *off* par application d'impulsions V_G entre +10 et -10 V.⁸⁴

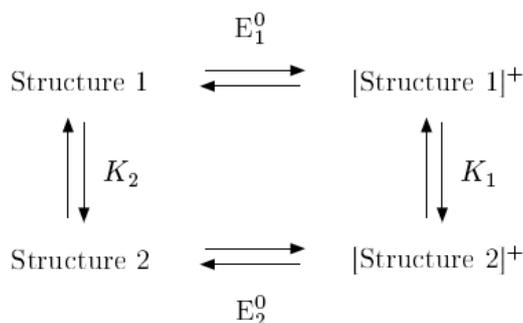


FIGURE 1.14 – Schéma de principe d'une hystérésis rédox moléculaire. E_1^0 et E_2^0 sont les potentiels standard d'oxydoréduction des structures 1 et 2 ; K_1 est la constante d'équilibres entre les formes oxydées, K_2 entre les forme réduites.

et donc, d'après l'équation 1.11

$$E_1^0 > E_2^0. \quad (1.13)$$

Ainsi, un décalage des potentiels d'oxydation et de réduction de l'espèce est créé et pour un potentiel compris entre E_1^0 et E_2^0 , deux états d'oxydation sont accessibles.

Une famille de complexes de carbonyle $[M(\text{CO})_2\text{L}_x]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $L =$ ligand phosphine) répond à ce mécanisme en impliquant une isomérisation *cis* – *trans* (vis-à-vis des CO) entre les étapes d'oxydation et de réduction.^{88–90} Par exemple, le complexe *cis*- $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{pompom})_2]$

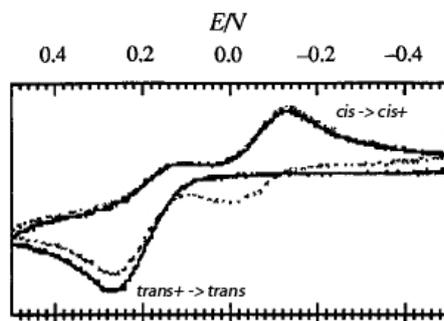


FIGURE 1.15 – Voltamogramme cycliques de *cis*-[Cr(CO)₂(pompom)₂] dans CH₂Cl₂, [Bu₄N][PF₆] 0,1 M, 293 K, 0.5 V s⁻¹. La forme *cis* est oxydée, tandis que c'est la forme *trans* qui est réduite.⁸⁸

(pompom = [(MeO)₂PCH₂]₂) présente une plus grande stabilité pour la configuration à 18 électrons, alors que pour la forme oxydée à 17 électrons, c'est la forme *trans* qui l'emporte. Ainsi, les potentiels d'oxydation et de réduction sont décalés (cf. figure 1.15).⁸⁸

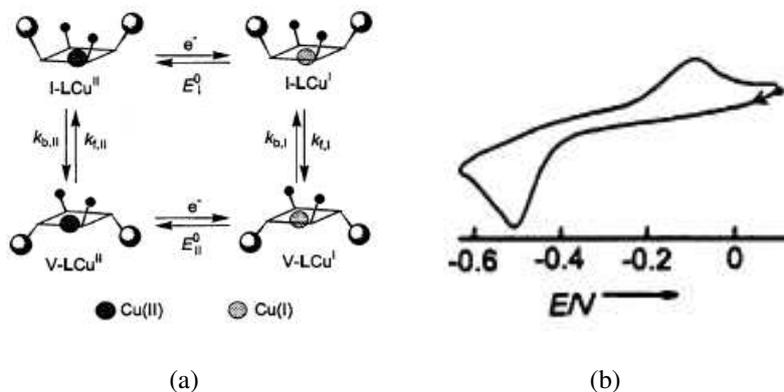


FIGURE 1.16 – (a) Schéma carré des équilibres entre les structures oxydées et réduites du complexe LCu de cuivre. (b) Voltamogramme cyclique de LCu solide inséré dans une microélectrode d'or, dans H₂O + KNO₃ à 0,1 mol.L⁻¹. Enregistrement 0,02 V.s⁻¹.⁹⁰

D'autres cas ne font pas intervenir une réorganisation de la sphère de coordination du métal mais une modification de la géométrie du ligand. C'est le cas du complexe de cuivre présenté en 2004 par C. Bucher *et al.*⁹⁰ En effet, le ligand 1,8-diférocénylméthyl-4,11-diméthyl-1,4,8,11-tetraazacyclotétra-décane (**L**) présente deux conformations adoptées préférentiellement selon le

degré d'oxydation du cuivre (cf. figure 1.16). L'équilibre qui prend place induit alors une hysté-
rèse rédox.

Ce dernier exemple illustre l'intérêt que peut présenter un ligand flexible, *i.e.* capable d'exis-
ter sous au moins deux conformations stables. La molécule cible recherchée à présent doit (i)
posséder une activité rédox, et (ii) présenter une grande flexibilité. Les chasseurs de systèmes
bistables rédox ont alors jeté leur dévolu sur les ligands porphyrines qui cumulent ces exigences.

1.3.4 Les porphyrines

Présentation

La structure des porphyrines consiste en quatre anneaux pyrroles liés par un simple pont car-
boné (cf. figure 1.17). La base libre PH_2 est biprotonnée sur deux des quatre atomes d'azote. Sa
double déprotonation conduit à un ligand P^{2-} qui se coordonne de façon stable avec de nombreux
ions métalliques (Zn^{2+} , Co^{2+}). Les porphyrines possèdent un fort caractère aromatique. Cette

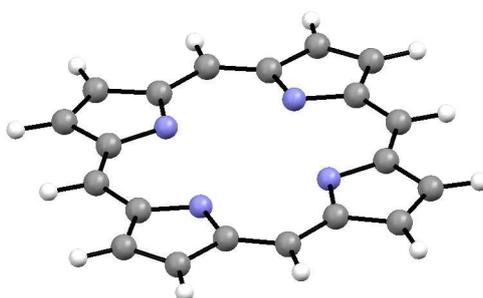


FIGURE 1.17 – Structure d'une porphyrine déprotonée P^{2-} . Les atomes d'azote sont représentés
en bleu, ceux de carbone en gris, et les atomes d'hydrogène en blanc.

caractéristique leur permet d'atteindre plusieurs degrés d'oxydations stables, pouvant conduire
à une espèce radicalaire, ou di-radicalaire (cationique ou anionique). Une activité rédox supplé-
mentaire peut également venir de l'ion métallique coordonné (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+}). Les potentiels
rédox du complexe résultant sont évidemment dépendants de la nature du métal, mais aussi des
substituants de la porphyrine, ou encore de la présence de ligands axiaux.⁹¹ Depuis les années
1970, ces molécules ont donné lieu à d'innombrables études pour différentes raisons. En parti-

culier, à cause du rôle capital qu'ils occupent dans les processus biologiques avec la famille des hèmes.^{92,93} Une activité qui a également été largement mise à profit pour forger de nouveaux catalyseurs.⁹⁴

Les porphyrines au CEA

Depuis 1998, le Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique du CEA Grenoble est impliqué dans le développement d'une famille de porphyrines bridées chirales et bistables. Le premier exemple a été présenté par J. C. Marchon *et al.* (cf. figure 1.18).^{95,96} La longueur de la bride est variable (n varie de 8 à 16) et sa forme déprotonée se coordonne avec divers métaux de transition.

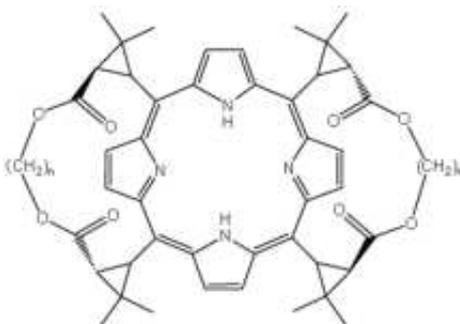


FIGURE 1.18 – Porphyrine bridée.^{95,96}

La porphyrine correspondant à $n = 8$ a bénéficié d'une inspection détaillée, dans la mesure où elle présente plusieurs conformations stables (cf. figure 1.19).⁹⁵⁻⁹⁹ En effet, en fonction de l'ion métallique, différents atropoisomères sont observés. Ainsi pour le complexe de nickel(II) on obtient la forme $\alpha\beta\alpha\beta$ dite *open* alors que le complexe de zinc(II) présente un équilibre entre cette forme ouverte et la forme 4α dite *closed*.

L'objectif poursuivi est d'utiliser l'équilibre entre les deux conformations pour rentrer dans un cycle carré (cf. figure 1.14). Cependant, il semblerait que le rayon ionique de l'ion central joue un rôle essentiel dans le changement de configuration de la porphyrine. En choisissant judicieusement l'ion central, il est possible que le changement de rayon ionique accompagnant l'activité

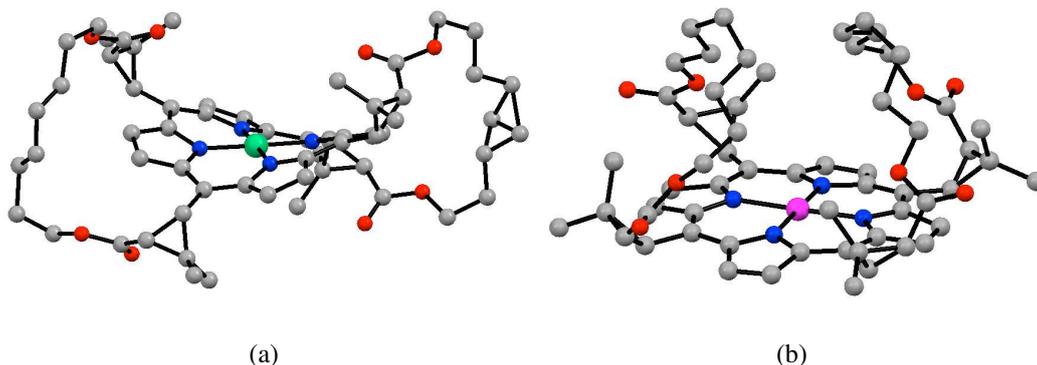


FIGURE 1.19 – Structures cristallographiques de (a) NiBCP-8 (*open*) et (b) ZnBCP-8 (*closed*).

rédox soit suffisant pour modifier l'équilibre de conformations et ainsi aboutir à une hystérésis rédox. Cette étude est toujours en cours avec des familles nouvelles de porphyrines permettant de contrôler également la coordination axiale.

Approche quantique de la structure électronique

Compte-tenu de leur implication dans de nombreux mécanismes biologiques ainsi que le nombre important d'applications possibles, les porphyrines ont été le centre d'une intense activité de calcul.^{100–107} Toutefois, les propriétés intrinsèques des porphyrines, qui font leur intérêt, causent également de nombreuses difficultés dans leur modélisation. Ainsi, les optimisations de géométrie de ces composés sont souvent délicates, une conséquence de la grande flexibilité de ces ligands.

La labilité électronique de ces composés ainsi que la présence de couches ouvertes rend les approches DFT parfois inopérantes.¹⁰⁸ Les stratégies employées pour surmonter ces difficultés seront présentées dans les chapitres 2 et 4.

1.4 Tautomérisme de valence

Les contributions à la bistabilité des systèmes à transition de spin d'une part et des systèmes rédox d'autre part s'est prolongée avec l'émergence il y a trente ans de composés réunissant le transfert de charge et le changement de spin, les complexes à tautomérisme de valence.

1.4.1 Définitions

Les complexes à tautomérisme de valence combinent des ligands possédant une activité rédox et des métaux de transition avec au moins deux degrés d'oxydation accessibles. Ils possèdent deux états électroniques proches en énergie et une structure électronique localisée. L'environnement conditionne grandement la distribution de charge dans le système et, à l'image du phénomène de transition de spin, une perturbation extérieure peut accomplir une conversion réversible entre les deux états électroniques. Le premier exemple de complexe à tautomérisme de valence a été présenté en 1980 par R. M. Buchanan et C. G. Pierpont. Il s'agissait d'un complexe de cobalt associé avec un ligand quinone.¹⁰⁹ Cette chimie reste à la base de la plupart de ces complexes, même si de nouvelles voies sont apparues après les années 2000.¹¹⁰

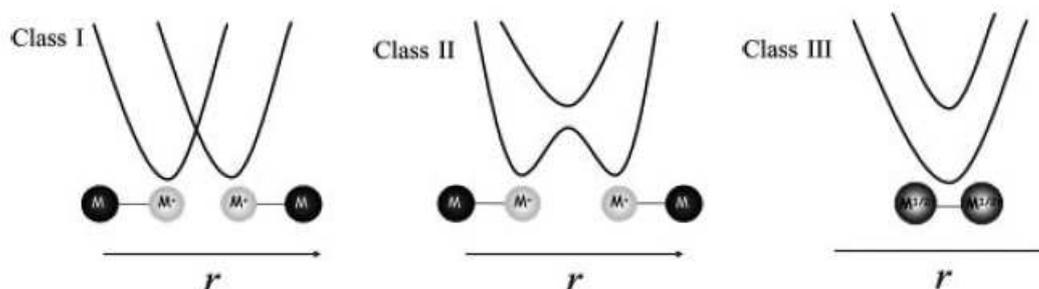


FIGURE 1.20 – Courbes d'énergie potentielle adiabatiques pour des composés à valence mixte. L'interaction entre les sites augmente depuis la Classe I jusqu'à la Classe III.^{110,112}

Ces composés font partie de la famille plus large des composés à valence mixte. Ces derniers consistent en au moins deux sites rédox reliés par un pont assurant le transfert électronique.¹¹¹ En fonction de la force de l'interaction entre les sites, M. B. Robin et P. Day proposent une

classification des composés à valence mixte en trois groupes (cf. figure 1.20).¹¹²

Pour les composés de la Classe I, l'interaction entre les sites est si faible que les propriétés du système correspondent aux propriétés de chaque centre pris séparément. Au contraire, dans la Classe III, l'interaction est si forte que l'électron est complètement délocalisé sur la molécule. Enfin, dans le cas de la Classe II, l'interaction est modérée et n'a pratiquement aucun effet au voisinage des positions d'équilibre. En revanche, le point de croisement des courbes laisse place à une barrière énergétique entre les deux fonds de puits. Ainsi, l'électron est localisé sur un des sites rédox et le transfert électronique intramoléculaire (*i.e.* le passage d'un puits à l'autre) ne peut se produire qu'en passant la barrière, sous l'effet d'une perturbation extérieure.

Une première famille de ce genre de composés à valence mixte de Classe II a été initiée par les études de C. Creutz et H. Taube sur des complexes dinucléaires de ruthénium.¹¹³ La famille qui nous intéresse met en jeu un partenaire métallique (le plus souvent le cobalt) avec un ligand dit « non-innocent » (en général de type quinone, cf. figure 1.21) qui va participer au transfert électronique réversible propre aux composés de Classe II. L'équilibre prend alors place entre les formes $M^{n+}-L$ et $M^{(n+1)+}-L^-$. Le changement de distribution électronique provoque également une modification du spin du complexe.

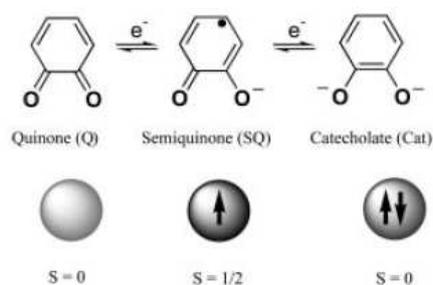


FIGURE 1.21 – Le ligand quinone et ses formes oxydées.¹¹⁰

1.4.2 Manifestations du tautomérisme de valence

L'équilibre présenté peut être contrôlé par une perturbation extérieure et l'état du complexe peut alors être suivi, en détectant le signal RPE, le spectre d'absorption UV ou EXAFS, ou

encore, à l'image de la transition de spin, grâce au signal magnétique. Une autre similitude avec la transition de spin, vient des perturbations utilisées pour provoquer le transfert électronique intramoléculaire.

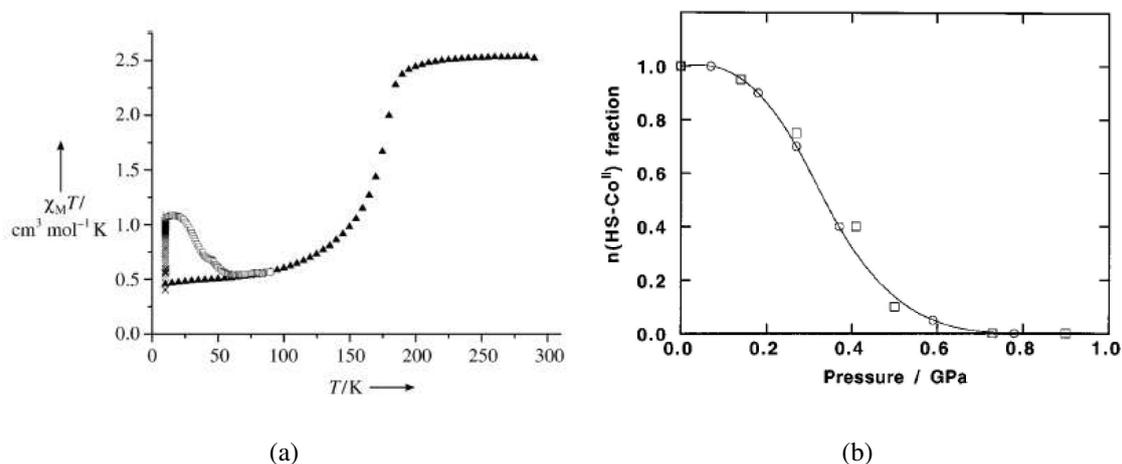


FIGURE 1.22 – Transfert électronique intramoléculaire induit par (a) la température,¹¹⁴ (a) la lumière¹¹⁴ ou (b) la pression.¹¹⁵ Complexe $[\{Co(cth)\}_2(dhbq)](PF_6)_2$ (dhbq= 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone déprotonée) pour (a), $[Co-(3,5-DTBSQ)_2(phen)].C_6H_5CH_3$ pour (b).

En effet, la perturbation la plus usitée pour le tautomérisme de valence reste la température (cf. figure 1.22 (a)) et de même que pour la transition de spin, différentes formes de transition sont possibles, y compris avec un cycle d'hystérésis.¹¹⁶ Le transfert peut également être provoqué par des impulsions lumineuses (cf. figure 1.22 (a))¹¹⁴ ou encore par la pression (cf. figure 1.22 (b)).¹¹⁵

Les manifestations physiques du tautomérisme de valence sont donc très proches de ce qui a été observé pour la transition de spin (section 1.2). La parenté entre les systèmes se poursuit dans leur modélisation. En effet, tous les modèles développés pour les matériaux à transition de spin restent applicables aux composés à tautomérisme de valence.¹ La seule différence notable entre les deux phénomènes est la modification de la valence de l'ion métallique. Toutefois, la transition de spin fait intervenir un peuplement des orbitales e_g anti-liantes, or celles-ci s'avèrent être plus délocalisées sur les ligands. Ainsi, une redistribution électronique accompagnant la transition de spin n'est pas à exclure, un problème sur lequel nous reviendrons dans le chapitre 3.

Conclusion

La réduction à l'échelle moléculaire du phénomène de bistabilité n'a été possible qu'en mettant à profit l'immense richesse de l'ingénierie chimique qui a su exploiter au mieux les caractéristiques extraordinaires de l'outil privilégié qu'est l'électron : sa charge et son spin.

Cette progression rapide s'est faite dans un dialogue permanent entre expérience et théorie afin d'élucider les mécanismes régissant le comportement de ces objets. Les inspections à l'échelle moléculaire ainsi que les modélisations macroscopiques ont apporté des éléments précieux dans la conception de nouvelles molécules répondant aux exigences de l'électronique moléculaire.

Le mystère n'est pourtant pas complètement dévoilé et c'est dans cet esprit que s'est déroulé le travail de thèse présenté dans ce manuscrit concentré sur la genèse de comportements hystériques dans les systèmes à transition de spin et dans les complexes de porphyrine. Les outils utilisés dans ce travail sont présentés au chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] Kahn, O. ; Launay, J. P. *Chemtronics* **1988**, 3, 140.
- [2] Aviram, A. ; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277-283.
- [3] Joachim, C. ; Gimzewski, J. K. ; Aviram, A. *Nature* **2000**, 408, 541-548.
- [4] Alivisatos, P. ; Barbara, P. F. ; Castleman, A. W. ; Chang, J. ; Dixon, D. A. ; Klein, M. L. ; McLendon, G. L. ; Miller, J. S. ; Ratner, M. A. ; Rossky, P. J. ; Stupp, S. I. ; Thompson, M. E. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1297-1336.
- [5] Flood, A. H. ; Stoddart, J. F. ; Steuerman, D. W. ; Heath, J. R. M. E. *Science* **2004**, 306, 2055-2056.
- [6] Ratner, M. A. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 401-414.
- [7] Wassel, R. A. ; Gorman, C. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5120-5123.
- [8] Muller, D. A. ; Sorsch, T. ; Moccio, S. ; Baumann, F. H. ; Evans-Lutterodt, K. ; Timp, G. *Nature* **1999**, 399, 758-761.
- [9] Meindl, J. D. ; Chen, Q. ; Davis, J. A. *Science* **2001**, 293, 2044-2049.
- [10] Kahn, O. *Molecular Magnetism* ; John Wiley & Sons : New York, 1993.
- [11] Leuenberger, M. N. ; Loss, D. *Nature* **2001**, 410, 789-793.
- [12] Bogani, L. ; Wernsdorfer, W. *Nature Mater.* **2008**, 7, 179-186.
- [13] Mannini, M. ; Pineider, F. ; Sainctavit, P. ; Danieli, C. ; Otero, E. ; Sciancalepore, C. ; Talarico, A. M. ; Arrio, M.-A. ; Cornia, A. ; Gatteschi, D. ; Sessoli, R. *Nature Mater.* **2009**, 8, 194-197.
- [14] Kahn, O. ; Martinez, C. J. *Science* **1998**, 279, 44-48.
- [15] Kahn, O. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1996**, 1, 547-554.
- [16] Létard, J.-F. ; Guionneau, P. ; Goux-Capes, L. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 221-249.
- [17] Huang, Y. ; Duan, X. ; Lauhon, L. J. ; Kim, K.-H. ; Lieber, C. M. *Science* **2001**, 294, 1313-1317.
- [18] Liu, Z. ; Yasserli, A. A. ; Lindsey, J. S. ; Bocian, D. F. *Science* **2003**, 302, 1543-1545.
- [19] Sessoli, R. ; Gatteschi, D. ; Caneschi, A. ; Novak, M. A. *Nature* **1993**, 365, 141-143.
- [20] Lin, P.-H. ; Burchell, T. J. ; Ungur, L. ; Chibotaru, L. F. ; Wernsdorfer, W. ; Murugesu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9489-9492.

- [21] Visinescu, D.; Madalan, A. M.; Andruh, M.; Duhayon, C.; Sutter, J.-P.; Ungur, L.; Van den Heuvel, W.; Chibotaru, L. F. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11808-11814.
- [22] Chibotaru, L. F.; Ungur, L.; Soncini, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4126-4129.
- [23] Chibotaru, L. F.; Ungur, L.; Aronica, C.; Elmoll, H.; Pilet, G.; Luneau, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12445-12455.
- [24] Bernot, K.; Luzon, J.; Bogani, L.; Etienne, M.; Sangregorio, C.; Shanmugam, M.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5573-5579.
- [25] Maurice, R.; Bastardis, R.; de Graaf, C.; Suaud, N.; Mallah, T.; Guihéry, N. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2977-2984.
- [26] Cambi, L.; Gagnasso, A. *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1931**, *13*, 809.
- [27] Cambi, L.; Szegö, L.; Gagnasso, A. *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1932**, *15*, 266.
- [28] Cambi, L.; Szegö, L.; Gagnasso, A. *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1932**, *15*, 329.
- [29] Cambi, L.; Szegö, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, *70*, 2067.
- [30] Griffith, J. S. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1956**, *235*, 23-36.
- [31] Ballhausen, C. J.; Liehr, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 538-542.
- [32] Stoufer, R. C.; Busch, D. H.; Hadley, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3732-3734.
- [33] Baker Jr., W. A.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184-1188.
- [34] Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Ross, I. G. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1964**, *280*, 235-257.
- [35] van Koningsbruggen, P. J.; Maeda, Y.; Oshio, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 259-324.
- [36] Murray, K. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3101.
- [37] Garcia, Y.; Gütlich, P. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 49-62.
- [38] Goodwin, H. A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 23-47.
- [39] Gütlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419-427.
- [40] Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Munoz, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121-141.
- [41] Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Munoz, M. C.; Gütlich, P.; Ksenofontov, V.; Spiering, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 167-193.
- [42] Toftlund, H.; McGarvey, J. J. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 151-166.

- [43] Halcrow, M. A. *Polyhedron* **2007**, *26*, 3523-3576.
- [44] Halcrow, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 278-289.
- [45] Kitchen, J. A. ; Brooker, S. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2072-2092.
- [46] Chastanet, G. *Photomagnétisme de matériaux à transition de spin*, Thesis, Université Bordeaux I, 2002.
- [47] Ritter, G. ; Koenig, E. ; Irler, W. ; Goodwin, H. A. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 224-228.
- [48] Spiering, H. ; Meissner, E. ; Köppen, H. ; Müller, E. W. ; Gütlich, P. *Chem. Phys.* **1982**, *68*, 65-71.
- [49] Gütlich, P. *Struct. Bonding* **1981**, *44*, 83-195.
- [50] König, E. ; Ritter, G. ; Kulshreshtha, S. K. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 219-234.
- [51] Sorai, M. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 153-170.
- [52] Tuchagues, J.-P. ; Bousseksou, A. ; Molnar, G. ; McGarvey, J. J. ; Varret, F. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 85-103.
- [53] Roux, C. ; Zarembowitch, J. ; Itié, J.-P. ; Polian, A. ; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 574-580.
- [54] Bargeron, C. B. ; Avinor, M. ; Drickamer, H. G. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1338-1339.
- [55] Ksenofontov, V. ; Gaspar, A. B. ; Gütlich, P. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 23-64.
- [56] Roux, C. ; Zarembowitch, J. ; Gallois, B. ; Granier, T. ; Claude, R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273-2279.
- [57] Boillot, M.-L. ; Sour, A. ; Delhaès, P. ; Mingotaud, C. ; Soyer, H. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190*, 47-59.
- [58] Boillot, M.-L. ; Pillet, S. ; Tissot, A. ; Rivière, E. ; Claiser, N. ; Lecomte, C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4729-4736.
- [59] Decurtins, S. ; Gütlich, P. ; Köhler, C. P. ; Spiering, H. ; Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1.
- [60] Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543-548.
- [61] Ordejón, B. ; de Graaf, C. ; Sousa, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13961-13968.
- [62] Suaud, N. ; Bonnet, M.-L. ; Boilleau, C. ; Labèguerie, P. ; Guihéry, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 715-722.

- [63] Graf, M.; Wolmershäuser, G.; Kelm, H.; Demeschko, S.; Meyer, F.; Krüger, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 950-953.
- [64] König, E.; Ritter, G. *Sol. State Comm.* **1976**, *18*, 279-282.
- [65] Guionneau, P.; Létard, J.-F.; Yufit, D. S.; Chasseau, D.; Bravic, G.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Kahn, O. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 985-994.
- [66] Guionneau, P.; Le Gac, F.; Lakhoufi, S.; Kaiba, A.; Chasseau, D.; Létard, J.-F.; Négrier, P.; Mondieig, D.; Howard, J. A. K.; Léger, J.-M. *J. Phys. : Condens. Matter* **2007**, *19*, 326211.
- [67] Weber, B.; Bauer, W.; Obel, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10098-10101.
- [68] Köppen, H.; Müller, E. W.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Meissner, E.; Gütllich, P. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91*, 348-352.
- [69] Real, J. A.; Bolvin, H.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Kahn, O.; Zarembowitch, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4650-4658.
- [70] Spiering, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 171-195.
- [71] Wajnfłasz, J. *Phys. Stat. Solidi* **1970**, *40*, 537.
- [72] Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142.
- [73] Bousseksou, A.; Nasser, J.; Linares, J.; Boukheddaden, K.; Varret, F. *J. Phys.* **1992**, 1381-1403.
- [74] Bousseksou, A.; Varret, F.; Nasser, J. *J. Phys.* **1993**, 1463-1473.
- [75] Bousseksou, A.; Constant-Macuado, H.; Varret, F. *J. Phys.* **1995**, 747-760.
- [76] Boukheddaden, K.; Shteto, I.; Hôo, B.; Varret, F. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 14796-14805.
- [77] Nishino, M.; Boukheddaden, K.; Miyashita, S. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 012409.
- [78] Klinduhov, N.; Chernyshov, D.; Boukheddaden, K. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 094408.
- [79] Sorai, M.; Seki, S. *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 555-570.
- [80] Chen, Y.; Jung, G.-Y.; Ohlberg, D. A. A.; Li, X.; Stewart, D. R.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; Stoddart, J. F.; Williams, R. S. *Nanotech.* **2003**, *14*, 462-468.
- [81] Chen, Y.; Ohlberg, D. A. A.; Li, X.; Stewart, D. R.; Williams, R. S.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; Stoddart, J. F.; Olynick, D. L.; Anderson, E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1610-1612.
- [82] Collier, C. P.; Wong, E. W.; Belohradský, M.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Kuekes, P. J.; Williams, R. S.; Heath, J. R. *Science* **1999**, *285*, 391-394.

- [83] Balzani, V. ; Gómez-López, M. ; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405-414.
- [84] Duan, X. ; Huang, Y. ; Lieber, C. M. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 487-490.
- [85] Shi, D. X. ; Song, Y. L. ; Zhang, H. X. ; Jiang, P. ; He, S. T. ; Xie, S. S. ; Pang, S. J. ; Gao, H.-J. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3203-3205.
- [86] Shi, D. X. ; Song, Y. L. ; Zhu, D. B. ; Zhang, H. X. ; Xie, S. S. ; Pang, S. J. ; Gao, H.-J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1103-1105.
- [87] Feng, M. ; Guo, X. ; Lin, X. ; He, X. ; Ji, W. ; Du, S. ; Zhang, D. ; Zhu, D. ; Gao, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15338-15339.
- [88] Cummings, D. A. ; McMaster, J. ; Rieger, A. L. ; Rieger, P. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 4362-4368.
- [89] Pombeiro, A. J. L. ; Guedes da Silva, M. F. C. ; Lemos, M. A. N. D. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 53-80.
- [90] Bucher, C. ; Moutet, J.-C. ; Pécaut, J. ; Royal, G. ; Saint-Aman, E. ; Thomas, F. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3777-3779.
- [91] Kadish, K. ; Smith, K. ; Guillard, R., Eds. ; *The Porphyrin Handbook* ; Elsevier Science : 2003.
- [92] Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456.
- [93] Mansuy, D. *C. R. Chimie* **2007**, *10*, 392-413.
- [94] Cheung, K.-C. ; Wong, W.-L. ; Ma, D.-L. ; Lai, T.-S. ; Wong, K.-Y. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2367-2385.
- [95] Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Marchon, J.-C. *Chem. Commun.* **2001**, 1644-1645.
- [96] Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Haddad, R. ; Shelnut, J. A. ; Marchon, J.-C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2956-2960.
- [97] Haddad, R. E. ; Gazeau, S. ; Pécaut, J. ; Marchon, J.-C. ; Medforth, C. J. ; Shelnut, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1253-1268.
- [98] Maheut, G. ; Castaings, A. ; Pécaut, J. ; Daku, L. M. L. ; Pescitelli, G. ; Di Bari, L. ; Marchon, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6347-6356.
- [99] Daku, L. M. L. ; Castaings, A. ; Marchon, J.-C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5164-5176.
- [100] Ghosh, A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 189-198.

- [101] Ghosh, A. ; Gonzalez, E. ; Vangberg, T. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1363-1367.
- [102] Dey, A. ; Ghosh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3206-3207.
- [103] Liao, M.-S. ; Scheiner, S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 205-219.
- [104] Johansson, M. P. ; Sundholm, D. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 3229-3236.
- [105] Ghosh, A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 943-954.
- [106] Kamiya, K. ; Yamamoto, S. ; Shiraishi, K. ; Oshiyama, A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6866-6872.
- [107] Parusel, A. B. J. ; Wondimagegn, T. ; Ghosh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6371-6374.
- [108] Leung, K. ; Rempe, S. B. ; Schultz, P. A. ; Sproviero, E. M. ; Batista, V. S. ; Chandross, M. E. ; Medforth, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3659-3668.
- [109] Buchanan, R. M. ; Pierpont, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4951-4957.
- [110] Evangelio, E. ; Ruiz-Molina, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2957.
- [111] Sutin, N. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 275-282.
- [112] Robin, M. B. ; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* **1967**, *10*, 247-422.
- [113] Creutz, C. ; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086-1094.
- [114] Carbonera, C. ; Dei, A. ; Létard, J.-F. ; Sangregorio, C. ; Sorace, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3136-3138.
- [115] Roux, C. ; Adams, D. M. ; Itié, J. P. ; Polian, A. ; Hendrickson, D. N. ; Verdaguier, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2846-2852.
- [116] Jung, O.-S. ; Jo, D. H. ; Lee, Y.-A. ; Conklin, B. J. ; Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 19-24.

Chapitre 2

Aspects méthodologiques

« On ne percevra jamais autre chose que des accidents dans les choses de la nature, et de ces derniers nous n'avons d'idée claire que si les essences nous sont d'abord connues. »

Baruch Spinoza, *Traité de la réforme et de l'entendement* (1661).

Introduction

Les propriétés exotiques des molécules présentées dans le chapitre précédent sont intimement liées à leur structure électronique. Ainsi la révélation des mécanismes sous-jacents ne saurait se faire sans une description précise du comportement des électrons de ces systèmes. Fort heureusement, le vingtième siècle a apporté nombre d'outils pour progresser dans cette voie, et les méthodes actuelles de chimie quantique s'avèrent efficaces dans le traitement de nos systèmes bistables. Dans ce chapitre, après avoir introduit le problème de la description des édifices polyélectroniques, plusieurs méthodes seront présentées, permettant de traiter le problème de la corrélation électronique. Les approches de la corrélation dynamique sont discutées à l'aide de travaux menés au cours de la thèse sur des complexes de fer(II). Enfin, l'apport des orbitales locales est introduit, illustré par une étude que nous avons menée sur un complexe de cobalt(II).

2.1 Traitement du problème polyélectronique^{1,2}

2.1.1 Le problème polyélectronique

L'approche de la structure électronique des molécules se fait par le biais de la mécanique quantique. Alors, toute l'information recherchée est contenue dans la fonction d'onde régie par l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

où Ψ est une fonction à N électrons et E la valeur propre de l'hamiltonien \hat{H} . Dans le cas des molécules, l'hamiltonien s'écrit comme la somme de la contribution cinétique des noyaux \hat{T}_N , celle des électrons \hat{T}_e , de la répulsion entre les noyaux \hat{V}_{NN} , celle entre les électrons \hat{V}_{ee} et de l'attraction noyaux-électrons \hat{V}_{Ne}

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}. \quad (2.2)$$

Dans la mesure où la masse des noyaux est bien plus importante que celle des électrons, leurs mouvements sont bien plus lents que ceux des électrons. Ainsi, les positions des noyaux peuvent être considérées comme des paramètres dans l'étude du problème électronique. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer.³ La fonction d'onde peut alors se factoriser sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique. Dans notre cas, seule la partie électronique sera étudiée. Elle s'obtient en résolvant l'équation de Schrödinger électronique

$$\hat{H}_e = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

écrite en unité atomiques, les sommations sur i concernant les électrons, celles sur A les noyaux.

Les deux premiers termes sont de nature monoélectronique, le troisième terme représente la répulsion électron-électron et empêche toute résolution analytique du problème. La progression dans cet ardu problème se fera donc au prix d'approximations judicieusement choisies.

2.1.2 Construction de la fonction d'onde

La première de ces approximations, dite approximation orbitale, consiste à ramener un problème à N -électrons à N problèmes monoélectroniques. La solution de chacun de ces problèmes sont des orbitales atomiques ou moléculaires, selon la nature du système considéré. La fonction d'onde polyélectronique Ψ_e du système complet s'exprime alors comme une combinaison de ces orbitales monoélectroniques $\{\phi_i\}_{1 \leq i \leq N}$.

De plus, l'hamiltonien non-relativiste de l'équation 2.3 ne faisant pas apparaître explicitement le spin de l'électron, celui-ci est ajouté de manière *ad hoc* par la construction de spin-orbitales. Pour chaque orbitale moléculaire donnée, on associe une fonction s qui prend la valeur α ou β représentant les spins *up* ou *down*. Ainsi, l'orbitale moléculaire ϕ_i décrivant le comportement spatial de l'électron, donne naissance à deux spin-orbitales :

$$\chi_i^\alpha = \phi_i(\vec{r}_i)s(\omega_i) = \phi_i(\vec{r}_i)\alpha \quad (2.4)$$

$$\chi_i^\beta = \phi_i(\vec{r}_i)s(\omega_i) = \phi_i(\vec{r}_i)\beta \quad (2.5)$$

En général, χ_i^α est noté simplement χ_i et χ_i^β , $\bar{\chi}_i$. De même, les variables spatiales (\vec{r}_i) et de spin (ω_i) sont réunies sous le nom \vec{x}_i .

Le problème est maintenant de déterminer les orbitales ϕ_i . La description de ces fonctions à un électron passe par la résolution d'un hamiltonien monoélectronique. Ce dernier doit toutefois tenir compte de la présence des autres électrons. Pour se faire, l'effet de tous les autres électrons est moyenné et l'électron considéré subit un potentiel effectif V_{eff} . C'est l'approximation de champ moyen. L'hamiltonien monoélectronique associé à l'électron i , s'écrit alors

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(i). \quad (2.6)$$

Ainsi, l'hamiltonien polyélectronique \hat{H}_e est approché par la somme des hamiltoniens monoélectroniques \hat{h}_i , construits sur un potentiel de champ moyen V_{eff} qui sera précisé plus loin.

Avant de progresser dans la résolution de \hat{h}_i , il faut savoir comment reconstruire la fonction d'onde polyélectronique Ψ_e à partir des spin-orbitales χ_i . La stratégie la plus naturelle, compte-tenu de la séparation de \hat{H}_e en opérateurs monoélectroniques, consiste à écrire la fonction d'onde

sous forme d'un produit d'orbitales, le produit de Hartree :

$$\Psi_e^H = \prod_i \chi_i. \quad (2.7)$$

Cette forme simple s'est avérée efficace à produire des raisonnements qualitatifs à partir des orbitales. Toutefois, elle souffre d'un manque important dans la description des édifices poly-électroniques. Considérons l'exemple d'un système à deux électrons. La probabilité de trouver simultanément l'électron 1 dans un volume $d\vec{r}_1$ centré autour de la position \vec{r}_1 et l'électron 2 dans un volume $d\vec{r}_2$, centré autour de \vec{r}_2 s'écrit alors :

$$P_{12}^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int |\Psi_e^H(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 d\omega_1 d\omega_2 = \int |\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \quad (2.8)$$

les fonctions α et β étant normalisées, cette probabilité devient :

$$P_{12}^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |\phi_1(\vec{r}_1)|^2 |\phi_2(\vec{r}_2)|^2. \quad (2.9)$$

On retrouve ici la probabilité d'événements indépendants. Le mouvement de l'électron 1 n'est pas corrélé à celui de l'électron 2. En particulier, rien n'empêche de trouver ces deux électrons à la même position. Autre point important, l'indiscernabilité des électrons n'est pas respectée ici puisque l'électron 1 est spécifiquement attribué à la spin-orbitale χ_1 et l'électron 2, à la spin-orbitale χ_2 . De plus, le principe d'antisymétrie, qui régit les systèmes fermioniques et requiert que la fonction d'onde soit antisymétrique vis-à-vis de l'inversion de deux électrons, n'est pas respecté ici.

Une autre combinaison doit donc être choisie. Une façon adaptée est apparue en utilisant les déterminants. La fonction d'onde d'un système à N électrons s'écrit alors sous forme d'un déterminant de Slater

$$\Psi_e^S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} = |\chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N)|. \quad (2.10)$$

Le facteur $1/\sqrt{N!}$ permet de normaliser la fonction d'onde Ψ_e en partant de χ_i orthonormées. De plus, l'antisymétrie est naturellement respectée puisque l'inversion de deux électrons revient à échanger deux colonnes du déterminant. De même, si deux électrons occupent la même spin-orbitale, deux colonnes sont identiques et le déterminant s'annule. Le principe de Pauli devient une conséquence de la structure déterminantale.

Revenons à présent sur le cas du système à deux électrons. La fonction d'onde Ψ_e^S s'écrit alors

$$\Psi_e^S = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) - \chi_2(\vec{x}_1)\chi_1(\vec{x}_2) \right) \quad (2.11)$$

et la probabilité de trouver simultanément l'électron 1 dans un volume $d\vec{r}_1$ centré autour de la position \vec{r}_1 et l'électron 2 dans un volume $d\vec{r}_2$, centré autour de \vec{r}_2 s'écrit

$$P_{12}^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int \frac{1}{2} |\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) - \chi_2(\vec{x}_1)\chi_1(\vec{x}_2)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \quad (2.12)$$

$$= \frac{1}{2} (A + B + C + D) \quad (2.13)$$

avec

$$A = \int |\chi_1(\vec{x}_1)|^2 |\chi_2(\vec{x}_2)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \quad (2.14)$$

$$B = \int |\chi_2(\vec{x}_1)|^2 |\chi_1(\vec{x}_2)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \quad (2.15)$$

$$C = \int \chi_1(\vec{x}_1)^* \chi_2(\vec{x}_2)^* \chi_2(\vec{x}_1) \chi_1(\vec{x}_2) d\omega_1 d\omega_2 \quad (2.16)$$

$$D = \int \chi_2(\vec{x}_1)^* \chi_1(\vec{x}_2)^* \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) d\omega_1 d\omega_2 = C^* \quad (2.17)$$

Ecrivons $P_i(\vec{r}_j)$ la probabilité de trouver l'électron i en \vec{r}_j . C peut également se réécrire

$$C = \phi_1(\vec{r}_1)^* \phi_2(\vec{r}_2)^* \phi_2(\vec{r}_1) \phi_1(\vec{r}_2) \int s_1(\omega_1)^* s_2(\omega_1) d\omega_1 \int s_2(\omega_2)^* s_1(\omega_2) d\omega_2 \quad (2.18)$$

Deux situations sont alors à considérer :

- Les électrons sont de spins différents. Alors

$$\int s_1(\omega_1)^* s_2(\omega_1) d\omega_1 = \langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

donc $C = D = 0$ et

$$P_{12}^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \left(P_1(\vec{r}_1) P_2(\vec{r}_2) + P_2(\vec{r}_1) P_1(\vec{r}_2) \right).$$

P_{12}^S est donc la moyenne des probabilités de trouver simultanément 1 en \vec{r}_1 , 2 en \vec{r}_2 et 1 en \vec{r}_2 , 2 en \vec{r}_1 . Cette relation est une manifestation de l'indiscernabilité des électrons garantie par l'utilisation des déterminants de Slater.

- Les électrons possèdent le même spin. Alors

$$P_{12}^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \left(P_1(\vec{r}_1)P_2(\vec{r}_2) + P_2(\vec{r}_1)P_1(\vec{r}_2) - 2Re(\phi_1(\vec{r}_1)^* \phi_2(\vec{r}_2)^* \phi_2(\vec{r}_1) \phi_1(\vec{r}_2)) \right).$$

Le terme supplémentaire porte la corrélation d'échange entre deux électrons de même spin. De plus, $P_{12}^S(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0$: on parle du trou de Fermi autour de chaque électron.

Ainsi avec l'écriture en déterminants de Slater les mouvements d'électrons de même spin sont corrélés, tandis que ceux de spin contraire ne le sont pas.

Il faut maintenant déterminer les spin-orbitales χ_i régies par l'équation aux valeurs propres

$$\hat{h}_i \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (2.19)$$

Ceci nous conduira aux équations de Hartree-Fock. Avant cette étape, une approximation est faite sur les orbitales moléculaires. En effet, le chimiste théoricien n'étant pas moins chimiste persiste à voir les molécules comme un assemblage d'atomes. Cette conception prends corps dans la construction de la partie spatiale des orbitales moléculaires qui va se faire à partir des orbitales atomiques ξ_i :

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \xi_j \quad (2.20)$$

Le problème électronique devient donc la détermination des coefficients c_{ij} . De façon pratique, il est impossible de manipuler des jeux de bases infinis. Une troncature de celles-ci est donc nécessaire. Le développement des orbitales moléculaires sur une base tronquée d'orbitales atomiques constitue l'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (en anglais, LCAO). Cette dernière est utilisée dans la résolution des équations de Hartree-Fock.

2.1.3 Une première réponse : la méthode Hartree-Fock

Les équations Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock permet d'obtenir un jeu d'orbitales moléculaires $\{\chi_i\}$ selon le principe variationnel. Le déterminant de Slater Ψ_0 engendré minimise l'énergie du système :

$$\frac{\partial E}{\partial \{\chi_i\}} = 0 \quad (2.21)$$

avec

$$E = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}. \quad (2.22)$$

Dans la suite, cette optimisation est réalisée sous deux contraintes, (i) la fonction d'onde Ψ_0 est décrite par un seul déterminant de Slater, (ii) les spin-orbitales χ_i forment une base orthonormée.

Le développement de l'équation 2.21, conduit aux équations Hartree-Fock suivantes² :

$$\left(h_k + \sum_{i=1}^N (J_i - K_i) \right) \chi_k = \epsilon_k \chi_k \quad (2.23)$$

où h_k représente la partie monoélectronique de l'hamiltonien, *i.e.* l'énergie cinétique d'un électron et l'attraction électron-noyaux

$$h_k = -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{kA}}. \quad (2.24)$$

J_i représente l'opérateur de Coulomb défini par

$$J_i(\vec{x}_1) \chi_k(\vec{x}_1) = \left(\int_{\vec{x}_2} \chi_i(\vec{x}_2)^* \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right) \chi_k(\vec{x}_1). \quad (2.25)$$

Cet opérateur est local dans la mesure où son action ne dépend que de la valeur de la spin-orbitale χ_k au point \vec{x}_1 . K_i est l'opérateur d'échange, défini par

$$K_i(\vec{x}_1) \chi_k(\vec{x}_1) = \left(\int_{\vec{x}_2} \chi_i(\vec{x}_2)^* \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right) \chi_i(\vec{x}_1). \quad (2.26)$$

Au contraire de J_i , cet opérateur est non-local puisque son effet dépend de la valeur de χ_k en tout point \vec{x}_2 de l'espace.

On définit l'opérateur de Fock F :

$$F = h + \sum_{i=1}^N (J_i - K_i) \quad (2.27)$$

Les opérateurs J_i et K_i étant monoélectroniques, l'opérateur de Fock présente également un caractère monoélectronique. Les électrons étant indiscernables, la détermination des orbitales moléculaires passe par la diagonalisation de l'opérateur de Fock. Les vecteurs propres sont appelés orbitales moléculaires canoniques. Ce problème, réduit à N problèmes monoélectroniques, conserve une difficulté de taille, les équations générées sont couplées entre-elles. En effet, la description de la spin-orbitale χ_i impose la connaissance de toutes les autres spin-orbitales χ_k ($k \neq i$). Le serpent se mord la queue. La résolution de ce nœud passe par une procédure itérative. Un jeu d'orbitales de départ est défini (orbitales d'essai) et permet de définir un premier opérateur de Fock F^0 . La diagonalisation conduit alors à un nouveau jeu d'orbitales qui permet de définir un nouvel opérateur de Fock F^i . La procédure est reconduite jusqu'à convergence de l'énergie. Ce type d'itérations est appelée procédure auto-cohérente. Dans le cas des équations Hartree-Fock, comme chaque étape permet de définir le champ moyen dans lequel se déplacent les électrons. On parle de champ auto-cohérent (en anglais, *Self-Consistent Field*, SCF). Signalons que l'hermiticité de F fait que les vecteurs propres $\{\chi_i\}$ forment une base orthonormée. Cette condition, initialement imposée, ne portait que sur les spin-orbitales occupées.

Notion de champ moyen¹

La notion de champ moyen n'apparaît pas clairement dans l'équation de Hartree-Fock (cf. équation 2.23), en particulier à cause du terme d'échange qui envoie l'électron 1 dans une autre orbitale.

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\nabla_i^2\chi_i(\vec{x}_1) &= \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}\chi_i(\vec{x}_1) + \sum_k \int_{\vec{x}_2} \frac{\chi_k(\vec{x}_2)^*\chi_k(\vec{x}_2)}{r_{12}}d\vec{x}_2 \chi_i(\vec{x}_1) \\ &- \sum_k \int_{\vec{x}_2} \frac{\chi_k(\vec{x}_2)^*\chi_i(\vec{x}_2)}{r_{12}}d\vec{x}_2 \chi_k(\vec{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\vec{x}_1). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Pour faire apparaître un potentiel électrostatique qui définirait le champ moyen, il faut multiplier et diviser le terme d'échange par la quantité $\chi_i^*(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1)$:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\nabla_i^2\chi_i(\vec{x}_1) &= \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}\chi_i(\vec{x}_1) + \sum_k \int_{\vec{x}_2} \frac{\chi_k(\vec{x}_2)^*\chi_k(\vec{x}_2)}{r_{12}}d\vec{x}_2 \chi_i(\vec{x}_1) \\ &- \sum_k \int_{\vec{x}_2} \frac{\chi_k(\vec{x}_2)^*\chi_i(\vec{x}_1)^*\chi_i(\vec{x}_1)\chi_k(\vec{x}_2)}{\chi_i(\vec{x}_1)^*\chi_i(\vec{x}_1)} \frac{1}{r_{12}}d\vec{x}_2 \chi_k(\vec{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\vec{x}_1). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Le terme d'échange ne subissant l'intégration que sur \vec{x}_2 , l'expression peut se réécrire

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\nabla_i^2\chi_i(\vec{x}_1) &= \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}\chi_i(\vec{x}_1) + \sum_k \int_{\vec{x}_2} \frac{\chi_k(\vec{x}_2)^*\chi_k(\vec{x}_2)}{r_{12}}d\vec{x}_2 \chi_i(\vec{x}_1) \\ &- \sum_k \int_{\vec{x}_2} \frac{\chi_k(\vec{x}_2)^*\chi_i(\vec{x}_1)^*\chi_k(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_2)}{\chi_i(\vec{x}_1)^*\chi_i(\vec{x}_1)} \frac{1}{r_{12}}d\vec{x}_2 \chi_i(\vec{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\vec{x}_1). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Ainsi, l'opérateur de Fock contient le terme d'énergie cinétique, le terme d'énergie potentielle électron-noyaux, et un terme ayant la dimension d'une densité électronique sur une distance que l'on peut interpréter comme une énergie de répulsion électronique qui prend la forme

$$\sum_k \int_{\vec{x}_2} \frac{\chi_k(\vec{x}_2)^*\chi_k(\vec{x}_2)}{r_{12}}d\vec{x}_2 - \sum_k \int_{\vec{x}_2} \frac{\chi_k(\vec{x}_2)^*\chi_i(\vec{x}_1)^*\chi_k(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_2)}{\chi_i(\vec{x}_1)^*\chi_i(\vec{x}_1)} \frac{1}{r_{12}}d\vec{x}_2. \quad (2.31)$$

Le premier terme de cette expression représente l'énergie d'interaction d'un électron avec les N électrons du système, y compris lui-même. Le second terme représente le potentiel associé à une densité de charge d'échange équivalente à la densité d'un électron si la spin-orbitale χ_i est occupée. Elle est nulle dans le cas d'une spin-orbitale χ_i vacante.

Ainsi, l'énergie d'une spin-orbitale occupée correspond à l'énergie d'un électron se déplaçant dans le champ des noyaux et des $N - 1$ autres électrons. L'énergie d'une spin-orbitale vacante correspond quant à elle à l'énergie d'une charge fantôme soumise au champ des N électrons du système.

Energie Hartree-Fock

Une fois la procédure conduite à son terme, un jeu $\{\chi_i\}$ de spin-orbitales, dites canoniques, est obtenu. Chacune de ces spin-orbitales est associée à une valeur propre de F , ϵ_i . Dans le cas d'une spin-orbitale occupée, le théorème de Koopmans assure que ϵ_i correspond à la quantité

d'énergie à fournir au système pour arracher l'électron de la spin-orbitale χ_i , en supposant que les structures orbitalaires de l'espèce neutre et du cation soient identiques.

Ce jeu de spin-orbitales permet également de définir la fonction d'onde électronique de Hartree-Fock Ψ_0 comme le déterminant de Slater construit sur ces spin-orbitales. L'énergie du système peut alors être calculée. Dans le cas d'un système à couche fermée, elle s'écrit

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_i \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[(\chi_i \chi_i, \chi_j \chi_j) - (\chi_i \chi_j, \chi_j \chi_i) \right] \end{aligned} \quad (2.32)$$

avec

$$(\chi_i \chi_i, \chi_j \chi_j) = \int \frac{\chi_i(\vec{x}_1)^* \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2)^* \chi_j(\vec{x}_2)}{r_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.33)$$

$$(\chi_i \chi_j, \chi_j \chi_i) = \int \frac{\chi_i(\vec{x}_1)^* \chi_j(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_2)^* \chi_j(\vec{x}_2)}{r_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.34)$$

L'énergie peut encore s'écrire

$$E_0 = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[(\chi_i \chi_i, \chi_j \chi_j) - (\chi_i \chi_j, \chi_j \chi_i) \right] \quad (2.35)$$

Il apparaît ici que l'énergie Hartree-Fock, n'est pas simplement la somme des énergies orbitales ϵ_i . Le second terme apporte la correction au double comptage des interactions bi-électroniques dans la naïve sommation des valeurs propres.

2.1.4 Limites de la méthode Hartree-Fock : H_2

Appliquons la méthode Hartree-Fock (HF) à une molécule de H_2 décrite par une base d'orbitales atomiques (OAs) minimale $\{a, b\}$, en négligeant le recouvrement S entre OAs. L'approche HF et les considérations de symétrie conduisent ainsi aux orbitales moléculaires (OMs)

$$g = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b) \quad (2.36)$$

$$u = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - b) \quad (2.37)$$

et la solution HF s'écrit

$$|\Psi_0\rangle = |g\bar{g}\rangle \quad (2.38)$$

soit, en revenant aux OAs

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle}{\sqrt{2}} + \frac{|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_{\text{ion}}\rangle + |\Psi_{\text{neutre}}\rangle). \quad (2.39)$$

Les formes $|a\bar{a}\rangle$ et $|b\bar{b}\rangle$ présentent deux électrons sur un même noyau : ce sont des formes dites ioniques. Au contraire, la combinaison $1/\sqrt{2}(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle)$ place un électron sur chaque site, ce qui correspond à une forme neutre du singulet. Ainsi, la solution HF $|\Psi_0\rangle$ consiste en une répartition équitable entre les formes ioniques ($\text{H}^+ - \text{H}^-$) et neutres ($\text{H}^\bullet - \text{H}^\bullet$). Cette description reste quelle que soit la géométrie considérée. Par conséquent, alors que H_2 doit se dissocier homolitiquement sous la forme $\text{H}^\bullet - \text{H}^\bullet$, la procédure HF surestime le poids des contributions ioniques qui devraient disparaître avec l'allongement de la liaison. La description de la structure électronique se dégrade lors de la dissociation (cf. figure 2.1).

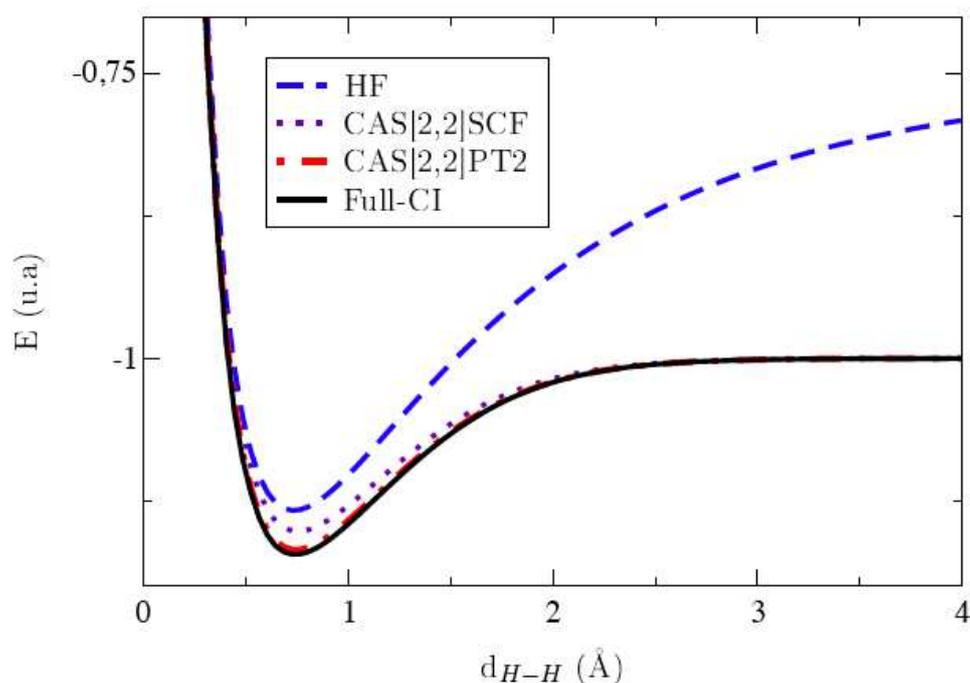


FIGURE 2.1 – Courbe d'énergie potentielle de H_2 calculée par différentes méthodes.

Cet écart dans les descriptions provient du manque de corrélation introduit au niveau HF dans le mouvement des électrons. En effet, quand la liaison est étirée, les électrons tendent à se

localiser, de manière concertée, sur chaque noyau. Pour dépasser cette faiblesse, une première stratégie consiste à se doter d'un jeu de spin-orbitales dit non-restreint, *i.e.* pour lequel les parties spatiales des orbitales α et β ne sont pas nécessairement identiques. Cette procédure s'avère payante dans de nombreuses situations, mais souffre d'un problème fondamental : la solution obtenue n'est pas un état propre de S^2 (contamination de spin). En fait, la détermination de la structure électronique d'un état passe par la prise en compte de plusieurs configurations. On parle alors de déterminants excités, par référence à la solution HF.

2.2 La corrélation électronique

L'approximation HF, basée sur une description monodéterminantale de la fonction d'onde, n'inclut pas suffisamment la corrélation entre les électrons de spin différent. Chaque électron se déplace dans le champ généré par les noyaux supposés fixes et dans le champ moyen créé par les $N - 1$ autres électrons. Cette moyenne conduit à une mauvaise évaluation de la répulsion inter-électronique. Tous les effets non pris en compte dans cette approche définissent alors la corrélation électronique, dont l'effet est quantifié par l'énergie

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_0. \quad (2.40)$$

L'approche naturelle et rigoureuse de la corrélation électronique consiste à développer la fonction d'onde sur (i) la solution HF $|\Psi_0\rangle$, (ii) les configurations électroniques construites par excitations successives de $|\Psi_0\rangle$ (cf. figure 2.2). Ainsi, la fonction d'onde électronique s'écrira :

$$|\Psi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (2.41)$$

où $|\Psi_a^r\rangle$ représente les déterminants simplement excités et $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ les déterminants di-excités.

Pour résoudre le problème électronique, il faut à présent déterminer (i) les orbitales moléculaires (par l'approche HF), et (ii) les amplitudes des différentes configurations électroniques (c_0 , $\{c_a^r\}$, $\{c_{ab}^{rs}\}$, ...).

Le cas idéal, le Graal du chimiste théoricien, serait de pouvoir prendre en compte toutes les excitations construites à partir de la solution HF. Cette approche d'interaction de configurations

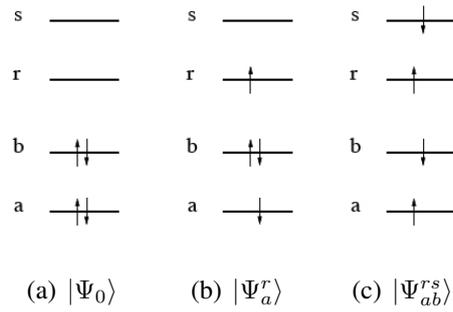


FIGURE 2.2 – Déterminants (a) de référence, (b) simplement excité, (c) doublement excité.

complète (en anglais, *full Configuration Interaction, full-CI*) n'est possible que sur des systèmes de petite taille. Même dans ce cas, le nombre d'excitations considérées est limité par la troncature des bases atomiques choisies pour décrire le système.

De façon pratique, seules certaines excitations seront prises en compte effectivement dans l'approche de la corrélation. Cette approche est appelée interaction de configuration tronquée (en anglais, *truncated-CI*). Par exemple, les approches CIS et CISD ne considèrent que les excitations simples (CIS) ou simples et doubles (CISD).

Traditionnellement, la corrélation électronique est découpée en deux contributions, l'une statique l'autre dynamique. Cette séparation est clarifiée sur l'exemple de H_2 .

2.2.1 Corrélation statique et corrélation dynamique

Considérons à nouveau la molécule H_2 décrite dans une base minimale $\{a, b\}$. Le calcul HF conduit alors aux orbitales g et u décrites précédemment et la solution du calcul HF libre $|\Psi_0\rangle = |g\bar{g}\rangle$. La fonction d'onde $|\Psi\rangle$ est développée sur toutes les configurations excitées possibles à partir de la solution HF. En fait, compte-tenu du caractère minimal de la base, ainsi que des contraintes de symétrie, le développement se limite, en normalisation intermédiaire, à

$$|\Psi\rangle = |g\bar{g}\rangle + c_D |u\bar{u}\rangle \quad (2.42)$$

Il faut donc déterminer le coefficient de la di-excitation c_D . Ce calcul est réalisé variationnellement en minimisant l'énergie du système. Cela revient à diagonaliser la matrice de l'hamiltonien

décrit dans la base des configurations considérées. Dans notre cas, il faut donc diagonaliser la matrice

$$\begin{pmatrix} \langle g\bar{g}|\hat{H}|g\bar{g}\rangle & \langle g\bar{g}|\hat{H}|u\bar{u}\rangle \\ \langle u\bar{u}|\hat{H}|g\bar{g}\rangle & \langle u\bar{u}|\hat{H}|u\bar{u}\rangle \end{pmatrix}. \quad (2.43)$$

Le calcul des éléments de matrice se mène grâce aux règles de Slater² et conduit à

$$\begin{aligned} \langle g\bar{g}|\hat{H}|g\bar{g}\rangle &= 2h_{gg} + J_{gg} = E_0 \\ \langle g\bar{g}|\hat{H}|u\bar{u}\rangle &= \langle u\bar{u}|\hat{H}|g\bar{g}\rangle = K_{gu} \\ \langle u\bar{u}|\hat{H}|u\bar{u}\rangle &= E_0 + 2\Delta \end{aligned}$$

avec $2\Delta = \langle u\bar{u}|\hat{H}|u\bar{u}\rangle - \langle g\bar{g}|\hat{H}|g\bar{g}\rangle$. En prenant E_0 , l'énergie HF, comme référence, la matrice devient

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{gu} \\ K_{gu} & 2\Delta \end{pmatrix}. \quad (2.44)$$

Sa diagonalisation conduit donc à l'énergie de corrélation

$$E_{corr} = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{gu}^2}. \quad (2.45)$$

Cette contribution s'avère négative, révélant la contribution stabilisante de la corrélation par rapport à la solution HF. L'amplitude de la configuration $|u\bar{u}\rangle$ peut également être évaluée

$$c_D = \frac{K_{gu}}{-\Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{gu}^2}}. \quad (2.46)$$

Notons que c_D est également négatif et vient diminuer le poids des formes ioniques dans la fonction d'onde. En particulier, pour la limite $d_{HH} \rightarrow \infty$, il est possible de montrer que Δ tend vers 0, et donc c_D vers -1 . A la dissociation, la fonction d'onde, écrite en normalisation intermédiaire, devient alors :

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= |g\bar{g}\rangle - |u\bar{u}\rangle \\ &= |a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle \end{aligned} \quad (2.47)$$

Les contributions ioniques ont donc été totalement supprimées et on retrouve la dissociation homolytique de H_2 en $2 H^\bullet$ grâce aux effets de la corrélation.

Ce précieux exemple permet également de définir deux aspects de la corrélation.

- Plaçons-nous au voisinage de la distance d'équilibre de H_2 . Alors l'écart énergétique entre les configurations $|g\bar{g}\rangle$ et $|u\bar{u}\rangle$ est important. D'après l'équation 2.46, le coefficient c_D sera donc faible. Une interprétation possible de ce résultat est que les électrons résident de façon durable dans l'orbitale g et ne visitent l'orbitale u que de manière furtive. C'est un processus dynamique. La corrélation est dite dynamique.
- Plaçons-nous à présent à la limite de dissociation de H_2 . Les deux déterminants $|g\bar{g}\rangle$ et $|u\bar{u}\rangle$ sont à présent quasi-dégénérés. Δ est faible et $|c_D|$ tend vers l'unité. On ne peut plus considérer une orbitale occupée envoyant ses électrons occasionnellement vers l'orbitale vacante. Il faut imaginer les deux états occupés sans discrimination possible. Il y a résonance entre les deux formes et la corrélation est dite statique.

Dans le traitement de la corrélation, il ne faut pas perdre de vue le côté arbitraire de ce découpage. La frontière entre les deux aspects est souvent poreuse et rarement aussi claire à établir que dans le cas choisi ici. Néanmoins, ces définitions offrent des repères dans le traitement des effets. Ainsi, la corrélation statique concerne, essentiellement, les états excités proches en énergie, ou quasi-dégénérés. Leur prise en compte dans la fonction d'onde est indispensable pour aboutir à une description qualitative acceptable.

Par ailleurs, d'autres configurations, plus hautes en énergie, participent de façon moins importante. Leur traitement ne représente, en général, pas un enjeu dans l'approche qualitative de la fonction d'onde, mais peut s'avérer décisif dans l'appréhension d'effets fins, comme la spectroscopie d'états électroniques proches en énergie.

2.2.2 Une approche de la corrélation statique : le méthode CASSCF

L'étude de la dissociation de H_2 a montré les limites d'une approche monodéterminantale. Ce constat a été très tôt établi et sont alors apparues des méthodes multidéterminantales ou multiconfigurationnelles auto-cohérentes (en anglais, *Multi-Configurational Self-Consistent Field*, MCSCF). A la fin des années 1980, B. O. Roos *et al.* ont proposé une approche multiconfigurationnelle qui s'est imposée depuis, la méthode *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF).^{4,5}

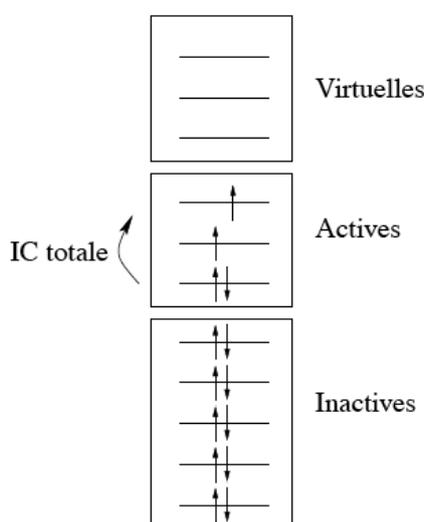


FIGURE 2.3 – Organisation des orbitales CASSCF.

La méthode CASSCF est une méthode de champ moyen pour laquelle on réalise une interaction de configuration complète sur un espace restreint. En effet, un calcul CASSCF commence par la définition de trois familles d'orbitales moléculaires (cf. figure 2.3). Les orbitales inactives conservent une double occupation tout au long de la procédure. Les orbitales virtuelles restent inoccupées. Enfin les orbitales actives voient leurs occupations varier entre 0 et 2.

Ce découpage permet de générer une fonction qui n'est plus monodéterminantale comme dans le cas de l'approche Hartree-Fock, mais multidéterminantale (ou multi-référence). En effet, au sein de l'espace actif, toutes les configurations (de symétrie et de spin adaptés) sont générées.

On parle d'espace actif complet (*Complete Active Space* ou CAS). La fonction d'onde CASSCF est définie comme une somme pondérée de déterminants ayant en commun les orbitales inactives et se différenciant par la configuration adoptée par les électrons confinés dans l'espace actif. La procédure CASSCF fait alors appel à une double optimisation, (i) la forme des orbitales $\{\chi_i\}$ et (ii) les amplitudes des déterminants $\{c_k\}$:

$$\frac{\partial E}{\partial \{\chi_i\}} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial \{c_k\}} = 0. \quad (2.48)$$

Cette interaction de configuration reste possible car l'espace d'interaction défini est restreint. Les orbitales ainsi obtenues sont de meilleure qualité que les orbitales Hartree-Fock car elles réagissent, dans ce processus, au champ généré par toutes les configurations de l'espace actif. Une telle approche permet donc de prendre en compte la corrélation statique en intégrant immédiatement les configurations amenées à jouer un rôle important dans la description électronique de la molécule.

Le choix des n orbitales actives dans lesquelles vont se distribuer les m électrons pour constituer l'espace actif CAS[m,n] apparaît alors comme primordial. En effet, ce dernier doit contenir le plus gros de la physique. Par conséquent, on ne saurait lancer un calcul CASSCF sans avoir, au préalable, conduit un raisonnement de chimiste sur la structure électronique. Le résultat du calcul doit être également considéré avec un œil de chimiste averti. La surface d'énergie potentielle générée par la multitude des configurations du CAS présente systématiquement de nombreux puits secondaires. Les routines d'optimisation peuvent, à l'occasion, se faire piéger dans l'un de ces puits qui pourrait passer pour l'état recherché sans un regard critique.

Cette mise en garde reste importante mais, bien souvent, l'espace actif est défini par la valence du système et apparaît assez naturellement. Ainsi, revenons à l'exemple de la molécule de H₂. Dans ce cas, l'espace actif intuitif contient l'orbitale liante g et l'orbitale anti-liante u . C'est donc un espace actif à 2 électrons dans 2 orbitales (noté CAS[2,2]). Les résultats CASSCF sont présentés sur la figure 2.1 (courbe pointillée violette). Comme l'indique l'évaluation de la limite de dissociation, le traitement de la corrélation statique est accompli dans ce schéma. Toutefois, le fond de puits reste insuffisamment stabilisé, mais souvenons-nous qu'il s'agit, à cet endroit,

du domaine de la corrélation dynamique. Cette dernière n'est effectivement pas bien décrite par une approche CASSCF. C'est pourquoi ce traitement sert, le plus souvent, à obtenir une solution d'ordre 0 à laquelle viendront se rajouter les effets de la corrélation dynamique évalués soit de façon variationnelle (approche DDCI), soit de façon perturbative (approche CASPT2). Tous les calculs CASSCF menés au cours de cette thèse l'ont été avec les versions 6.4, 7.0 puis 7.2 du code de chimie quantique MOLCAS.⁶

2.2.3 La corrélation électronique à l'œuvre : l'exemple de $(\text{H}_2)_2$

Avant de présenter les traitements *post*-CASSCF qui permettent d'accéder à la corrélation dynamique, attardons-nous sur un de ses effets important qui conduit aux interaction intermoléculaires faibles telles que Van der Waals. Prenons l'exemple de deux molécules de H_2 distantes l'une de l'autre ($l \ll L$, cf. figure 2.4). En considérant les orbitales atomiques a, b, c et d des atomes d'hydrogène, construisons les orbitales g et u pour chaque fragment H_2 (cf. figure 2.5).

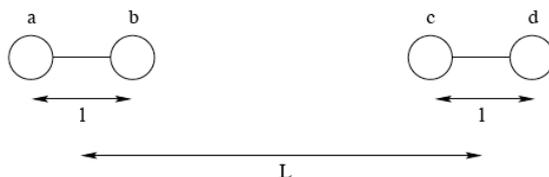


FIGURE 2.4 – $(\text{H}_2)_2$.

Ainsi, une fonction d'ordre zéro est donnée par

$$|\Psi_0\rangle = |g_1\bar{g}_1g_2\bar{g}_2\rangle = \frac{1}{4} \left| (a\bar{b} + b\bar{a} + a\bar{a} + b\bar{b})(c\bar{d} + d\bar{c} + c\bar{c} + d\bar{d}) \right|. \quad (2.49)$$

Ce développement de $|\Psi_0\rangle$ fait apparaître des poids identiques pour les formes doublement ioniques « $\text{H}^+\text{H}^-\text{H}^+\text{H}^-$ » et « $\text{H}^+\text{H}^-\text{H}^-\text{H}^+$ » en désaccord avec un raisonnement électrostatique intuitif. Néanmoins, la double excitation $g_1g_2 \rightarrow u_1u_2$ (cf. figure 2.6) va amplifier la première et réduire la seconde par le jeu de l'interaction de configuration.

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{g_1g_2}^{u_1u_2} \rangle = \langle g_1g_2 | \hat{H} | u_1u_2 \rangle = \frac{1}{4} (J_{ac} + J_{bd} - J_{bc} - J_{ad}). \quad (2.50)$$

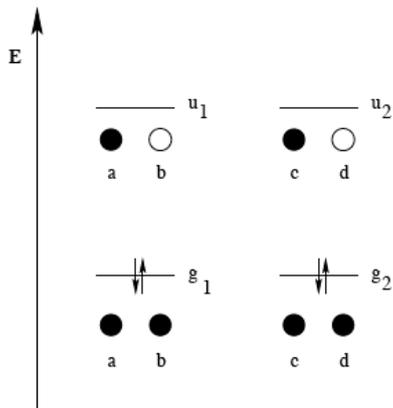


FIGURE 2.5 – $|\Psi_0\rangle$ pour $(H_2)_2$.

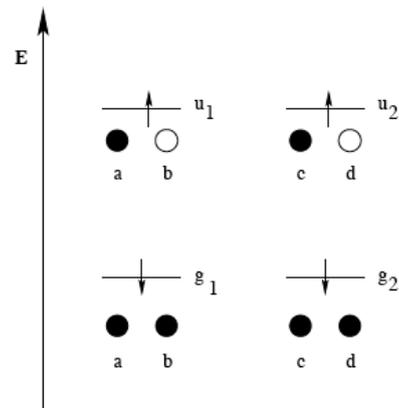


FIGURE 2.6 – $|\Psi_{g_1g_2}^{u_1u_2}\rangle$ pour $(H_2)_2$.

En unités atomiques, l'intégrale de Coulomb peut être approchée par l'inverse de la distance inter-atomique,

$$J_{ac} = J_{bd} \approx \frac{1}{L}$$

$$J_{ad} \approx \frac{1}{L+l}, \quad J_{bc} \approx \frac{1}{L-l}.$$

Ainsi, pour $l \ll L$, un développement au second ordre donne :

$$\langle g_1g_2|H|u_1u_2\rangle \approx -\frac{l^2}{2L^3}. \quad (2.51)$$

En recourant alors à une théorie de perturbation au second ordre pour évaluer la correction à l'énergie, la dépendance bien connue des interactions de Van der Waals en L^{-6} est retrouvée. Cette contribution est une partie de l'énergie de corrélation.

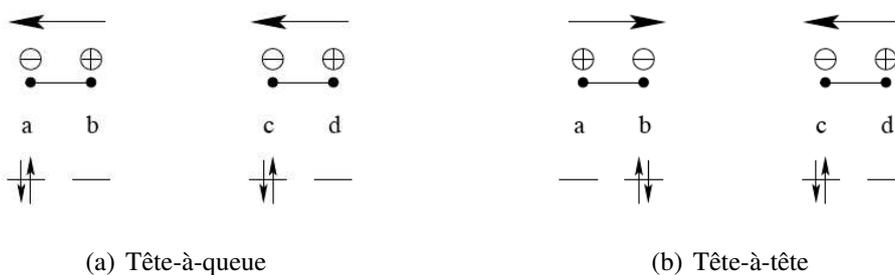


FIGURE 2.7 – L'interaction tête-à-queue des dipôles est favorisée par les effets de corrélation.

L'origine des effets de dispersion est ici rendue claire. En effet, le développement du déterminant doublement excité $|\Psi_{g_1g_2}^{u_1u_2}\rangle$ sur les orbitales atomiques a , b , c et d (cf. figure 2.7) met en avant le rôle de la corrélation dans les fluctuations des positions des électrons dans les deux liaisons. Quand l'électron se déplace depuis b vers a , alors, la probabilité d'un déplacement concerté depuis d vers c est plus grande que celle d'un mouvement depuis c vers d . D'autre part, cette description est à l'origine des raisonnements mettant en avant l'existence de moments dipolaires instantanés.

2.2.4 Traitements *post*-CASSCF de la corrélation dynamique

Bien que la méthode CASSCF fournisse une structure électronique qualitativement correcte, les effets fins peuvent échapper à ce niveau de description. C'est pourquoi ces calculs sont couramment suivis d'un second traitement ajoutant les effets de la corrélation dynamique à la fonction d'onde initiale. Ce dernier peut être effectué de façon variationnelle, ou bien perturbative. Ces deux approches sont présentées dans la suite.

Approche variationnelle : la méthode DDCI

Un traitement variationnel de la corrélation dynamique se fait par la méthode *Difference Dedicated Configuration Interaction* (DDCI)⁷ développée dans le code CASDI.⁸ Cette méthode utilise la fonction d'onde CASSCF comme référence pour construire les déterminants excités. La prise en compte de la corrélation se fait de manière variationnelle en optimisant les coefficients des déterminants excités. De plus, les amplitudes des déterminants du CAS sont également réévaluées à la lumière des nouvelles excitations prises en compte. Les excitations créant un trou dans l'espace des orbitales inactives sont désignées suivant la terminologie $1h$. Celles créant une particule dans les orbitales virtuelles sont appelées $1p$. Une excitation envoyant un électron d'une orbitale inactive vers une orbitale virtuelle est désignée suivant $1h1p$, et ainsi de suite.

Parmi la liste des déterminants susceptibles d'apporter une contribution énergétique au-delà de la solution CASSCF, ne sont retenus que ceux pertinents au second ordre de la théorie des per-

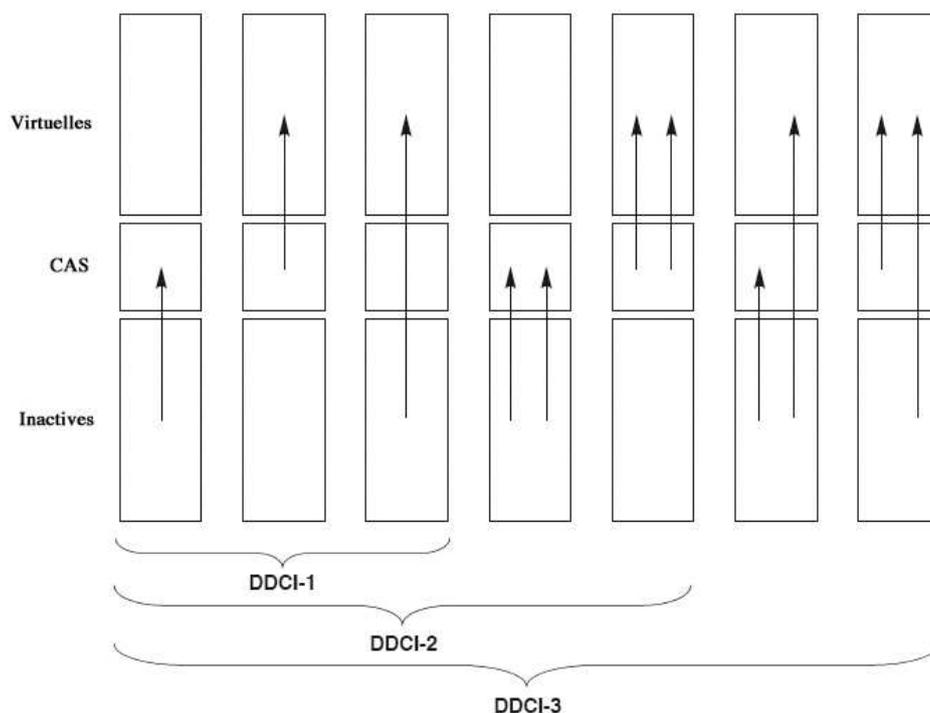


FIGURE 2.8 – Déterminants considérés dans la méthode DDCI.

turbations, à la base de la construction de l'espace d'interaction de configuration. On considère donc les excitations $1h$, $1p$, $1h1p$, $2h$, $2p$, $1h2p$, $2h1p$ et $2h2p$ (cf. figure 2.8). D'après les règles de Slater, les autres excitations ne sont pas couplées directement aux déterminants du CAS et ne contribuent pas à l'ordre 2 des perturbations. Notons que ce dénombrement ne tient aucunement compte des excitations internes à l'espace actif.

Trois niveaux de description existent pour DDCI.

- Le niveau DDCI-1 ou CAS+S. A ce niveau, on considère les excitations $1h$, $1p$ et $1h1p$. On peut donc décrire la polarisation de spin, la relaxation des formes ioniques et les mécanismes de super-échange.
- Le niveau DDCI-2 ou CAS+DDC2. On ajoute aux précédentes les excitations $2h$ et $2p$.
- Le niveau DDCI-3 ou CAS+DDCI. En plus des excitations prises en compte au niveau CAS+DDC2, on ajoute les excitations $2h1p$ et $1h2p$. La prise en compte de ces excitations est indispensable pour fournir une réponse quantitative dans les problèmes magnétiques.

On remarquera que même au meilleur niveau de calcul DDCI, les excitations de type $2h2p$ ne sont pas considérées. En effet, cette procédure a été développée pour l'étude de systèmes magnétiques. Dans ces problèmes, le but est de hiérarchiser des états qui diffèrent simplement par leur spin. Dans ces cas, il est raisonnable de considérer que les parties spatiales des fonctions d'onde des états magnétiques sont très proches. Or, il est possible de montrer dans l'approximation des perturbations que les excitations $2h2p$ ne contribuent pas à la différence d'énergie sitôt que les états sont décrits sur un même jeu d'orbitales moléculaires.⁷ La méthode DDCI tire profit de la suppression automatique des contributions $2h2p$ sans altérer la qualité des résultats. Ces excitations étant les plus nombreuses, un gain conséquent est réalisé.

L'élucidation de nombreux mécanismes impliqués dans le couplage magnétique a été rendue possible par l'application de cette méthode capable de calculer des différences d'énergie de l'ordre de la dizaine de nombre d'ondes.⁹⁻¹⁶

Toutefois, une difficulté de cette méthode vient de la taille de l'espace variationnel considéré. En effet, réaliser une interaction de configuration avec une centaine d'électrons dans quelques centaines d'orbitales devient très coûteux en terme de mémoire et de temps de calcul. Malgré l'éviction des excitations $2h2p$, le nombre de déterminants excités à considérer est très grand pour un système magnétique standard. En effet, ces systèmes contiennent souvent plusieurs métaux, des ligands volumineux et le nombre d'électrons à corrélérer est important. Les performances actuelles rendent impossibles les calculs qui sollicitent plus de 150 millions de déterminants dans l'espace variationnel. C'est pourquoi des stratégies ont été élaborées pour palier à cette limite comme la sélection de déterminants,^{17,18} la sélection d'excitations¹⁹ ou l'utilisation d'orbitales locales qui sera présentée à la section 2.3.

Une seconde limite de cette méthode provient de sa nature d'interaction de configuration tronquée. En effet, ce genre de méthodes souffre d'une erreur dite de *size-consistency*. Naturellement, l'énergie d'un système à N particules doit se comporter comme N lorsque $N \rightarrow \infty$: c'est la propriété de *size-consistency*. A nouveau, cette faiblesse est à rapporter à l'objectif initial de la méthode DDCI, dédiée à l'étude de systèmes magnétiques. Dans ce cas, la spectroscopie

est purement verticale et le manque de *size-consistency* ne pèse que modestement sur la qualité des résultats. Malgré tout, des méthodes ont été développées pour s'affranchir de ce problème. L'idée de ces méthodes est de corriger les termes diagonaux de la matrice d'interaction. C'est ainsi que procède la correction de Davidson,² ou plus récemment la méthode (SC)^{2, 8, 20}

Reste que la méthode DDCI est un outil peu adapté à l'étude des spectroscopies non Franck-Condon comme, par exemple, le phénomène de transition de spin induite par la température. C'est pourquoi, une approche différente de la corrélation dynamique était nécessaire pour les études menées durant cette thèse.

Approche perturbative : la méthode CASPT2

La méthode CASPT2 proposée au début des années 1990 par K. Andersson *et al.*^{21, 22} consiste à prendre en compte les excitations au-delà du CAS par une théorie des perturbations au second ordre de type Møller-Plesset (MP2). Les deux méthodes sont en fait rigoureusement identiques dans le cas d'un espace actif contenant un seul déterminant. CASPT2 est donc un élargissement de la méthode MP2 au cas d'une fonction d'ordre zéro multi-référence.

Commençons par présenter brièvement la méthode MP2 dans le cas d'une solution d'ordre zéro Ψ_0 tirée d'un calcul Hartree-Fock (HF).² Dans ce cas, l'hamiltonien perturbateur est défini par

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0 \quad (2.52)$$

avec \hat{H} l'hamiltonien réel et \hat{H}_0 l'hamiltonien HF qui s'écrit comme la somme des opérateurs de Fock,

$$\hat{H}_0 = \sum_i F_i = \sum_i \left(h_i + \sum_j (J_j(i) - K_j(i)) \right). \quad (2.53)$$

D'où

$$\hat{H}' = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i, j} (J_j(i) - K_j(i)). \quad (2.54)$$

L'énergie à l'ordre 2 peut alors être obtenue

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H}' | n \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.55)$$

où les $|n\rangle$ sont les états couplés à l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$. Les excitations triples et supérieures ne peuvent contribuer en vertu des règles de Slater. Les excitations simples $|\Psi_a^r\rangle$ participent suivant le couplage

$$\langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_a^r \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} - \hat{H}_0 | \Psi_a^r \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle - F_{ar} \quad (2.56)$$

Or le premier terme est nul en vertu du théorème de Brillouin et le second est nul puisque l'opérateur de Fock a été diagonalisé lors de la procédure Hartree-Fock. Par conséquent la seule contribution à $E^{(2)}$ provient des doubles excitations $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ dont nous avons déjà souligné l'importance dans l'approche DDCI. La correction à l'ordre 2 de l'énergie peut alors s'écrire :

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Psi_0 | \sum_{i < j} 1/r_{ij} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (2.57)$$

Le calcul CASPT2 suit exactement la même philosophie. La principale différence réside dans la définition de la perturbation puisque la fonction d'ordre zéro $|\Psi_0\rangle$ n'est plus une fonction propre de l'hamiltonien HF. \hat{H}_0 doit donc être défini autrement. La première définition de \hat{H}_0 a été proposée par K. Andersson *et al.*²¹ Elle consiste à découper l'espace des configurations en quatre sous-espaces, (i) V_0 constitué de la fonction de référence CAS $|\Psi_0\rangle$, (ii) V_K qui contient les fonctions construites lors de l'interaction de configuration totale réalisée dans le CAS et qui sont orthogonales à $|\Psi_0\rangle$, (iii) V_{SD} construit sur les fonctions issues des simples et doubles excitations générées depuis $|\Psi_0\rangle$, (iv) et enfin V_{TQ} qui contient les excitations d'ordres supérieurs. Seul l'espace V_{SD} va interagir avec $|\Psi_0\rangle$ via l'hamiltonien total et \hat{H}_0 . Cet espace est d'ailleurs divisé en huit classes suivant le découpage considéré dans l'approche DDCI ($1h$, $1p$, $1h1p$, $2h$, $2p$, $2h1p$, $1h2p$ et $2h2p$). \hat{H}_0 est alors défini comme

$$\hat{H}_0 = \hat{P}^0 \hat{F} \hat{P}^0 + \hat{P}^K \hat{F} \hat{P}^K + \hat{P}^{SD} \hat{F} \hat{P}^{SD} + \hat{P}^{TQ} \hat{F} \hat{P}^{TQ} \quad (2.58)$$

avec \hat{P}^0 , \hat{P}^K , \hat{P}^{SD} et \hat{P}^{TQ} les projecteurs sur les espaces V_0 , V_K , V_{SD} et V_{TQ} . \hat{F} est l'opérateur de Fock généralisé défini par

$$\hat{F} = \sum_{p,q} F_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (2.59)$$

où \hat{E}_{pq} est un opérateur d'excitation ($\hat{E}_{pq} = a_p^\dagger a_q$) et F_{pq} est la matrice de Fock généralisée de la forme

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs} \left((pq, rs) - \frac{1}{2}(pr, qs) \right) \quad (2.60)$$

avec D la matrice densité à une particule, dont l'élément diagonal D_{pp} est une mesure de l'occupation de l'orbitale p . Une telle définition de \hat{H}_0 ne conduit pas systématiquement à un opérateur diagonal. C'est pourquoi tout calcul CASPT2 est précédé, en plus d'un calcul CASSCF, d'une diagonalisation de \hat{H}_0 .

Un premier avantage important de l'approche CASPT2 est la propriété de *size consistency*. En effet, en basant cette méthode sur l'approche MP2, on s'assure de la propriété de *size consistency*. C'est pourquoi CASPT2 est utilisée pour l'étude de spectroscopies non-verticales et en particulier dans le cas de l'évaluation du gap adiabatique pour les composés à transition de spin, présentée dans la section 2.2.6 ainsi que dans le chapitre suivant.

De plus, cette approche perturbative est extrêmement efficace et permet de gérer des systèmes de grande taille (~ 1000 orbitales). Cette propriété est issue de l'approche perturbative qui ne nécessite pas d'optimisation de coefficients (sauf lors de la pré-étape de diagonalisation de \hat{H}_0) contrairement aux méthodes variationnelles. Cette efficacité provient également du formalisme contracté adopté par CASPT2 : les amplitudes relatives des déterminants du CAS ne sont pas modifiées. L'approche contractée n'est pas une nécessité et peut poser problème. Une autre méthode perturbative *post-CASSCF* revisitant les coefficients du CAS a été proposée par C. Angeli *et al.*, NEVPT2 (*N-electron valence state perturbation theory*).^{23,24}

2.2.5 Les approches DFT

Une autre approche de la corrélation électronique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT). Cette approche ne considère plus la fonction d'onde, mais la densité électronique pour décrire le système en partant du postulat de L. H. Thomas et E. Fermi, complété par P. A. M. Dirac, selon lequel l'énergie d'un système d'électrons peut être décrite par sa seule densité.²⁵⁻²⁷ La forme actuelle de la DFT, est née en 1964 avec les

théorèmes proposés par P. Hohenberg et W. Kohn.²⁸ Elle est pratiquée à peu de choses près sous la forme introduite par W. Kohn et L. J. Sham en 1965.²⁹ Le passage d'une fonction d'onde antisymétrique de dimension $3N$ (pour N électrons dans le système) à une densité électronique à trois dimensions assurant une efficacité certaine à la DFT, celle-ci est devenue la méthode la plus populaire de la chimie quantique.

Hohenberg, Kohn et Sham

La description de la DFT fait l'objet de nombreux ouvrages^{30,31} et ne sera pas rappelée en détail ici. On se propose simplement de livrer les grandes idées à la base de la DFT telle qu'elle est pratiquée aujourd'hui.

La lecture probabiliste de la fonction d'onde Ψ mène immédiatement à la définition de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots \vec{x}_N \quad (2.61)$$

$\rho(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver un des N électrons dans le volume $d\vec{r}_1$ avec un spin donné. $\rho(\vec{r})$ est en fait une densité de probabilité, mais l'appellation densité électronique est communément acceptée. L'utilisation de cette quantité pour la pratique du calcul de chimie quantique a été impulsée par deux théorèmes.

Le premier théorème proposé par P. Hohenberg et W. Kohn²⁸ assure que « le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est une fonctionnelle unique, à une constante près, de $\rho(\vec{r})$. Puisque, à son tour, $V_{ext}(\vec{r})$ fixe \hat{H} , il apparaît que l'état fondamental est une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$ ». Ce théorème assure l'existence d'une correspondance bijective entre la densité électronique et la fonction d'onde de l'état fondamental.

Le second théorème²⁸ fournit en plus un principe variationnel. En effet il affirme que la fonctionnelle $E[\rho]$ qui donne l'énergie fondamentale du système atteint un minimum si et seulement si la densité est la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 .

Dans la mesure où l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électro-

nique, ses composantes doivent également l'être

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (2.62)$$

avec T la part cinétique, E_{ee} et E_{Ne} les interactions électrons–électrons et électrons–noyaux. Les termes T et E_{ee} étant indépendants du système contrairement au terme E_{Ne} , on peut donc écrire

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (2.63)$$

où F_{HK} est la « fonctionnelle universelle » qui regroupe l'énergie cinétique et l'interaction électron–électron. Malheureusement si ces théorèmes prouvent son existence, ils n'en donnent pas la forme qui fait l'objet de toutes les convoitises depuis.

La dernière pierre aux fondations de la DFT a été posée par W. Kohn et L. J. Sham²⁹ qui ont proposé une stratégie pour approcher la fonctionnelle universelle. Celle-ci part du constat que les tentatives précédentes de L. H. Thomas et E. Fermi^{25,26} péchaient par le traitement de l'énergie cinétique. Pour palier à ce problème, ils proposent l'insertion d'un système de référence d'électrons non-interagissant construit sur un jeu d'orbitales (fonctions monoélectroniques). La fonctionnelle universelle prend alors la forme

$$F_{HK} = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.64)$$

avec T_s l'énergie du système sans interaction et J l'interaction coulombienne. Ces deux termes sont connus. Au contraire, E_{XC} , fonctionnelle d'échange et de corrélation, contient tous les termes inconnus

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) \quad (2.65)$$

$E_{XC}[\rho]$ ne possède pas d'expression analytique et doit être approchée. C'est la raison des nombreux développements de fonctionnelles aujourd'hui.

Les fonctionnelles

Depuis les travaux de W. Kohn et L. J. Sham, de nombreuses fonctionnelles ont vu le jour.³² Elles se répartissent suivant de grandes familles.

- Les fonctionnelles de type LDA (*Local Density Approximation*).²⁹ Le système est assimilé à un gaz électronique homogène. La valeur de la fonctionnelle en un point dépend de la densité en ce point. Une version non-restreinte de cette fonctionnelle existe, LSDA (*Local Spin Density Approximation*) où les densités électroniques des spins α et β sont traitées séparément.
- Les fonctionnelles GGAs (*Generalized Gradient Approximation*) procèdent comme les LDA, mais la valeur de la fonctionnelle en un point dépend de la densité en ce point et du gradient de la densité au même point.
- Les fonctionnelles hybrides. Dans ce cas, la fonctionnelle inclut une part d'échange Hartree-Fock complétée par des contributions LDA ou GGA. L'exemple le plus présent dans la littérature est la fonctionnelle B3LYP qui compte 20% d'échange Hartree-Fock.³³⁻³⁵

Succès et limites de la DFT

La pratique de la DFT s'est largement développée et les succès rencontrés par la DFT sont nombreux. Citons pour exemple l'approche de la réactivité des composés organiques,³⁶ mais également le calcul de propriétés et de spectroscopies des composés inorganiques.³⁷⁻³⁹

En revanche, les fondements des calculs DFT pratiqués aujourd'hui sont à la source de problèmes dont il est difficile de se débarrasser. En premier lieu, la DFT pratiquée actuellement est une méthode monodéterminantale qui souffre, par là, des mêmes manques que l'approche Hartree-Fock vis-à-vis du traitement, en particulier, de la corrélation statique.

Par ailleurs, l'approche DFT est une théorie de l'état fondamental. La description des états excités est donc rendue difficile. Les approches dépendantes du temps sont venues corriger ce manque (*Time Dependent Density Functional Theory*, TD-DFT).⁴⁰

Enfin, les approches DFT sont connues pour sous-estimer les barrières énergétiques des réactions chimiques, les gaps dans les structures de bandes des matériaux, les énergies de dissociation des ions moléculaires, ainsi que les énergies des excitations à transfert de charge.⁴¹

2.2.6 Des méthodes *ab initio* ?

Les méthodes présentées ici, qu'elles soient basées sur la fonction d'onde ou sur la densité électronique, sont toutes dites *ab initio*. Toutefois, afin de se comparer au mieux avec l'expérience reine, ces méthodes ont souvent pris le parti de faire intervenir des paramètres en leur sein. Le but de cette partie est de mesurer l'impact d'une telle paramétrisation sur le calcul d'une grandeur récurrente dans le monde de la transition de spin, le gap adiabatique ΔE_{adia} qui représente la différence d'énergie entre les fonds de puits des deux états de spin (cf. figure 2.9).

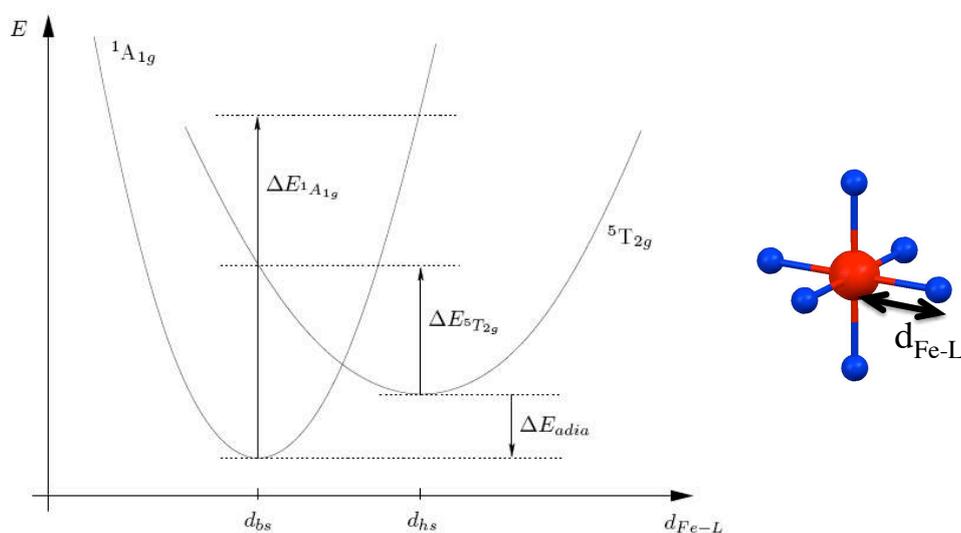


FIGURE 2.9 – Courbes potentielles pour un composé à transition de spin du fer(II). L'énergie E est représentée en fonction de la déformation \mathcal{O}_h d_{Fe-L} .

Le travail de la DFT

Le calcul DFT s'est imposé dans le monde de la chimie quantique, le plus souvent sous sa forme hybride, en particulier par l'utilisation de la fonctionnelle B3LYP, qui compte 20% d'échange Hartree-Fock. C'est naturellement que les inspections sur les composés à transition de spin ont été pour la plupart conduites par cette approche avec des fortunes diverses. Au début des années 2000, M. Reiher *et al.* réalisent une inspection détaillée sur des complexes de fer(II) soufrés et sur le prototype de la transition de spin $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Ils montrent une

dépendance linéaire de ΔE_{adia} en fonction de la part d'échange Hartree-Fock (notée c_3 , cf. figure 2.10).^{42,43} L'importance de la dépendance au pourcentage d'« échange vrai » (mesurée par la pente) est frappante. Il apparaît alors que la part d'échange optimale à considérer n'est pas de 20% comme pour B3LYP, mais de 15%. C'est l'origine de la fonctionnelle B3LYP*.

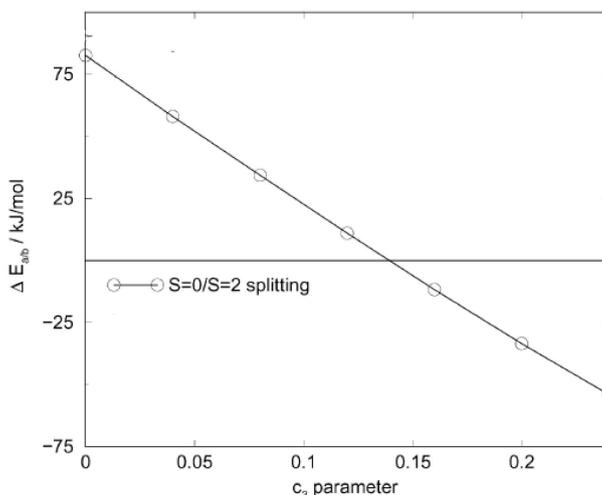


FIGURE 2.10 – Dépendance de ΔE_{adia} vis-à-vis de la part c_3 d'échange Hartree-Fock.⁴³

CASPT2 et le traitement des couches ouvertes

Nous avons conduit, en 2009, une étude similaire à partir de calculs CASPT2.⁴⁴ Le paramètre modulé ici n'est pas une part d'échange exact, mais la valeur d'un paramètre IPEA introduit dans la procédure CASPT2 en 2004.⁴⁵

En effet, un problème est apparu très tôt dans la formulation initiale de CASPT2. Celui-ci se manifestait par une erreur systématique dans les énergies de dissociation ($10 - 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ainsi qu'une surestimation de l'énergie de corrélation des états à couches ouvertes. Cette erreur peut s'expliquer en considérant l'élément diagonal de la matrice de Fock généralisée F_{pp} . En effet, dans le cas d'une orbitale p inactive, F_{pp} correspond à $-IP_p$ (potentiel de ionisation) et à $-EA_p$ (affinité électronique) dans le cas d'une orbitale virtuelle. Pour les orbitales actives, F_{pp} se situe

quelque part entre ces deux situations extrêmes et peut s'écrire

$$F_{pp} = -\frac{1}{2} \left(D_{pp} IP_p + (2 - D_{pp}) EA_p \right) \quad (2.66)$$

avec D_{pp} l'élément diagonal de la matrice densité à une particule. Cette formulation sous-estime la correction de second-ordre de l'énergie des états dominés par des configurations couches fermées par rapport à ceux dominés par des configurations couches ouvertes. Ce comportement systématique provient de dénominateurs trop grands quand on considère une excitation depuis ou vers une orbitale partiellement occupée. Pour corriger cette erreur, une modification de \hat{H}_0 a été introduite par G. Ghigo *et al.* qui proposent d'ajouter une correction à l'équation 2.66.⁴⁵ Dans le cas d'une excitation vers une orbitale active, cette correction vaut

$$\sigma_p^{(EA)} = \frac{1}{2} D_{pp} (IP_p - EA_p) \quad (2.67)$$

et F_{pp} devient alors $-EA_p$. Dans le cas d'une excitation depuis une orbitale active, cette correction prend la valeur

$$\sigma_p^{(IP)} = -\frac{1}{2} (2 - D_{pp}) (IP_p - EA_p) \quad (2.68)$$

et donc F_{pp} vaut $-IP_p$. Toutefois, il est difficile d'estimer EA_p et IP_p pour chaque cas, c'est pourquoi la différence est remplacée par une valeur nommée paramètre IPEA, notée ϵ , telle que

$$\sigma_p^{(EA)} = \frac{1}{2} D_{pp} \epsilon \quad (2.69)$$

$$\sigma_p^{(IP)} = -\frac{1}{2} (2 - D_{pp}) \epsilon \quad (2.70)$$

Dépendance de CASPT2 vis-à-vis du paramètre ϵ

Afin de mieux analyser la dépendance de la correction au second ordre de l'énergie, quelques approximations peuvent être faites. En premier lieu, supposons que les couplages entre orbitales inactives et actives, inactives et virtuelles et actives et virtuelles sont nuls : une simplification raisonnable puisque ces couplages devraient être faibles dans le cas d'un espace actif « bien

choisi ». ⁴⁶ Cette première étape permet de considérer une matrice diagonale pour le perturbateur, la pré-étape de diagonalisation étant ainsi court-circuitée. Deuxième approximation, nous allons considérer une expression de type Møller-Plesset pour la correction au second ordre de l'énergie, avec en lieu et place de l'énergie des orbitales l'élément diagonal de la matrice de Fock généralisée F . Moyennant ces hypothèses, la contribution énergétique évaluée au second ordre des perturbations est donnée par :

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{p < q \\ r < s}} \frac{|\langle pq || rs \rangle|^2}{F_{pp} + F_{qq} - F_{rr} - F_{ss}} = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \frac{|\langle pq || rs \rangle|^2}{F_{pp} + F_{qq} - F_{rr} - F_{ss}}. \quad (2.71)$$

Notons également, Δ^{IPEA} le dénominateur en présence d'un IPEA. Il peut être exprimé en fonction de sa valeur, $\Delta^{(0)} = \Delta(\epsilon = 0)$.

$$\begin{aligned} \Delta^{\text{IPEA}} &= F_{pp}^{\text{IPEA}} + F_{qq}^{\text{IPEA}} - F_{rr}^{\text{IPEA}} - F_{ss}^{\text{IPEA}} \\ &= \Delta^{(0)} + \sigma_p^{(IP)} + \sigma_q^{(IP)} - \sigma_r^{(EA)} - \sigma_s^{(EA)} \end{aligned} \quad (2.72)$$

Compte-tenu des expressions de $\sigma^{(IP)}$ et $\sigma^{(EA)}$, la différence $\Delta^{\text{IPEA}} - \Delta^{(0)}$ peut s'exprimer en fonction de la classe d'excitation α concernée ($\alpha = 1h, 1p, 1h1p, 2h, 2p, 2h1p, 1h2p$ ou $2h2p$)

$$\Delta^{\text{IPEA}} - \Delta^{(0)} = -\frac{1}{2} \epsilon \kappa_\alpha \quad (2.73)$$

où κ_α ne dépend pas du paramètre ϵ , mais seulement de l'occupation des orbitales actives concernées par l'excitation α (cf. table 2.1). Remarquons que, comme attendu, κ_{2h2p} est nul et donc que le déterminant ne dépend pas de ϵ pour la classe d'excitation $2h2p$. Les contributions $2h2p$ sont insensibles au paramètre ϵ .

L'expression de la contribution de l'énergie au second ordre en perturbations s'exprime finalement comme

$$E^{(2)} = \sum_{2h2p} E_{pq}^{rs} + \sum_{\alpha \neq 2h2p} \frac{|\langle pq || rs \rangle|^2}{\Delta^{(0)} - \frac{1}{2} \epsilon \kappa_\alpha} \quad (2.74)$$

où E_{pq}^{rs} , $\Delta^{(0)}$, $\langle pq || rs \rangle$ et κ_α ne dépendent pas de ϵ . La dérivée de l'énergie par rapport à ϵ peut donc être calculée selon

$$\frac{\partial E^{(2)}}{\partial \epsilon} = \sum_{\alpha \neq 2h2p} \frac{1}{2} |\langle pq || rs \rangle|^2 \kappa_\alpha \frac{1}{(\Delta^{(0)} - \frac{1}{2} \epsilon \kappa_\alpha)^2} \quad (2.75)$$

TABLE 2.1 – Expression de κ_α pour les différentes classes d’excitations α .

α	κ_α
$1h$	$2 - D_{qq} + D_{rr} + D_{ss}$
$1p$	$4 - D_{pp} - D_{qq} + D_{rr}$
$1h1p$	$2 - D_{qq} + D_{rr}$
$2h$	$D_{rr} + D_{ss}$
$2p$	$4 - D_{pp} - D_{qq}$
$2h1p$	D_{rr}
$1h2p$	$2 - D_{qq}$
$2h2p$	0

Comme pour toutes les contributions κ_α prend une valeur positive, il vient $\partial E^{(2)}/\partial \epsilon > 0$. Un comportement monotone croissant de l’énergie est donc attendu quelle que soit la classe d’excitation concernée.

Un système modèle

Nous avons étudié cette dépendance sur un complexe modèle $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ pris dans une géométrie octaédrique (cf. figure 2.11). Les atomes Fe, N, C et H sont décrits par des bases de type ANO-RCC⁴⁷ avec les contractions respectives $[7s6p5d3f2g1h]$, $[4s3p1d]$, $[3s2p1d]$ et $[1s]$. L’espace actif choisi contient les 5 orbitales d du fer, un second jeu d’orbitales d comptant un nœud supplémentaire et 2 orbitales de type σ entre le fer et ses ligands. Au final, l’espace actif compte 10 électrons pour 12 orbitales (CAS[10,12]). Les choix des bases et de l’espace actif sont détaillés dans le chapitre suivant.

Deux géométries d’équilibres sont décrites pour $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$: l’une correspond à un état bas spin (BS) et des distances Fe–N de 1,90 Å, l’autre à un état haut spin (HS) pour des distances Fe–N de 2,15 Å. Les énergies des états BS et HS, chacun pris dans sa géométrie la plus favorable, ont été calculées au niveau CASPT2 pour différentes valeurs de ϵ . Comme attendu, l’état HS qui

présente un caractère couche ouverte plus important est bien plus sensible au paramètre IPEA que l'état BS (cf. figure 2.12).

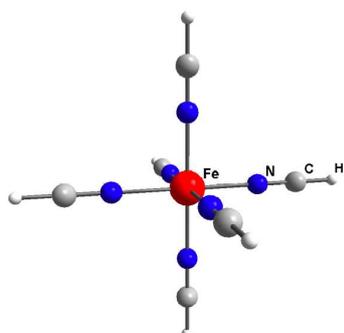


FIGURE 2.11 – $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ en symétrie octaédrique.

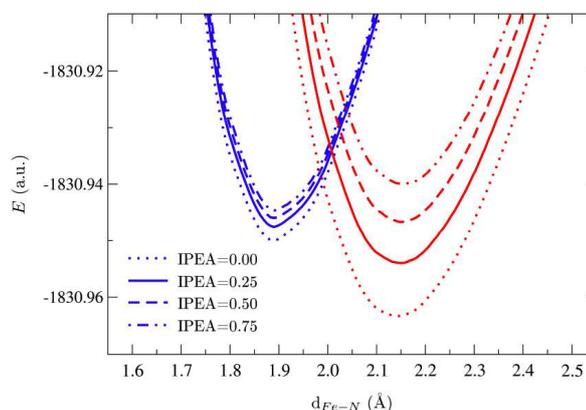


FIGURE 2.12 – Calculs CASPT2 des états BS (bleu) et HS (rouge) de $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ avec différentes valeurs du paramètre IPEA.

Dans un second temps, l'influence de la correction IPEA ϵ sur les différentes contributions de CASPT2 a été suivie en détail (cf. figure 2.13). La plus forte dépendance de l'état HS vis-à-vis de ϵ par rapport à l'état BS est également retrouvée ici. Ces courbes exhibent également une influence de moins en moins importante envers ϵ le long de la série $1h, 2h, 2h1p$, une marque de la sollicitation moins importante des orbitales actives. Le même comportement est attendu pour le cheminement $1p, 2p, 1h2p$. Néanmoins, les processus impliquant la création de particules sont moins affectées que ceux qui mettent en jeu la formation de trous. Les orbitales virtuelles sont, en moyenne, plus éloignées en énergie des orbitales actives que les orbitales inactives. Les différences d'énergies qui apparaissent dans les dénominateurs de $E^{(2)}$ sont donc plus grandes dans ce cas et, par là, moins sensibles au paramètre ϵ .

Régler l'IPEA

En plus de l'analyse des variations de l'énergie CASPT2, nous avons mené une étude sur des systèmes synthétiques afin de déterminer une valeur raisonnable de ϵ pour l'étude des systèmes

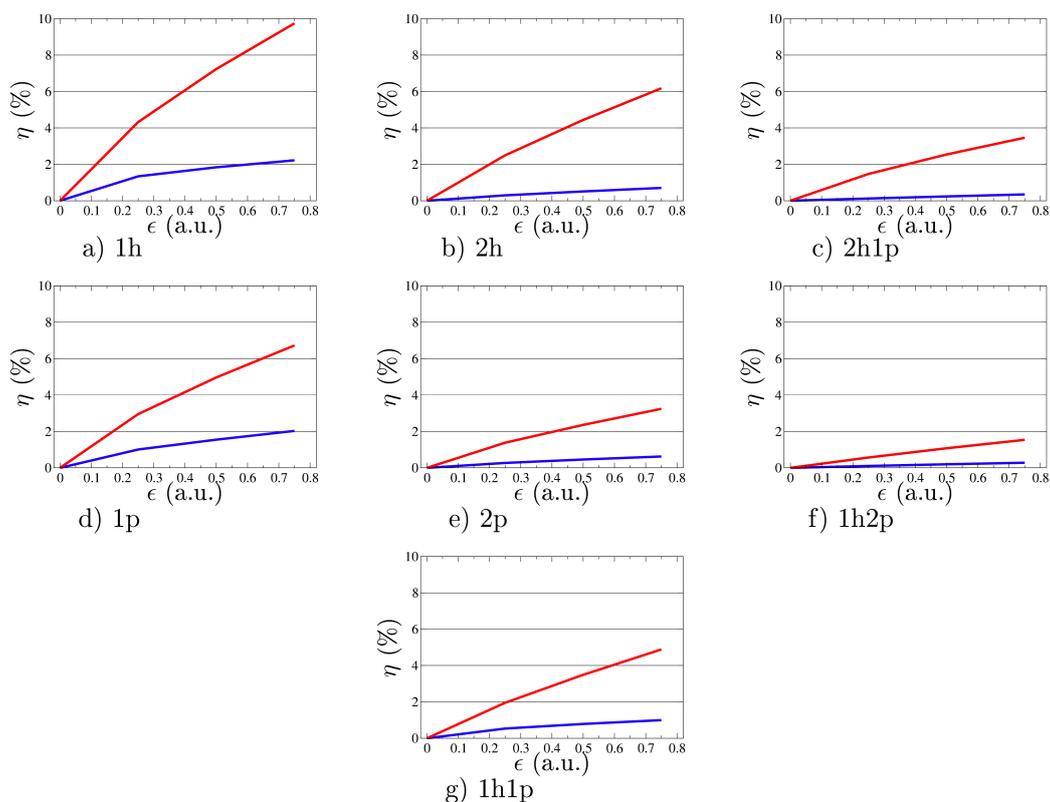


FIGURE 2.13 – Influence du paramètre IPEA ϵ sur les contributions à l'énergie CASPT2 des états BS (courbes bleues) et HS (courbes rouges) par rapport à leurs valeurs pour $\epsilon = 0$ u. a., *i.e.* $\eta = (\Delta E_\alpha(\epsilon) - \Delta E_\alpha(\epsilon = 0)) / \Delta E_\alpha(\epsilon = 0)$.⁴⁴

à transition de spin. En effet, la valeur $\epsilon = 0,25$ u.a. a été initialement proposée par étalonnage sur la dissociation des composés diatomiques X_2 . Non seulement la structure chimique des composés de fer(II) est plus complexe, mais la modulation du nombre de couches ouvertes est plus important.

Cette inspection a été conduite sur six complexes de fer(II). **2** = $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ ⁴⁸ et **3** = *cis*- $[\text{Fe}(\text{mMBPT})_2(\text{NCS})_2]$ ⁴⁹ qui demeurent HS quelle que soit la température, **4** = *trans*- $[\text{Fe}(\text{MBPT})_2(\text{NCS})_2]$,⁴⁹ **5** = $[\text{Fe}(\text{Medpq})_2(\text{py})_2(\text{NCS})_2]$ ⁵⁰ et **6** = $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ⁵¹ qui présentent une transition de spin avec la température, et enfin **7** = $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ ⁵² qui contient un fer(II) BS.

Pour chaque complexe **2** – **7**, nous avons reporté la variation du gap adiabatique ΔE_{adia} (cf.

figure 2.9) en fonction de ϵ (cf. figure 2.14). Pour un composé HS, on attend une valeur négative pour ΔE_{adia} . Au contraire, un composé BS doit présenter une valeur positive. Enfin, les composés à transition de spin doivent posséder un ΔE_{adia} positif mais faible (de l'ordre de 1000 cm^{-1}) traduisant la quasi-dégénérescence des états BS et HS. D'après cette étude de cas, le comportement magnétique de chacun est correctement décrit pour $0,55 < \epsilon < 0,65$ (unité atomique) (zone gris sombre). En prenant en compte l'incertitude constatée sur le calcul de ΔE_{adia} par les méthodes CASPT2,^{53,54} il est raisonnable d'élargir cette zone à $0,50 < \epsilon < 0,70$ (unité atomique) (zone gris clair). Signalons que ces valeurs sont nettement supérieures à la valeur communément choisie, et utilisée par défaut depuis la version 6.4 de MOLCAS, $\epsilon = 0,25 \text{ u.a.}$

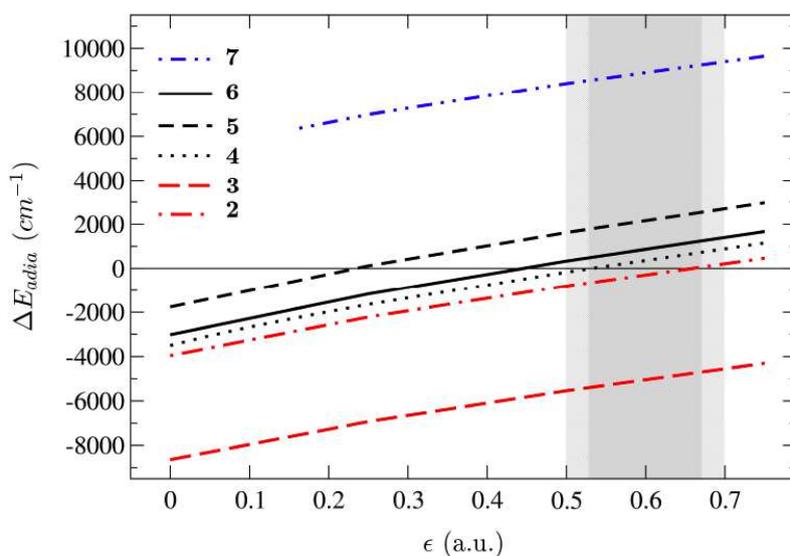


FIGURE 2.14 – Dépendance de ΔE_{adia} vis-à-vis du paramètre IPEA ϵ dans la méthode CASPT2.⁴⁴

Malheureusement, rien ne permet de penser que ce calibrage reste valable dans le cas d'autres complexes. En effet, nous nous sommes limités ici à l'étude de complexes de type Fe(II)N_6 . La transférabilité reste donc à mettre en évidence par l'étude d'autres composés inorganiques.

Ne pas jeter le bébé avec l'eau du bain

Ces études DFT et CASPT2 ont un caractère décourageant quant à la fiabilité des calculs dans l'approche des propriétés de complexes de métaux de transition. Toutefois, il faut rappeler que le cas choisi ici représente l'un des pires scénarios envisageables avec un changement de spin $S = 0 \rightarrow S = 2$ associé à une modification de la géométrie. En particulier, l'influence de l'IPEA est probablement moins importante sur des phénomènes impliquant un changement plus doux du nombre de couches ouvertes. De plus, comme l'indique la figure 2.14 le comportement énergétique est reproductible d'un complexe à l'autre. Ainsi sans avoir la valeur exacte du gap adiabatique, les tendances peuvent tout de même être étudiées avec confiance.

Le message qui doit rester est une mise en garde contre l'utilisation « boîte noire » qui pourrait être faite des méthodes de chimie quantique dites *ab initio* qui ne le sont pas tout à fait.

2.3 Apport des orbitales locales

2.3.1 Description

Bien avant l'émergence des orbitales moléculaires, le problème de la liaison chimique s'était posé et avait trouvé une réponse dans la description proposée par G. N. Lewis.⁵⁵ Cette dernière consiste en une description de la valence, les liaisons étant décrites comme la mise en commun des électrons de valence de chacun des atomes. Ainsi les liaisons possèdent un fort caractère local. Les méthodes de calcul *Valence Bond* sont directement issues de ces approches locales de la structure électronique des molécules. Elles souffrent malheureusement de la manipulation d'orbitales non-orthogonales. C'est pourquoi les orbitales moléculaires, qui autorisent une délocalisation arbitraire mais permettent de former un jeu orthogonal plus simple à manipuler, se sont imposées dans la description quantique des liaisons chimiques. Ainsi l'efficacité du calcul l'a emporté sur la puissance d'analyse que possède la structure de Lewis.

Au début des années 2000, D. Maynau *et al.* réintroduisent le concept d'orbitales locales avec l'objectif de tirer profit du caractère local de la corrélation électronique.⁵⁶⁻⁵⁹ En effet, les effets de la corrélation sont d'autant plus importants qu'ils impliquent des orbitales proches l'une de

l'autre dans l'espace. Ainsi, les déterminants excités proposant le transfert d'un électron d'une partie de la molécule vers une autre éloignée de la première auront un poids faible dans la fonction et pourront être négligés sans affecter le résultat. On peut alors réduire l'espace de configurations pour incorporer la corrélation dynamique. En plus de leur force interprétative, les orbitales locales permettent d'affronter des systèmes de taille plus importante en limitant la considération des déterminants excités porteurs d'un réel sens physique.

Pour ce genre d'applications, il nous faut donc générer des orbitales localisées et orthogonales. En pratique la procédure part d'un fichier d'orbitales adaptées à l'étude (par exemple, les orbitales issues d'un calcul CASSCF) et suit les étapes suivantes⁵⁶ :

1. Un premier jeu d'orbitales locales non-orthogonales est construit. En pratique, on considère les orbitales atomiques impliquées dans la liaison que l'on veut décrire.
2. Ces orbitales sont orthogonalisées sous contrainte, de manière à conserver le caractère local de ces orbitales.
3. Les orbitales obtenues sont alors projetées sur le jeu d'orbitales que l'on cherchait à localiser (les orbitales CASSCF par exemple). Cette étape permet de retrouver une qualité SCF.

Cette procédure est implémentée dans le code CASDI⁸ et a été récemment utilisée avec succès, en particulier pour l'étude de systèmes magnétiques et l'élucidation des mécanismes de couplages magnétiques.^{14,60,61}

On se propose ici de développer un exemple de l'utilisation d'orbitales locales pour l'étude de la structure électronique d'un complexe de cobalt réalisée en collaboration avec le professeur Kunio Awaga de l'Université de Nagoya (Japon).⁶²

2.3.2 Force interprétative des orbitales locales

Certaines molécules organiques combinent les propriétés intéressantes d'être radicalaires, stables (pas de dimérisation) et d'avoir le comportement d'un ligand. Parmi celles-ci, signalons en particulier les ligands verdazyles^{12,63,64} et thiazyles.^{65,66} L'utilisation de ces radicaux

comme contre-ions et ligands a été discutée dans la littérature.^{67–69} Récemment une transition de phase, ainsi qu’un transfert de charge et un comportement hystérétique a été observé pour le complexe **1** = (BDTA)₂[Co(mnt)₂] (BDTA = 1,3,2-benzodithiazol, mnt = maleonitrildithiolate, cf. figure 2.15).⁶⁹ Le suivi de distances S–N dans le ligand BDTA permet aux expérimentateurs de proposer un transfert de charge du métal vers le ligand d’environ 0,4 électron au cours du refroidissement.

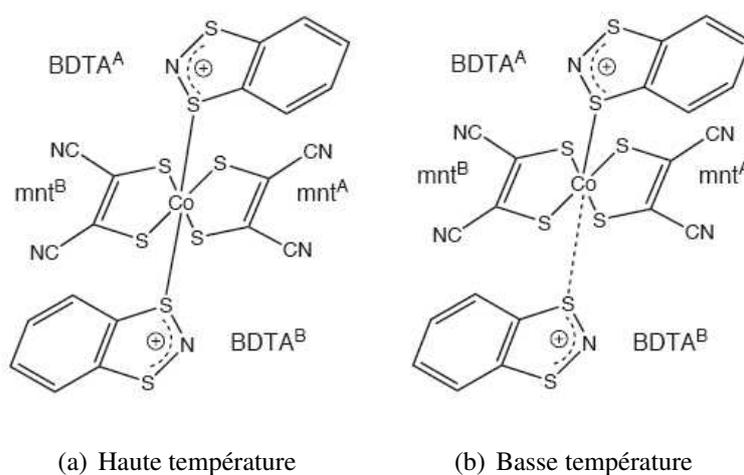


FIGURE 2.15 – Représentation schématique du composé (BDTA)₂[Co(mnt)₂] **1** dans les phases haute (a) et basse (b) température. La phase basse température présente une structure symétrique, au contraire de la phase haute température. En particulier, une distinction dans les longueurs des liaisons Co–S apparaît dans la structure à haute température.

Dans une première approche, ce complexe peut être vu comme un ion Co²⁺ dans une sphère de six atomes de soufre. Cette représentation ne résiste pas à une inspection plus détaillée. En effet, l’espèce BDTA est porteuse d’une charge positive. Ainsi, le modèle traditionnel d’un cation métallique relié à des ligands ne semble pas décrire correctement la structure électronique de **1**. De plus, comme suggéré par Y. Umezono *et al.* et compte-tenu des positionnements des systèmes π , le rôle des liaisons faibles ne peut pas être négligé dans **1**. Ce complexe présente donc une compétition entre une liaison covalente BDTA–Co (interaction σ) et les contacts π – π entre ligands. Nous avons donc utilisé les méthodes CASSCF/CASPT2 afin d’obtenir une description détaillée des structures électroniques des phases haute et basse température, ainsi qu’une

quantification des interactions σ et π - π en compétition. L'utilisation d'orbitales locales permet alors d'éteindre sélectivement chacune de ces interactions pour mesurer leur contribution à la tenue du composé **1**.

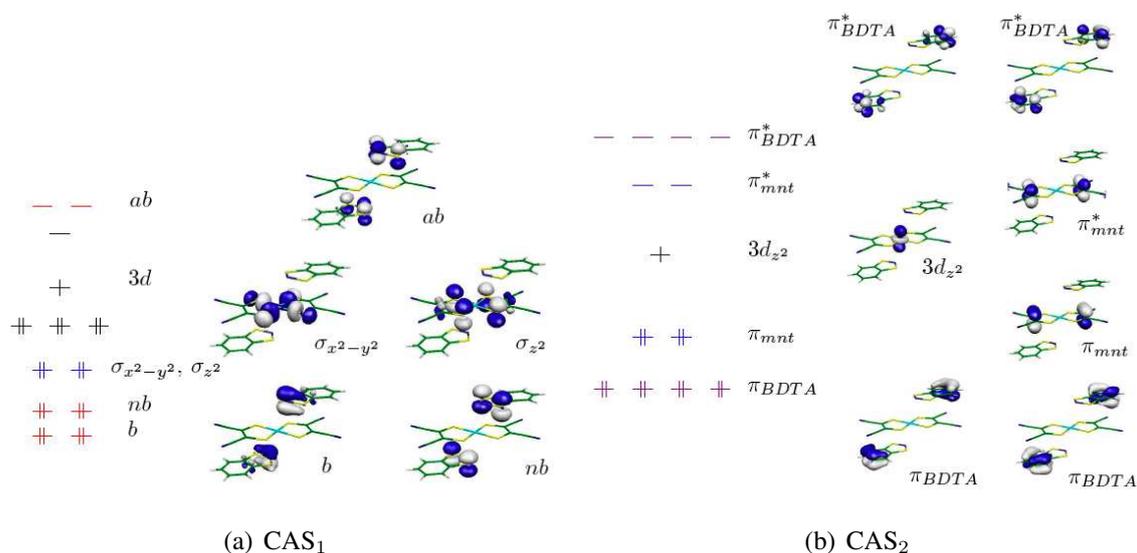


FIGURE 2.16 – Représentation schématique des espaces actifs (a) CAS₁, *i.e.* CAS[19,13], et (b) CAS₂, *i.e.* CAS[13,13], ainsi qu'une sélection d'orbitales localisées.

Dans la section 2.2.2 il a été rappelé l'importance de définir de manière appropriée l'espace actif choisi. Il doit, en effet, prendre en compte toutes les configurations qui portent la physique du système. Elles seront ainsi traitées par une procédure d'interaction de configuration complète (restreinte à l'espace actif), le reste de contributions étant traité au niveau perturbatif par la procédure CASPT2. L'espace actif agit donc comme une loupe qui met en valeur certaines interactions. Comme les contributions perturbatives sont additives et *size-consistent*, il est en plus possible de les allumer spécifiquement afin d'identifier l'importance du mécanisme correspondant. Cette double flexibilité est mise à profit grâce aux orbitales locales qui offrent la possibilité de mettre en avant, de manière contrôlée, les interactions σ ou π - π . Du coup, deux espaces actifs ont été définis pour l'étude de ce composé. Le CAS₁ (cf. figure 2.16(a)) consiste en deux orbitales liantes Fe-S doublement occupées ($\sigma_{x^2-y^2}$ et σ_{z^2}), ainsi que les six orbitales de valence des ligands BDTA localisées sur l'enchaînement S-N-S (liantes *b*, non-liantes *nb* et anti-liantes

ab). C'est l'espace actif le plus naturel. Il contient toutes les orbitales de valence et les électrons correspondants impliqués dans la variation des longueurs de liaison. Ainsi, les interactions Co–BDTA (de type σ) sont traitées variationnellement dans cet imposant CAS[19,13], tandis que les contributions énergétiques émanants des interactions π – π BDTA–mnt sont évaluées via CASPT2.

Au contraire, le CAS₂ (cf. figure 2.16(b)) contient les orbitales locales des systèmes π des ligands mnt et BDTA en interaction, ainsi que l'orbitale simplement occupée $3d_{z^2}$ du Co. Par conséquent, les interactions π – π sont traitées dans ce CAS[13,13], tandis que la perturbation décrit l'interaction σ .

Ces calculs ont été conduits avec la version 7.0 du code MOLCAS.⁶ Les atomes sont décrits par des bases de type ANO-RCC⁴⁷ avec les contractions $[5s4p3d1f]$ pour l'atome de cobalt, $[4s3p1d]$ pour les atomes de soufre, $[3s2p1d]$ pour les atomes de carbone et d'azote et $[1s]$ pour les atomes d'hydrogène.

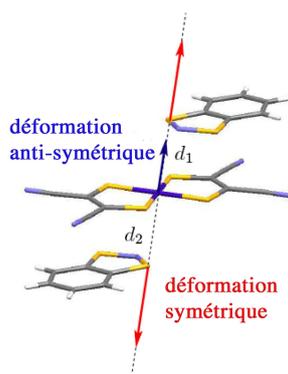


FIGURE 2.17 – Déformations appliquées à **1**.

Partant de la structure cristallographique symétrique à haute température (253 K), deux déformations ont été considérées (cf. figure 2.17), (i) la première symétrique *i.e.* $d_1 = d_2 = d$, (ii) la seconde anti-symétrique, réalisée en imposant $d_1 + d_2 = D$ constante et égale à 6,13 Å, une valeur qui correspond à celle mesurée pour la structure à basse température.⁶⁹ Si la seconde déformation a permis d'étudier les transferts de charges accompagnant la transition, la première permet d'éclaircir l'origine de la liaison entre le cobalt et ses ligands.

Pour évaluer la participation de chaque effet dans l'assemblage de l'édifice **1**, les courbes d'énergies potentielles ont été tracées en fonction du paramètre d le long de la déformation symétrique, les autres paramètres géométriques étant gelés. Les calculs CASSCF ont donc été menés à partir du CAS₁ qui porte la valence du complexe (cf. figure 2.18). De façon surprenante, cette courbe CASSCF (courbe noire sur la figure 2.18) ne présente pas de puits et donc pas de caractère liant. Ce premier résultat conforte l'idée que l'étude du complexe **1** ne saurait se limiter à l'approche champ de ligand traditionnelle. D'autres mécanismes doivent être pris en compte pour expliquer la formation d'une liaison dans ce composé. Effectivement, le calcul CAS₁PT2 (courbe rouge) présente un minimum pour $d = d_1 = d_2 = 2,80 \text{ \AA}$. Cette valeur est assez loin de la valeur expérimentale ($\sim 3,20 \text{ \AA}$) mais reste beaucoup plus longue que les longueurs traditionnelles pour les liaisons Co-S ($\sim 2,3 \text{ \AA}$).^{70,71}

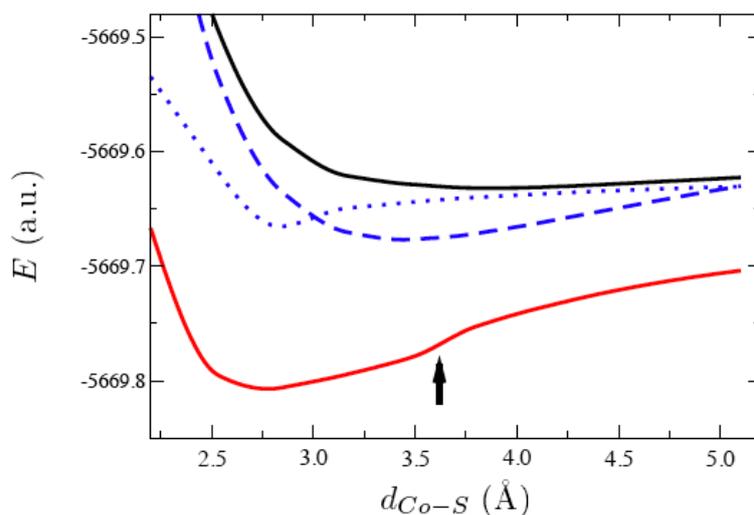


FIGURE 2.18 – Courbes d'énergie potentielle dans le mode symétrique ($d = d_1 = d_2$) calculées avec le CAS₁. Les lignes continues noires et rouges représentent respectivement les calculs CAS₁SCF et CAS₁PT2. La ligne bleue discontinue correspond au traitement perturbatif n'incluant que les interactions $\pi-\pi$, et la ligne bleue pointillée le traitement perturbatif incluant tout sauf l'interaction $\pi-\pi$. Par souci de clarté, les lignes bleue pointillée et rouge continue ont été décalées vers de plus hautes énergies.

De plus, il apparaît un accident dans cette courbe CAS₁PT2 pour $d \sim 3,6 \text{ \AA}$ (flèche noire sur la figure 2.18) qui suggère que plusieurs phénomènes participent à la formation de **1**. Comme CASPT2 est un traitement perturbatif additif, il est donc possible d'évaluer séparément les contributions énergétiques. De plus, les orbitales locales permettent de se focaliser sur des effets précis. Ainsi, nous nous sommes concentrés dans un premier temps sur le contact $\pi-\pi$, seule contribution conservée dans le tracé de la courbe bleue discontinue (cf. figure 2.18). Comme on peut le constater, le minimum est déplacé vers les distances plus grandes $d_1 = d_2 = 3,5 \text{ \AA}$, soit une distance standard pour des systèmes π en interaction. Les apports relatifs de ces effets ont été estimés et comparés au traitement CAS₁PT2 complet (courbe rouge) et à un second traitement perturbatif excluant, cette fois, les contacts $\pi-\pi$ (courbe bleue pointillée). Nos calculs CASPT2 montrent alors que $\sim 65\%$ de la liaison BDTA-Co provient d'interactions $\pi-\pi$ (cf. table 2.2).

Ces résultats viennent confirmer l'idée selon laquelle la description de **1** ne peut être arrêtée à l'étude de la valence décrite dans le CAS₁. Les interactions ligand-ligand, préférant une liaison plus étirée, semblent tirer vers des distances plus grandes une liaison Co-S qui se satisfait de valeurs plus modestes. Cette compétition devrait conduire à considérer un espace actif plus important incluant, en plus des orbitales contenues dans le CAS₁, les orbitales décrivant les contacts $\pi-\pi$. Malheureusement, un tel calcul n'est pas accessible.

TABLE 2.2 – Positions d'équilibre d (\AA) et énergies de dissociation E (kJ.mol^{-1}) pour différents niveaux de calcul.^(a) Les contributions $\pi-\pi$ ne sont pas incluses dans le traitement perturbatif.

	CAS ₁			CAS ₂	
	SCF	PT2	PT2- π ^(a)	SCF	PT2
d (\AA)	—	2,80	2,80	3,52	2,80
E (kJ.mol^{-1})	—	270,7	92,9	123,4	386,6

Néanmoins, une stratégie similaire a été conduite en partant du CAS₂ qui considère dès le niveau CASSCF les interactions $\pi-\pi$. On réalise ainsi une étude miroir de celle réalisée à partir du CAS₁. Ce scénario porte également une vision renversée de la chimie des complexes en ce sens que les rôles respectifs des ligands et du métal sont inversés.

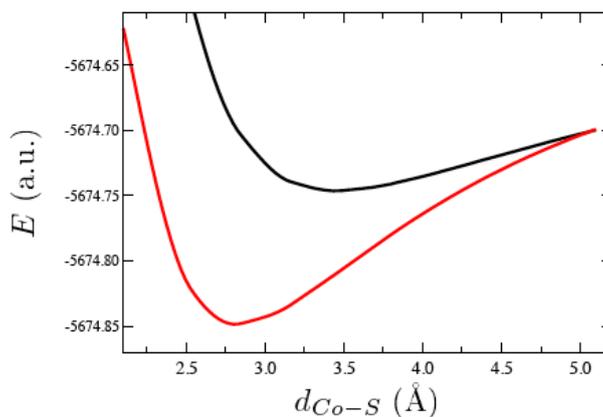


FIGURE 2.19 – Courbe d'énergie potentielle dans le mode symétrique ($d = d_1 = d_2$) calculées avec le CAS₂. Les lignes continues noire et rouge représentent respectivement les calculs CAS₂SCF et CAS₂PT2. Par souci de clarté, la ligne rouge continue a été décalée vers de plus hautes énergies.

Comme attendu, la courbe de potentiel CASSCF (courbe noire, figure 2.19) présente un minimum pour $d = 3,50 \text{ \AA}$. Ce puits positionné à une distance classique pour un contact π présente tout de même la particularité de posséder une profondeur inhabituelle pour ce genre d'interaction avec $123,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ contre $\sim 12\text{-}25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ordinairement (cf. table 2.2). Le minimum est ramené à $d = 2,80 \text{ \AA}$ au niveau CASPT2 (courbe rouge, figure 2.19), une valeur identique à celle obtenue, au niveau CASPT2, avec le CAS₁.

L'ensemble de ces résultats plaident pour une revalorisation du rôle de l'interaction ligand-ligand π vis-à-vis des interactions métal-ligand de type σ dans l'assemblage de **1**. Pour reprendre une description héritière des concepts de G. N. Lewis, nous pourrions évoquer la présence dans ce composé de deux « interactions mésomères » (cf. figure 2.20), toutes deux structurant le système sans que l'une ou l'autre ne suffise à le décrire.

Enfin, à partir des structures cristallographiques basse et haute températures de **1** et grâce aux orbitales locales (cf. figure 2.16) nous avons pu réaliser une étude détaillée des charges (cf. table 2.3). Tandis qu'un des ligands BDTA se rapproche du cobalt, un transfert de charge depuis le cobalt vers ce ligand est évalué à $\sim 0,36 e^-$: un résultat en excellent accord avec les conclusions expérimentales ($\sim 0,40 e^-$).⁶⁹ Simultanément la densité électronique sur le second

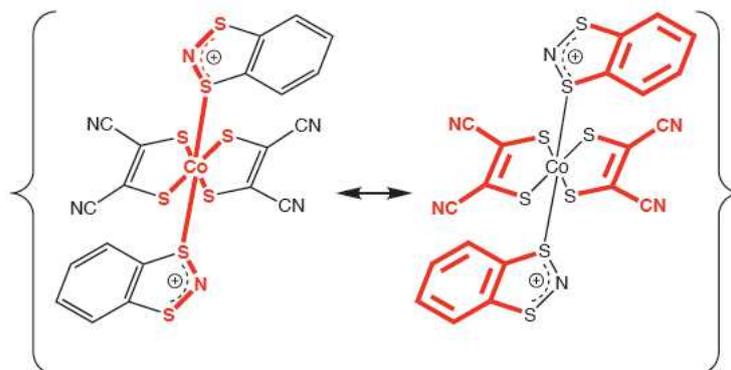


FIGURE 2.20 – Complémentarité entre les interactions σ et π qui gouvernent la liaison.

ligand BDTA est réduite. En revanche, la même étude conduite avec le CAS₂ indique que le transfert de charge direct $\text{mnt} \rightarrow \text{BDTA}^A$ est tout à fait négligeable (cf. table 2.3). Un résultat qui contraste avec le scénario initialement proposé par Y. Umezono *et al.* qui suggéraient que le transfert de charge était essentiellement réalisé via le recouvrement des systèmes π .

TABLE 2.3 – Variations des charges au cours du refroidissement (différence entre les populations électroniques à basse température et à haute température) sur les différents fragments de **1** estimée depuis les fonctions d'onde des CAS₁ et CAS₂.

CAS ₁		CAS ₂	
BDTA ^A	0,36	π_{BDTA^A}	0,01
BDTA ^B	0,01	π_{BDTA^B}	0,00
(mnt) ₂	-0,16	π_{mnt^A}	-0,01
Co	-0,20	π_{mnt^B}	0,00

La combinaison de l'approche CASPT2 additive et *size-consistent* et des orbitales locales a permis d'élucider l'origine des liaisons dans (BDTA)₂[Co(mnt)₂] et de quantifier l'apport de chacune.

Conclusion

Depuis les premiers développements de la chimie quantique, de nombreuses méthodes sont venues augmenter l'arsenal du théoricien. L'essor des méthodes DFT a ouvert la voie des études poussées sur des systèmes qui n'hésitent plus à être volumineux (complexes poly-nucléaires, protéines, etc.). Les méthodes basées sur la fonction d'onde ont abandonné l'approche Hartree-Fock et son caractère mono-déterminantal et permettent maintenant d'appréhender des systèmes synthétiques aux structures électroniques exotiques avec une force d'interprétation précieuse.

Chacune de ces méthodes compte de grandes réussites mais aussi des mises en garde à respecter, et c'est au théoricien qu'il revient d'opter pour celle qui fournira, dans un temps raisonnable, le meilleur résultat.

Les composés étudiés au cours de cette thèse ont en commun d'être de tailles accessibles pour les méthodes CAS, mais aussi d'être impliqués dans des processus qui imposent des modifications profondes de la structure électronique difficilement appréciables par les approches mono-référentielles de la DFT. C'est pourquoi l'ensemble des études conduites sont essentiellement basées sur des approches de type CASSCF et au-delà.

Bibliographie

- [1] Slater, J. C. *Quantum Theory of Atomic Structure* ; McGraw-Hill : 1960.
- [2] Szabo, A. ; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* ; Dover Publications : 1996.
- [3] Born, M. ; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457.
- [4] Roos, B. O. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 399.
- [5] Olsen, J. ; Roos, B. O. ; Jorgensen, P. ; Jorgen, H. ; Jensen, A. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2185-2192.
- [6] Karlström, G. ; Lindh, R. ; Malmqvist, P.-A. ; Roos, B. O. ; Ryde, U. ; Veryazov, V. ; Widmark, P.-O. ; Cossi, M. ; Schimmelpfennig, B. ; Neogrady, P. ; Sejjo, L. *Comput. Mater. Science* **2003**, *28*, 222.
- [7] Miralles, J. ; Castell, O. ; Caballol, R. ; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33-43.
- [8] Ben Amor, N. ; Maynau, D. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 211-220.
- [9] Calzado, C. J. ; Cabrero, J. ; Malrieu, J. P. ; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2728-2747.
- [10] Calzado, C. J. ; Cabrero, J. ; Malrieu, J. P. ; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3985-4000.
- [11] Calzado, C. J. ; Angeli, C. ; Taratiel, D. ; Caballol, R. ; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 044327.
- [12] Rota, J. B. ; Norel, L. ; Train, C. ; Ben Amor, N. ; Maynau, D. ; Robert, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10380-10385.
- [13] Le Guennic, B. ; Petit, S. ; Chastanet, G. ; Pilet, G. ; Luneau, D. ; Ben Amor, N. ; Robert, V. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 572.
- [14] Le Guennic, B. ; Ben Amor, N. ; Maynau, D. ; Robert, V. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1506-1510.
- [15] Rota, J. B. ; Le Guennic, B. ; Robert, V. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1230-1237.
- [16] de Graaf, C. ; López, X. ; Ramos, J. L. ; Poblet, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2716-2721.
- [17] Miralles, J. ; Caballol, R. ; Malrieu, J.-P. *Chem. Phys.* **1991**, *153*, 25-47.
- [18] Miralles, J. ; Daudey, J.-P. ; Caballol, R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 555-562.

- [19] Bories, B. ; Maynau, D. ; Bonnet, M.-L. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 632-643.
- [20] Daudey, J.-P. ; Heully, J.-L. ; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1240-1254.
- [21] Andersson, K. ; Malmqvist, P.-A. ; Roos, B. O. ; Sadlej, A. J. ; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.
- [22] Andersson, K. ; Malmqvist, P.-A. ; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218-1226.
- [23] Angeli, C. ; Cimiraglia, R. ; Evangelisti, S. ; Leininger, T. ; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252-10264.
- [24] Angeli, C. ; Cimiraglia, R. ; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138-9153.
- [25] Thomas, L. H. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, *23*, 542.
- [26] Fermi, E. *Rend. Accad. Lincei* **1927**, *6*, 602.
- [27] Dirac, P. A. M. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, *26*, 376.
- [28] Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- [29] Kohn, W. ; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [30] Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1253-1266.
- [31] Koch, W. ; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* ; Wiley-VCH Verlag GmbH : 2001.
- [32] Cramer, C. J. ; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10757-10816.
- [33] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [34] Lee, C. ; Yang, W. ; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [35] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [36] Sousa, S. F. ; Fernandes, P. A. ; Ramos, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439-10452.
- [37] Ruiz, E. *Struct. Bond.* **2004**, *113*, 71-102.
- [38] Autschbach, J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1796-1821.
- [39] Neese, F. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526-563.
- [40] Casida, M. E. *THEOCHEM* **2009**, *914*, 3-18.
- [41] Cohen, A. J. ; Mori-Sánchez, P. ; Yang, W. *Science* **2008**, *321*, 792-794.
- [42] Reiher, M. ; Salomon, O. ; Hess, B. A. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 48-55.

- [43] Reiher, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6928-6935.
- [44] Kepenekian, M.; Robert, V.; Le Guennic, B. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 114702.
- [45] Ghigo, G.; Roos, B. O.; Malmqvist, P.-A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 142.
- [46] Malmqvist, P.-A.; Pierloot, K.; Shahi, A. R. M.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 204109.
- [47] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-A.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575-6579.
- [48] Claude, R.; Real, J. A.; Zarembowitch, J.; Kahn, O.; Ouahab, L.; Grandjean, D.; Boukheddaden, K.; Varret, F.; Dworkin, A. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4442-4448.
- [49] Zhu, D.; Xu, Y.; Yu, Z.; Guo, Z.; Sang, H.; Liu, T.; You, X.-Z. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 838-843.
- [50] Tao, J.-Q.; Gu, Z.-G.; Wang, T.-W.; Yang, Q.-F.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 4125-4132.
- [51] Gallois, B.; Real, J. A.; Hauw, C.; Zarembowitch, J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1152.
- [52] Onggo, D.; Rae, A. D.; Goodwin, H. A. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 151-163.
- [53] Pierloot, K.; Vancoillie, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 124303.
- [54] Kepenekian, M.; Robert, V.; Le Guennic, B.; de Graaf, C. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2327-2333.
- [55] Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762-785.
- [56] Maynau, D.; Evangelisti, S.; Guihéry, N.; Calzado, C. J.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10060-10068.
- [57] Evangelisti, S.; Leininger, T.; Maynau, D. *THEOCHEM* **2002**, *580*, 39-46.
- [58] Evangelisti, S.; Guihéry, N.; Leininger, T.; Malrieu, J.-P.; Maynau, D.; Pitarch-Ruiz, J.; Suaud, N.; Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Calzado, C. J. *THEOCHEM* **2004**, *709*, 1-10.
- [59] Pitarch-Ruiz, J.; Calzado, C. J.; Evangelisti, S.; Maynau, D. *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 609-622.
- [60] Calzado, C. J.; Evangelisti, S.; Maynau, D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7581-7588.
- [61] Rota, J.-B.; Calzado, C. J.; Train, C.; Robert, V. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154702.
- [62] Kepenekian, M.; Le Guennic, B.; Awaga, K.; Robert, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6066-6071.

- [63] Hicks, R. G. ; Lemaire, M. T. ; Thompson, L. K. ; Barclay, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8077-8078.
- [64] Train, C. ; Norel, L. ; Baumgarten, M. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2342-2351.
- [65] Preuss, K. E. *Dalton Trans.* **2007**, 2357-2369.
- [66] Awaga, K. ; Tanaka, T. ; Shirai, T. ; Umezono, Y. ; Fujita, W. *C. R. Chimie* **2007**, *10*, 52-59.
- [67] Fujita, W. ; Awaga, K. *Science* **1999**, *286*, 261-262.
- [68] Awaga, K. ; Umezono, Y. ; Fujita, W. ; Yoshikawa, H. ; Cui, H. ; Kobayashi, H. ; Staniland, S. S. ; Robertson, N. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3761-3770.
- [69] Umezono, Y. ; Fujita, W. ; Awaga, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1084-1085.
- [70] Ruhlandt-Senge, K. ; Power, P. P. *Dalton Trans.* **1993**, 649-650.
- [71] Choi, K.-Y. ; Park, Y.-C. *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 931-936.

Publications liées

**What zeroth-order Hamiltonian for CASPT2 adiabatic energetics
of Fe(II)N₆ architectures ?**

Mikaël Kepenekian, Vincent Robert, Boris Le Guennic

J. Chem. Phys. **2009**, *131*, 114702.

**Ligands bonded to metal ion or through-metal interacting ligands ?
Analysis of unusual bonds formation in the (BDTA)₂[Co(mnt)₂] material**

Mikaël Kepenekian, Boris Le Guennic, Kunio Awaga, Vincent Robert

Phys. Chem. Chem. Phys. **2009**, *11*, 6066-6071.

What zeroth-order Hamiltonian for CASPT2 adiabatic energetics of Fe(II)N₆ architectures?

Mikaël Kepenekian,^{1,2} Vincent Robert,^{1,a)} and Boris Le Guennic^{1,b)}

¹Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Université de Lyon, CNRS, 46 allée d'Italie, F-69364 Lyon, France

²Laboratoire de Reconnaissance Ionique et de Chimie de Coordination, CEA-INAC/LCIB (UMRE 3 CEA-UJF), 17 Rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

(Received 30 April 2009; accepted 31 July 2009; published online 16 September 2009)

Complete active space self-consistent field (CASSCF) calculations and subsequent second-order perturbative treatment (CASPT2) have been carried out on a series of metallic complexes based on a Fe(II)N₆ core. These compounds play a determinant role in the elaboration of potential bistable architectures such as spin-crossover materials. The adiabatic energies between the high-spin (HS) ($S=2$) and low-spin (LS) ($S=0$) states are evaluated with respect to the value of the shift ionization potential–electronic affinity (IPEA shift) recently introduced in the zeroth-order Hamiltonian [Ghigo *et al.*, Chem. Phys. Lett. **396**, 142 (2004)]. Based upon a series of experimental data, it is concluded that the commonly applied IPEA shift value (0.25 a.u.) is not satisfactory to properly discriminate the open-shell HS and closed-shell LS states. We suggest that a 0.50–0.70 a.u. value would be preferable for these specific adiabatic gap calculations. © 2009 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3211020]

I. INTRODUCTION

Since its discovery in the 1930s,^{1,2} the spin-crossover (SCO) phenomenon^{3,4} has continuously intrigued the chemists' community because of potential applications in information storage,^{5,6} molecular electronics,^{6,7} or biological systems.⁸ Among the plethora of SCO materials already characterized, a large amount are based on Fe(II) ion (i.e., d^6 electronic configuration), which exhibits a transition between a low-spin (LS) singlet $S=0$ state and a high-spin (HS) quintet $S=2$ state (see Fig. 1).^{3,9} In such complexes, the observation of a spin transition is strongly conditioned by the ligand field (LF), which governs the propensity of the metal ion to switch from one spin state to the other by external stimuli such as temperature, pressure, magnetic field, or light irradiation. Since high and low LF favor LS and HS configurations respectively, the observation of a SCO behavior requires a medium LF which may lead to a spin-state transition. To generate such medium LF around the Fe(II) ion, nitrogen-donor ligands are widely used with great success either in mononuclear,⁹ binuclear,^{10–12} or polymeric complexes.^{5,13–15}

SCO complexes have also received much attention from the quantum chemists' community. Important applications, mainly based on density functional theory (DFT), consist in the optimization of molecular geometries when no x-ray data is available, on the calculation of Mössbauer parameters, normal modes of vibrations, as well as IR, Raman, and nuclear inelastic scattering intensities.^{16–18} Moreover, such compounds are very interesting test objects for judging the quality of theoretical methods. Indeed, whatever the quantum

chemical method, the simultaneous spin change and geometry modifications along the transition are a source of difficulties in the calculation of adiabatic energy difference ($\Delta E_{\text{adia}} = E_{d_{\text{HS}}}({}^5T_{2g}) - E_{d_{\text{LS}}}({}^1A_{1g})$ in Fig. 1). In particular, the significant geometry changes (i.e., lengthening of Fe–N bond distances) accompanying the LS to HS transition make the effects of diexcitations from inactive to virtual orbitals [2 holes-2 particles ($2h2p$) excitations] particularly important. Whereas configuration interaction (CI) methods including such diexcitations, i.e., singly and doubly excited CI (CISD) may offer a correct description of this adiabatic process, the importance of $2h2p$ contributions precludes the use of less demanding strategies such as the difference dedicated CI (DDCI) method.¹⁹

On the other hand, DFT based methods, which are currently a natural choice for calculating the electronic structure of large transition-metal complexes still suffer from the “arbitrariness” of the exchange-correlation potential.^{20–23} Even the GGA+U method, for which a Hubbard-like term is

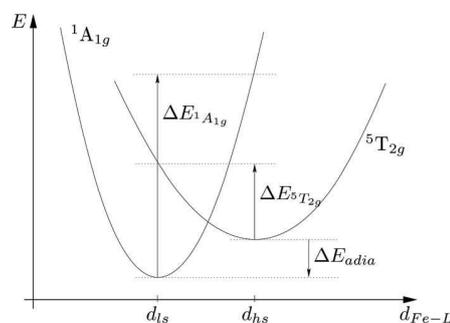


FIG. 1. Representation of the potential wells for the ${}^1A_{1g}$ (LS) and ${}^5T_{2g}$ (HS) states of an Fe(II) SCO system in an octahedral LF. d_{ls} and d_{hs} stand for the ${}^1A_{1g}$ and ${}^5T_{2g}$ Fe–N equilibrium distances, respectively.

^{a)}Electronic mail: vincent.robert@ens-lyon.fr.

^{b)}Electronic mail: boris.le.guennic@ens-lyon.fr.

added to the Kohn–Sham Hamiltonian in order to correct the failure of usual functionals in taking into account the strongly correlated character of the d electrons of iron,^{24,25} cannot be fully predictive since the ground state nature is very sensitive to the U parameter.²⁶ Finally, second-order perturbation theory based on a complete active space reference wave function (CASSCF/CASPT2)^{27–29} has demonstrated its ability to fairly account for the energy difference in a series of Fe(II) model systems,^{30–33} some of them being synthetic SCO complexes.^{34,35} The need for large basis sets to reach convergence in the adiabatic energy difference ΔE_{adia} has been reported for this particularly attractive approach.^{32,33,36} Nevertheless, such methodology introduces an energetic parameter known as the ionization potential–electronic affinity (IPEA) shift we would like to comment on.

The zeroth-order Hamiltonian \hat{H}^0 in the CASPT2 implementation is a Fock-type operator that is similar to the Møller–Plesset zeroth-order Hamiltonian when considering zero orbital in the active space.^{27,28} One of the main problems with the CASPT2 method lies in the choice of this zeroth-order Hamiltonian. For instance, the original formulation leads to underestimated binding energies (between 2 and 5 kcal/mol for each bond formed), or too small excitation energies. This is due to an unbalanced description of \hat{H}^0 for a closed-shell electronic structures in comparison to structures with unpaired electrons.³⁷ Various modifications of \hat{H}^0 have been proposed to correct this systematic underestimation of the energy of N-electron states dominated by closed-shell configurations with respect to states dominated by open-shell configurations.^{38,39} Among these evolutions, Ghigo *et al.*³⁹ introduced an energetic level shift, known as the IPEA shift, in the Hamiltonian. This IPEA shift ϵ was fitted on a series of 49 main group atom-based diatomic molecules to give an optimal value $\epsilon=0.25$ a.u.. Let us mention that the IPEA Hamiltonian became the standard Hamiltonian in the 6.4 version of the MOLCAS package.

As far as we know, since the introduction of this advanced expression of \hat{H}^0 in the CASPT2 formalism, the IPEA value seems to have never been questioned thoroughly. The only available comparison of the performance of the original Hamiltonian with respect to the various modifications, including the IPEA Hamiltonian, concerns the calculation of weak magnetic couplings in molecular bimetallic complexes.⁴⁰ It was concluded that the original \hat{H}^0 behaves much better than the modified ones in vertical spectroscopy calculations. Indeed, in magnetically coupled systems, the different spin states exhibit very similar spatial parts of the wave functions. Thus, there is no apparent need to modify the perturbation contributions from one state to another. In studies which specifically concentrate on CASPT2 calculations of the spin states gap (ΔE_{adia} , see Fig. 1) in transition metal complexes,^{31–33,41,42} the IPEA value has never been debated and the default $\epsilon=0.25$ a.u. value was invariably taken into account. Finally, two recent *ab initio* studies of the light-induced excited spin state trapping phenomenon in Fe(II)N₆-based SCO molecular systems have been carried out using CASPT2 formalism.^{34,35} Whereas Ordejon *et al.*³⁴

used the default IPEA shift value, Suaud *et al.*³⁵ claimed that the use of a larger value ($\epsilon=0.50$ a.u.) is a prerequisite to correctly reproduce the relative positioning of the potential energy curves (PECs) of the studied SCO complex.

In this context, we felt that an extended exploration of the IPEA shift-dependence of the spin-state energetics of metal complexes would be highly desirable. Thus, in a first approach, the [Fe(NCH)₆]²⁺(1) complex is used as benchmark. A detailed analysis of the second-order corrections with respect to the class of excitations and ϵ values is proposed. Then, the confrontation with experimental magnetic behaviors is conducted on a selection of well-characterized synthetic compounds, [Fe(py)₄(NCS)₂](2)(py=pyridine),⁴³ *cis*-[Fe(mMBPT)₂(NCS)₂](3), *trans*-[Fe(MBPT)₂(NCS)₂](4) (MBPT (or mMBPT) = 4-*p* (or *m*)-methylphenyl-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole),⁴⁴ [Fe(Medpq)(py)₂(NCS)₂](5) (Medpq=2-methyldipyrido [3,2-*f*:2',3'-*h*]-quinoxali-ne),⁴⁵ [Fe(phen)₂(NCS)₂](6) (phen=1,10-phenanthroline),⁴⁶ and [Fe(bipy)₂(NCS)₂](7) (bipy=3,3'-bipyridazine).⁴⁷ The results suggest the use of a different IPEA shift than the commonly accepted value for a correct description of the low-lying spectroscopy of Fe(II)N₆-based materials.

II. THE IPEA SHIFT IN CASPT2

One of the major problems of the CASPT2 method concerns the choice of the zeroth-order Hamiltonian \hat{H}^0 . In the primary formulation,²⁸ \hat{H}^0 was defined as

$$\hat{H}^0 = \hat{P}^0 \hat{F} \hat{P}^0 + \hat{P}^\mu \hat{F} \hat{P}^\mu, \quad (1)$$

where \hat{P}^0 and \hat{P}^μ project onto the reference CAS function $|0\rangle$ and the interacting CI space $|\mu\rangle$, respectively. The generalized Fock matrix F has the form

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs} \left((pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs) \right), \quad (2)$$

which gives the Fock operator \hat{F}

$$\hat{F} = \sum_{p,q} F_{pq} \hat{E}_{pq}. \quad (3)$$

Only the active orbitals may have occupation numbers different from 0 or 2. As noticed in previous studies,^{27,28,48} the diagonal approximation is not stable and the zeroth-order Hamiltonian should always be diagonalized first. Thus, the F matrix was diagonalized iteratively before performing the PT2 treatment.

The diagonal elements F_{pp} correspond to $-IP$ (IP =ionization potential) and $-EA$ (EA =electron affinity) for inactive (doubly occupied) and virtual (vacant) orbitals, respectively. For active orbitals, F_{pp} is somewhere between these two extreme values. Thus, F_{pp} may be written as

$$F_{pp} = -\frac{1}{2}(D_{pp}(IP))_p + (2 - D_{pp})(EA)_p, \quad (4)$$

where D_{pp} is the diagonal element of the one-particle density matrix for a particular orbital p . This formulation underestimates the second-order energy correction of N-electron states dominated by closed-shell configurations with respect

to states dominated by open-shell ones. This systematic behavior originates from too small denominators in the expression of the energy when considering excitations from or into a partially occupied orbital. The too small denominators may also increase the appearance of intruder states which invalidates the CASPT2 result.

To remove these systematic errors, a modification in \hat{H}^0 was proposed.³⁹ This evolution is achieved by adding a shift to Eq. (4)

$$\sigma_p^{(\text{EA})} = \frac{1}{2}D_{pp}((\text{IP})_p - (\text{EA})_p), \quad (5)$$

$$\sigma_p^{(\text{IP})} = -\frac{1}{2}(2 - D_{pp})((\text{IP})_p - (\text{EA})_p). \quad (6)$$

Equation (5) refers to the excitation into an active orbital, whose energy is thus replaced by $-\text{EA}$. Similarly, Eq. (6) refers to the excitation from this active orbital, whose energy corresponds to $-\text{IP}$. Finally, to bypass the difficulties in the calculation of $(\text{IP})_p$ and $(\text{EA})_p$, the difference is replaced by an average IPEA shift parameter ϵ such as

$$\sigma_p^{(\text{EA})} = \frac{1}{2}D_{pp}\epsilon, \quad (7)$$

$$\sigma_p^{(\text{IP})} = -\frac{1}{2}(2 - D_{pp})\epsilon. \quad (8)$$

Let us analyze the IPEA shift dependence of the second-order energy evaluation. In the following discussion, the inactive-active, inactive-virtual, and active-virtual couplings are considered to be zero. This simplification seems reasonable since these couplings should be small with an appropriate active space.⁴⁸ Moreover, let us consider a Møller–Plesset-like expression for the second-order contribution to the energy where the orbital energies are replaced by the diagonal elements of the Fock operator F . Such shortcut will make easier the later analysis of the CASPT2 results. In this scheme, the second-order perturbative contribution to the energy is given by

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \frac{|\langle pq||rs\rangle|^2}{F_{pp} + F_{qq} - F_{rr} - F_{ss}}, \quad (9)$$

considering all double excitations from orbitals p and q to r and s . $\langle pq||rs\rangle$ stands for the Coulomb-exchange bielectronic integral

$$\langle pq||rs\rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_p^*(x_1) \chi_q^*(x_2) (1 - \mathcal{P}_{12}) \chi_r(x_1) \chi_s(x_2), \quad (10)$$

where \mathcal{P}_{12} is the permutation operator.

The denominator in the IPEA expression, Δ^{IPEA} , may be given with respect to the original nonshifted form $\Delta^{(0)}$ such as

$$\begin{aligned} \Delta^{\text{IPEA}} &= F_{pp}^{\text{IPEA}} + F_{qq}^{\text{IPEA}} - F_{rr}^{\text{IPEA}} - F_{ss}^{\text{IPEA}} \\ &= \Delta^{(0)} + \sigma_p^{(\text{IP})} + \sigma_q^{(\text{IP})} - \sigma_r^{(\text{EA})} - \sigma_s^{(\text{EA})}. \end{aligned} \quad (11)$$

The difference between Δ^{IPEA} and $\Delta^{(0)}$ may be expressed for the various contributions to the second-order energy (see Fig. 2) as given in Table I. Finally, one may express the second-order energy with respect to the IPEA shift value ϵ as

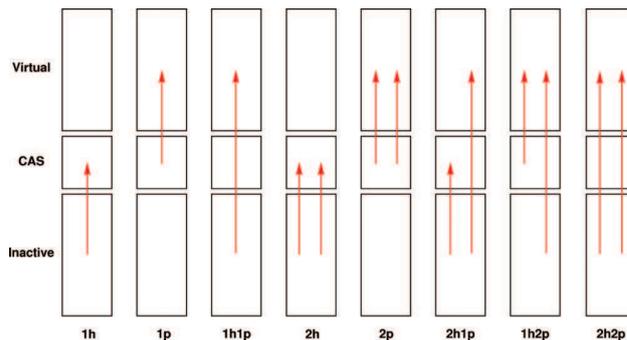


FIG. 2. Different classes of excitations α which contribute to the second-order energy $E^{(2)}$.

$$E^{(2)} = \sum_{2h2p} E_{pq}^{rs} + \sum_{\alpha \neq 2h2p} \frac{|\langle pq||rs\rangle|^2}{\Delta^{(0)} - \frac{1}{2}\epsilon\kappa_\alpha}. \quad (12)$$

where E_{pq}^{rs} , $\Delta^{(0)}$, $\langle pq||rs\rangle$, and κ_α do not depend on ϵ . κ_α depends only on the occupations of the active orbitals concerned in the class of excitations $\alpha=1h, 2h, 2h1p, 1p, 2p, 1h2p$, and $1h1p$. Thus, the first-order energy derivative with respect to ϵ reads

$$\frac{\partial E^{(2)}}{\partial \epsilon} = \sum_{\alpha \neq 2h2p} \frac{1}{2} |\langle pq||rs\rangle|^2 \kappa_\alpha \frac{1}{(\Delta^{(0)} - \frac{1}{2}\epsilon\kappa_\alpha)^2}. \quad (13)$$

For all contributions, κ_α is always positive which leads to $\partial E^{(2)}/\partial \epsilon > 0$. Therefore, one may expect a monotonic variation of the different contributions, whatever the excitation class α (see Fig. 2).

III. COMPUTATIONAL INFORMATION

The CASSCF/CASPT2 calculations^{27,28} were carried out with the 7.0 release of the MOLCAS package.⁴⁹ To avoid intruder states, all CASPT2 calculations were performed using an imaginary level shift of 0.20 a.u.^{39,50} Let us mention that ΔE_{adia} is not sensitive to this particular parameter. Scalar relativistic effects were included using a Douglas–Kroll Hamiltonian.^{51,52} All calculations were performed using the recently developed atomic natural orbital ANO-RCC basis sets.^{53,54} These basis sets provide an improved description of the correlation of the semicore electrons. As stated previously in a thorough analysis of the influence of basis sets in the determination of the PECs and relevant energy differences in the $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ model system,³⁶ finely balanced

TABLE I. Expression of κ_α [Eq. (12)] for the different classes of excitations α .

α	κ_α
1h	$2 - D_{qq} + D_{rr} + D_{ss}$
1p	$4 - D_{pp} - D_{qq} + D_{rr}$
1h1p	$2 - D_{qq} + D_{rr}$
2h	$D_{rr} + D_{ss}$
2p	$4 - D_{pp} - D_{qq}$
2h1p	D_{rr}
1h2p	$2 - D_{qq}$
2h2p	0

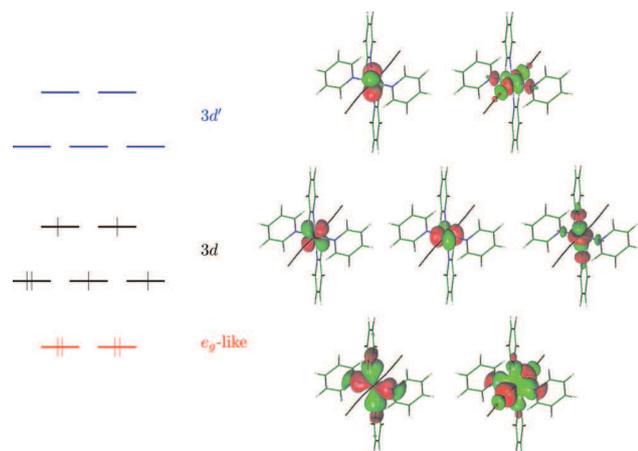


FIG. 3. CAS (Refs. 10 and 12) active space and selected active orbitals for complex 2. Only the e_g -like and mostly $3d$ -character orbitals are sketched, for clarity.

basis sets are necessary to properly describe the energetics of SCO phenomenon. Thus, the contraction $[7s6p5d3f2g1h]$ was used for Fe, whereas the contractions $[3s2p1d]$, $[4s3p1d]$, $[3s3p1d]$, and $[1s]$ were used for C, N, S, and H, respectively. Let us mention that other contractions have been tested for the S atom with no noticeable impact on the energetics of the systems. Indeed, it has been shown recently that changes in the description of atoms featuring the second and third coordination spheres do not influence the energetic properties.³⁶

As reported in the literature,³⁶ a 12 electrons/10 orbitals active space is required (see Fig. 3). Starting from the valence-based active space [6 electrons/5 d -type molecular orbitals (MOs)], a second set of d -type metal-centered virtual orbitals with an extra radial node (i.e., $3d'$) is traditionally included in the active space to account for the so-called “double-shell effect.”^{55–58} The importance of this second d shell has been thoroughly debated previously.^{30–33,36,56,59–61} An active space without these $3d'$ orbitals underestimates the importance of dynamical correlation effects and charge-transfer excitations. Indeed, these charge transfers (CTs) can only be well-described when the wave function is flexible enough to account for the orbital relaxation in the CI expansion. To complement the description of CT excitations, two σ -bonding ligand orbitals were added to properly account for nondynamical correlation effects associated with covalent metal-ligand interactions.⁵⁸ These two σ -type ligand orbitals are correlated with the antibonding (e_g -type in O_h) iron $3d$ orbitals that are empty in the LS configuration but become singly occupied in the HS configuration.

The DFT geometry optimizations were performed using the 2008.01 version of the ADF program.^{62,63} Restricted Kohn–Sham calculations have been performed for molecules with singlet states and unrestricted calculations for HS quintet states using the pure GGA (generalized gradient approximation) BP86 functional of Becke and Perdew.^{64–66} All atoms were described with triple-zeta (TZP) basis sets. All optimized geometries (cartesian coordinates) are given in the SI.⁶⁷

Calculations were done in C_i symmetry for complexes 2,

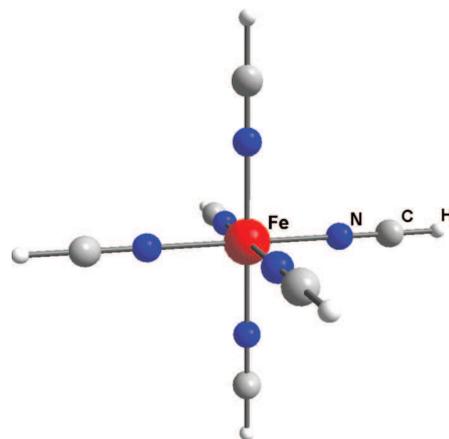


FIG. 4. O_h -symmetry $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ model complex (1).

4, and 7, in C_2 symmetry for complexes 3 and 6, and in C_{2v} symmetry for complex 5. Whereas geometry optimizations were realized on the whole complexes, the methylphenyl, pyridin and methyl groups were replaced afterwards by H atoms in complexes 3–5 for the CASSCF/CASPT2 calculations.

IV. RESULTS

A. $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$: A benchmark model complex

In a first attempt to rationalize the use of a correct IPEA shift in the CASPT2 calculation of ΔE_{adia} in $\text{Fe}(\text{II})\text{N}_6$ -based molecular complexes, we investigated the HS (${}^5T_{2g}$) and LS (${}^1A_{1g}$) PECs along the Fe–N distance coordinate for the model complex $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ (1) (see Fig. 4). Even if 1 has been experimentally characterized as a HS structure, this complex may be used as a bistable model for such benchmark energetics calculations. Indeed, 1 has been used in previous *ab initio* studies based on CASPT2 calculations.^{36,59} The model O_h -geometries of 1 were constructed by varying the Fe–N bond distances, while the N–C and C–H bond lengths were kept frozen, i.e., 1.10 and 1.09 Å, respectively. The calculations were performed using the highest symmetry point group available in MOLCAS, i.e., D_{2h} .

The HS (${}^5T_{2g}$) and LS (${}^1A_{1g}$) PEC of 1 have been computed with four different IPEA shifts, i.e., $\epsilon=0, 0.25, 0.50$, and 0.75 a.u. (see Fig. 5). For $\epsilon=0$ a.u., which corresponds to the original zeroth-order Hamiltonian, the expected ground state multiplicity (${}^5T_{2g}$) is recovered with a minimum at the experimental equilibrium distance ($d_{\text{HS}}=2.16$ Å). With this IPEA shift, the ${}^1A_{1g}$ equilibrium Fe–N distance is found $d_{\text{LS}}=1.90$ Å with ΔE_{adia} close to -2950 cm^{-1} (see Table II). This value strongly differs from the previously reported ΔE_{adia} value (~ -8000 cm^{-1}) obtained on the same model complex.⁵⁹ This difference can be attributed to the significant enlargement of the basis sets contractions to reach a correct energetic description.³⁶ It is worth noting that increasing the IPEA shift does not greatly affect the HS and LS equilibrium distances (see Fig. 5). Moreover, the influence of the IPEA shift value on the PEC curvatures is negligible (less than 4%). In contrast, ΔE_{adia} is greatly modified as soon as ϵ is increased (see Table II). Whereas $\epsilon=0$ a.u. unambiguously

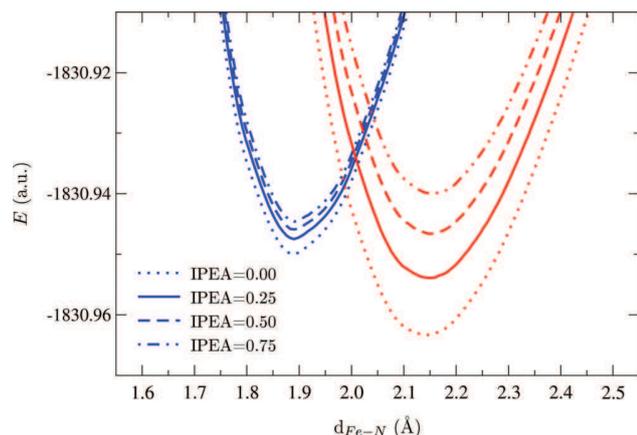


FIG. 5. ${}^1A_{1g}$ (blue) and ${}^5T_{2g}$ (red) CASPT2 PECs of $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ with various IPEA shifts ($\epsilon=0, 0.25, 0.50,$ and 0.75 a.u.).

favors a HS ground state ($\Delta E_{\text{adia}} \sim -2950 \text{ cm}^{-1}$), a LS ground state is obtained with $\epsilon=0.75$ a.u. ($\Delta E_{\text{adia}} \sim 980 \text{ cm}^{-1}$). A closer look to the computed spin states energies (Fig. 5) shows that while the ${}^1A_{1g}$ PEC is almost not sensitive to the choice of ϵ , the larger the IPEA shift, the more destabilized the ${}^5T_{2g}$ PEC.⁶⁷ Keeping in mind the error margin of $\pm 500 \text{ cm}^{-1}$ which is commonly accepted for CASPT2 calculations of adiabatic energy difference in coordination complexes^{32,36} as well as the simplicity of the model compound 1, this preliminary inspection indicates that $\epsilon \sim 0.60$ a.u. may be an upper limit in the choice of the IPEA shift.

The influence of the IPEA shift value on the relative contributions to the CASPT2 energy has thus been carefully examined for this benchmark complex (see Fig. 6). As expected, the contributions arising from the $2h2p$ excitations do not depend upon ϵ since its do not imply any active MOs. As previously observed for the global energetic behavior (see Fig. 5), all contributions exhibit a stronger dependence to the IPEA shift value for the HS state than for the LS state. This may simply be explained by the larger number of open-shell active MOs in the HS state with respect to the LS one. Moreover, the decreasing influence of the IPEA shift value when looking successively at the $1h$, $2h$, and $2h1p$ contributions is due to the greater sollicitation of the active MOs which imply a larger denominator in the energy expression. A similar behavior is evidenced for the series $1p \rightarrow 2p \rightarrow 1h2p$. However,

TABLE II. Adiabatic energy differences $\Delta E_{\text{adia}}(\text{cm}^{-1})$ with respect to the IPEA shift (a.u.) for complexes 1–7. A negative energy difference reflects a HS ground state.

	IPEA shift			
	0.00	0.25	0.50	0.75
1	-2945	-1443	-170	981
2	-3962	-2218	-799	465
3	-8641	-6925	-5537	-4308
4	-3508	-1650	-164	1153
5	-1766	119	1624	2966
6	-2120	-301	1179	2493
7	5177	6984	8409	9653

the contributions involving the creation of particles are less affected by the ϵ value modification than the ones corresponding to holes formation since it may be expected that virtual MOs are, in average, more distant from the active MOs than the inactive ones.

Finally, let us note that such observations may strongly be modulated according to the system under consideration. Indeed, in Eq. (12), the κ_α terms depend on the occupation of the active MOs concerned by the excitations, whereas $\Delta^{(0)}$ represents the energy difference between the involved orbitals. Thus, differences in the electronic structure (energy and shape of the MOs) as well as modulations in the characteristics of the active space may condition the impact of the IPEA shift value.

B. Confrontation to archetypal Fe(II)N₆ complexes

In order to validate a relevant IPEA shift value for a correct description of the adiabatic spectroscopy in Fe(II)N₆ coordination complexes, we focused on six well-characterized compounds (see Fig. 7), which allow us to scrutinize different magnetic behaviors. Indeed, 7 is known to contain a LS Fe(II) ion,⁴⁷ whereas 2 and 3 have been characterized as HS complexes whatever the temperature.^{43,44} Finally, the magnetic susceptibility measurements realized on 4, 5, and 6 are consistent with a SCO behavior which supports a LS ground state with a HS state accessible under excitation.^{44–46}

The calculated CASPT2 adiabatic energy differences with respect to various IPEA shifts for complexes 2–7 are presented in Fig. 8. The parallelism between all curves can be understood. Whatever the compound, the modification of the IPEA shift value influences in a same way the adiabatic energy difference ΔE_{adia} . This is explained by the similar FeN₆ core which characterizes all complexes we are interested in. Indeed, the slope of the curves which corresponds to the first-order derivative of $E^{(2)}$ with respect to ϵ may be affected by various parameters [see Eq. (13)]. As previously mentioned, the κ_α terms depend on the occupations of the active MOs. For all systems, the $3d'$ orbitals have occupations close to 0.00, which precludes any influence of the IPEA shift. Moreover, since complexes 2–7 possess a comparable FeN₆ architecture, the σ -type (e_g -like) and $3d$ orbitals involved in the CAS^{10,12} have similar shapes (see Fig. 3) and occupations. Thus, no important modulation in the κ_α parameters is expected in the whole series of complexes. Moreover, due to the likeness of the compounds under study, $\Delta^{(0)}$ and $\langle pq||rs \rangle$ would not be strongly affected from one complex to the other. Thus, it may be expected that only modifications (i) in the coordination sphere either by changing the nature or the number of coordinated atoms or (ii) in a less extent, in the nature of the metal ion would affect the slope of such curves.

As expected, a correct spectroscopy is obtained for complexes 3 and 7, whatever the IPEA shift value. Indeed, a LS ground state is computed for 7, whereas 3 is calculated to be HS ground state (see Table II). The situation is more ambiguous for compound 2, for which the experimental HS state is obtained for ϵ lower than ~ 0.65 a.u. For a correct descrip-

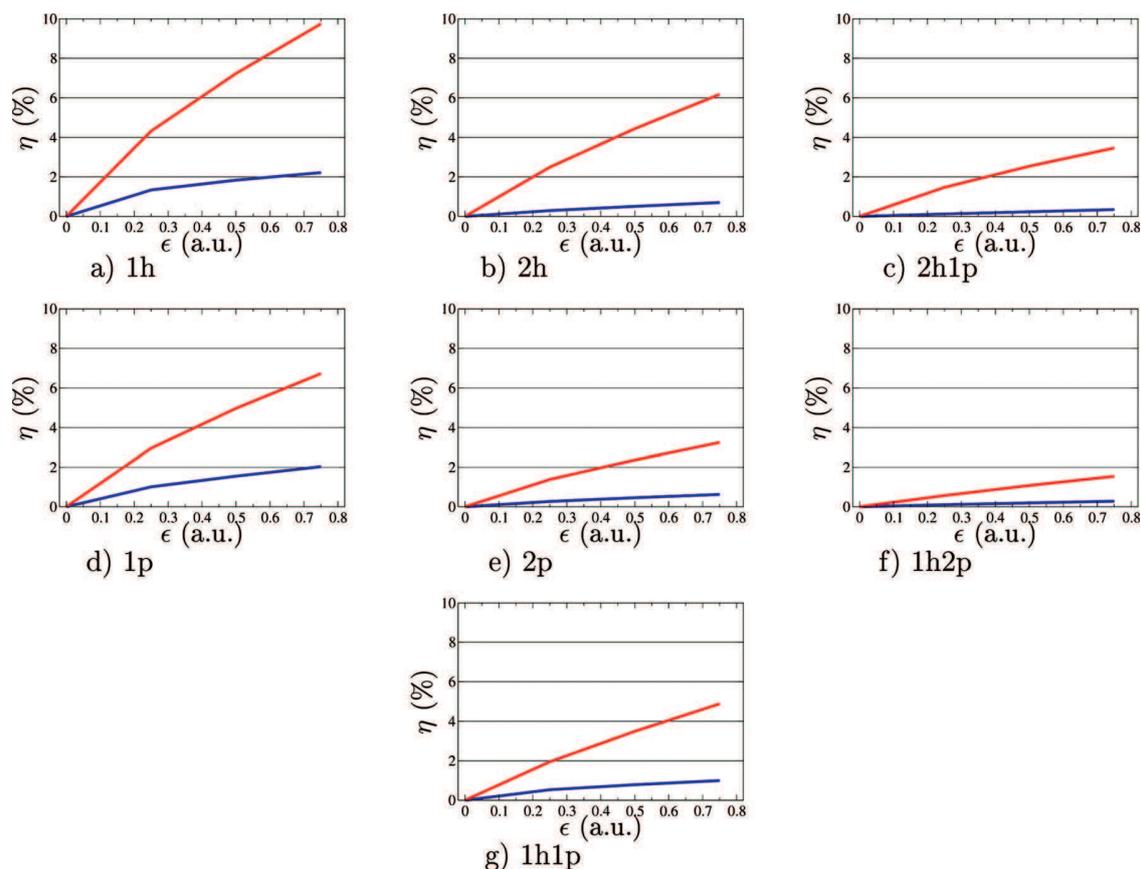


FIG. 6. Influence of the IPEA shift value ϵ (a.u.) on the relative contribution to the LS (blue line) and HS (red line) CASPT2 energies of complex 1 with respect to its value for $\epsilon=0$ a.u. $2h2p$ contributions are irrelevant (and not presented) since they do not imply any active MOs.

tion of the SCO behavior of complexes 4–6, a LS ground state is expected with ΔE_{adia} in the vicinity of zero. Complexes 4 and 6 behave similarly with a LS-HS degeneracy for an IPEA shift close to 0.50 a.u. Complex 5 behavior is slightly different with the correct ground state recovered above $\epsilon \sim 0.20$ a.u.

In spite of the fluctuations observed in these calculations, the experimental magnetic behavior of complexes 2–7 is correctly reproduced with an IPEA shift between 0.55 and

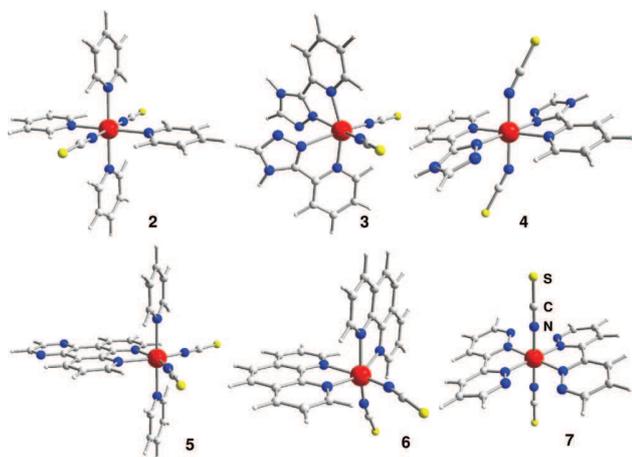


FIG. 7. Optimized structures of the model complexes 2–7. Only the HS geometry is depicted.

0.65 a.u. (see Fig. 8, dark-gray zone). Considering the uncertainty in the CASPT2 results which is currently observed in such adiabatic energy calculations,^{32,36} as well as the possible influence of the optimized geometries in the final energy difference, a larger interval may be suggested with ϵ

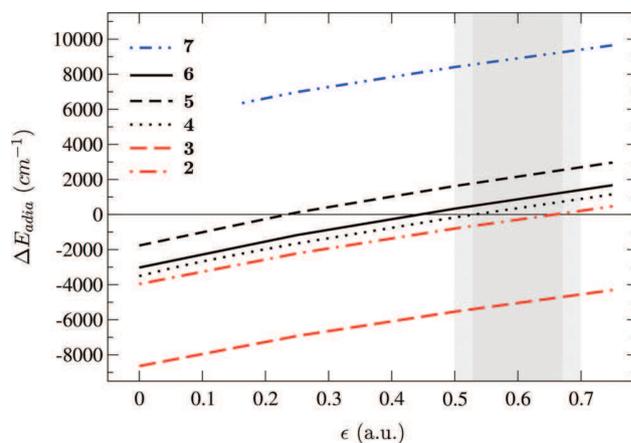


FIG. 8. Influence of the IPEA shift ϵ (a.u.) on the CASPT2 adiabatic energy difference ΔE_{adia} (cm^{-1}). A $\Delta E_{\text{adia}} > 0$ may reflect a SCO behavior. Red, blue and black lines correspond to HS, LS, and SCO complexes, respectively. The dark-gray zone corresponds to ϵ values which give the correct magnetic behavior of complexes 2–7. The light-gray extended zone takes into account the uncertainty of CASPT2 calculations.

between 0.50 and 0.70 a.u. (see Fig. 8, light-gray zone). These proposed IPEA shifts values are still far higher than the commonly used ϵ value.

Finally, it is important to keep in mind that the limitations to the CASPT2 accuracy arise from the choice of the active space. Larger active spaces should improve the results without adding extra semiempirical parameters such as the IPEA shift. However, any enlargement of the active space has to be done rationally. An instinctive alternative to the CAS^{10,12} used in this study consists in including all the 18 electrons involved in the six ligand-metal bonds in 20 MOs. The resulting CAS^{18,20} procedure, which has been tested,³⁶ is not currently manageable. Moreover, it has been demonstrated that, in this search of a well-balanced active space, the presence of the extra d' orbitals is predominant to the presence of all σ -type metal-ligand orbitals.³⁶

V. CONCLUDING REMARKS

The recent parametrization of the CASPT2 zeroth-order Hamiltonian based on the introduction of an energetic level shift in the denominator of the energy expression has been confronted to a series of well-characterized synthetic Fe(II)N₆ complexes. Since its introduction, this level shift has been applied without distinction in all but one energetic studies available in the literature. The goal of the present work was thus to fill the lack of preliminary inspection to validate this approach in the case of coordination complexes.

It is concluded that the use of an IPEA shift value in the zeroth-order Hamiltonian comprised in the interval 0.50–0.70 a.u. is a prerequisite for a correct CASPT2 description of adiabatic energetics of Fe(II)N₆ architectures. This proposed value strongly differs from the original and classically used 0.25 a.u. value. Again, the modulation or even the use of semiempirical energetic parameters such as the IPEA shift may be precluded by a pertinent enlargement of the active space. Calculations with a large enough active space are unfortunately out of the currently available computing possibilities. The significant modification of the adiabatic energy differences (~ 2800 cm⁻¹) between the original parametrization and the one we suggest results from the deep electronic redistribution which occurs in the LS and HS transition.³⁶ Indeed, some particular care should be taken when charge transfer processes are involved. Even if the conclusions of this work are drawn from Fe(II)N₆-based complexes inspection, and may be slightly revised in case of other coordination complexes, this new parametrization should be applied in future CASPT2 treatments of Fe(II)-based SCO materials.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the “Institut de Développement et de Ressources en Informatique” (IDRIS) for computing facilities. The research was supported by the Contract No. ANR-07-JCJC-0045-01 (fdp-magnets) project.

¹L. Cambi and A. Gagnasso, *Atti Acad. Naz. Lincei* **13**, 809 (1931).

²L. Cambi and L. Szegő, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 2591 (1931).

³P. Gütllich, Y. Garcia, and H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **29**, 419 (2000).

⁴*Topics in Current Chemistry*, edited by P. Gütllich and H. A. Goodwin

(Springer, New York, 2004), Vols. 233–235.

⁵O. Kahn and C. J. Martinez, *Science* **279**, 44 (1998).

⁶J.-F. Létard, P. Guionneau, and L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.* **235**, 221 (2004).

⁷P. Gütllich, A. Hauser, and H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 2024 (1994).

⁸M. T. Fisher and S. G. Sligar, *Biochemistry* **26**, 4797 (1987).

⁹M. A. Halcrow, *Polyhedron* **26**, 3523 (2007).

¹⁰G. Chastanet, C. Carbonera, C. Mingotaud, and J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.* **14**, 3516 (2004).

¹¹A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, and J. A. Real, *J. Mater. Chem.* **16**, 2522 (2006).

¹²A. Bousseksou, G. Molnar, J. A. Real, and K. Tanaka, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 1822 (2007).

¹³Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, and J. A. Real, *Top. Curr. Chem.* **233**, 229 (2004).

¹⁴G. S. Matouzenko, G. Molnar, N. Bréfuel, M. Perrin, A. Bousseksou, and S. A. Borshch, *Chem. Mater.* **15**, 550 (2003).

¹⁵G. S. Matouzenko, M. Perrin, B. Le Guennic, C. Genre, G. Molnar, A. Bousseksou, and S. A. Borshch, *Dalton Trans.* 2007, 934.

¹⁶H. Paulsen and A. X. Trautwein, *Top. Curr. Chem.* **235**, 199 (2004).

¹⁷L. H. Böttger, A. I. Chumakov, C. M. Grunert, P. Gütllich, J. Kusz, H. Paulsen, U. Ponkratz, V. Rusanov, A. X. Trautwein, and J. A. Wolny, *Chem. Phys. Lett.* **429**, 189 (2006).

¹⁸G. Brehm, M. Reiher, B. Le Guennic, M. Leibold, S. Schindler, F. W. Heinemann, and S. Schneider, *J. Raman Spectrosc.* **37**, 108 (2006).

¹⁹J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, *Chem. Phys.* **172**, 33 (1993).

²⁰M. Reiher, O. Salomon, and B. A. Hess, *Theor. Chem. Acc.* **107**, 48 (2001).

²¹J. N. Harvey, in *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry I*, Structure and Bonding Vol. 112, edited by N. Kaltsoyannis and J. E. McGrady (Springer, New York, 2004), pp. 151–183.

²²J. Conradie and A. Ghosh, *J. Phys. Chem. B* **111**, 12621 (2007).

²³S. Zein, S. A. Borshch, P. Fleurat-Lessard, M. E. Casida, and H. Chermette, *J. Chem. Phys.* **126**, 014105 (2007).

²⁴V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).

²⁵A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**, R5467 (1995).

²⁶S. Lebègue, S. Pillet, and J. G. Angyan, *Phys. Rev. B* **78**, 024433 (2008).

²⁷K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).

²⁸K. Andersson, P.-A. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).

²⁹F. Aquilante, P.-A. Malmqvist, T. B. Pedersen, A. Ghosh, and B. O. Roos, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 694 (2008).

³⁰A. Fouqueau, S. Mer, M. E. Casida, L. M. Lawson Daku, A. Hauser, T. Mineva, and F. Neese, *J. Chem. Phys.* **120**, 9473 (2004).

³¹A. Fouqueau, M. E. Casida, L. M. Lawson Daku, A. Hauser, and F. Neese, *J. Chem. Phys.* **122**, 044110 (2005).

³²K. Pierloot and S. Vancoillie, *J. Chem. Phys.* **125**, 124303 (2006).

³³K. Pierloot and S. Vancoillie, *J. Chem. Phys.* **128**, 034104 (2008).

³⁴B. Ordejon, C. de Graaf, and C. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13961 (2008).

³⁵N. Suaud, M.-L. Bonnet, C. Boilleau, P. Labèguerie, and N. Guihéry, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 715 (2009).

³⁶M. Kepenekian, V. Robert, B. Le Guennic, and C. de Graaf, *J. Comput. Chem.* **30**, 2327 (2009).

³⁷K. Andersson and B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem.* **45**, 591 (1993).

³⁸K. Andersson, *Theor. Chim. Acta* **91**, 31 (1995).

³⁹G. Ghigo, B. O. Roos, and P.-A. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 142 (2004).

⁴⁰N. Queralt, D. Taratiel, C. de Graaf, R. Caballol, R. Cimiraglia, and C. Angeli, *J. Comput. Chem.* **29**, 994 (2008).

⁴¹F. Banse, J.-J. Girerd, and V. Robert, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 4786.

⁴²F. Neese, *J. Inorg. Biochem.* **100**, 716 (2006).

⁴³R. Claude, J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, and A. Dworkin, *Inorg. Chem.* **29**, 4442 (1990).

⁴⁴D. Zhu, Y. Xu, Z. Yu, Z. Guo, H. Sang, T. Liu, and X. You, *Chem. Mater.* **14**, 838 (2002).

⁴⁵J.-Q. Tao, Z.-G. Gu, T.-W. Wang, Q.-F. Yang, J.-L. Zuo, and X.-Z. You,

- Inorg. Chim. Acta* **360**, 4125 (2007).
- ⁴⁶B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **29**, 1152 (1990).
- ⁴⁷D. Onggo, A. D. Rae, and H. A. Goodwin, *Inorg. Chim. Acta* **178**, 151 (1990).
- ⁴⁸P.-A. Malmqvist, K. Pierloot, A. R. M. Shahi, C. J. Cramer, and L. Gagliardi, *J. Chem. Phys.* **128**, 204109 (2008).
- ⁴⁹G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogady, and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 222 (2003).
- ⁵⁰N. Forsberg and P.-A. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 196 (1997).
- ⁵¹M. Douglas and N. M. Kroll, *Ann. Phys.* **82**, 89 (1974).
- ⁵²B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742 (1986).
- ⁵³B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2851 (2004).
- ⁵⁴B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* **109**, 6575 (2005).
- ⁵⁵K. Andersson and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **191**, 507 (1992).
- ⁵⁶B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, P.-A. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, and M. Merchà, in *Advances in chemical Physics: New Methods in Computational Quantum Mechanics*, edited by I. Prigogine and S. A. Rice (Wiley, New York, 1996), Vol. 93, p. 219.
- ⁵⁷C. de Graaf, R. Broer, and W. C. Nieuwpoort, *Chem. Phys.* **208**, 35 (1996).
- ⁵⁸K. Pierloot, *Computational Organometallic Chemistry* (Dekker, New York, 2001).
- ⁵⁹H. Bolvin, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7525 (1998).
- ⁶⁰A. Sadoc, C. de Graaf, and R. Broer, *Phys. Rev. B* **75**, 165116 (2007).
- ⁶¹A. Sadoc, R. Broer, and C. de Graaf, *J. Chem. Phys.* **126**, 134709 (2007).
- ⁶²ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, URL <http://www.scm.com>.
- ⁶³G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **22**, 931 (2001).
- ⁶⁴A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- ⁶⁵J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- ⁶⁶J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **34**, 7406 (1986).
- ⁶⁷See EPAPS supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.3211020> for the total energy of both spin states with different IPEA shifts for all studied complexes. Cartesian coordinates of the optimized LS and HS geometries of complexes 2–7 are also given.

Ligands bonded to metal ion or through-metal interacting ligands? Analysis of unusual bonds formation in the (BDTA)₂[Co(mnt)₂] material

Mikaël Kepenekian,^{ab} Boris Le Guennic,^a Kunio Awaga^c and Vincent Robert^{*a}

Received 4th February 2009, Accepted 7th April 2009

First published as an Advance Article on the web 13th May 2009

DOI: 10.1039/b902237f

The cohesion in the material (BDTA)₂[Co(mnt)₂] (**1**) is analyzed in the light of experimental data and *ab initio* calculations (BDTA = 1,3,2-benzodithiazolyl, and mnt²⁻ = maleonitrildithiolate). It is demonstrated that the duality of the thiazyl radical BDTA as cation and ligand stems from the competition between the Co(II) ion–sulfur-rich part of the ligand interactions (*i.e.* σ -type interactions), and the equatorial ligand mnt²⁻–benzyl moiety contacts (*i.e.* π - π interactions). The molecular changes observed between the low-temperature and high-temperature regimes are interpreted on the basis of multireference CASSCF wavefunction and subsequent CASPT2 calculations using an original Lewis-like picture. The Jahn–Teller-like distortion is accompanied by an unusual electronic redistribution affecting the σ -type and π - π interactions, leading to short (2.65 Å) and long (3.48 Å) Co–BDTA distances in good agreement with X-ray data. Due to its intrinsic architecture and radical character, the BDTA ligand is simultaneously involved in weak metal–ligand and ligand–ligand bonds. Such lability in bond formations is of prime importance in bistable materials preparation. The role traditionally attached to the metal center in transition metal complexes is reconsidered in systems such as **1**, where significant charge transfers are quantified between the low and high temperature phases.

1. Introduction

Electronic properties of molecular-based systems have attracted much attention since spectacular properties including superconductivity¹ or the spin-crossover phenomenon^{2,3} have been observed. Thus, the preparation, characterization and manipulation of molecular crystals have become an ever-increasing active field of research with technologically relevant properties. A prime requirement along the synthetic routes is the suppression of the charge disproportionation by growing intermolecular interactions. With this goal in mind, organic radicals have considerably extended the range of building blocks in the popular field of molecular-based materials.^{4,5} The simultaneous presence of aromatic rings and nitrogen or sulfur-rich moieties holding unpaired electrons are likely to bring the desired intermolecular interactions. Nevertheless, many organic radicals are known to be unstable since they exhibit a propensity to dimerize through irreversible strong chemical σ -bond formation. Such dominant behavior among the organic radicals family is to be contrasted with experimental observation upon verdazyl or thiazyl-based radicals. Indeed, these organic species have recently received particular attention because of their stability, ligand and donor/acceptor characters.^{4–9}

In this respect, coordination chemistry involving spin-bearing thiazyl radicals still looks very promising. The potential use of these radicals as counter cations and ligands has been reported.^{5,10–12} A charge transfer phase transition and hysteretic behavior have been recently observed in a Co(II) complex (BDTA)₂[Co(mnt)₂] **1** (BDTA = 1,3,2-benzodithiazolyl, and mnt²⁻ = maleonitrildithiolate, see Fig. 1).¹⁰ Besides, a net metal-to-ligand charge transfer ($\sim 0.4 e^-$) along the cooling mode was evaluated from the critical S–N bond distance changes. This scenario is rather puzzling since X-ray electron density measurements and *ab initio* calculations suggested that prototype bistable materials such as Fe(II)-based molecular compounds exhibit an opposite charge transfer (*i.e.* ligand-to-metal transfer) along the high-temperature to low-temperature phase transition.^{13–15}

At first, this complex might be considered as a formally Co²⁺ ion in the weak field generated by six sulfur atoms.

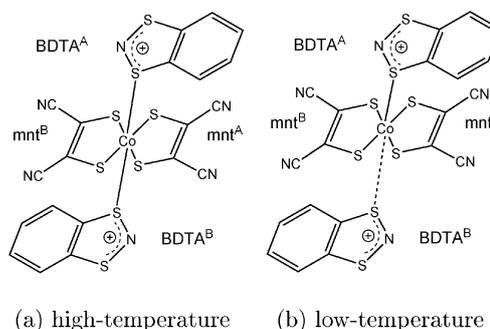


Fig. 1 Schematic representations of (BDTA)₂[Co(mnt)₂] **1** in the (a) high-, and (b) low-temperature phases.

^a Université de Lyon, Laboratoire de Chimie, CNRS – Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69007 Lyon, France.

E-mail: vincent.robert@ens-lyon.fr

^b Laboratoire de Reconnaissance Ionique et de Chimie de Coordination, CEA-INAC/LCIB (UMRE 3 CEA-UJF), 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

^c Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan

However, this naïve scenario should not hold since the electronic distribution in the BDTA species suggests a charged ligand exhibiting a cation allyl-like structure (see Fig. 1).¹⁰ Therefore, the traditionally accepted picture of a metal cation bound to ligands might not be appropriate to depict the structuration of **1**.

Should a ligand field approach, which relies upon delocalization effects, be more adapted, the role of weak bonds in **1** may not however be discarded, as suggested in the literature.¹⁰

The ligand/counter ion duality of these building-blocks has not been fully rationalized in their association to transition metal ions. In analogy with the valence tautomerism of semiquinone cobalt species,^{16–18} how much the apparent BDTA–Co covalent bonds overcome the presumably weaker interligand π – π contacts along the transition remains a challenging issue. We felt that a detailed inspection of the electronic structure of the well-characterized material **1** might be desirable.

In the present work, we use wavefunction-based CASSCF/CASPT2 (complete active space self-consistent field and subsequent second-order perturbation treatment) calculations to provide (i) a detailed understanding of the high- and low-temperature electronic structures, and (ii) a quantification of the competing σ and π – π interactions in complex **1**. Based upon an original valence bond-type (VB) description using localized molecular orbitals, the relevant interactions can be selectively turned on to grasp their relative contributions in the bonding formation. The information extracted from these calculations allows us not only to rationalize the underlying phenomena but also to clarify the respective roles of the sulfur-rich and aromatic parts of the BDTA ligand. Besides, such methods allow for a quantitative description of delocalization and electronic repulsion effects which play a dominant role in molecular-based complexes such as **1**. The intramolecular charge transfers between the different partners govern the experimentally observed bistability behavior. The prime role traditionally attached to the metal center in transition metal complexes is reconsidered in the light of the competing bond formation in systems such as **1**. Even though weak interactions between molecular units (π -stacking) are usually invoked to rationalize the hysteresis manifestation, they appear to play a crucial role in the structuration of and to govern the observed properties.

2. Computational details

It is known that some care must be taken to properly define the energy spectrum of open-shell systems.^{19–22} Spectroscopic accuracy can be reached using CASSCF and subsequent CASPT2 calculations.^{23,24} Nevertheless, extended basis sets combined with rather large active spaces are necessary in particular to evaluate adiabatic energy differences.²⁵ These demanding numerical constraints were ascribed to the simultaneous changes in the geometry, electronic structures and possibly spin states along the transition. Besides, the need for weak-bond evaluation, which is tremendously important in the cooperativity phenomenon, may also call for explicitly correlated methods.

Considering the puzzling structuration of **1** and the existence of different spin states, CASSCF calculations were first performed using the high-temperature symmetrical structure of **1**. Along this scheme, one introduces qualitatively the leading physical configurations in the different states of interest by allowing the occupancy of n active orbitals by m electrons (CAS[m,n]). This methodology allows one to account for the important charge reorganization which accompanies bond-distance changes. The choice of the valence space (so-called complete active space, CAS) depends not only on the number of open-shells on the metal but also on the covalent character of the metal–ligand bonds. The wavefunction flexibility can be modulated by varying the CAS characteristics. Thus, specific effects can be incorporated in the zeroth-order wavefunction, a particular appealing way to split the energetics contributions. The CASSCF method gives reasonable electron distribution and second-order perturbation theory treatment (CASPT2) calculations have reached spectroscopic accuracy in various molecular and extended systems.^{25,26}

Since perturbative contributions are additive and size-consistent,²⁷ one can selectively turn-on specific contributions to identify the corresponding physical origins. Thus, two different active spaces were considered to evaluate the contributions ascribed to σ and π – π interactions. Our strategy is based upon the construction of localized orbitals (LOs). Bond orbitals were first constructed following the Lewis picture of the molecular skeleton. Thus, a set of bonding and antibonding VB-type orthogonal orbitals was initially generated. Then, the projection of the SCF MOs onto this set of bond orbitals accounts for the intrinsic delocalization nature of orthogonal orbitals. Nevertheless, the resulting LOs remain essentially localized and correspond to a unitary transformation of the CASSCF MOs. The LOs are particularly appealing in a step-by-step evaluation of the different energy contributions. CAS₁ (see Fig. 2) includes the five Co 3d orbitals, two doubly-occupied Co–S bonding orbitals ($\sigma_{x^2-y^2}$ and σ_{z^2}) as well as the six valence S–N–S MOs localized on the BDTA ligands (bonding b , non-bonding nb and antibonding ab). This is the most intuitive CAS consisting of the valence orbitals and corresponding electrons involved in the investigated bond-distances' variations. As a result, the Co(n)–BDTA interactions (σ -type) are variationally

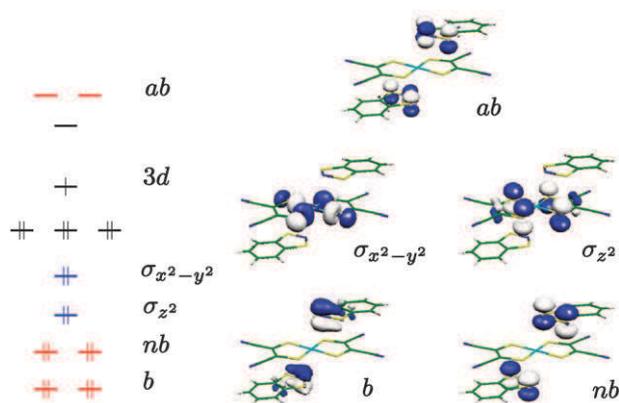


Fig. 2 Schematic representation of CAS₁ and selected localized orbitals (LOs).

treated along this demanding CAS[19,13] whereas the BDTA-mnt π - π energetic contributions are evaluated through the CASPT2 perturbative procedure.

In contrast, CAS₂ (see Fig. 3) contains the relevant LOs of the mnt and BDTA ligands π interacting systems, as well as the singly-occupied mainly Co 3d_{z²}-type MO. Thus, the π - π interactions are included in this CAS[13,13] scheme, while the perturbative treatment gives access to the energetic contributions arising from the π -d interactions.

All our calculations were performed with the Molcas7.0 package²⁸ including atomic natural orbitals (ANO-RCC) as basis sets.^{29,30} A (21s15p10d6f4g2h)/[5s4p3d1f] contraction was used for the Co atom and (17s12p5d4f2g)/[4s3p1d] for the S atoms. The C and N atoms were depicted using a (14s9p4d3f2g)/[3s2p1d] contraction, while a minimal basis (8s4p3d1f)/[1s] was used for the H atoms. Scalar relativistic effects were included using a Douglas-Kroll Hamiltonian. To avoid the presence of intruder states and to provide a balanced description of open and closed shells, imaginary level and IPEA shifts of 0.20 and 0.25 a.u. (atomic units) were used in the CASPT2 calculations.

Starting from the high-temperature (253 K) structure, two distortions were considered (see Fig. 4), (i) a symmetrical (*i.e.* $d_1 = d_2 = d$), and (ii) a “valence-trapping” antisymmetrical deformation, imposing $d_1 + d_2 = D$ constant. This constant was set to 6.13 Å, a value which is the one reported in the low-temperature phase.¹⁰ While the latter mode is likely to give rise to electron trapping, the former was also considered to clarify the physical origins of the Co-ligand bond formation in **1**.

Experimental data suggested that the most important structural changes can be attributed to the Co-BDTA distances while the inter-ligand distance is less sensitive (6.13 Å *vs.* 6.33 Å) to the temperature changes. Thus, based upon CASSCF/CASPT2 calculations, the potential energy surfaces (PES) were constructed along these two deformation modes. The charge relocalization was also investigated to support the experimental conclusions.

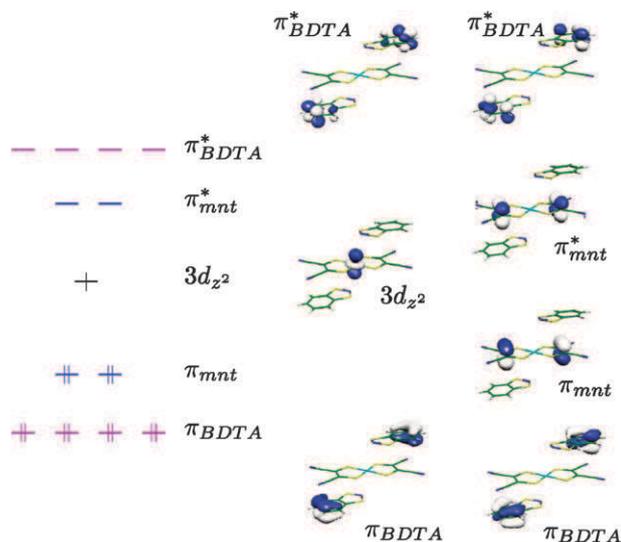


Fig. 3 Schematic representation of CAS₂ and selected LOs.

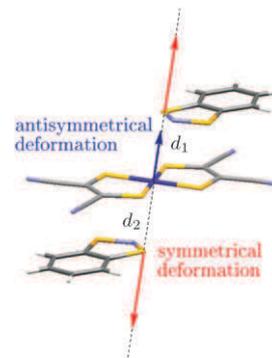


Fig. 4 Co (dark blue), N (blue), S (yellow), C (gray), H (white). Red arrow: symmetrical deformation (*i.e.* $d_1 = d_2$). Blue arrow: antisymmetrical deformation with $D = d_1 + d_2$ constant, $d_1 = (1 + x)D/2$ and $d_2 = (1 - x)D/2$.

3. Results and discussion

The high-temperature crystal data were used as a reference geometry with $d_1 = d_2 = 3.16$ Å (see Fig. 4). Even though different bond distances vary as the temperature is lowered, we focused upon the BDTA ligand-Co(II) bonds variations. From a naïve electrostatic picture, one would expect the BDTA-Co bond shortening to favor the BDTA⁺-mnt²⁻ interaction whereas the BDTA⁺-Co²⁺ cation-cation repulsive one should compete. Along this deformation, the BDTA-Co (*i.e.* σ) and mnt-BDTA (*i.e.* π - π) interactions are expected to vary simultaneously. How much is a purely electrostatic picture relevant for this kind of interaction is part of the problem we wished to examine. Thus, all the other internal degrees of freedom were kept frozen.

Based upon the most intuitive valence space CAS₁, localized orbitals (LOs) were constructed. As expected and shown in Fig. 2, the S-N-S fragment of the BDTA ligand displays allyl-like valence MOs.

Interestingly, as the temperature-sensitive distances d_1 and d_2 are varied symmetrically the potential energy surface (PES) does not exhibit any associative character at a CASSCF level (see black solid line in Fig. 5). From this preliminary result, one can conclude that the formation of complex **1** cannot be limited to the traditional ligand field approach. Thus, neither a crystal field picture nor an intuitive ligand field description involving the relevant orbitals can rationalize the formation of **1**. Other mechanisms, beyond the valence-only analysis, must be included to account for the experimental bond formation. As a matter of fact, the CAS₁PT2 curve (red solid line) exhibits a minimum for $d = d_1 = d_2 = 2.80$ Å. This value deviates from the reported high-temperature equilibrium distance (~ 3.17 Å) but still remains much longer than the equatorial (~ 2.2 Å) and traditional Co-S distances in Co(II) complexes reported in the literature (~ 2.3 Å).^{31,32}

Besides, the appearance of a kink in the vicinity of $d \sim 3.6$ Å in the PES (see red solid line in Fig. 5) suggests that different mechanisms simultaneously participate in the structuration of **1**. Taking advantage of the additive character of the perturbative treatment, we then split the different energy contributions. Using our LOs, we first concentrated on the dispersion contributions arising from the π - π contacts

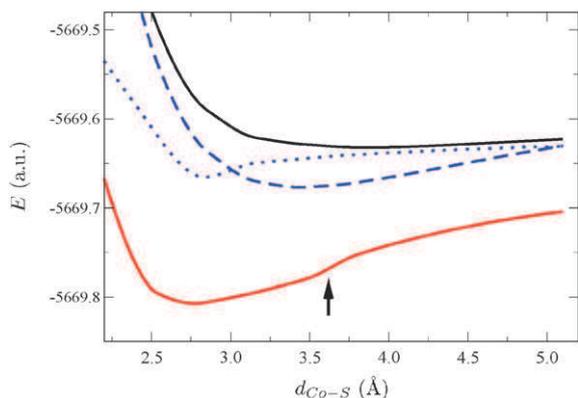


Fig. 5 Potential energy surfaces with respect to $d = d_1 = d_2$ (*i.e.* symmetrical mode) using CAS₁SCF and different CAS₁PT2 treatments. The arrow indicates the growing π - π contacts. Black and red solid lines stand for the CAS₁SCF, and CAS₁PT2 calculations, respectively. The blue dashed and dotted lines correspond to the perturbative evaluations (i) including nothing but the π - π interactions, and (ii) excluding the π - π interactions. For clarity, the dotted blue and red lines were shifted to upper energies.

in the perturbative treatment. As seen in Fig. 5 (blue dashed line), the minimum position is shifted to longer distances ($d_1 = d_2 = 3.50$ Å), a very standard separation between the π networks of π - π interacting systems.³³ The quantification of these effects was estimated by comparing the full-CAS₁PT2 (red solid line) and a perturbative treatment excluding the π - π contributions (blue dotted line). Quantitatively, our CASPT2 calculations show that $\sim 65\%$ of the BDTA-Co bond formation arise from the π - π interactions (see Table 1), while $\sim 35\%$ can be attributed to the Co-S apical bonds.

These results support the idea that the formation of complex **1** cannot be limited to the standard valence picture depicted by CAS₁. The ligand-ligand (*i.e.* BDTA-mnt) interactions drive the well-accepted short Co-S distance to a higher value to maximize the π - π contributions. The apparent competition between metal-bond formation and interligand interactions would call for a more extended valence space including all the relevant MOs. Nevertheless, such a calculation is completely out of reach.

Nevertheless, a similar strategy was followed starting from CAS₂. The π - π energetic contributions are evaluated at the zeroth-order, whereas the Co-BDTA interactions use second-order perturbation theory. Even though this active space is not the natural one based on a well-accepted picture of coordination chemistry, it is complementary of CAS₁ in terms of variational and perturbative treatment. Besides, this

Table 1 Equilibrium positions, d (Å) and dissociation energies (kcal mol⁻¹) for different levels of calculations

	CAS ₁			CAS ₂	
	SCF	PT2	PT2- π^a	SCF	PT2
d (Å)	—	2.80	2.80	3.52	2.80
E (kcal mol ⁻¹)	—	64.7	22.2	29.5	92.4

^a The π - π contributions are not included in the perturbative treatment.

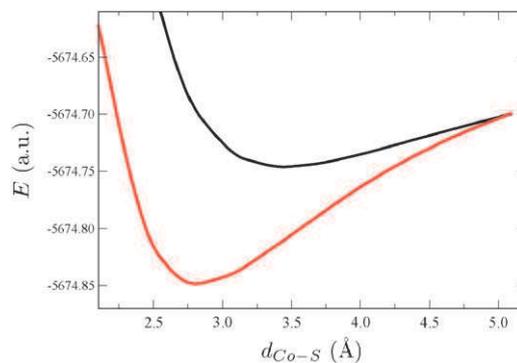


Fig. 6 Potential energy surfaces for symmetrical distortion, $d_1 = d_2$ using CAS₂SCF (black solid line) and CAS₂PT2 (red solid line). For clarity, the CAS₂PT2 curve was shifted to upper energies.

scenario is suggestive of a “through Co ion” interaction between the mnt and BDTA ligands. In that sense, the respective role of the ligands and metal ion is deeply reconsidered. As expected, a minimum in the PES is observed for $d_1 = d_2 = 3.50$ Å (see black line in Fig. 6). Let us mention that the energy stabilization evaluated at this level is rather large (29.5 kcal mol⁻¹ in Table 1) as compared to traditional π -stacking interactions (~ 3 –6 kcal mol⁻¹). Such observation suggests that the π -contacts govern the relative positioning of the BDTA ligands whereas the energetics involve, as expected, the metal ion. This minimum is shifted to $d_1 = d_2 = 2.80$ Å at a CASPT2 level of calculations, a value which is very similar to the one extracted from Fig. 5. This result clearly demonstrates that both interactions should be treated on the same footing, consolidating the prime role played by ligands such as notorious non-innocent ligands.³⁴

Upon asymmetrical distortion, the phenomenon we observed is very instructive of the ability of complex **1** to undergo *pseudo* Jahn-Teller distortion. Indeed, such distortion is likely to mix in the mainly 3d_{z²} MO with antisymmetrical linear combinations of bonding or non-bonding MOs localized on the BDTA ligands (see Fig. 7). Based upon the most intuitive CAS₁ description, the CASPT2 PES was constructed by varying the position of the Co(mnt)₂ fragment between the frozen positions and geometries of the two BDTA ligands. A double-well curve featuring the interplay between vibronic and elastic interactions is shown in Fig. 8. The minima we estimated correspond to short and long Co-S bond distances, 2.65 and 3.48 Å. First, let us stress at this stage that these values are in good agreement with the low-temperature crystal data (2.62 and 3.52 Å).¹⁰ The energy stabilization upon

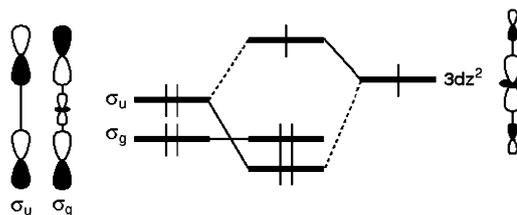


Fig. 7 Schematic representation of the σ -type MOs involving the mainly Co 3d_{z²} and the corresponding symmetry-adapted BDTA orbitals. The antisymmetric distortion mixes in the σ_u and 3d_{z²}.

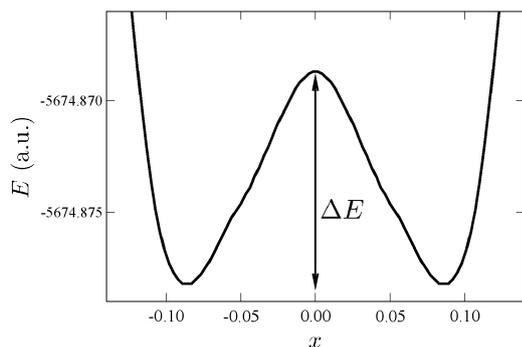


Fig. 8 Potential energy surfaces with respect to the asymmetrical distortion parameter x . The BDTA–Co distances read $d_1 = (1 + x)D/2$ and $d_2 = (1 - x)D/2$. Based upon CAS₁ and CAS₁PT2 calculations.

distortion ΔE (see Fig. 8) is 5.2 kcal mol⁻¹, featuring a relative softness of the system to undergo phase transition as the temperature is modified.

These results again support the competition between two different bond types which cannot be grasped from either simple electrostatic picture or ligand field theories. The equilibrium distances precisely correspond to a slightly elongated Co–S bond distance and an optimal separation between the π -stacked systems.

Based upon the reported crystal structures and the LOs which exhibit strong fragment characters, we finally performed charge analysis. Our results are summarized in Table 2. As one of the BDTA ligand gets closer to the Co center, a significant charge transfer towards this particular ligand is evaluated ($\sim 0.36 e^-$). This particular result is in good agreement with the experimentally estimated value ($\sim 0.40 e^-$).¹⁰ As expected, the second BDTA ligand electronic density is reduced. However, the charge redistribution cannot be reduced to an interligand charge trapping. Indeed, the electronic distributions upon the Co ion and mnt anionic ligands are simultaneously reduced (see Table 2). Nevertheless, the charge analysis using the CAS₂ strategy strongly suggests that the direct $\text{mnt} \rightarrow \text{BDTA}^A$ electron transfer is completely negligible (see Table 2). This result is to be contrasted with the scenario which has been proposed for the bond formation in complex **1**.¹⁰ Indeed, the relatively short distance between the BDTA^A and mnt^A ligands should favor orbitals overlaps and possible effective charge transfers. Thus, one can conclude that the ligand–ligand interactions in **1** are effectively determinant, and can be rationalized by an electron transfer through the Co center. Our charge analysis invalidates the use of a crystal field picture to interpret the phase transition in complex **1** since the cationic character of the BDTA–ligands remains in the whole temperature range. Besides, the charge redistribution along the cooling

Table 2 Charge redistributions along the cooling mode upon the different fragments using the CAS₁ and CAS₂ wavefunctions constructed upon the LOs

CAS ₁		CAS ₂	
BDTA ^A	0.36	π_{BDTA^A}	0.01
BDTA ^B	0.01	π_{BDTA^B}	0.00
(mnt) ₂	-0.16	π_{mnt^A}	-0.10
Co	-0.10	π_{mnt^B}	0.00

mode is consistent with a $(\text{BDTA}^{0.71+})_2[\text{Co}(\text{mnt})_2]^{1.42-} \rightarrow (\text{BDTA}^{0.35+})(\text{BDTA}^{0.87+})[\text{Co}(\text{mnt})_2]^{1.22-}$ charge transfer phase transition.

As the temperature is lowered, the driving force for the distortion in **1** is the simultaneous generation of a σ -type Co–S and a π -stacking interactions. However, the charge reorganization proceeds through the Co ion even down to a short interligand distances regime. This particular observation extracted from *ab initio* calculations supports the puzzling competition between the structuration of the coordination sphere around the Co ion which demands metal–ligand electron delocalization and the essentially polarization interactions between the ligands.

4. Concluding remarks

In this work, we investigated the formation of a rather unusual system, featuring the competition between σ -type and π - π interactions. Our *ab initio* calculations suggest that the structuration of **1** cannot be properly depicted from the most intuitive picture involving the valence orbitals. The symmetrical distortion curve (*i.e.* breathing mode along the Co–S bonds) displays a single minimum, both Co–S bond distances being 2.80 Å. It is shown that a significant energy contribution arises from the π -stacking between the equatorial mnt and axial BDTA ligands. The energy variations with respect to the antisymmetrical distortion mode display a characteristic double-well shape. The minima positions correspond to short (2.65 Å) and long (3.48 Å) BDTA–Co bond distances, in good agreement with the reported experimental values (2.62 and 3.52 Å, respectively). From our charge decompositions, a significant electronic redistribution occurs along the cooling mode. Nevertheless, the strategy we used demonstrates, that the interligand BDTA–mnt charge transfers are completely negligible, down to the equilibrium distance. Our analysis sheds the light on the important interligand interactions which drive the formation of complex **1**. The role traditionally attached to the metal center in transition metal complexes might be reconsidered in systems such as **1**, since the bond networks within the basic unit strongly affect the physical properties of such materials.

Acknowledgements

The authors are thankful to N. Ben Amor and D. Maynad for helpful discussions upon the localization procedure, G. Chastanet and O. Maury for enlightening discussions and to the “Institut de Développement et de Ressources en Informatique” (IDRIS) for computing facilities.

References

- 1 Y. Yanasea, T. Jujob, T. Nomurac, H. Ikedad, T. Hottae and K. Yamadad, *Phys. Rep.*, 2003, **387**, 1–149.
- 2 *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, ed. P. Gütllich and H. A. Goodwin, Springer, 2004.
- 3 *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, ed. P. Gütllich and H. A. Goodwin, Springer, 2004.
- 4 R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. K. Thompson and T. M. Barclay, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8077–8078.
- 5 K. E. Preuss, *Dalton Trans.*, 2007, 2357–2369.

-
- 6 J. B. Rota, L. Norel, C. Train, N. Ben Amor, D. Maynau and V. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10380–10385.
 - 7 J. Jornet, M. Deumal, J. Ribas-Arino, M. J. Beapark, M. A. Robb, R. G. Hicks and J. Novoa, *Chem.–Eur. J.*, 2006, **12**, 3995–4005.
 - 8 L. Norel, F. Pointillart, C. Train, L.-M. Chamoreau, K. Boubekeur, Y. Journaux, A. Brieger and D. J. R. Brook, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 2396–2403.
 - 9 F. Pointillart, C. Train, P. Herson, J. Marrot and M. Verdaguer, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 1001–1006.
 - 10 Y. Umezono, W. Fujita and K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1084–1085.
 - 11 W. Fujita and K. Awaga, *Science*, 1999, **286**, 261–262.
 - 12 K. Awaga, Y. Umezono, W. Fujita, H. Yoshikawa, H. Cui, H. Kobayashi, S. S. Staniland and N. Robertson, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 3761–3770.
 - 13 B. Le Guennic, S. Borschch and V. Robert, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 11106.
 - 14 S. Lebegue, S. Pillet and J. G. Angyan, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **78**, 024433.
 - 15 V. Legrand, S. Pillet, M. Souhassou, N. Lugan and C. Lecomte, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13921–13931.
 - 16 E. Evangelio and D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 2957.
 - 17 E. Evangelio, D. N. Hendrickson and D. Ruiz-Molina, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 3403–3409.
 - 18 O. Sato, A. Cui, R. Matsuda, J. Tao and S. Hayami, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 361–369.
 - 19 S. Messaoudi, V. Robert, N. Guihéry and D. Maynau, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3212–3216.
 - 20 B. Le Guennic, S. Petit, G. Chastanet, G. Pilet, D. Luneau, N. Ben Amor and V. Robert, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 572–577.
 - 21 B. Le Guennic and V. Robert, *C. R. Chim.*, 2008, **11**, 650–664.
 - 22 D. Herebian, K. E. Wieghardt and F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10997–11005.
 - 23 K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5483.
 - 24 K. Andersson, P.-A. Malmqvist and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 1218–1226.
 - 25 K. Pierloot and S. Vancoillie, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 124303.
 - 26 A. Sadoc, C. de Graaf and R. Broer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **75**, 165116.
 - 27 A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
 - 28 G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.*, 2003, **28**, 222.
 - 29 J. Almlöf and P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 551.
 - 30 B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6575–6579.
 - 31 K. Ruhlandt-Senge and P. P. Power, *Dalton Trans.*, 1993, 649–650.
 - 32 K.-Y. Choi and Y.-C. Park, *Struct. Chem.*, 2007, **18**, 931–936.
 - 33 J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, 1999.
 - 34 N. Guihéry, V. Robert and F. Neese, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12975–12979.
-

Chapitre 3

Phénomène d'hystérèse dans les composés à transition de spin

« Ce qui n'est pas utile à l'essaim n'est pas non plus utile à l'abeille. »

Marc-Aurèle, *Pensées*.

Introduction

Observée pour la première en 1931 par L. Cambi et A. Gagnasso,¹ la transition de spin est l'un des phénomènes les plus spectaculaires du magnétisme moléculaire.² Sous l'effet de la température, de la pression ou de la lumière, un complexe à transition de spin change de configuration électronique avec des effets notables sur sa structure, sa couleur et son magnétisme. Les composés à transition de spin ont connu un regain d'intérêt dans les années 1980 notamment sous l'impulsion d'O. Kahn et des potentielles applications offertes.^{3,4}

Depuis, de nombreuses études ont été conduites sur les composés à transition de spin et le phénomène semble bien compris à l'échelle moléculaire entre autre par le modèle simple mais performant du champ de ligands. Toutefois, la dimension collective de la transition de spin, la coopérativité, qui dirige la forme de la transition, reste largement méconnue. L'élucidation de ces mécanismes représente pourtant un enjeu considérable, en particulier pour la synthèse de

matériaux présentant un comportement hystérique autour de la température ambiante.

Dans ce chapitre, nous commencerons par introduire les approches existantes de la coopérativité. Puis une inspection détaillée des complexes à transition de spin sera présentée sur la base de calculs CASSCF/CASPT2. Partant des conclusions de ces études, nous inspecterons alors les effets du champ de Madelung avant d'en proposer une modélisation thermodynamique. Finalement ce modèle sera confronté à des systèmes synthétiques expérimentalement caractérisés.

3.1 Approches de la coopérativité

La modélisation de la transition de spin au niveau macroscopique a été précédemment l'objet d'une description dans ce manuscrit. Pour chacun, le but est de décrire au mieux les interactions existant entre sites transitant et de remonter ainsi à la forme de la transition observée expérimentalement. Cette description passe par l'insertion de paramètres (J ou Γ)^{5,6} dont la valeur est déterminée par confrontation avec l'expérience mais qui ne sont pas, en soi, porteurs d'une physique qui donnerait une origine aux mécanismes coopératifs.

L'explication la plus aboutie de l'origine de la coopérativité a été, entre autres, développée par H. Spiering *et al.*^{7,8} Les complexes transitant sont alors traités comme des sphères dures (dans un premier temps) intégrées dans un milieu élastique. Le changement de volume qui accompagne la transition va alors induire un champ de contraintes dont la propagation à l'ensemble du réseau dépend de son élasticité. La propagation de la déformation devient alors le moyen de communication entre les sites qui transitent. Par la suite, ce modèle a été complété en considérant, non plus des sphères dures, mais des objets dont la forme évolue au cours de la transition. Une modification qui affine la description, mais n'en change pas la philosophie.

Les efforts se sont alors portés sur la synthèse de complexes à transition de spin reliés, au sein du cristal, par un réseau de forces faibles de type liaisons hydrogène ou contacts π .⁹ Une seconde solution a été la croissance de polymères de ces complexes afin de rendre d'autant plus intense le dialogue entre les ions transitants.^{4,10-13} Plus récemment, les MOF (*Metal-Organic Frameworks*) ont également été utilisés pour amplifier la coopérativité.^{14,15}

Toutefois, ces différentes stratégies connaissent des fortunes variées et il n'y a, à ce jour, pas de stratégie aboutissant à coup sûr à la synthèse de composés à transition de spin présentant un cycle d'hystérésis dans sa transition thermique. De même, les coopérativités calculées à partir du modèle élastique fournissent le bon ordre de grandeur, mais restent inférieures aux constantes d'interaction extraites à partir de l'expérience selon le modèle phénoménologique de C. P. Slichter et H. G. Drickamer.⁶ Une telle brèche laisse entrevoir la possibilité d'une autre source de coopérativité dans les matériaux à transition de spin.

3.2 Inspections microscopiques

Le domaine du magnétisme moléculaire a été porté depuis ses débuts par l'interaction entre théorie et expérience. Cet échange a largement contribué à la compréhension des mécanismes du couplage magnétique.² Par conséquent, il n'est pas étonnant de constater le nombre d'études théoriques conduites sur les composés à transition de spin. Mais de façon plus surprenante, la plus grande part de ces travaux laisse une interrogation sur les méthodes d'inspection des complexes à transition de spin.

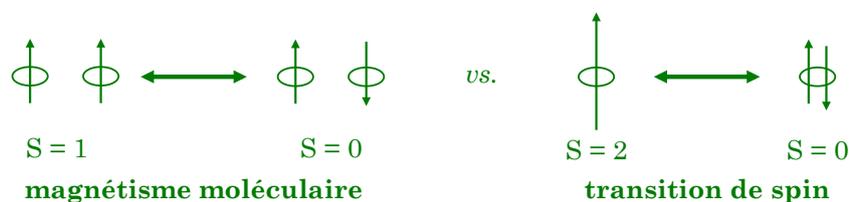


FIGURE 3.1 – Deux phénomènes qui présentent des différences profondes.

Ce décalage avec l'étude des composés magnétiquement couplés, correctement décrits par les approches DDCI ou DFT *broken symmetry*,¹⁶⁻²¹ tient, probablement, à deux différences importantes dans la physique de ces phénomènes. En premier lieu, le changement simultané de spin et de géométrie est une spécificité de la transition de spin et interdit, en particulier, l'utilisation d'approches de type interaction de configuration tronquée qui présentent un défaut de *size-consistency*. Seconde différence, le couplage magnétique met en jeu deux métaux dont les

spins sont couplés parallèlement ou anti-parallèlement, mais qui ne varient pas localement (cf. figure 3.1). Au contraire, la transition de spin considère un site métallique dont le spin va localement varier fortement (entre $S = 0$ et $S = 2$ pour un composé de fer(II)). Une telle modification de la valence ne va pas sans un profond bouleversement de la structure électronique complète du complexe.

Dans cette partie, on se propose, dans un premier temps, de rappeler les méthodes théoriques employées dans la littérature, avant de présenter nos études conduites sur le modèle $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$. Enfin, la redistribution électronique dans les composés à transition de spin sera analysée.

3.2.1 Performances des approches DFT et CASPT2

Compte-tenu de la taille des systèmes à transition de spin, les approches DFT sont apparues comme l'outil de choix de l'étude de ces composés qui échappaient au champ d'application des méthodes basées sur la fonction d'onde de type interaction de configuration.²² Cette stratégie s'est avérée payante, notamment pour le calcul des géométries des complexes dans leur état bas spin (BS) et haut spin (HS).²³⁻²⁵ En effet, quelle que soit la fonctionnelle utilisée, les paramètres géométriques cristallographiques sont reproduits moyennant une erreur acceptable. De même, l'étude des modes de vibration ainsi que leur contribution à la variation de l'entropie vibrationnelle a été conduite avec succès par les approches DFT.²⁶⁻²⁸

En fin de compte, un seul point noir reste au tableau de la DFT, le traitement de l'énergétique dans les complexes à transition de spin, en particulier de la différence d'énergie adiabatique ($\Delta E_{adia} = E_{HS} - E_{LS}$).²² En effet, les fonctionnelles de type GGA (BLYP, PW91, etc.) tendent à sur-stabiliser l'état BS par rapport à l'état HS et donc à fournir un ΔE_{adia} de bon signe mais trop important. Au contraire, les fonctionnelles hybrides (par exemple B3LYP) tendent à favoriser l'état HS et au point de le placer comme état fondamental. En 2001, M. Reiher *et al.* proposent ainsi une réévaluation de la quantité d'échange exact introduite dans B3LYP de 20% à 15% pour décrire correctement le gap adiabatique (cf. chapitre 2).^{29,30} Mais cette correction ne porte pas un caractère suffisamment général pour convenir à tous les complexes à transition de spin.

Depuis ces travaux, la robustesse des fonctionnelles a été éprouvée,^{23–25,31–33} y compris pour les méthodes GGA+U qui ajoutent une dépendance vis-à-vis du paramètre U .³⁴

Cette incapacité à effacer le caractère arbitraire du choix de la fonctionnelle dans l'étude des composés à transition de spin, ainsi que l'amélioration des performances de CASSCF et CASPT2 ont provoqué l'émergence de tests confirmant l'aptitude de ces dernières à aborder le problème.^{23,24,35–37} Néanmoins, ces méthodes s'appliquent au prix de l'utilisation de bases importantes et de grands espaces actifs. Même dans ces conditions, K. Pierloot *et al.*³⁶ estiment que l'erreur sur l'évaluation de ΔE_{adia} est de l'ordre de 1000 cm^{-1} . Signalons dès à présent que ces contraintes n'empêchent pas la pratique du calcul CASPT2 pour les systèmes synthétiques comme récemment démontré.^{38–40}

Néanmoins, à l'image de la première inspection de H. Bolvin sur le calcul CASPT2 appliqué aux composés à transition de spin,³⁵ nous nous sommes livrés à une inspection des bases et des espaces actifs sur le complexe modèle octaédrique $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$.⁴¹

3.2.2 Etude *ab initio* d'un complexe modèle : $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$

Paramètres des calculs

Des calculs ont donc été conduits sur $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ pris dans une géométrie idéale octaédrique (cf. figure 3.2). Tandis que l'évolution des distances Fe–N a permis de tracer les courbes de potentiel des états BS et HS du complexe, les liaisons N–C et C–H ont été maintenues respectivement à 1,10 et 1,09 Å. Dans la suite, la géométrie *bs* signalera une distance Fe–N de 1,90 Å, et *hs* une liaison Fe–N de 2,16 Å. Les calculs ont été conduits dans le groupe de plus haute symétrie accessible pour le code MOLCAS, c'est-à-dire D_{2h} .

L'analyse des bases et des espaces actifs a été réalisée par le calcul des grandeurs caractéristiques du problème de transition de spin (cf. figure 3.3). Ces différences d'énergies s'expriment

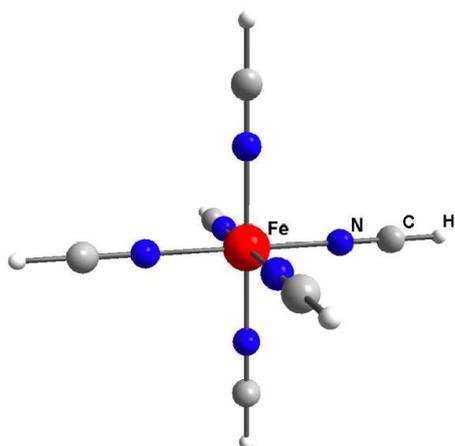


FIGURE 3.2 – $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ octaédrique.

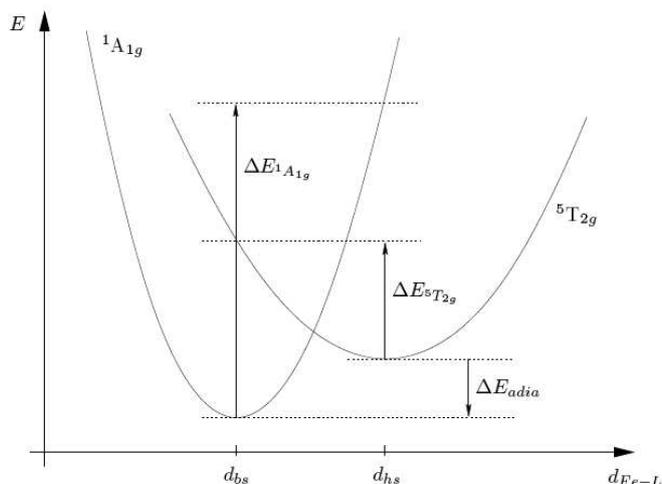


FIGURE 3.3 – Courbes de potentiel des états $^1A_{1g}$ et $^5T_{2g}$ pour un complexe de fer(II) dans un champ octaédrique.

de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\Delta E_{bs} &= E_{bs}(^5T_{2g}) - E_{bs}(^1A_{1g}) \\ \Delta E_{hs} &= E_{hs}(^5T_{2g}) - E_{hs}(^1A_{1g}) \\ \Delta E_{^1A_{1g}} &= E_{hs}(^1A_{1g}) - E_{bs}(^1A_{1g}) \\ \Delta E_{^5T_{2g}} &= E_{bs}(^5T_{2g}) - E_{hs}(^5T_{2g}) \\ \Delta E_{adia} &= E_{hs}(^5T_{2g}) - E_{bs}(^1A_{1g})\end{aligned}$$

avec $E_\alpha(^{2S+1}\Gamma)$ l'énergie de l'état $^{2S+1}\Gamma$ dans la géométrie α (bs ou hs) du modèle $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$. Ainsi, $\Delta E_{^1A_{1g}}$ représente la différence d'énergie entre les géométries bs et hs sur la courbe BS. C'est donc la respiration de la sphère de coordination sans modification du spin. Ce dernier paramètre a été utilisé pour inspecter différents jeux de bases atomiques utilisés pour décrire les atomes de fer et d'azote. Il est possible de se représenter $\Delta E_{^1A_{1g}}$ comme l'énergie d'une dissociation qui ne serait pas achevée. C'est pourquoi cette étude a été menée avec un espace actif dit « chimique » comptant 18 électrons pour 15 orbitales (CAS[18,15], cf. figure 3.4) apte à traiter simultanément les électrons d et les 6 liaisons Fe–N. Cet espace actif est construit sur les orbi-

tales $3d$, $4s$ et $4p$ de l'ion métallique ainsi que sur les orbitales de type σ des ligands et contient les 6 électrons localisés essentiellement sur le métal, ainsi que les 12 électrons impliqués dans les 6 liaisons métal–ligand.

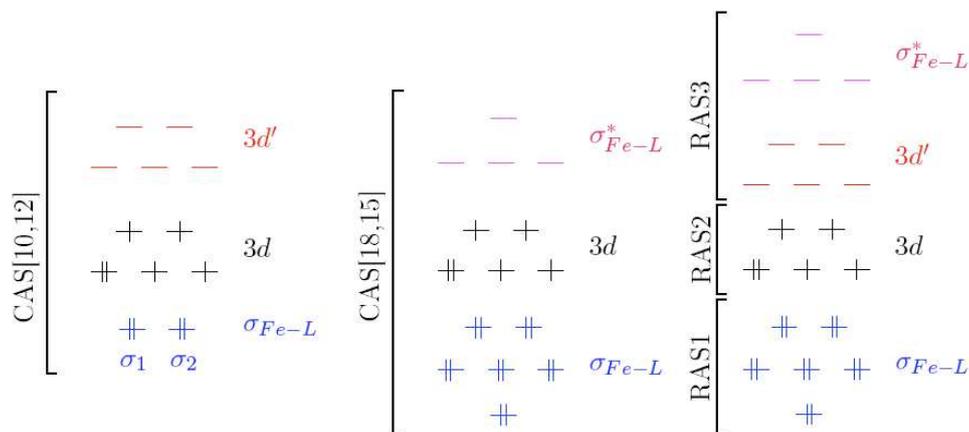


FIGURE 3.4 – Espaces actifs utilisés pour cette étude : CAS[10,12] « canonique », CAS[18,15] « chimique » et RAS[18,20]. σ_1 et σ_2 signalent les orbitales de liaison Fe–N de symétrie e_g .

Par la suite, les paramètres énergétiques de la transition $\Delta E_{1A_{1g}}$, $\Delta E_{5T_{2g}}$ et ΔE_{adia} (cf. figure 3.3) ont été évalués avec deux autres espaces actifs. Le CAS[10,12] (cf. figure 3.4) inclut les deux orbitales σ de symétrie e_g (σ_1 et σ_2), les orbitales $3d$ de l'ion fer(II) et un jeu d'orbitales virtuelles de type d , appelées orbitales d' dont l'utilisation a été débattue dans la littérature.^{23,24,36,37,42} Enfin, pour tenter de concilier ces deux approches et compte-tenu de l'importance des orbitales d' , un calcul RASSCF (*Restricted Active Space SCF*) a été mené en incluant les orbitales d et d' et les six couples (σ, σ^*) qui décrivent les liaisons Fe–N. En effet, le CAS[18,20] génère un espace de configuration trop important (plus de cent millions de déterminants). La procédure RASSCF permet de diminuer la taille de l'espace actif (RAS2) en introduisant deux espaces supplémentaires RAS1 et RAS3 dans lesquels deux trous et deux particules sont générées au maximum. Dans notre cas, l'espace RAS1 contient le jeu d'orbitales σ et RAS3, le jeu d'orbitales σ^* . La procédure RASPT2, qui ajoute les effets dynamiques au niveau perturbatif à la fonction d'onde RASSCF, n'a été implémentée que récemment et n'est pas utilisée dans ce cadre.^{43,44} La procédure RASSCF permet ici de rendre compte de l'importance

des transferts de charge.

TABLE 3.1 – Différentes combinaisons de contractions utilisées pour décrire les atomes N et Fe.

	N	Fe
Base 11	$3s2p1d$	$5s4p3d$
Base 12	$3s2p1d$	$5s4p3d1f$
Base 13	$3s2p1d$	$5s4p3d2f$
Base 14	$3s2p1d$	$5s4p3d2f1g$
Base 15	$3s2p1d$	$7s6p5d2f1g$
Base 16	$3s2p1d$	$7s6p5d3f2g1h$
Base 17	$3s2p1d$	$7s6p5d4f3g2h$
Base 18	$3s2p1d$	$8s7p6d3f2g1h$
Base 19	$3s2p1d$	$8s7p6d4f3g2h$
Base 24	$4s3p1d$	$5s4p3d2f1g$
Base 25	$4s3p1d$	$7s6p5d2f1g$
Base 26	$4s3p1d$	$7s6p5d3f2g1h$
Base 27	$4s3p1d$	$7s6p5d4f3g2h$
Base 28	$4s3p1d$	$8s7p6d3f2g1h$
Base 29	$4s3p1d$	$8s7p6d4f3g2h$
Base 36	$4s3p2d1f$	$7s6p5d3f2g1h$
Base 37	$4s3p2d1f$	$7s6p5d4f3g2h$
Base 38	$4s3p2d1f$	$8s7p6d3f2g1h$
Base 39	$4s3p2d1f$	$8s7p6d4f3g2h$

Un point critique dans l'étude de ces problèmes est le choix des contractions pour les bases atomiques. Toutes les bases atomiques utilisées dans cette étude sont de type ANO-RCC.⁴⁵ Les différentes contractions choisies pour Fe et N (et le label correspondant) sont rappelées dans la table 3.1. Les labels sont construits de manière à ce que le premier chiffre désigne la contraction utilisée pour N et le second celle utilisée pour Fe. Les contractions prises pour C et H sont fixées à $[3s2p1d]$ et $[1s]$. Le choix de la base a été fait en convergeant l'énergie ΔE_{1A_1g} vis-à-vis de l'augmentation de la base. Cette grandeur qui ne fait pas intervenir de changement de spin, en plus de celui de géométrie, doit être correctement décrite pour aborder le phénomène de transition de spin.

Choix de la base

Les résultats CAS[18,15]PT2 sont présentés dans la table 3.2 et sur la figure 3.5. $\Delta E_{1A_{1g}}$ apparaît très sensible à la base de Fe ($\sim 3000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$) pour une base de N donnée. Cette rapide augmentation traduit le besoin de bases développées sur le centre métallique.

TABLE 3.2 – $\Delta E_{1A_{1g}}$ (cm^{-1}) calculée au niveau CAS[18,15]PT2 pour différentes contractions des bases de Fe et N.

	$\Delta E_{1A_{1g}}$		$\Delta E_{1A_{1g}}$		$\Delta E_{1A_{1g}}$
Base 11	3358				
Base 12	5128				
Base 13	6119				
Base 14	6531	Base 24	6623		
Base 15	7475	Base 25	7653		
Base 16	8542	Base 26	8737	Base 36	7964
Base 17	9480	Base 27	9551	Base 37	8266
Base 18	9041	Base 28	8858	Base 38	7960
Base 19	9950	Base 29	9596	Base 39	8271

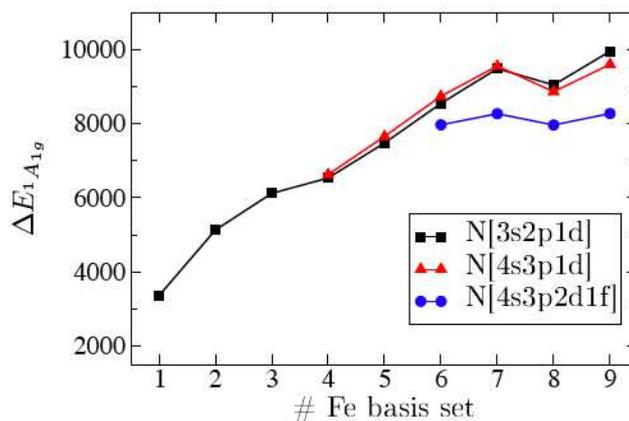


FIGURE 3.5 – $\Delta E_{1A_{1g}}$ (cm^{-1}) calculée au niveau CAS[18,15]PT2 pour différentes bases.

La comparaison des bases 26 et 28 d'une part et 36 et 38 d'autre part est instructive. En effet, $\Delta E_{1A_{1g}}$ semble convergée pour la contraction $7s6p5d$ sur Fe (variations inférieures à $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$).

On peut donc en conclure qu'une base au moins quintuple- ζ sur le fer est nécessaire pour décrire précisément la spectroscopie du système. En particulier l'orbitale de polarisation h semble indispensable puisque son ajout correspond à une variation de $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ de la différence d'énergie (passage de 5 à 6 pour la base de Fe). De plus, l'élargissement de la base de Fe au-delà de $7s6p5d3f2g1h$ (bases 17, 18 et 19) s'accompagne d'une importante fluctuation ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) de $\Delta E_{1A_{1g}}$. La variation est moindre ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$) quand la base $4s3p1d$ est choisie pour N (courbe rouge sur la figure 3.5) et supprimée pour la base $4s3p2d1f$ (courbe bleue). L'adéquation entre les contractions choisies pour l'ion métallique et la description de sa première sphère de coordination est donc capital.

Il semble donc que le choix des contractions $7s6p5d3f2g1h$ pour Fe et $4s3p1d$ pour N (base 26) soit un compromis judicieux entre la précision et le coût numérique. En effet, l'addition d'orbitales de polarisation sur Fe et N ($26 \rightarrow 37$) modifie $\Delta E_{1A_{1g}}$ de moins de 6%. L'importance de la description des atomes C et H a également été inspectée en élargissant les contractions depuis $3s2p1d$ et $1s$ à $4s3p2d1f$ et $2s1p$. Cette dernière augmentation a été étudiée précédemment^{23,24,35,36} mais dans le cas où l'atome d'hydrogène appartenait à la seconde sphère de coordination de l'ion métallique. D'après nos calculs, les changements sont négligeables (inférieurs à 100 cm^{-1}). Ainsi, les modifications de structures électroniques semblent concerner essentiellement le centre métallique et ses premiers voisins.

Choix de l'espace actif

C'est maintenant le choix de l'espace actif qu'il faut discuter. Ainsi, l'espace actif « chimique » CAS[18,15] précédent est comparé à l'espace actif « canonique » CAS[10,12] dans l'évaluation des différences énergétiques pointées sur la figure 3.3. Les résultats sont présentés sur la table 3.3. Comme on peut le voir, quel que soit l'espace actif, $\Delta E_{1A_{1g}}$ et $\Delta E_{5T_{2g}}$ sont convergées (déviations inférieures à 5%) à partir de la base 26. La même conclusion s'applique à ΔE_{adia} puisque la variation entre les bases 26 et 37 est d'environ 450 cm^{-1} . De plus, l'effondrement observé entre 26 et 27 ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) est largement réduit pour le passage 36 à 37 (480 cm^{-1}). Ces résultats semblent indiquer que la convergence est atteinte.

TABLE 3.3 – $\Delta E_{1A_{1g}}$, $\Delta E_{5T_{2g}}$ and ΔE_{adia} (cm^{-1}) calculés au niveau CAS[18,15]PT2 et CAS[10,12]PT2 pour différents jeux de bases.

	CAS[18,15]			CAS[10,12]		
	$\Delta E_{1A_{1g}}$	$\Delta E_{5T_{2g}}$	ΔE_{adia}	$\Delta E_{1A_{1g}}$	$\Delta E_{5T_{2g}}$	ΔE_{adia}
Base 14	6531	18244	8329	12316	17786	4930
Base 16	8542	16524	5377	14573	15840	1993
Base 24	6623	18058	8275	12379	17660	4969
Base 25	7653	17240	6866	13497	16761	3719
Base 26	8737	16178	5313	14772	15535	1946
Base 27	9551	15381	4365	15733	14604	851
Base 36	7964	16760	6235	14012	16197	2889
Base 37	8266	16480	5813	14378	15865	2406

Bien que les mêmes bases conduisent à la convergence pour les deux espaces actifs, les énergies mesurées sont très différentes entre les descriptions « chimique » et « canonique » : ΔE_{adia} est réduit par plus de deux fois avec l’insertion du second jeu d’orbitales d . Ce phénomène (*3d double-shell effect*⁴⁶) a été l’objet de nombreuses études pour les complexes de fer.^{35,36,47} Le juge de paix est donné, comme souvent quand c’est possible, par les calculs CCSD(T) à partir de la base 26 sur l’état mono-référence $5T_{2g}$ (cf. figure 3.6). Les calculs CAS[10,12]PT2 sont en excellent accord avec ces calculs CCSD(T) (les courbures diffèrent de moins de 5%), ce qui exclut l’utilisation du CAS[18,15] pour les études quantitatives sur les complexes à transition de spin. Les calculs sur l’état BS n’ont pu être conduits, le caractère multiconfigurationnel de ce dernier étant trop marqué et donc inadapté à l’utilisation d’une méthode monodéterminantale telle que CCSD(T).

Les raisons de l’échec du CAS[18,15] ont été inspectées grâce à l’utilisation d’orbitales locales dans le développement de la fonction d’onde CASSCF. Ainsi, les orbitales actives ont été ramenées à des orbitales quasi-atomiques (cf. figure 3.7). Cette procédure correspond à une transformation unitaire et ne modifie donc aucune des observables. Les transferts de charge (TC) du

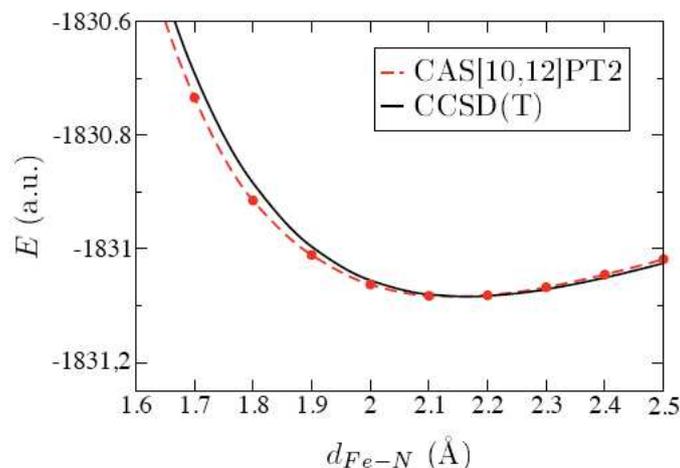


FIGURE 3.6 – Courbe de potentiel pour l'état HS calculée au niveau CAS[10,12]PT2 (courbe rouge) et CCSD(T) (courbe noire).

ligand vers le métal, partant d'une configuration référence d^6 pour Fe, peuvent alors être évalués.⁴⁷ Cette analyse a été conduite pour les états BS et HS et pour les géométries *bs* et *hs* (cf. table 3.4).

TABLE 3.4 – Poids des configurations ne présentant aucun transfert de charge (TC) (d^6) / un simple TC (d^7) / un double TC (d^8) par les CAS[10,12] et RAS[18,20].

	hs		bs	
	CAS[10,12]	RAS[18,20]	CAS[10,12]	RAS[18,20]
HS	90/08/00	87/11/00	77/20/01	73/23/02
BS	70/22/04	83/14/01	48/38/10	66/30/01

Pour l'état HS, la configuration de référence s'écrit $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^1(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2$ (*i.e.* pas de TC), et les configurations avec transfert de charge les plus importantes s'écrivent $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})^3(\sigma_1, \sigma_2)^3$ (*i.e.* simple TC) et $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})^4(\sigma_1, \sigma_2)^2$ (*i.e.* double TC). Ces configurations correspondent respectivement à des configurations d^7 et d^8 pour le fer. De même, partant de la configuration de référence pour l'état BS est $(d_{x^2-y^2})^0(d_{z^2})^0(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2$, les amplitudes des configurations $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})^1(\sigma_1, \sigma_2)^3$ et $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})^2(\sigma_1, \sigma_2)^2$ ont été observées pour l'état BS.

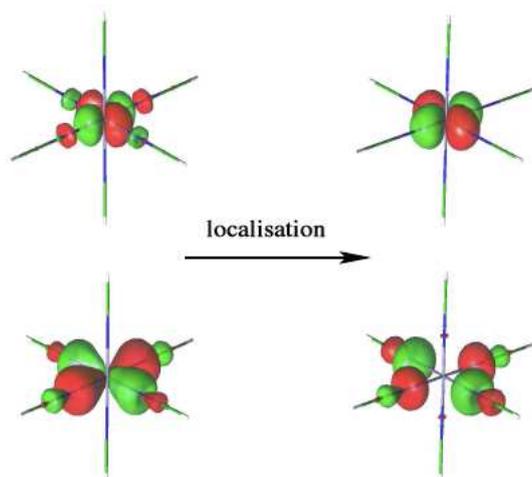


FIGURE 3.7 – Visualisation de l’effet de la localisation sur les orbitales de type $d_{x^2-y^2}$.

Contrairement au CAS[18,15] pour lequel les poids relatifs des configurations ne sont pas modifiés, l’utilisation du CAS[10,12] souligne une réorganisation électronique profonde accompagnant le changement de spin (cf. table 3.4). En effet, lors de la transition HS \rightarrow BS (spin et géométrie) un transfert de charge depuis le ligand vers le métal prend place. Les charges effectives calculées donnent respectivement 1,92 et 1,40 pour l’ion ferreux dans les états HS et BS (chacun pris dans sa géométrie). Ainsi, $\sim 0,5$ électron est transféré de la sphère de ligands vers le métal pendant la transition HS \rightarrow BS.

Afin de tenter une réconciliation entre les approches CAS[18,15] et CAS[10,12], le calcul RAS[18,20] a été conduit. Il contient les éléments intuitifs liés à la dissociation des liaisons du CAS[18,15] ainsi que le nécessaire deuxième jeu d’orbitales d . Les mêmes TC que dans le cas du CAS[10,12] sont observés (cf. table 3.4).

3.2.3 Redistribution électronique dans les complexes à transition de spin

La redistribution électronique au sein du complexe le long de la transition de spin est un effet qui peut être anticipé à partir des considérations de champ de ligand. Il faut se souvenir que les orbitales anti-liantes e_g sont plus développées sur les ligands que les orbitales non-liantes t_{2g} . Ainsi, le peuplement des orbitales e_g lors de la transition BS \rightarrow HS est appelé à diminuer la

densité de charge sur le fer. Cet effet est ici mesuré à 0,5 électron sur ce modèle $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$. Signalons que le caractère assez général de cette valeur a été vérifié sur plusieurs complexes. En effet, des études similaires ont été menées à partir des structures cristallographiques des complexes **1** = $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$,^{48,49} **2** = $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$,⁵⁰ **3** = $[\text{Fe}(\text{3-MeO,5-NO}_2\text{-sal-N(1,4,7,10))}]$ ⁵¹ ainsi que l’analogie du bleu de Prusse **4** = $\text{CsFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$.⁵² Les résultats sont présentés dans la table 3.5. Il apparaît que cette redistribution de charge est non seulement systématique mais en plus toujours du même ordre, y compris quand la sphère de coordination N_6 est changée en N_4O_2 . De plus, ces valeurs sont en accord avec les constatations expérimentales⁵⁵ ainsi que d’autres études théoriques.^{34,56} En effet, les études de cartographie par rayons-X de densité électronique ont souligné ce phénomène dont l’amplitude a été chiffrée à $0,3 e^-$.⁵⁵

TABLE 3.5 – Charges atomiques Q_{Fe} calculées sur le Fe à partir des structures cristallographiques et des calculs CAS[10,12]SCF, pour les états HS et BS.^{41,53,54}

	$[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$		1		2		3		4	
	HS	BS	HS	BS	HS	BS	HS	BS	HS	BS
Q_{Fe}	1,92	1,40	1,88	1,47	1,91	1,45	1,90	1,48	2,15	1,65

3.2.4 Champ du cristal *versus* champ de ligands

La transition de spin s’accompagne donc (i) d’une réorganisation géométrique moléculaire, (ii) d’une variation de la maille cristalline et (iii) d’une réorganisation électronique intramoléculaire significative. Tous ces éléments sont susceptibles de modifier le champ de Madelung au cours de la transition. Pour appréhender ces variations et leurs effets sur la spectroscopie d’un complexe, le complexe modèle $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ est de nouveau considéré. Il est maintenant plongé dans un environnement cubique composé de charges ponctuelles qui simulent la présence d’autres complexes transitants (cf. figure 3.8). Chaque groupe de charges représentant un complexe est neutralisé par la présence de contre-ions (charges ponctuelles) dans son entourage, livrant ainsi une structure globalement neutre. Le nombre de couches dans la modélisation du cristal a été augmenté jusqu’à convergence du potentiel généré à l’origine (trois couches sont

suffisantes). L'environnement BS considère une distance Fe–Fe de 11,75 Å, et 12,00 Å pour l'environnement HS. Une telle modification correspond à une variation du volume de 6% en accord avec l'ordre de grandeur observé expérimentalement.⁵⁷

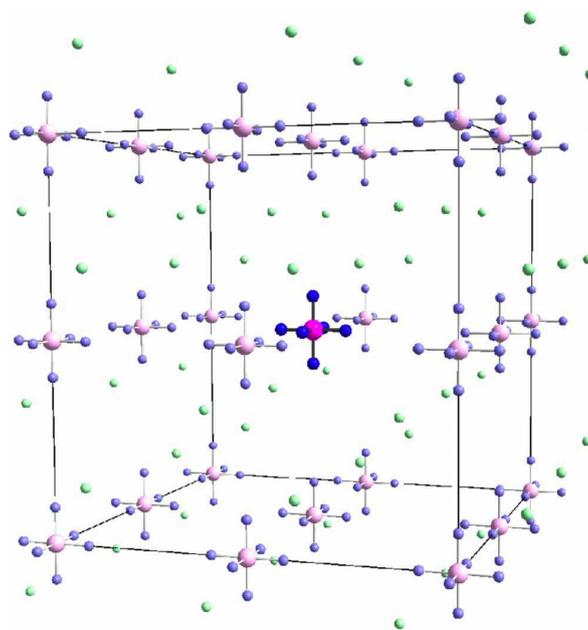


FIGURE 3.8 – Représentation tri-dimensionnelle de l'environnement cristallin. Les boules roses marquent la position des charges correspondant aux ions métalliques, les boules bleues aux atomes d'azote et les boules vertes aux contre-ions. Les charges ponctuelles sont tirées des calculs *ab initio* CAS[10,12]SCF.

Les courbes d'énergie potentielle des états $^1A_{1g}$ (BS) et $^5T_{2g}$ (HS) sont alors tracées au niveau CAS[10,12]PT2 le long de la déformation totalement symétrique (cf. figure 3.9). Ces courbes révèlent une modification profonde des positionnements relatifs des courbes BS et HS. Le gap adiabatique ΔE_{adia} varie ainsi de plus de 3900 cm^{-1} conduisant même à la modification de l'état fondamental de HS à BS quand le champ de Madelung est allumé. Il est à noter que la position des minima ainsi que les courbures ne varient quasiment pas avec le champ de Madelung (moins de 1% de variation). Ces grandeurs étant liées à la contribution vibrationnelle à l'entropie, on peut estimer que cette dernière n'est pas affectée par le champ macroscopique.

En revanche, ce champ de charges introduit des différences de potentiel entre les positions du

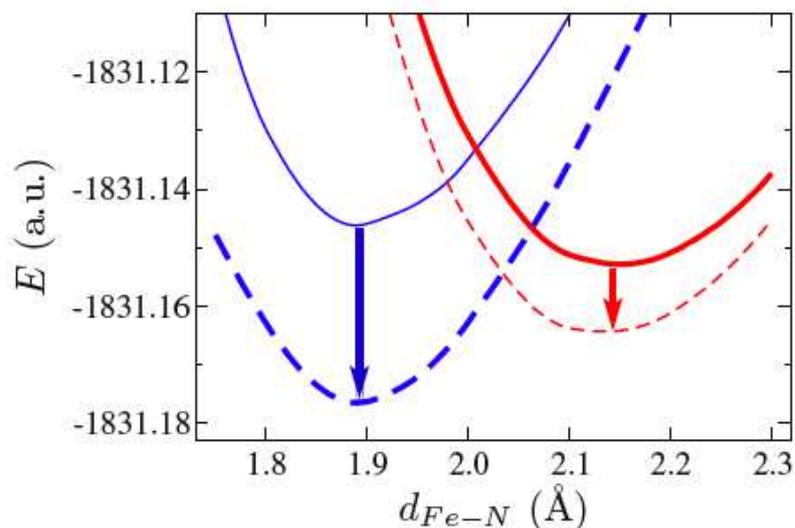


FIGURE 3.9 – Courbes d'énergie potentielle des états BS $^1A_{1g}$ (bleu) et HS $^5T_{2g}$ (rouge) de $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ en phase gaz (lignes continues) et avec l'environnement (lignes discontinues).

fer et de celles des atomes d'azote de $\delta V_{BS} = 3170 \text{ cm}^{-1}$ pour l'environnement BS et $\delta V_{HS} = 4530 \text{ cm}^{-1}$ pour l'environnement HS.

L'impact des fluctuations du champ de Madelung sur le comportement hystérétique des matériaux de spin fait l'objet d'un modèle présenté dans la suite.

3.3 Un modèle électrostatique

Le comportement macroscopique est étudié en écrivant l'énergie libre molaire F d'un ensemble de complexes à transition de spin en fonction de la fraction molaire x de molécules dans l'état HS. L'énergie totale (nucléaire et électronique) d'un complexe isolé est notée $E_\alpha^{(g)}$. L'entropie d'un complexe isolé est notée $S_\alpha^{(g)}$ ($\alpha = \text{HS}$ ou BS). L'effet des fluctuations du champ de Madelung sur le comportement collectif est pris en compte en écrivant respectivement Q_α et q_α les charges atomiques du métal et du ligand (typiquement Fe et N), ainsi que V_α et v_α les potentiels générés par le champ de Madelung aux positions du métal et du ligand (cf. figure 3.10). Le nombre de voisins du métal est noté η (typiquement $\eta = 6$).

Le potentiel électrostatique étant additif, V_α se calcule à partir des positions et de la valeur des charges de l'environnement d'une unité singularisée.

$$V_\alpha = \sum_{\text{metaux } M'} \frac{Q_\alpha}{r_{MM'}} + \sum_{\text{ligands } L'} \frac{q_\alpha}{r_{ML'}} \quad (3.1)$$

$$v_\alpha = \sum_{\text{metaux } M'} \frac{Q_\alpha}{r_{LM'}} + \sum_{\text{ligands } L'} \frac{q_\alpha}{r_{LL'}} \quad (3.2)$$

Alors, l'énergie d'interaction d'un complexe HS dans un environnement moyen de x molécules HS et $1-x$ molécules BS s'écrit $x Q_{HS} V_{HS} + (1-x) Q_{HS} V_{BS}$ pour le métal et $x q_{HS} v_{HS} + (1-x) q_{HS} v_{BS}$ au niveau du ligand. Des expressions similaires sont écrites pour les complexes BS. Ce traitement est celui d'un champ moyen d'origine électrostatique.

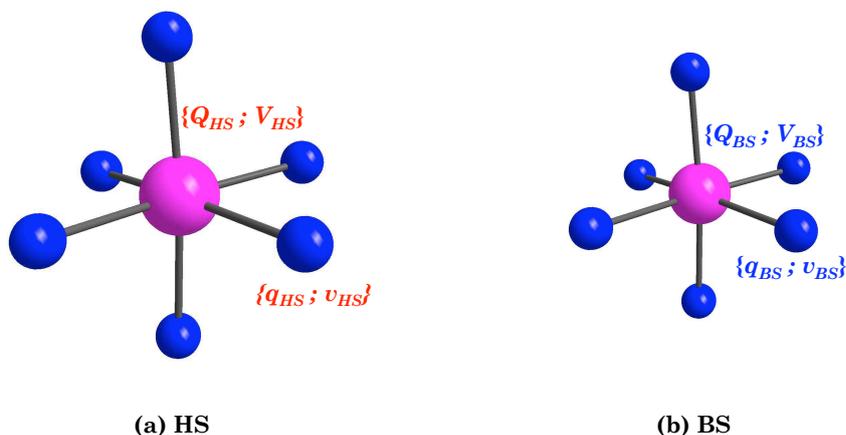


FIGURE 3.10 – Paramètres utilisés. Q_α et q_α représentent respectivement les charges atomiques de Fe et de N dans l'état α ($\alpha = \text{HS}$ ou BS). V_α et v_α représentent respectivement le potentiel électrostatique aux positions de Fe et de N dans l'état α .

L'énergie libre F s'écrit alors :

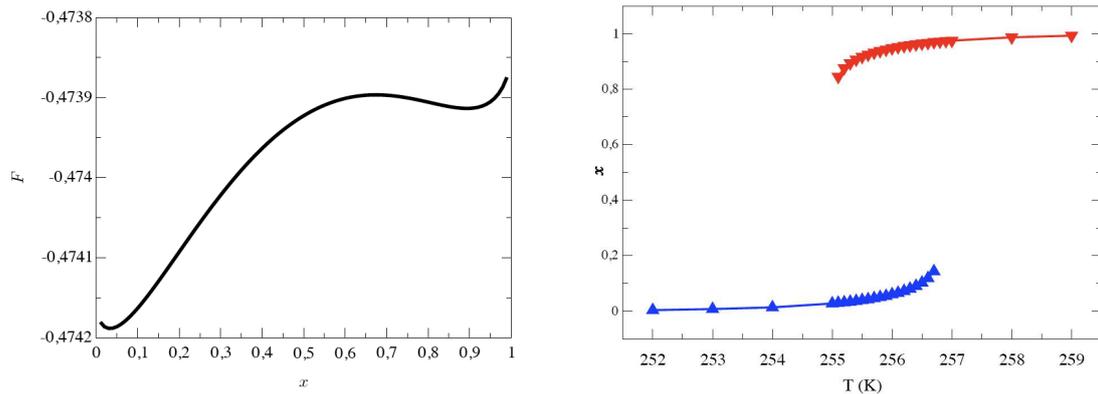
$$\begin{aligned} F = & x \left(E_{HS}^{(g)} + x(Q_{HS}V_{HS} + \eta q_{HS}v_{HS}) + (1-x)(Q_{HS}V_{BS} + \eta q_{HS}v_{BS}) \right) \\ & + (1-x) \left(E_{BS}^{(g)} + x(Q_{BS}V_{HS} + \eta q_{BS}v_{HS}) + (1-x)(Q_{BS}V_{BS} + \eta q_{BS}v_{BS}) \right) \\ & + RT \left(x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) \right) - RT \left(x S_{HS}^{(g)} + (1-x) S_{BS}^{(g)} \right). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Le premier terme en x représente l'énergie totale (avec la contribution du champ) d'un complexe HS dans un environnement de x molécules HS et $(1-x)$ molécules BS. Le second est le

terme miroir pour un complexe BS. Le troisième terme représente l'entropie de mélange et le dernier la contribution de l'entropie moléculaire. Ces deux derniers termes sont décisifs pour la transition en particulier par la contribution entropique vibrationnelle qu'elle contient. Toutefois ces termes ne contribuent pas à la coopérativité. En prenant l'état BS comme référence, l'énergie libre F devient :

$$\begin{aligned}
 F = & x^2 \left(Q_{HS} V_{HS} + \eta q_{HS} v_{HS} \right) + (1-x)^2 \left(Q_{BS} V_{BS} + \eta q_{BS} v_{BS} \right) \\
 & + x(1-x) \left(Q_{HS} V_{BS} + \eta q_{HS} v_{BS} + Q_{BS} V_{HS} + \eta q_{BS} v_{HS} \right) \\
 & + x \left(E_{HS}^{(g)} - RT S_{HS}^{(g)} \right) + RT \left(x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) \right). \quad (3.4)
 \end{aligned}$$

On retrouve alors une formulation semblable à celle de C. P. Slichter et H. G. Drickamer⁶ et des simulations peuvent être menées (cf. figure 3.11). Elles montrent un double puits dans le tracé de F qui permet de remonter au tracé d'une transition présentant un cycle d'hystérésis.



(a) Double puits pour F en fonction de x à $T = 255$

(b) Courbe de transition simulée.

K.

FIGURE 3.11 – Simulations de F et de la courbe de transition pour $Q_{HS} = 1,92$; $Q_{BS} = 1,40$; $V_{HS} = -0,2241$; $V_{BS} = -0,2418$; $v_{HS} = -0,2035$; et $v_{BS} = -0,2261$. Toutes les grandeurs sont données en unités atomiques.

Dans le modèle de C. P. Slichter et H. G. Drickamer, la coopérativité est donnée par le terme quadratique. En regroupant les contributions en x^2 , il vient

$$\begin{aligned}
 \Gamma = & Q_{HS} V_{HS} + \eta q_{HS} v_{HS} + Q_{BS} V_{BS} + \eta q_{BS} v_{BS} \\
 & - Q_{HS} V_{BS} - \eta q_{HS} v_{BS} - Q_{BS} V_{HS} + \eta q_{BS} v_{HS}. \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

Si on note $\Delta V = V_{HS} - V_{BS}$, $\Delta v = v_{HS} - v_{BS}$, $\Delta Q = Q_{HS} - Q_{BS}$ et $\Delta q = q_{HS} - q_{BS}$, alors

$$\Gamma = Q_{HS}\Delta V + \eta q_{HS}\Delta v - Q_{BS}\Delta V - \eta q_{BS}\Delta v \quad (3.6)$$

$$= \Delta Q\Delta V + \eta \Delta q\Delta v. \quad (3.7)$$

Or, la conservation de la charge assure que :

$$\Delta q = -\frac{1}{\eta}\Delta Q.$$

D'où

$$\Gamma = \Delta Q(\Delta V - \Delta v). \quad (3.8)$$

L'effet du champ apparaît plus clairement en faisant apparaître $\delta V_\alpha = V_\alpha - v_\alpha$ ($\alpha = HS$ ou BS) la polarisation induite sur une liaison Fe–N par le champ de Madelung. Il vient alors :

$$\Gamma = \Delta Q(\delta V_{HS} - \delta V_{BS}). \quad (3.9)$$

La contribution électrostatique module la polarisation des liaisons metal–ligand. Il est à noter que tous les ingrédients de Γ sont appréciables par la connaissance des positions des atomes, issues des données cristallographiques, et celle de leurs charges tirées des calculs *ab initio*. L'évaluation de la contribution électrostatique ne dépend donc pas de paramètres *ad hoc*.

L'étude des effets de polarisation dans la transition de $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ permet d'établir un scénario quant aux mécanismes de la bistabilité induite par le champ de Madelung. En l'absence de polarisation ($V_{HS} = v_{HS}$ et $V_{BS} = v_{BS}$), la transition de spin se déroule « sans coopérativité », *i.e.* les simulations de $F(x)$ présentent un seul puits quelle que soit la température. La transition a lieu pour $T = T_{nonpol}$ (cf. figure 3.12). La prise en compte du champ va modifier ce déroulement. Partons de la situation à basse température. Tous les complexes sont dans l'état BS. $\delta V_{BS} = V_{BS} - v_{BS}$ étant négatif, le champ de Madelung favorise le positionnement de l'électron sur le ligand et donc l'état HS. La température et le champ de Madelung agissent donc dans le même sens et la température de transition au cours de la montée T_\uparrow est abaissée par rapport à T_{nonpol} . Une fois la transition passée, l'ensemble des complexes sont dans l'état HS. Les

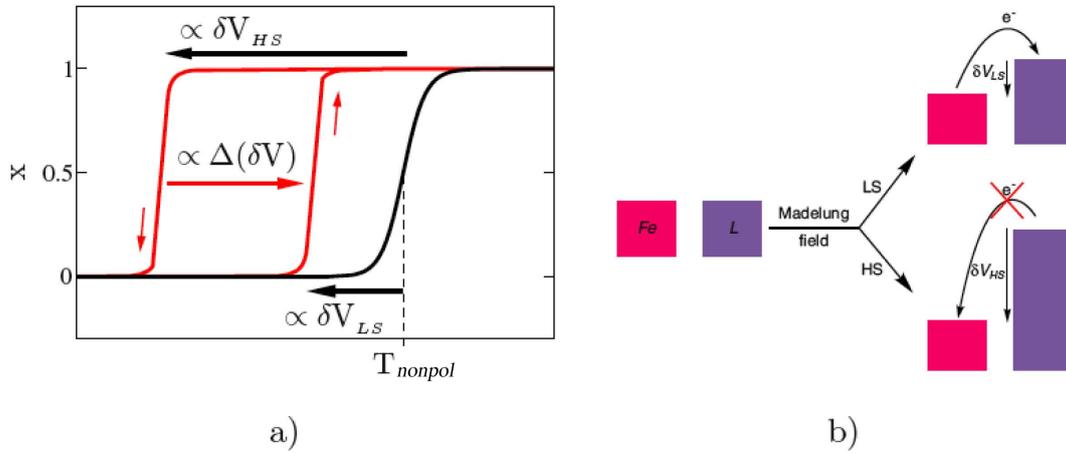


FIGURE 3.12 – a) Représentation schématique d’une transition de spin avec hystérésis attribuée aux fluctuations du potentiel aux positions du métal et du ligand $\Delta(\delta V) = \delta V_{HS} - \delta V_{BS}$. b) Représentation de la polarisation induite par le champ de Madelung sur les positions du fer et des ligands. La différence de potentiel subie dans l’état HS retarde le retour de l’électron lors du refroidissement.

liaisons subissent alors la différence de potentiel $\delta V_{HS} = V_{HS} - v_{HS}$ à nouveau négative. Une compétition prend donc place entre le champ de ligand qui favorise l’état BS et le champ de Madelung qui bloque l’électron sur le ligand et favorise donc l’état HS. Cette entrave au retour de l’électron sur le métal diminue la température de transition T_{\downarrow} par rapport à T_{nonpol} . Si, de plus, $|\delta V_{HS}| > |\delta V_{BS}|$, T_{\downarrow} est inférieure à T_{\uparrow} et l’ouverture du cycle d’hystérésis apparaît. Par ailleurs, des simulations montrent que la largeur du cycle d’hystérésis est d’autant plus importante que la fluctuation $\Delta(\delta V)$ est importante (cf. figure 3.13). La mise en équation de ce modèle étant similaire à celle du modèle de C. P. Slichter et H. G. Drickamer,⁶ la condition $\Gamma > 2RT_{1/2}$ (avec $T_{1/2}$ la moyenne des températures de transition) reste nécessaire pour l’obtention d’un comportement hystérique.

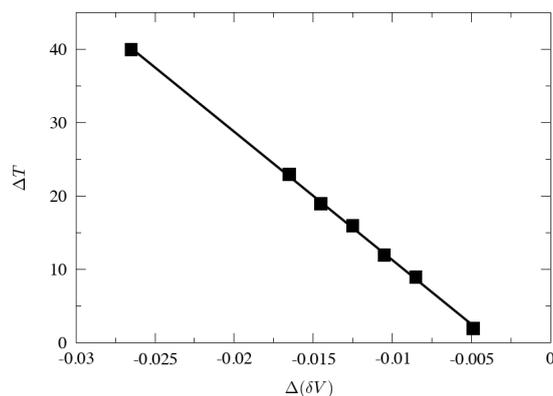


FIGURE 3.13 – Largeur du cycle d’hystérésis ΔT (K) en fonction de la fluctuation de la différence de potentiels $\Delta(\delta V)$ (u.a.) pour le modèle $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ avec $\Delta Q = 0,52$ et $T_{1/2} = 256$ K.

3.4 Importance des effets de polarisation

L’importance de la contribution électrostatique à la coopérativité a été évaluée en confrontant ce modèle à des systèmes à transition de spin synthétiques caractérisés expérimentalement.

3.4.1 Confrontation avec des systèmes synthétiques

La recherche de matériaux à transition de spin présentant de larges hystérésis a motivé la synthèse de complexes susceptibles de présenter un réseau développé de forces faibles. Parmi ces composés, une famille de complexes de fer(II) aux sphères de coordination très proches présentent des transitions thermiques extrêmement différentes (cf. figure 3.14). Ainsi les composés **1** = $[\text{Fe}(\text{pm-pea})(\text{NCS})_2]$ (pm-pea = *N*-2’-pyridylmethylene-4-(phenylethynyl)aniline), **2** = $[\text{Fe}(\text{pm-bia})(\text{NCS})_2]$ (pm-bia = *N*-2’-pyridylmethylene-aminobiphenyl) et **3** = $[\text{Fe}(\text{pm-aza})(\text{NCS})_2]$ (pm-aza = *N*-2’-pyridylmethylene-4-(phenylazo)aniline)^{50,58-60} ne diffèrent que par une partie du ligand située à distance du centre métallique. Pourtant **1** présente une hystérèse très large ($\Delta T = 40$ K), tandis que **2** montre un cycle réduit à $\Delta T = 5$ K et **3** une quasi-absence d’hystérésis (cf. figure 3.14).

La présence, dans ces composés, de systèmes π importants pointe du doigt les forces de dispersion comme responsables de la coopérativité dans ces matériaux. L’évaluation de cette

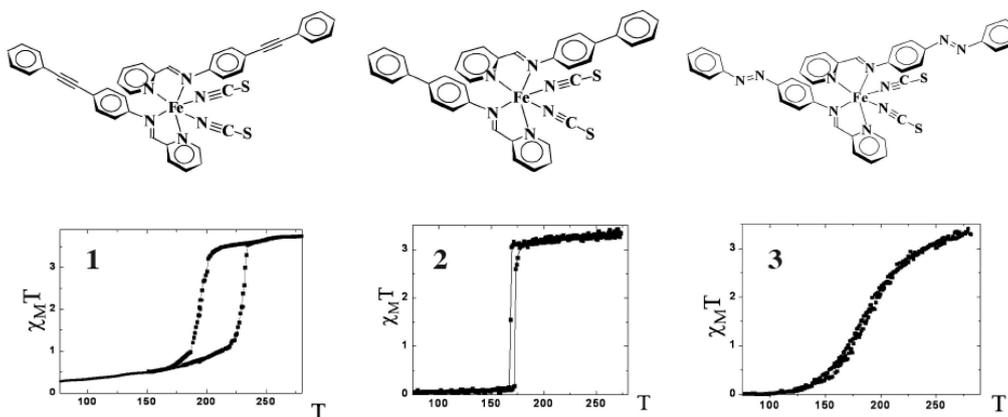


FIGURE 3.14 – Composés à transition de spin de fer(II) **1**, **2** et **3**. Les trois composés présentent des transitions thermiques très différentes.⁵⁹

contribution peut se faire en partant des équations de C. P. Slichter et H. G. Drickamer.⁶ En effet, en considérant les paires de même spin (BS,BS) et (HS,HS) ainsi que la paire mixte (BS,HS), Γ s'écrit

$$\Gamma = 2E_{BS,HS} - E_{BS,BS} - E_{HS,HS} \quad (3.10)$$

De plus, l'énergie d'interaction entre systèmes π a été récemment étudiée par des approches *ab initio* de type CCSD(T) sous l'effet de plusieurs paramètres tels la distance ou le décalage entre systèmes π .⁶¹ La contribution des contacts π à la coopérativité (notée Γ_{vdW}) peut donc être évaluée grâce aux structures cristallographiques et à ces calculs *ab initio* récemment présentés, en considérant les énergies des différentes paires (HS,HS), (BS,BS) et (BS,HS).² Ces calculs conduits sur **1** mènent à $\Gamma_{vdW} \sim 115$ K. Or, pour ce composé, $2RT_{1/2}$ vaut 425 K. Γ_{vdW} ne permet donc pas de recouvrir les interactions responsables d'un cycle caractérisé par $\Delta T = 40$ K.

Pour chacun de ces composés **1**, **2** et **3** les structures cristallographiques à haute et basse températures sont disponibles. Il est donc possible (i) de calculer la redistribution de charges au cours de la transition, et (ii) d'évaluer les potentiels générés par le champ de Madelung aux positions du fer et des atomes d'azote. La contribution à la coopérativité issue des effets de polarisation (notée Γ_{pol}) peut être tirée de ces différentes informations. Les modulations de charges sur les autres atomes sont négligeables et n'apportent donc rien à l'expression de Γ_{pol} .

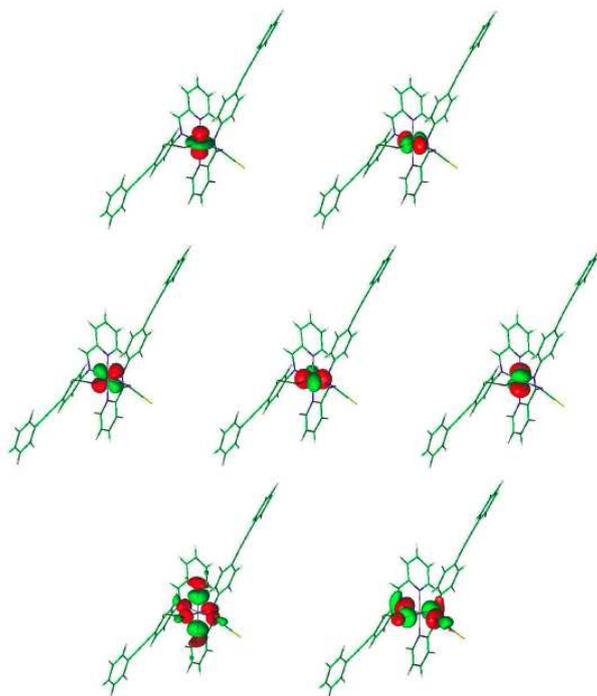


FIGURE 3.15 – Orbitales locales actives choisies pour **1**. Les orbitales $3d'$ ne sont pas présentées ici.

La redistribution de charges est calculée à partir de calculs CAS[10,12]SCF sur la base d'orbitales locales (cf. figure 3.15). Compte-tenu de la nature différente des ligands, deux charges sont calculées pour les atomes d'azote : q_α la charge de N appartenant au ligand (NCS) et q'_α la charge de N pour le ligand (pm-pea). Les résultats sont présentés dans la table 3.6.

Ces calculs conduisent alors à un paramètre $\Gamma_{pol} = 329$ K. Cette valeur reste inférieure à la valeur expérimentale $2RT_{1/2} = 425$ K mais en représente une part conséquente. De plus, la prise en compte simultanée des contributions de polarisation et des systèmes π donne, en supposant une additivité des effets, $\Gamma = \Gamma_{pol} + \Gamma_{VdW} = 444$ K. Cette valeur est compatible avec la présence d'un cycle d'hystérésis dans la transition thermique (cf. table 3.7) du composé **1**.

La même approche a été appliquée aux composés **2** et **3** (cf. table 3.7). La tendance résultant de ces calculs est en accord avec les constatations expérimentales. En effet, Γ est réduit à 220 K

TABLE 3.6 – Charges atomiques du fer et des atomes d’azote calculées au niveau CAS[10,12]SCF à partir d’orbitales locales pour **1** et différences de potentiel moyennes $\langle V_\alpha - v_\alpha \rangle$ (en unités atomiques). $\alpha = \text{HS}$ ou BS .

	Q_α	q_α	q'_α	$\langle V_\alpha - v_\alpha \rangle$
LS	1,45	-0,36	-0,18	$6,32 \cdot 10^{-5}$
HS	1,92	-0,48	-0,24	$-2,14 \cdot 10^{-3}$

TABLE 3.7 – Valeurs expérimentales $2RT_{1/2}$ et ΔT , ainsi que $\Gamma = \Gamma_{pol} + \Gamma_{VdW}$ pour **1**, **2** et **3**.

	1	2	3
$2RT_{1/2}$ (K)	425	340	380
ΔT (K)	40	5	~ 0
Γ (K)	444	220	~ 0

pour **2** et à ~ 0 K pour **3**, en même temps que l’hystérèse est réduite à $\Delta T = 5$ K pour **2** et à ~ 0 K pour **3**. La contribution électrostatique joue donc un rôle décisif dans la formation de cycles d’hystérésis qui peut être retracée par l’extraction de paramètres *via* les calculs *ab initio* et les données cristallographiques.

3.4.2 Comment maîtriser Γ_{pol} ?

La contribution Γ_{pol} joue donc un rôle capital dans la mise en place de composés à transition de spin hystérétiques. Afin d’appréhender les paramètres susceptibles de jouer favorablement, le complexe $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ et son environnement modèle ont été remis à l’étude.

Partant d’une structure cubique pour l’environnement, différentes déformations ont été appliquées (cf. figure 3.16) tout en conservant un changement de 4% dans le volume de la maille, une valeur typique pour les composés à transition de spin. Pour la variation purement isotrope ($a = b = c$), une valeur référence $\Gamma_{pol} = 750$ K est calculée (cf. table 3.8). Partant ensuite d’une cellule orthorhombique ($a = b \neq c$), deux déformations ont été considérées. La table 3.8 montre que la déformation 1D (seul c varie) réduit légèrement la contribution de polarisation à 470 K.

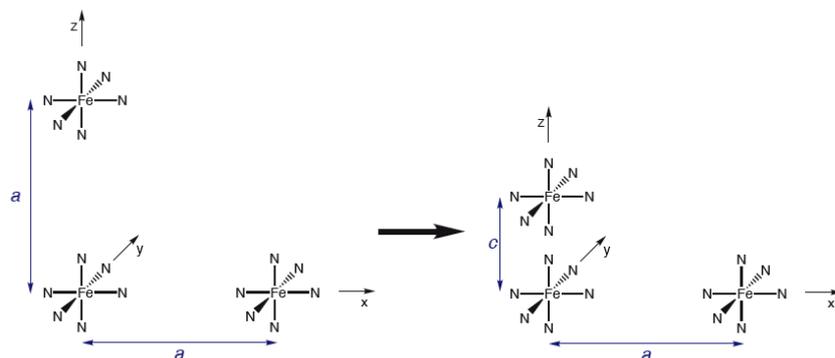


FIGURE 3.16 – Déformation isotrope puis non-isotrope pour le modèle $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$. Par soucis de clarté, les contre-ions ne sont pas représentés.

Au contraire, la déformation 2D (a et b varient, c non) favorise nettement la coopérativité avec un $\Gamma_{pol} = 3800$ K. Cette valeur est certainement exagérée et résulte du choix de notre modèle. Cependant, l'information ici extraite signale une forte sensibilité à une déformation 2D.

TABLE 3.8 – Γ_{pol} (K) calculé pour différentes déformations du cristal. Les paramètres de maille sont donnés en Å.

BS	HS	Γ_{pol}
$a = b = c = 11,75$	$a = b = c = 12,0$	750
$a = b = 11,75 ; c = 11,5$	$a = b = 11,75 ; c = 12,0$	470
$a = b = 11,75 ; c = 11,5$	$a = b = 12,0 ; c = 11,5$	3800

Le second paramètre inspecté est la variation de la distance Fe–Fe (a sur la figure 3.16). Comme attendu, Γ_{pol} diminue avec l'éloignement des centres qui transitent (cf. figure 3.17). Un constat plus surprenant vient en considérant, pour une distance à l'état BS (a_{BS}) donnée, les différentes courbes. La courbe bleue est tracée pour une variation de $0,75$ Å dans les distances Fe–Fe entre les états BS et HS, la courbe verte, une variation de $0,50$ Å, la courbe rouge correspond à une variation $0,75$ Å. Enfin la courbe noire est tracée sans variation entre les distances BS et HS, une situation peu probable. La comparaison entre ces courbes mène à la conclusion non-intuitive que la contribution électrostatique est d'autant plus importante que la variation du

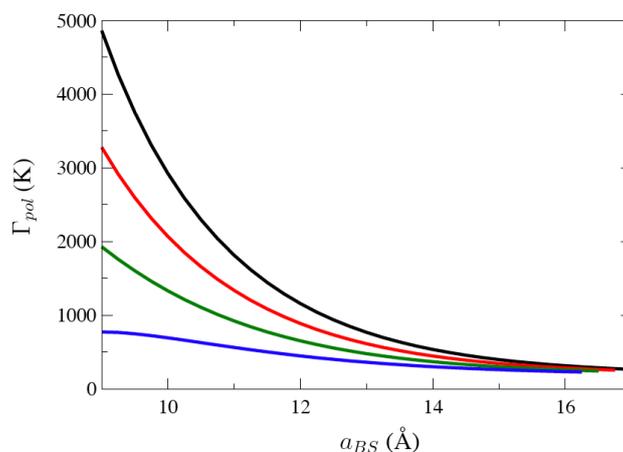


FIGURE 3.17 – Γ_{pol} (K) dans le cristal modèle isotrope de $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ en fonction de la distance Fe–Fe à l'état BS (a_{BS} en Å) pour (i) aucun allongement de ces distances (courbe noire), (ii) un allongement de 0,25 Å (courbe rouge), (iii) un allongement de 0,50 Å (courbe verte) et un allongement de 0,75 Å (courbe bleue).

volume du cristal est faible. Ces valeurs s'avèrent concordantes avec les résultats obtenus sur une série de dilutions au zinc(II) du composé **1** ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{Zn}_x(\text{pm-pea})_2(\text{NCS})_2$).⁶² En effet, le composé non dilué présente un cycle avec une largeur de 40 K ($T_{\downarrow} = 188$ K et $T_{\uparrow} = 228$ K), la dilution par 10% donne une largeur de $\Delta T = 65$ K ($T_{\downarrow} = 170$ K et $T_{\uparrow} = 235$ K), la dilution par 25% une largeur de $\Delta T = 90$ K ($T_{\downarrow} = 140$ K et $T_{\uparrow} = 230$ K) et une dilution à 50% supprime le cycle d'hystérésis.

Or dans le cas le cas de ces dilutions, les centre de zinc(II) ne subissent pas de transition et, par conséquent, pas de variations dans la sphère de coordination. La distance Fe–Fe est donc, en moyenne, moins affectée par la transition dans le cas de matériaux dilués. Ce qui revient, dans un premier temps, à se déplacer à la verticale sur la figure 3.17. Quand la dilution est augmentée, la distance entre les sites qui transitent est trop grande (déplacement le long d'une des courbes de la figure 3.17) et la contribution électrostatique devient négligeable. En conclusion, cette étude initialement modèle, permet de souligner l'importance de certains effets totalement ignorés des composés synthétiques. Le contrôle de l'hystérèse, déterminant dans la perspective du stockage d'information, passe aussi par la structuration 3D. Les liaisons faibles jouent alors

un rôle important, contrôlant la mise en place de Γ_{pol} .

3.4.3 Histoire d'une réconciliation

L'intrigue

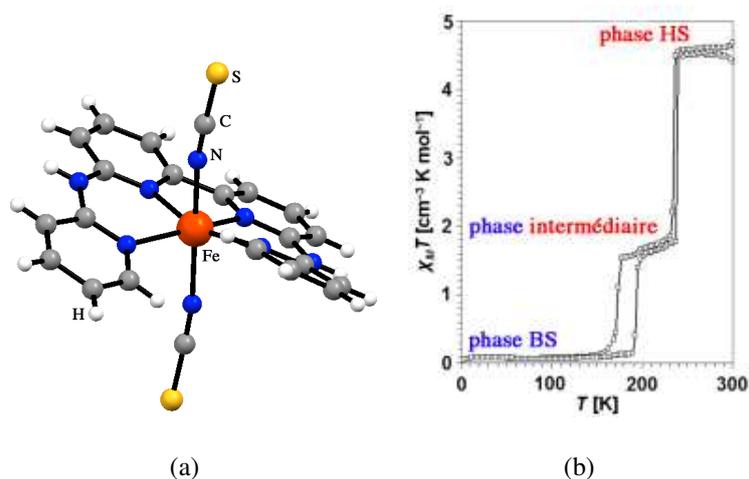


FIGURE 3.18 – (a) Composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ **4**. (b) Comportement magnétique de **4**.

En 2008, S. Bonnet *et al.* ont synthétisé et caractérisé le composé **4** = $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ (bapbpy = N-(6-(6-(pyridin-2-ylamino)pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridin-2-amine) dont la transition de spin se déroule en deux étapes,^{63,64} chacune présentant un cycle d'hystérésis (cf. figure 3.18). Autre particularité de ce système, la phase intermédiaire (PI) n'est pas un mélange aléatoire de composés BS et HS, mais une répartition ordonnée et discernable par diffraction aux rayons-X (cf. figure 3.19). Cette phase intermédiaire présente une structure en feuillets, au sein desquels tous les centres métalliques possèdent le même spin, avec l'enchaînement BS–BS–HS, soit deux fois plus de centres BS que HS. Cette répartition est inhabituelle, puisque la plupart des composés à transition en deux étapes présentent, au palier, un ratio de un pour un. De plus, l'agencement suggère la présence d'interactions π – π entre chaque feuillet. Celles-ci sont donc devenues les principales suspectes de la genèse des boucles d'hystérésis.

Nous avons mené, en collaboration avec P. Gamez, S. Bonnet et J. Reedijk de l'Université de Leiden, ainsi que J. Sánchez Costa de l'Université de Barcelone, une inspection détaillée de la

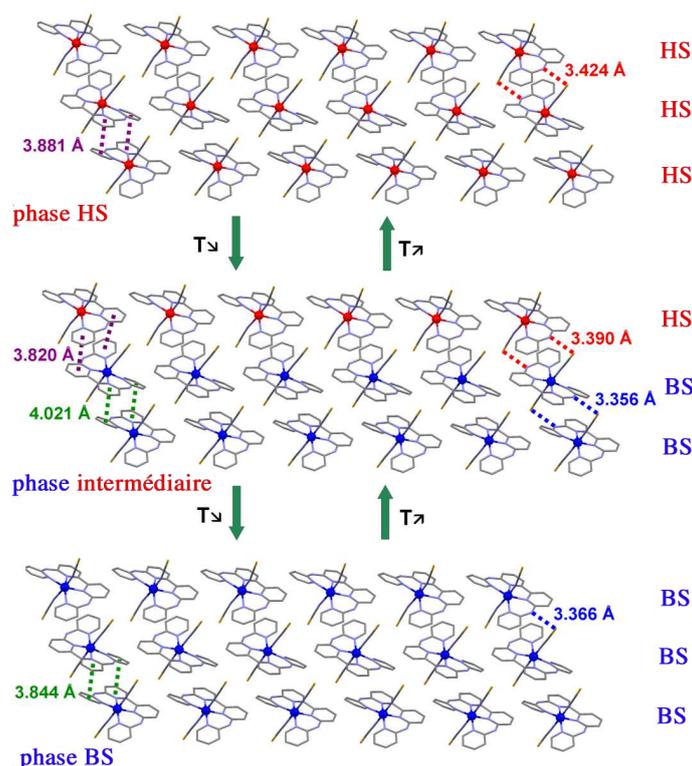


FIGURE 3.19 – Phases cristallographiques pour **4** en fonction de la température. En plus des phases BS et HS, **4** présente une phase intermédiaire caractérisée par une structure en feuillets avec deux fois plus de feuillets BS que HS. Les pointillés indiquent les interactions $\pi-\pi$.

coopérativité dans ce composé à transition de spin.

Dans un premier temps, les données expérimentales ont été utilisées pour extraire la valeur de la coopérativité Γ au cours de la transition grâce au modèle phénoménologique de C. P. Slichter et H. G. Drickamer.⁶ Deux stratégies ont été suivies pour cette extraction. La première consiste à considérer deux jeux non-indépendants de sites fer(II).¹² L'ajustement observé est clairement défaillant (cf. figure 3.20), en particulier pour la description du cycle à basse température. Une seconde approche a donc été conduite en considérant deux systèmes indépendants qui transitent. La phase intermédiaire joue alors un double rôle au cours de la transition : dans un premier temps, elle est formellement la phase HS pour la transition BS \rightarrow PI, puis phase BS pour la transition PI \rightarrow HS. Ce dernier procédé fournit un bien meilleur ajustement des courbes (cf. figure 3.20, bas)

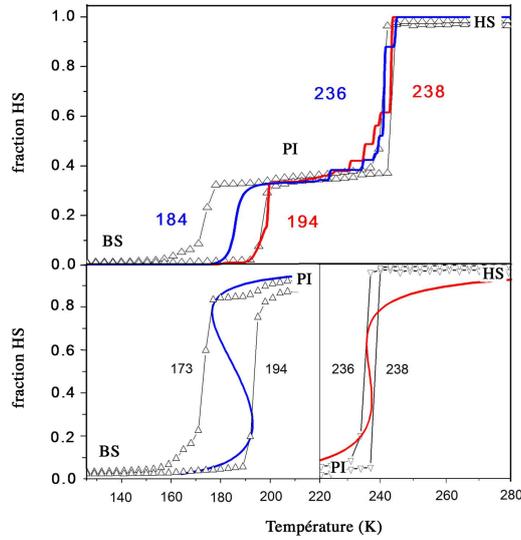


FIGURE 3.20 – Ajustements aux données expérimentales pour les modèles considérant des systèmes non-indépendants (haut) et indépendants (bas).

et permet d’extraire les valeurs des coopérativités pour chaque cycle. Pour les transitions $BS \rightarrow PI$ et $PI \rightarrow HS$, l’expérience fournit la même valeur de $\Gamma \sim 510$ K. La largeur de l’hystérésis étant reliée au facteur de coopérativité $c = \Gamma / 2RT_{1/2}$, la réduction de celle-ci est donc due à l’accroissement de la quantité $2RT_{1/2}$ (la seconde transition a lieu à une température plus élevée).

Toutefois, le fait d’observer la même coopérativité au cours des deux transitions est intrigant, puisque, d’après les évolutions cristallographiques au cours de la transition (cf. figure 3.19) un autre comportement était attendu. En effet, les feuilletts qui transitent au cours de l’étape $BS \rightarrow PI$ sont quasiment non-interagissants, alors que l’étape $PI \rightarrow HS$ concerne, au contraire, des paires adjacentes de feuilletts en interaction. Ainsi, puisque la coopérativité est souvent attribuée aux contributions des forces faibles ($\Gamma = \Gamma_{VdW}$), le résultat attendu était $\Gamma_{PI \rightarrow HS} > \Gamma_{BS \rightarrow PI}$. Ce contre-pied est partiellement levé en considérant, en plus des contributions forces faibles, la contribution due aux phénomènes de polarisation induits par le champ de Madelung ($\Gamma = \Gamma_{VdW} + \Gamma_{pol}$).

L'action

L'inspection commence, comme toujours, par le calcul des redistributions de charges sur **4** au cours de la transition. Les calculs CAS[10,12]SCF sur la base d'orbitales locales (cf. figure 3.21) sont donc menés à partir des structures cristallographiques. A nouveau, deux sites N sont à distinguer : les atomes N des ligands thiocyanate portent une charge négative qui varie fortement au cours de la transition (cf. table 3.9), au contraire les atomes N du ligand bapbpy portent une charge qui ne varie quasiment pas au cours de la transition. La redistribution de charge ne concerne donc que le fer et les ligands NCS.

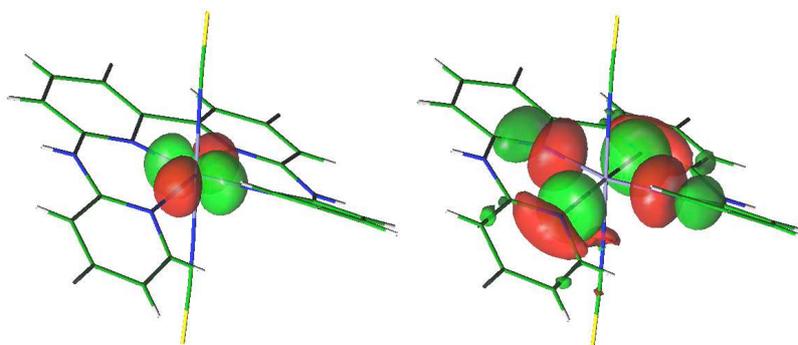


FIGURE 3.21 – Choix d'orbitales locales pour **4**.

TABLE 3.9 – Charges atomiques du fer et des atomes d'azote calculées au niveau CAS[10,12]SCF à partir d'orbitales locales pour **4**.

	BS	HS	ΔQ
Fe	1,29	1,88	0,59
N	-0,89	-1,19	-0,30
N'	0,12	0,12	0,00

Les différents ajustements expérimentaux (cf. figure 3.20) incitent à considérer le cristal comme constitué de deux systèmes indépendants que nous désignerons par Σ_1 et Σ_2 . Ils sont caractérisés par des fractions molaires HS x_1 et x_2 telles que x_1 varie entre 0 et 1 au cours de l'étape BS \rightarrow PI et x_2 suit la même évolution au cours de l'étape PI \rightarrow HS.

L'écriture de l'énergie libre du système Σ_1 conduit aux mêmes équations que pour les transitions à une étape, sauf que le système subit, en plus la contribution du potentiel électrostatique générée par Σ_2 . Mais cette contribution n'affecte pas le terme quadratique x_1^2 et ne contribue donc pas à $\Gamma_{pol}^{\Sigma_1}$. Il en va de même pour le calcul de la contribution électrostatique à la coopérativité $\Gamma_{pol}^{\Sigma_2}$ dans le système Σ_2 .

Le dénouement

Ces calculs associés aux structures cristallographiques disponibles pour les trois phases permettent de déterminer les valeurs de 326 K pour $\Gamma_{pol}^{\Sigma_1}$ (transition BS \rightarrow PI) contre 190 K pour $\Gamma_{pol}^{\Sigma_2}$ (transition PI \rightarrow HS). L'impact des contributions électrostatiques est donc important sur ce système dont on ne peut limiter la description à celle des forces faibles.

De plus, en écrivant $\Gamma_{VdW} = \Gamma - \Gamma_{pol}$, la contribution des forces faibles est évaluée à 184 K pour l'étape BS \rightarrow PI contre 320 K pour l'étape PI \rightarrow HS. Cette évolution est à présent cohérente avec l'évolution des structures cristallographiques au cours de la transition qui suggère un rôle plus important des contacts π au cours de la seconde étape. La contribution Γ_{VdW} augmente donc bien avec la température, mais son action est compensée par la contribution Γ_{pol} qui s'effondre.

Ainsi, dans ce système au comportement exotique, la prise en compte d'une contribution électrostatique non négligeable permet de réconcilier l'effet des forces faibles attendu avec le comportement expérimental. La levée de cette apparente contradiction permet *in fine* de rationaliser le comportement de **4**.

Conclusion

L'inspection microscopique de composés à transition de spin par l'application de méthodes *ab initio* basées sur la fonction d'onde se confronte à des difficultés inhérentes à la nature de ces systèmes. Le changement simultané de spin et de géométrie, ainsi que la réorganisation électronique profonde mise en jeu sont autant d'obstacles à la description précise du phénomène de transition de spin. Toutefois, l'application du calcul CASSCF associé à l'utilisation d'orbitales locales a permis de décrire et de quantifier les transferts de charge intramoléculaires accompagnant la transition.

Notre préoccupation constante de tirer les conséquences macroscopiques des phénomènes microscopiques a entraîné le développement d'un modèle thermodynamique apte à rendre compte de l'existence d'un comportement hystérétique dans les composés à transition de spin. Le paramètre de coopérativité Γ issu de ce modèle s'avère complètement calculable à partir de structures cristallographiques et de calculs *ab initio*. Cette évaluation maîtrisée révèle une origine physique insoupçonnée de la coopérativité et en fournit même un mécanisme intelligible mettant en lumière le rôle du champ de Madelung dans la croissance de boucles d'hystérésis.

Les forces faibles traditionnellement porteuses de la coopérativité jouent à présent un double rôle dans l'ouverture des boucles d'hystérésis. En plus de leur contribution élastique, une part non négligeable de leur action passe par l'organisation tri-dimensionnelle du matériau qui autorise l'émergence des effets électrostatiques mis en évidence par ce travail.

Bibliographie

- [1] Cambi, L. ; Gagnasso, A. *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1931**, *13*, 809.
- [2] Kahn, O. *Molecular Magnetism* ; John Wiley & Sons : New York, 1993.
- [3] Kahn, O. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1996**, *1*, 547-554.
- [4] Kahn, O. ; Martinez, C. J. *Science* **1998**, *279*, 44-48.
- [5] Wajnflasz, J. *Phys. Stat. Solidi* **1970**, *40*, 537.
- [6] Slichter, C. P. ; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142.
- [7] Spiering, H. ; Meissner, E. ; Köppen, H. ; Müller, E. W. ; Gütlich, P. *Chem. Phys.* **1982**, *68*, 65-71.
- [8] Spiering, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 171-195.
- [9] Real, J. A. ; Gaspar, A. B. ; Niel, V. ; Munoz, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121-141.
- [10] Moliner, N. ; Muñoz, M. C. ; Létard, S. ; Solans, X. ; Menéndez, N. ; Goujon, A. ; Varret, F. ; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5390-5393.
- [11] Niel, V. ; Gaspar, A. B. ; Muñoz, M. C. ; Abarca, B. ; Ballesteros, R. ; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4782-4788.
- [12] Niel, V. ; Thompson, A. L. ; Goeta, A. E. ; Enachescu, C. ; Hauser, A. ; Galet, A. ; Muñoz, M. C. ; Real, J. A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2047-2060.
- [13] Molnar, G. ; Cobo, S. ; Real, J. A. ; Carcenac, F. ; Daran, E. ; Vieu, C. ; Bousseksou, A. *Adv. Mater.* **2007**, .
- [14] Martínez, V. ; Gaspar, A. B. ; Muñoz, M. C. ; Bukin, G. V. ; Levchenko, G. ; Real, J. A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10960-10971.
- [15] Agustí, G. ; Muñoz, M. C. ; Gaspar, A. B. ; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3371-3381.
- [16] Miralles, J. ; Castell, O. ; Caballol, R. ; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33-43.
- [17] Guihéry, N. ; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **1993**, *119*, 8956-8965.
- [18] Calzado, C. J. ; Cabrero, J. ; Malrieu, J. P. ; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3985-4000.
- [19] Noodleman, L. ; Norman Jr., J. G. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4903-4906.
- [20] Ruiz, E. *Struct. Bond.* **2004**, *113*, 71-102.
- [21] de P. R. Moreira, I. ; Illas, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1645-1659.

- [22] Paulsen, H. ; Trautwein, A. X. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 197-219.
- [23] Fouqueau, A. ; Mer, S. ; Casida, M. E. ; Daku, L. M. L. ; Hauser, A. ; Mineva, T. ; Neese, F. J. *Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9473-9486.
- [24] Fouqueau, A. ; Casida, M. E. ; Daku, L. M. L. ; Hauser, A. ; Neese, F. J. *Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044110.
- [25] Daku, L. M. L. ; Vargas, A. ; Hauser, A. ; Fouqueau, A. ; Casida, M. E. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1393.
- [26] Brehm, G. ; Reiher, M. ; Schneider, S. J. *Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12024-12034.
- [27] Brehm, G. ; Reiher, M. ; Le Guennic, B. ; Leibold, M. ; Schindler, S. ; Heinemann, F. W. ; Schneider, S. J. *Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 108.
- [28] Ronayne, K. L. ; Paulsen, H. ; Höfer, A. ; Dennis, A. C. ; Wolny, J. A. ; Chumakov, A. I. ; Schünnemann, V. ; Winkler, H. ; Spiering, H. ; Bousseksou, A. ; Gütllich, P. ; Trautwein, A. X. ; McGarvey, J. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4685-4693.
- [29] Reiher, M. ; Salomon, O. ; Hess, B. A. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 48-55.
- [30] Reiher, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6928-6935.
- [31] Ganzenmüller, G. ; Berkaine, N. ; Fouqueau, A. ; Casida, M. E. ; Reiher, M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234321.
- [32] Zein, S. ; Borshch, S. ; Fleurat-Lessard, P. ; Casida, M. E. ; Chermette, H. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 014105.
- [33] Ye, S. ; Neese, F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 772-774.
- [34] Lebègue, S. ; Pillet, S. ; Angyan, J. G. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 024433.
- [35] Bolvin, H. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7525-7534.
- [36] Pierloot, K. ; Vancoillie, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 124303.
- [37] Pierloot, K. ; Vancoillie, S. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 034104.
- [38] Ordejón, B. ; de Graaf, C. ; Sousa, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13961-13968.
- [39] Suaud, N. ; Bonnet, M.-L. ; Boilleau, C. ; Labèguerie, P. ; Guihéry, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 715-722.

- [40] Kepenekian, M.; Robert, V.; Le Guennic, B. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 114702.
- [41] Kepenekian, M.; Robert, V.; Le Guennic, B.; de Graaf, C. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2327-2333.
- [42] Pierloot, K.; Van Praet, E.; Vanquickenborne, L. G.; Roos, B. O. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12220-12228.
- [43] Malmqvist, P.-A.; Pierloot, K.; Shahi, A. R. M.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 204109.
- [44] Moughal Shahi, A. R.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10964-10972.
- [45] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-A.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575-6579.
- [46] Dunning, T. H.; Botch, B. H.; Harrison, J. F. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 3419.
- [47] Sadoc, A.; de Graaf, C.; Broer, R. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 165116.
- [48] Baker Jr., W. A.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184-1188.
- [49] Gallois, B.; Real, J. A.; Hauw, C.; Zarembowitch, J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1152.
- [50] Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Codjovi, E.; Lavastre, O.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10861-10862.
- [51] Salmon, L.; Bousseksou, A.; Donnadiou, B.; Tuchagues, J.-P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1763-1773.
- [52] Kosaka, W.; Nomura, K.; Hashimoto, K.; Ohkoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8590-8591.
- [53] Kepenekian, M.; Le Guennic, B.; Robert, V. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 094428.
- [54] Kepenekian, M.; Le Guennic, B.; Robert, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11498-11502.
- [55] Legrand, V.; Pillet, S.; Souhassou, M.; Lugan, N.; Lecomte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13921-13931.
- [56] Le Guennic, B.; Borshch, S.; Robert, V. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11106.
- [57] Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97-128.
- [58] Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Rabardel, L.; Howard, J. A. K.; Goeta, A. E.; Chasseau, D.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4432-4441.

- [59] Guionneau, P.; Létard, J.-F.; Yufit, D. S.; Chasseau, D.; Bravic, G.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Kahn, O. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 985-994.
- [60] Guionneau, P.; Le Gac, F.; Lakhoufi, S.; Kaiba, A.; Chasseau, D.; Létard, J.-F.; Négrier, P.; Mondieig, D.; Howard, J. A. K.; Léger, J.-M. *J. Phys. : Condens. Matter* **2007**, *19*, 326211.
- [61] Sinnokrot, M. O.; Sherrill, C. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10656-10668.
- [62] Létard, J.-F.; Capes, L.; Chastanet, G.; Moliner, N.; Létard, S.; Real, J.-A.; Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 115-120.
- [63] Bonnet, S.; Siegler, M. A.; Costa, J. S.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Spek, A. L.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Chem. Commun.* **2008**, 5619-5621.
- [64] Bonnet, S.; Molnár, G.; Costa, J. S.; Siegler, M. A.; Spek, A. L.; Bousseksou, A.; Fu, W.-T.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1123-1136.

Publications liées

Energetics of $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ Via CASPT2 Calculations : A Spin-Crossover Perspective

Mikaël Kepenekian, Vincent Robert, Boris Le Guennic, Coen de Graaf

J. Comput. Chem. **2009**, *30*, 2327-2333.

Magnetic bistability : From microscopic to macroscopic understandings of hysteretic behavior using *ab initio* calculations

Mikaël Kepenekian, Boris Le Guennic, Vincent Robert

Phys. Rev. B **2009**, *79*, 094428.

Primary Role of the Electrostatic Contributions in a Rational Growth of Hysteresis Loop in Spin-Crossover Fe(II) Complexes

Mikaël Kepenekian, Boris Le Guennic, Vincent Robert

J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 11498-11502.

Reliability and Storage Capacity : a Compromise Illustrated in the Two-step Spin-Crossover System $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$

Mikaël Kepenekian, José Sánchez Costa, Boris Le Guennic, Pascale Maldivi, Sylvestre Bonnet,

Jan Reedijk, Patrick Gamez, Vincent Robert

Publication soumise.

Energetics of $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ Via CASPT2 Calculations: A Spin-Crossover Perspective

MIKAËL KEPENEKIAN,¹ VINCENT ROBERT,¹ BORIS LE GUENNIC,¹ COEN DE GRAAF²

¹Université de Lyon, Laboratoire de Chimie, CNRS – Ecole Normale Supérieure de Lyon,
46 allée d'Italie, 69007 Lyon, France

²ICREA, Department of Physical and Inorganic Chemistry, Universitat Rovira i Virgili,
Marcel·lí Domingo, s/n 43007 Tarragona, Spain

Received 19 September 2008; Revised 19 November 2008; Accepted 12 January 2009

DOI 10.1002/jcc.21236

Published online 6 April 2009 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

Abstract: The importance of basis sets and active spaces in the determination of the potential energy curves and relevant energy differences in the O_h -symmetry model system $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ is analyzed using the Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) method and subsequent second-order perturbative treatment (CASPT2). By comparison of a series of atomic basis sets contraction, it is concluded that a balanced description of the Fe $7s6p5d3f2g1h$ and N $4s3p1d$ partners is needed to reach convergence upon the potential energy surface descriptions. Since the spin-crossover phenomenon involves the simultaneous change in the spin nature and expansion of the coordination sphere of the metal ion (*i.e.*, lengthening of the Fe–N distances), the standard 10 electrons/12 orbitals complete active space is confronted to a chemically intuitive 18 electrons/15 orbitals picture. The role of a second d -shell is finally examined using the extended RAS strategy. Using a valence-bond type analysis, it is shown that the so-called d' orbitals allow for a significant charge redistribution (~ 0.5 electron) along the transition. Our calculations are compared to reference coupled-cluster estimations.

© 2009 Wiley Periodicals, Inc. J Comput Chem 30: 2327–2333, 2009

Key words: spin-crossover; spectroscopy; *ab initio*; CASSCF; CASPT2

Introduction

Over the last decade, much effort has been devoted to the preparation and characterization of spin-crossover (SCO) objects,¹ since information storage devices can be anticipated.² Therefore, chemists have developed several synthetic strategies to design such materials mainly based on Fe(II) ion (*i.e.*, d^6 electronic configuration) which exhibit a transition between a low-spin (LS) singlet $S = 0$ state and a high-spin (HS) quintet $S = 2$ state (see Fig. 1).

Such intersystem crossing-like phenomenon is traditionally observed for assemblies under external stimuli such as light, temperature, or pressure. As a result of cooperative effects between the singlet-to-quintet transiting units, macroscopic hysteresis behavior can be observed. This has been the subject of numerous previous studies.^{3–5} Although the long-range effects are difficult to tackle based on quantum chemical methods, much information is accessible on the molecular units. In particular, the importance of the local environment has been analyzed based on density functional theory (DFT) calculations.⁶ Part of the entropy contributions to the energy changes can also be included through the evaluation of the frequency modifications between the LS and HS geometries.^{7–11} As a matter of fact, the breathing of the nitrogen-rich coordination spheres is likely to significantly modify not only the local

contributions but also the short-range ones since intermolecular interactions such as hydrogen-bondings, π -stacking, and counter anions effects play a dominant role in the spin transiting materials structuration.^{12,13} However, it has been recently shown that the charge reorganization (*i.e.*, Madelung field effect) in the surrounding of the transiting $[\text{Fe}(\text{NC})_6]^{4-}$ moiety is the leading factor governing the spin-crossover phenomenon in the covalent cesium iron hexacyanochromate $\text{CsFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ prussian blue analogue.¹⁴ Consequently, the simultaneous spin change and geometry modifications along the transition lead to systematic difficulties in the adiabatic energy difference (ΔE_{adia} in Fig. 1) calculation whatever the quantum chemical method used. In particular, the nonvertical character of the transition precludes the use of the Difference Dedicated Configuration Interaction (DDCI) method¹⁵ which has

Correspondence to: V. Robert; e-mail: vincent.robert@ens-lyon.fr

Contract/grant sponsor: Spanish Ministry of Education and Science; contract/grant number: CTQU2005-08459-C02-02/BQU

Contract/grant sponsor: Generalitat de Catalunya; contract/grant number: 2005SGR-00104

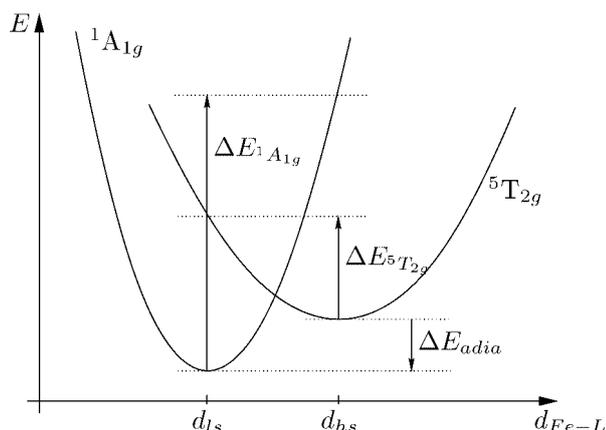


Figure 1. Representation of the potential wells for the $^1A_{1g}$ and $^5T_{2g}$ states of an Fe(II) spin-crossover system in an octahedral ligand field, with the different quantities cited in the text.

led to rather impressive agreement with experimental spectroscopic data and magnetic exchange coupling measurements.^{16–23} In contrast, DFT-based methods still suffer from the “arbitrariness” of the exchange-correlation potential.^{24–26} It has been very recently demonstrated that even a GGA+U method cannot be fully predictive since the ground state nature is very sensitive to the U parameter.²⁷ Finally, second-order perturbation theory based on a complete active space reference wavefunction (CASSCF/CASPT2) has recently demonstrated its ability to fairly account for the energy difference in a series of Fe(II) model systems^{28–31} and recently also on some synthetic SCO complexes.^{32,33} Nevertheless, the need for rather large basis sets to reach convergence in the adiabatic energy difference ΔE_{adia} (HS/LS splitting) has been reported for this particularly attractive approach.^{30,31} Even with such extensive basis sets and an adequately large active space (CAS) with 10 electrons in 12 molecular orbitals (MOs), Pierloot et al. estimated the accuracy of the CASPT2 HS/LS splitting around 1000 cm^{-1} in the $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ and $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ systems.³⁰

As seen from the use of various theoretical approaches, a quantitative description of non-dynamical and dynamical correlation effects deserve particular attention. In the light of the pioneering

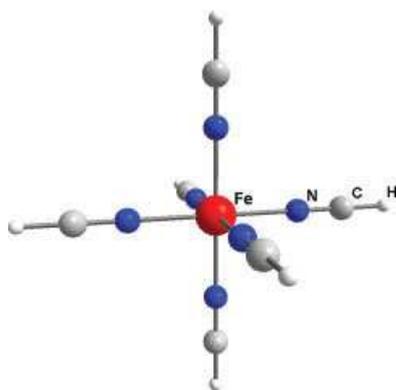


Figure 2. O_h -symmetry $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ model complex used in this work.

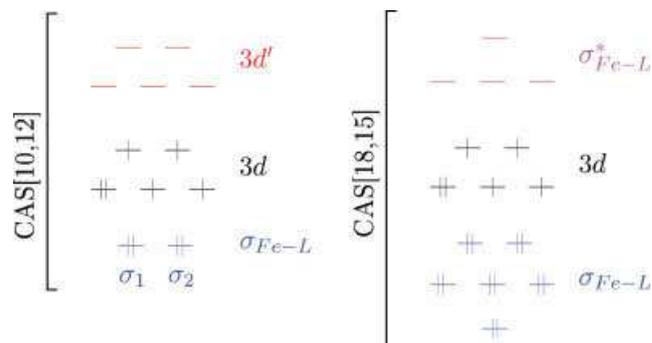


Figure 3. Active spaces used in this work: “canonical” CAS (left) and “chemical” CAS (right). σ_1 and σ_2 are the e_g Fe-L bonding MOs.

work on the highly symmetric $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ model complex (see Fig. 2) and analogues,³⁴ we felt that a detailed basis sets analysis and active space inspection would be desirable.

As a matter of fact, the sensitivity of the critical spin-crossover phenomenon parameter ΔE_{adia} may deserve particular attention along the following strategy. By varying the atomic basis sets contractions on the Fe and N centers, the CASPT2 energy differences between the l_s and h_s geometries in the $S = 0$ state were first evaluated ($\Delta E_{1A_{1g}}$ in Fig. 1). This preliminary inspection which concentrates on the breathing of the molecule (no spin state modification) was performed using a 18 electrons/15 MOs active space (CAS[18,15]) to account for the correlation arising from the 6 Fe–N bonds and metal d electrons (see Fig. 3). This is the intuitive “chemical” active space one may consider in a “bond-dissociation” process. This active space is constructed upon the 3d, 4s, and 4p valence orbitals of the metal ion and the σ -type orbitals of the ligands³⁵ and considers besides the six electrons mainly localized on the metal all the 12 electrons involved in the six ligand-metal bonds. This is to be contrasted with the previously applied CAS[10,12], which only considers four electrons in σ -type orbitals. Our initial goal was to examine the basis sets contraction dependence of the potential energy surface (PES) based on a CASPT2 approach.

Second, using a selection of basis sets, the energy differences [$\Delta E_{1A_{1g}}$, $\Delta E_{5T_{2g}}$, and ΔE_{adia} , see Fig. 1 and eq. (1)] were evaluated

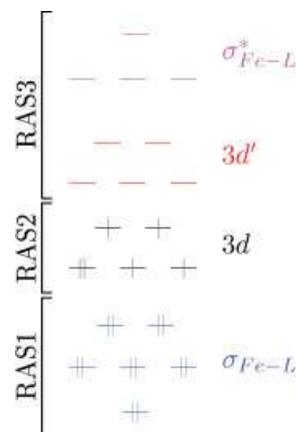


Figure 4. RAS[18,20] for the $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ model complex.

Table 1. Different Combinations of Fe and N Contracted Basis Sets Used in the CASPT2 Calculations.

	N	Fe
Basis 11	3s2p1d	5s4p3d
Basis 12	3s2p1d	5s4p3d1f
Basis 13	3s2p1d	5s4p3d2f
Basis 14	3s2p1d	5s4p3d2f1g
Basis 15	3s2p1d	7s6p5d2f1g
Basis 16	3s2p1d	7s6p5d3f2g1h
Basis 17	3s2p1d	7s6p5d4f3g2h
Basis 18	3s2p1d	8s7p6d3f2g1h
Basis 19	3s2p1d	8s7p6d4f3g2h
Basis 24	4s3p1d	5s4p3d2f1g
Basis 25	4s3p1d	7s6p5d2f1g
Basis 26	4s3p1d	7s6p5d3f2g1h
Basis 27	4s3p1d	7s6p5d4f3g2h
Basis 28	4s3p1d	8s7p6d3f2g1h
Basis 29	4s3p1d	8s7p6d4f3g2h
Basis 36	4s3p2d1f	7s6p5d3f2g1h
Basis 37	4s3p2d1f	7s6p5d4f3g2h
Basis 38	4s3p2d1f	8s7p6d3f2g1h
Basis 39	4s3p2d1f	8s7p6d4f3g2h

based on two other active spaces. First, the “canonical” CAS[10,12] including 2 σ mainly ligand-type MOs (e_g -type, σ_1 and σ_2) and a set of virtual d -type orbitals (so-called d' orbitals), which has been much reported in the literature^{28–31,34,36,37} was considered and subsequent CASPT2 treatment performed. Then, considering the importance of this extra d' set, restricted active space SCF (RASSCF) calculations were performed allowing 18 electrons in a RASSCF procedure (see Fig. 4).

Indeed, the full CAS[18,20] is unreachable since over 100 millions determinants span the active space. Second-order perturbation treatment was not carried out since it is only recently that the corresponding RASPT2 procedure has been implemented.³⁸ Then, the PES and their featuring characteristics were calculated along with the charge transfers accompanying spin transition. Finally, since most experimental data account for vertical transitions, reference coupled cluster (CCSD(T)) calculations were conducted to assess the active space reliability and basis set choice by comparing the HS state potential energy surfaces.

Computational Details

All CASSCF/CASPT2 calculations^{39,40} were carried out with *MOLCAS 7.0* package.⁴¹ To avoid the presence of intruder states and to provide a balanced description of open and closed shells, CASPT2 calculations were performed using an imaginary level shift of 0.20 a.u. and an IPEA shift of 0.25 a.u.^{42,43} Scalar relativistic effects were included using a Douglas-Kroll Hamiltonian.^{44,45} All calculations were performed using the recently developed atomic natural orbital ANO-RCC basis sets.^{46,47} These basis provide an improved description of the correlation of the semi-core electrons and the scalar relativistic effects.

The $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ model O_h -geometries were constructed using typical Fe–N bond distances while the N–C and C–H bond lengths

were kept frozen, i.e. 1.10 and 1.09 Å, respectively. Nevertheless, the calculations were performed using the highest symmetry point group available in MOLCAS, i.e. D_{2h} . In the following, we shall refer to the hs and ls geometries when the Fe–N distances equal 2.16 and 1.90 Å, respectively. The hs Fe–N equilibrium distance is known from X-ray diffraction study whereas the ls one was obtained from previous CASPT2 calculations.³⁴

The basis set contraction analysis was performed on the singlet state using a CAS[18,15] (see Fig. 3) to calculate the CASPT2 energy change $\Delta E_{1A_{1g}}$ (see Fig. 1) accompanying the hs to ls geometry modification. The energy differences used throughout the text read:

$$\begin{aligned} \Delta E_{ls} &= E_{ls}({}^5T_{2g}) - E_{ls}({}^1A_{1g}) \\ \Delta E_{hs} &= E_{hs}({}^5T_{2g}) - E_{hs}({}^1A_{1g}) \\ \Delta E_{1A_{1g}} &= E_{hs}({}^1A_{1g}) - E_{ls}({}^1A_{1g}) \\ \Delta E_{5T_{2g}} &= E_{ls}({}^5T_{2g}) - E_{hs}({}^5T_{2g}) \\ \Delta E_{adia} &= E_{ls}({}^1A_{1g}) - E_{hs}({}^5T_{2g}) \end{aligned} \quad (1)$$

where $E_\alpha({}^{2S+1}\Gamma)$ stands for the ${}^{2S+1}\Gamma$ state energy using the α (ls or hs) geometry of the $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ model.

Literally, $\Delta E_{1A_{1g}}$ stands for the energy difference between the hs and ls geometries on the LS (${}^1A_{1g}$) potential energy surface. ΔE_{ls} is the vertical transition energy at the ls geometry. Let us mention that the ΔE_{adia} definition makes this value positive since the $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ system is known to be HS ground state. This particular active space constructed on a 18-electron complex picture is flexible enough to account for the differential correlation effects accompanying the rather important Fe–N bond distance changes (~ 0.2 Å) along the spin transition. The basis sets contractions and labels used hereafter are summarized in Table 1. The basis sets are collected along three series following i) the contraction on the N atom (first digit) and then ii) the contraction on the Fe center (second digit). In contrast, the C and H basis sets were essentially kept frozen and contracted to $[3s2p1d]$ and $[1s]$, respectively. This inspection allowed us to select a set of basis sets contractions according to the convergence of $\Delta E_{1A_{1g}}$. We believe that the stability of this energy difference is a significant criterion that should be fulfilled in spin transition theoretical analysis. A failure in the ability to accurately evaluate this “spin-independent” parameter would preclude a detailed inspection of spin-crossover phenomenon.

Considering the importance of the so-called “ $3d$ double-shell effect”,^{48,49} similar calculations were then performed for a 10 electrons in 12 MOs active space (CAS[10,12], see Fig. 3) using this selection of basis sets. For these particular active spaces, dynamical correlation effects were included by means of perturbative second-order treatment CASPT2 calculations. All $1s$ on C and N atoms and up to $2p$ electrons on the Fe center were kept frozen in this procedure. Such a recipe allowed us to construct the PES for the LS and HS states along the O_h -deformation mode. In order to assess the importance of the d' orbitals, RASSCF calculations⁵⁰ were then compared (RAS[18,20], see Fig. 4). The RAS2 space was limited to the mainly $3d$ -type MOs. The RAS1 space is built on the

Table 2. $\Delta E_{1A_{1g}}$ (cm^{-1}) Calculated at CAS[18,15]PT2 Level for Selected Fe and N Basis Sets Contractions.

$\Delta E_{1A_{1g}}$		$\Delta E_{1A_{1g}}$		$\Delta E_{1A_{1g}}$	
Basis 11	3358				
Basis 12	5128				
Basis 13	6119				
Basis 14	6531	Basis 24	6623		
Basis 15	7475	Basis 25	7653		
Basis 16	8542	Basis 26	8737	Basis 36	7964
Basis 17	9480	Basis 27	9551	Basis 37	8266
Basis 18	9041	Basis 28	8858	Basis 38	7960
Basis 19	9950	Basis 29	9596	Basis 39	8271

Fe $1s$, $2s$, and $2p$ orbitals are kept frozen.

essentially bonding ligand-type MOs (RAS1 = 6) allowing a maximum of two holes. Finally, the RAS3 consists of the a_{1g} and t_{1u} antibonding MOs and 5 d' MOs allowing a maximum of 2 particles. Since RASPT2 calculations are not yet available, this particular active space was chosen only for comparison purposes. In CAS[18,15] and CAS[10,12], the active MOs were reallocated to grasp the importance of charge transfer contributions in the wavefunction expansion.³⁷ Such procedure proceeds through a unitary transformation of the active MOs that leaves the energy unchanged. Even though this particular transformation imposes the mixing of MOs which belong to different spaces in RAS[18,20], it allows for qualitative charge redistribution inspection.

Even though the relevant basis set were selected using the $\Delta E_{1A_{1g}}$ convergence criterion, the useful energy parameter in spin-crossover phenomenon lies in the adiabatic energy difference ΔE_{adia} (see Fig. 1). Thus, the convergence of all energy differences given in eq. (1) was analyzed. Simultaneously, the description of the active space was examined by comparison with CCSD(T) calculations.

Results and Discussion

CAS[18,15]: A Basis Set Inspection

This active space (so-called “chemical”) includes all the anticipated MOs using nine atomic-like orbitals on the metal ion (i.e., $3d$, $4s$, and $4p$) and 6 σ -type ligands valence orbitals, along with the corresponding electrons of an 18-electron complex. The $\sigma_{\text{Fe-L}}^*$ MOs (see Fig. 3) are correlation orbitals which remain though almost unoccupied. By varying the basis set contractions on the Fe and N centers, $\Delta E_{1A_{1g}}$ was first inspected. Our CAS[18,15]PT2 results are summarized in Table 2 and Fig. 5.³⁵

As seen in Fig. 5, $\Delta E_{1A_{1g}}$ is very sensitive (~ 3000 – $10,000 \text{ cm}^{-1}$) to the Fe center contraction for a given $3s2p1d$ contraction upon the N atoms. This is a clear evidence for the need of a relatively large basis set on the metal center. Nevertheless, the comparisons between basis sets 26 and 28 (series 2) on one hand, 36 and 38 (series 3) on the other hand are rather instructive. As a matter of fact, $\Delta E_{1A_{1g}}$ is converged for a $7s6p5d$ contraction upon Fe within a $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ range. Therefore, one can conclude that spectroscopic accuracy calls for a minimal quintuple- ζ basis set on the spin transiting iron center. One may then wonder how extended this basis set should be

(i.e., importance of polarization f , g , h functions) since the N atoms description might be also of prime importance. Part of the answer is to be found in a balanced description between the metal and the coordination sphere. First, the need for a set of h polarization functions turns out to be essential since a significant increase ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) is observed as one goes from basis sets 15 to 16, and 25 to 26. Second, as seen in Figure 5 ($3s2p1d$ N basis set, black curve), any enlargement of the Fe basis set beyond $7s6p5d3f2g1h$ (basis 16) either with polarization (basis 17) or diffuse (basis 18) functions leads to large fluctuations ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) of $\Delta E_{1A_{1g}}$. However, a basis set increment on the N coordinated atoms is likely to change this state of affairs. As soon as a $4s3p1d$ (red curve in Fig. 5) contraction is used, the $\Delta E_{1A_{1g}}$ variations are less pronounced ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$) and ultimately tend to plateau for a $4s3p2d1f$ (blue curve) contraction, featuring the need for a well-balanced description between the two partners. At this stage, one can conclude that a balanced $7s6p5d3f2g1h/4s3p1d$ basis set (basis 26) between iron and nitrogen might be recommended for a compromise between accuracy and computational cost. Indeed, the simultaneous addition of an extra set of polarization functions on Fe and N atoms (basis set 26 \rightarrow 37) changes $\Delta E_{1A_{1g}}$ by less than 6%. Besides, the weak energy drift in the 3rd series observed in Figure 5 points out the stabilization of the ls geometry over the hs one when extra polarization functions on the Fe center are added (basis sets 36 \rightarrow 37, and 38 \rightarrow 39). One may expect charge transfers to be more effective in the contracted, i.e., ls , geometry leading to enhanced correlation effects. Such contributions arising from the $3s$ electrons account for a systematic $\Delta E_{1A_{1g}}$ value reduction of $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ whatever the basis set combination.

The importance of the C and H atoms description, featuring the second and third coordination spheres was also examined by expanding the basis sets contractions to $4s3p2d1f$ and $2s1p$, respectively. These basis sets were considered in previous studies.^{28–30,34} Let us mention that in the reported $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ and $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ model systems, the H atoms belong to the second coordination sphere. From our calculations, the $\Delta E_{1A_{1g}}$ value changes are almost negligible. These results suggest that the electronic redistribution accompanying the complex coordination-sphere is mainly localized within the Fe center and its nearest-neighbors.

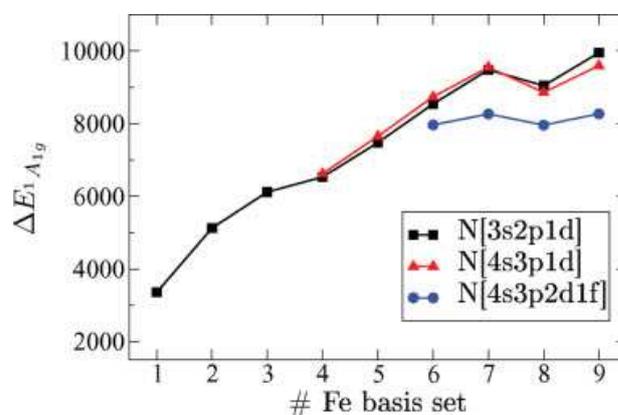
**Figure 5.** CAS[18,15]PT2 calculated $\Delta E_{1A_{1g}}$ (cm^{-1}) for different basis sets.

Table 3. CAS[10,12]PT2 Calculated $\Delta E_{1A_{1g}}$, $\Delta E_{5T_{2g}}$, and ΔE_{adia} (cm^{-1}) for Selected Basis Sets Contractions.

	CAS[18,15]			CAS[10,12]		
	$\Delta E_{1A_{1g}}$	$\Delta E_{5T_{2g}}$	ΔE_{adia}	$\Delta E_{1A_{1g}}$	$\Delta E_{5T_{2g}}$	ΔE_{adia}
Basis 14	6531	18244	8329	12316	17786	4930
Basis 16	8542	16524	5377	14573	15840	1993
Basis 24	6623	18058	8275	12379	17660	4969
Basis 25	7653	17240	6866	13497	16761	3719
Basis 26	8737	16178	5313	14772	15535	1946
Basis 27	9551	15381	4365	15733	14604	851
Basis 36	7964	16760	6235	14012	16197	2889
Basis 37	8266	16480	5813	14378	15865	2406

CAS[18,15]PT2 results are given for comparison. Fe 1s, 2s, and 2p electrons are kept frozen in the PT2 calculations.

Active Space Inspection

In the light of this preliminary inspection, we then concentrated on (i) the relevant energy differences [eq. (1)] and (ii) the active space reliability. Therefore, the previous “chemical” CAS[18,15] was compared to the “canonical” one (CAS[10,12]) by evaluating the different energy splittings given in eq. (1). As seen in Table 3, both $\Delta E_{1A_{1g}}$ and $\Delta E_{5T_{2g}}$ values are converged (less than 5% deviation) using the basis set 26 as compared with basis set 27 whatever the active space. A similar conclusion holds for ΔE_{adia} since the relative variation between the basis sets 26 and 37 is close to 450 cm^{-1} (i.e., $\sim 20\%$). Besides, the significant drop observed in ΔE_{adia} ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) between basis sets 26 and 27 is much reduced in the 3rd series. Indeed, the variation between 36 and 37 is only 480 cm^{-1} , suggesting that the convergence is reached. Let us stress that the so-called vertical transition energies ΔE_{l_s} and ΔE_{h_s} suffer much less from the basis set modification, in agreement with previous studies.³⁰ Indeed, the deviations of ΔE_{l_s} and ΔE_{h_s} from the CAS[10,12]PT2 13,589 cm^{-1} and 16,718 cm^{-1} values calculated with basis 26 are smaller than 5%.

Even though the convergence with basis sets is similar with both active spaces, the energetics strongly differ between the “chemical” and “canonical” descriptions. As a matter of fact, ΔE_{adia} is reduced by a factor of 2.5 as a second set of d orbitals is included in the active space. The importance of the “3d double-shell effect”^{48,49} has been much debated in the literature for non-vertical transitions in iron complexes^{30,34} and metal-oxides materials.^{37,51} To clarify this significant disagreement, CCSD(T) calculations were performed using basis set 26 on the single-reference HS $^5T_{2g}$ state along the PES.

As seen in Figure 6, CAS[10,12]PT2 calculations are in excellent agreement with the reference CCSD(T) potential energy surface, thus ruling out CAS[18,15] for quantitative spin-crossover analysis purpose. Interestingly, the PES curvatures of the HS state are almost identical in CAS[10,12] and CCSD(T) calculations (deviation $\sim 5\%$). One should stress that the comparison between CASPT2 and CCSD(T) is less relevant for the singlet state since this state has a markedly larger multiconfigurational character than the HS state. This puts doubts on the validity of a coupled-cluster calculation for the LS state.

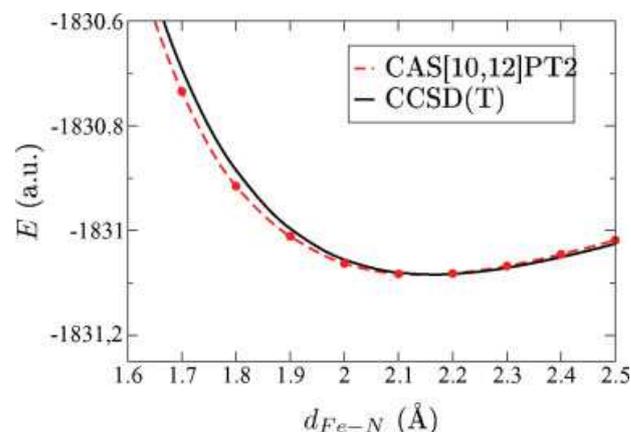


Figure 6. PES along the A_{1g} deformation of the HS state based on CCSD(T) and CAS[10,12]PT2 calculations. The standard deviation between the curves is less than 2%. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

The reason for the CAS[18,15] failure was finally investigated using the CASSCF wavefunction expansions. To analyze the wavefunction in a Valence Bond (VB) type of a reasoning the active MOs were first reallocated into atomic-like orthogonal orbitals (see Fig. 7) through a unitary transformation. Such a procedure leaves any observable expectation value (in particular the energy) unchanged and affords a valence-bond type analysis. The weights of the successive ligand-to-metal charge transfers (LMCT) mixing into a reference $\text{Fe}(d^6)$ configuration can be evaluated along this framework.³⁷ Such analysis was performed for the HS and LS states in both h_s and l_s geometries (see Table 4).

For the HS state, the reference configuration d^6 reads $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^1(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2$ (i.e., no CT), while the leading charge transfer configurations correspond to $(d_{x^2-y^2})^3(d_{z^2})^3(\sigma_1, \sigma_2)^3$ (i.e.,

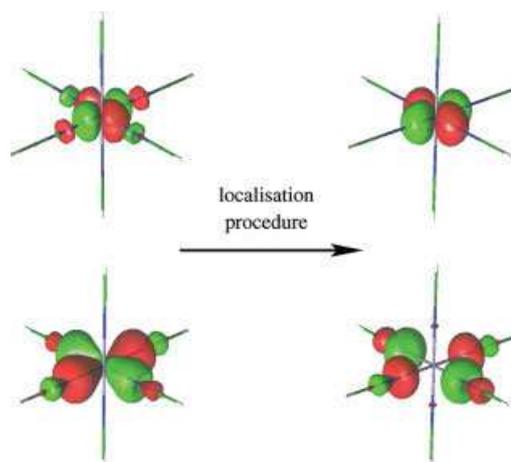


Figure 7. Canonical delocalized and localized $d_{x^2-y^2}$ type orbitals. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

Table 4. Weights of the 10 CT/Simple CT/Double CT Configurations for the CAS[10,12] and RAS[18,20] Approaches.

	hs		ls	
	CAS[10,12]	RAS[18,20]	CAS[10,12]	RAS[18,20]
HS	90/08/00	87/11/00	77/20/01	73/23/02
LS	70/22/04	83/14/01	48/38/10	66/30/01

simple CT) and $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})^4(\sigma_1, \sigma_2)^2$ (i.e., double CT). These configurations correspond to formal d^7 and d^8 configuration for the Fe center, respectively.

In contrast, the reference configuration in the LS state is $(d_{x^2-y^2})^0(d_{z^2})^0(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2$. thus, the following electronic configurations $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})^1(\sigma_1, \sigma_2)^3$ and $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})^2(\sigma_1, \sigma_2)^2$ were considered for the LS state. Unlike the CAS[18,15] which leaves the relative weights almost unchanged, the use of a CAS[10,12] stresses a deep charge reorganization accompanying spin changes (see Table 4). As the system adiabatically evolves from the HS to the LS state, a significant LMCT occurs. From Table 4, average charges were calculated 1.92 and 1.40 on the Fe ion for the HS and LS state, respectively. Thus, ~ 0.5 electron is transferred from the ligands to the metal. Such phenomenon strongly supports the basis set dependent energetics demonstrated in the previous section. As a matter of fact, the larger the Fe basis set, the more correlated the LS state with respect to the HS one. Thus, the apparent reduction of ΔE_{adia} along $26 \rightarrow 27$, and $36 \rightarrow 37$ basis sets evolutions can be attributed to this important physical effect.

Finally, RAS[18,20] calculations were conducted since this procedure accounts for the simultaneous consideration of the intuitive active space based on a 18-electron complex and the apparent need for a d' set. Even though the MOs rotation mixes orbitals belonging to different spaces, it accounts for a qualitative charge transfer analysis including all the complex electrons. In agreement with the CAS[10,12] analysis, a significant electronic reorganization is observed as the system undergoes the transition.

Concluding Remarks

Considering the growing interest for spin transition systems, we have provided a detailed inspection of the basis set importance in the CASPT2 energetics of the $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ model system. Even though the commonly investigated ΔE_{adia} energy difference governs the possibility to observe spin transition, our interest was also motivated by the necessity to accurately examine the “spin-independent” PES. From our calculations, it is concluded that a balanced $7s6p5d3f2g1h/4s3p1d$ between the Fe and N atoms basis sets might be required to reach convergence in the different energy splittings for an acceptable computational cost. Quantitatively, the addition of an extra set of polarization functions (f , g , h and d , f on Fe and N centers, respectively) affects the latter by less than 20%. The spectroscopy is almost not sensitive to any enlargement of the basis sets upon the second and third nearest-neighbours of the iron center. Then, the recommended use of a CAS[10,12] active space is supported by reference coupled-cluster calculations performed on

the HS state of this model system. From CASSCF wavefunction analysis using relocated MOs, significant ligand-to-metal charge transfers were observed. Thus, the simultaneous spin change on the metal ion and coordination sphere relaxation greatly modify the complex electronic distribution. It is anticipated that such electronic redistribution might play a major role in spin-crossover phenomenon driven by long range (i.e., electrostatic) interactions. Finally, not only the CASPT2 energy differences are in very good agreement with the reference CCSD(T) evaluations but the curvature of the PES is well reproduced. This crucial parameter is known to control the free-energy change along the entropy-driven spin transition.

Acknowledgments

The authors are thankful to G. Chastanet, J.-P. Malrieu, N. Guihéry, N. Ben Amor and D. Maynau for stimulating discussions and to the “Institut de Développement et de Ressources en Informatique” (IDRIS) for computing facilities.

References

- Gütlich, P.; Goodwin, H. A., Eds. *Topics in Current Chemistry*, Vol. 233-235; Springer, 2004.
- Kahn, O.; Martinez, C. J. *Science* 1998, 279, 44.
- Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley-VCH, New York, 1993.
- Real, J.-A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Muñoz, M. C. *Coord Chem Rev* 2003, 236, 121.
- Spiering, H. *Top Curr Chem* 2004, 235, 171.
- Zein, S.; Matouzenko, G. S.; Borshch, S. A. *J Phys Chem A* 2005, 109, 8568.
- Paulsen, H.; Trautwein, A. X. *Top Curr Chem* 2004, 235, 199.
- Brehm, G.; Reiher, M.; Schneider, S. *J Phys Chem A* 2002, 106, 12024.
- Reiher, M. *Inorg Chem* 2002, 41, 6928.
- Baranović, G. *Chem Phys Lett* 2003, 369, 668.
- Brehm, G.; Reiher, M.; Le Guennic, B.; Leibold, M.; Schindler, S.; Heinemann, F. W.; Schneider, S. *J Raman Spectrosc* 2006, 37, 108.
- Matouzenko, G. S.; Bousseksou, A.; Lecoq, S.; van Koningsbruggen, P. J.; Perrin, M.; Kahn, O.; Collet, A. *Inorg Chem* 1997, 36, 5869.
- Yamada, M.; Hagiwara, H.; Torigoe, H.; Matsumoto, N.; Kojima, M.; Dahan, F.; Tuchagues, J.-P.; Re, N.; Iijima, S. *Chem Eur J* 2006, 12, 4536.
- Le Guennic, B.; Borshch, S.; Robert, V. *Inorg Chem* 2007, 46, 11106.
- Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *Chem Phys* 1993, 172, 33.
- Garcia, V. M.; Reguero, M.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *Chem Phys Lett* 1997, 281, 161.
- Garcia, V. M.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *J Chem Phys* 1998, 109, 504.
- de Graaf, C.; Illas, F. *Phys Rev B* 2001, 63, 014404.
- Cabrero, J.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *Mol Phys* 2002, 100, 919.
- Herebian, D.; Wieghardt, K. E.; Neese, F. *J Am Chem Soc* 2003, 125, 10997.
- Messaoudi, S.; Robert, V.; Guihéry, N.; Maynau, D. *Inorg Chem* 2006, 45, 3212.
- Le Guennic, B.; Petit, S.; Chastanet, G.; Pilet, G.; Luneau, D.; Ben Amor, N.; Robert, V. *Inorg Chem* 2008, 47, 572.
- Le Guennic, B.; Robert, V. *C R Chimie* 2008, 11, 650.
- Harvey, J. N. In *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry I*; Kaltsoyannis, N. and McGrady, J. E., Eds.; Vol. 112; Springer: Heidelberg, 2004; p 151.

Energetics of [Fe(NCH)₆]²⁺ Via CASPT2 Calculations

25. Conradie, J.; Ghosh, A. *J Phys Chem B* 2007, 111, 12621.
26. Zein, S.; Borshch, S. A.; Fleurat-Lessard, P.; Casida, M. E.; Chermette, H. *J Chem Phys* 2007, 126, 014105.
27. Lebegue, S.; Pillet, S.; Angyan, J. G. *Phys Rev B* 2008, 78, 024433.
28. Fouqueau, A.; Mer, S.; Casida, M. E.; Lawson Daku, L. M.; Hauser, A.; Mineva, T.; Neese, F. *J Chem Phys* 2004, 120, 9473.
29. Fouqueau, A.; Casida, M. E.; Lawson Daku, L. M.; Hauser, A.; Neese, F. *J Chem Phys* 2005, 122, 044110.
30. Pierloot, K.; Vancoillie, S. *J Chem Phys* 2006, 125, 124303.
31. Pierloot, K.; Vancoillie, S. *J Chem Phys* 2008, 128, 034104.
32. Ordejon, B.; de Graaf, C.; Sousa, C. *J Am Chem Soc* 2008, 130, 13961.
33. Suaud, N.; Bonnet, M.-L.; Boilleau, C.; Labèguerie, P.; Guihéry, N. *J Am Chem Soc* 2009, 131, 715.
34. Bolvin, H. *J Phys Chem A* 1998, 102, 7525.
35. Ballhausen, C. J. *Introduction to Ligand Field Theory* Mc-Graw Hill Ed., Wiley-VCH: New York, 1962.
36. Sadoc, A.; de Graaf, C.; Broer, R. *Phys Rev B* 2007, 75, 165116.
37. Sadoc, A.; Broer, R.; de Graaf, C. *J Chem Phys* 2007, 126, 134709.
38. Malmqvist, P.-A.; Pierloot, K.; Shahi, A. R. M.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L. *J Chem Phys* 2008, 128, 204109.
39. Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J Phys Chem* 1990, 94, 5483.
40. Andersson, K.; Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O. *J Chem Phys* 1992, 96, 1218.
41. Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. *Comput Mater Sci* 2003, 28, 222.
42. Forsberg, N.; Malmqvist, P.-A. *Chem Phys Lett* 1997, 274, 196.
43. Ghigo, G.; Roos, B. O.; Malmqvist, P.-A. *Chem Phys Lett* 2004, 396, 142.
44. Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann Phys* 1974, 82, 89.
45. Hess, B. A. *Phys Rev A* 1986, 33, 3742.
46. Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-A.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J Phys Chem A* 2004, 108, 2851.
47. Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-A.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J Phys Chem A* 2005, 109, 6575.
48. Dunning, T. H. Jr.; Botch, B. H.; Harrison, J. F. *J Chem Phys* 1980, 72, 3419.
49. Botch, B. H.; Dunning, T. H. Jr.; Harrison, J. F. *J Chem Phys* 1981, 75, 3466.
50. Olsen, J.; Roos, B. O.; Jorgensen, P.; Jensen, H. J. A. *J Chem Phys* 1988, 89, 2185.
51. de Graaf, C.; Broer, R.; Nieuwpoort, W. C. *Chem Phys* 1996, 208, 35.

Magnetic bistability: From microscopic to macroscopic understandings of hysteretic behavior using *ab initio* calculations

Mikaël Kepenekian, Boris Le Guennic, and Vincent Robert*

Université de Lyon, Laboratoire de Chimie, CNRS—Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69007 Lyon, France

(Received 12 January 2009; published 30 March 2009)

We study the hysteretic behavior in spin-crossover materials using wave-function *ab initio* calculations to identify the physical ingredients governing such manifestation. We show that the hysteresis loop is mainly controlled by electrostatic contributions which are here quantified, in contrast with phenomenological descriptions which traditionally rely on the apparent need for intermolecular contacts. A general thermodynamic model based on *ab initio* information is developed to account for the relevant collective contributions. The magnetic memory appears to be governed by the simultaneous electronic relocalization within the individual constituents and the fluctuation of the Madelung potential difference created by the two spin states. An electronic trapping scenario is suggested to rationalize the hysteresis phenomenon.

DOI: 10.1103/PhysRevB.79.094428

PACS number(s): 75.30.Wx, 71.10.-w, 75.50.-y

I. INTRODUCTION

There has been considerable interest for molecular bistability¹ since applications to electronic devices such as thermal sensor, optical switch, and information storage media can be anticipated. One of the most spectacular example is the spin-crossover (SCO) phenomenon where molecular materials can be used as memory devices. Starting from the pioneering observations in 1931,² it was nevertheless only 50 years later that the discovery of the light-induced excited spin-state trapping (LIESST) effect³ shed new light on the ability of certain molecular species to evolve between two states under some external stimuli. Striking examples of molecular bistability are to be found in Fe(II) complexes (see Fig. 1) in which the transition occurs between a low-spin (LS) state ($S=0$) and a high-spin (HS) state ($S=2$), possibly providing a thermal hysteresis.

The latter manifestation is of prime importance since the difference between the warming and cooling mode temperatures T_{\uparrow} and T_{\downarrow} generates the sought memory effect.⁵ Thus, the need for cooperativity led to intense experimental work to control the weak interactions (i.e., van der Waals) in a chemical engineering strategy.⁶ Such interactions between molecular units are traditionally invoked to rationalize the hysteresis manifestation and thus drive the materials preparation. In the meantime, the need for interpretations led to intense theoretical developments to account for the crucial intermolecular interactions.⁷⁻¹¹ While the regular solution-based theories introduce an intermolecular parameter γ mainly governed by elastic interactions,¹² the physical origin is to be found in the change between the LS and HS states local geometries [$\delta(\text{Fe-N}) \sim 0.20 \text{ \AA}$].¹³ Nevertheless, accurate *ab initio* calculations¹⁴ offer an evaluation of the resulting π -stacking interactions modulation in prototype SCO materials such as $[\text{Fe}(\text{pm-pea})(\text{NCS})_2]$.¹⁵ The relative positions of the π rings allowed us to calculate¹⁴ the so-called π -stacking interactions within the LS and HS phases, $E_{\text{LS,LS}}$ and $E_{\text{HS,HS}}$, respectively. Using an interpolation from the low to high temperatures crystal structures, we estimated the “unlike-spin” π -stacking interactions $E_{\text{LS,HS}}$ to evaluate the intermolecular parameter γ as $1/2$

$(E_{\text{LS,LS}} + E_{\text{HS,HS}} - 2E_{\text{LS,HS}}) \sim 50 \text{ cm}^{-1}$. The correlation between ΔT and γ was given in the literature and suggests that a few tens of kelvins for $\Delta T = T_{\uparrow} - T_{\downarrow}$ is reached for γ of the order of a few hundreds of wave numbers (cm^{-1}).¹³ Thus, the value extracted from π -stacking interactions¹⁴ might be incompatible with an experimental loop $\Delta T \sim 40 \text{ K}$, the origin of which is thus to be found in other contributions.

In this work, we report an original model for molecular bistability which uses *ab initio* electronic information to evaluate the respective roles of molecular effects (i.e., ligand field) and electrostatic contributions generated by the crystal environment of each transiting unit (i.e., Madelung fields). This model follows important experimental x-ray electron density measurements and recent theoretical observations on SCO compounds.¹⁶⁻¹⁸ The evaluation of the Gibbs energy using quantified ingredients allows one to shed light on to the physical origin of the hysteresis phenomenon in SCO compounds. Not only the Slichter-Drickamer model¹² is recovered but a microscopic scenario governing the hysteresis loop opening is suggested. Whether the competition, settled by parameters of *ab initio* calculations origin, between local and collective contributions can lead to hysteresis phenomenon is of tremendous importance in the rational design of objects.

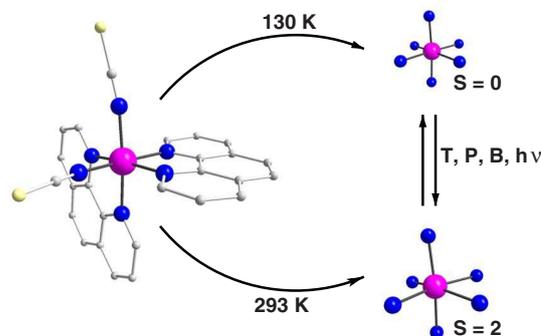


FIG. 1. (Color online) $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, a prototype of a Fe(II) spin-crossover system (Ref. 4). The core part $[\text{FeN}_6]$ undergoes significant Fe-N bond lengths changes along the transition between pure spin states.



FIG. 2. (Color online) Nonlocalized and localized x^2-y^2 type orbitals of the $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ system.

II. MICROSCOPIC DESCRIPTION

The reduction in the covalent character as the metal-ion coordination sphere expands is accompanied by modifications in the electronic distribution upon the basic unit. Thus, wave-function-based correlated calculations [configuration interactions (CI)] were first performed to investigate the energetics and charge redistribution effects in different molecular complexes. Not only such methodology works with the exact nonrelativistic Hamiltonian of the system but it has also proven to offer spectroscopic accuracy in a variety of molecular and extended magnetic materials.^{19–23} Complete active space self-consistent field (CASSCF) calculations were first performed. The N -electron wave function is constructed by the distribution of a limited number of electrons over a set of valence molecular orbitals (MOs), defining the active space [complete active space (CAS)]. The standard CAS consists of (i) the mainly Fe $3d$ character orbitals extended with a set of virtual orbitals of the same symmetry (so-called $3d'$ orbitals) and (ii) two occupied e_g -like symmetry orbitals (referred to as $\sigma_{x^2-y^2}$ and σ_{z^2}) with mainly ligand character. Provided that the CAS is flexible enough, the CASSCF method gives reasonable electron distribution. Nevertheless, it fails to accurately reproduce spectroscopic data since the dynamical correlation effects are not included at this level. Thus, the latter contributions were effectively introduced by means of second-order perturbation theory treatment (PT2) referred to as CASPT2 calculations.²⁴

The analysis of this multireference wave function in terms of the CASSCF MOs is not straightforward since both the CI expansion coefficients and the delocalized MOs incorporate information upon covalency. Thus, the valence MOs were relocalized to grasp the importance of charge transfer contributions concentrated into the wave-function expansion (see Fig. 2).²⁵ This transformation leaves any observable expectation value unchanged and affords a valence-bond (VB)-type analysis.

Starting from a reference Fe- d^6 picture based on relocalized MOs, we looked into the weights of the successive ligand-to-metal charge transfers (LMCTs) mixing into this the reference Fe- d^6 configuration. We performed such analysis upon the CASSCF multireference wave function for the HS and LS states to evaluate the average HS and LS charges on the metal $Q_{\text{HS}}, Q_{\text{LS}}$ and first-nearest-neighbor $q_{\text{HS}}, q_{\text{LS}}$ (i.e., N) atoms. For the HS state, the reference configuration d^6 reads as $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^1(\sigma_{x^2-y^2})^2(\sigma_{z^2})^2$ [i.e., no charge transfer (CT)], while the leading charge transfer configurations correspond to $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})^3(\sigma_{x^2-y^2}, \sigma_{z^2})^3$ (i.e., simple CT) and $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})^4(\sigma_{x^2-y^2}, \sigma_{z^2})^2$ (i.e., double CT). These configurations correspond to formal d^7 and d^8

configurations upon the Fe center, respectively. The configuration amplitudes available in the multireference HS wave function give access to the HS charges upon the Fe and N centers. In contrast, the reference configuration in the LS state is $(d_{x^2-y^2})^0(d_{z^2})^0(\sigma_{x^2-y^2})^2(\sigma_{z^2})^2$. Thus, the following electronic configurations $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})^1(\sigma_{x^2-y^2}, \sigma_{z^2})^3$ and $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})^2(\sigma_{x^2-y^2}, \sigma_{z^2})^2$ were considered for the LS state.

These calculations performed on a series of prototype molecular systems $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$, $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, and three-dimensional (3D) prussian blue analog $\text{CsFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ materials agree on a ~ 0.5 electron net charge transfer from the quasioctahedral nitrogen-rich coordination sphere to the iron center along the HS to LS transition (see Table I).

Thus, the simultaneous (i) charge redistribution upon the basic units, (ii) geometry reorganizations, and (iii) lattice expansion are likely to modulate the Madelung field along the transition. As a featuring model of bistable system, a $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ complex of O_h symmetry was immersed in a cubic point charge environment (see Fig. 3) accounting for the presence of the surrounding transiting units (see Table I) and counteranions (e.g., Cl^- ions).

At this stage, we took into account the effect of a spinlike environment upon the $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ complex spin states energy. The resulting potential energy surfaces as a function of the totally symmetric distortion are shown in Fig. 4. A rather spectacular modification (calc. 3920 cm^{-1}) of the adiabatic energy difference is observed as the LS and HS Madelung fields are turned on. The ground-state nature changes from HS to LS. Conversely, the curvatures and equilibrium Fe–N bond distances are almost unchanged (less than 1%), suggesting that the entropy contributions of vibration origin are not greatly affected by the long-range effects. Quantitatively, we observe that these polarization contributions introduce potential differences between the Fe and N positions of $\delta V_{\text{LS}} = 3460 \text{ cm}^{-1}$ and $\delta V_{\text{HS}} = 4530 \text{ cm}^{-1}$ for the LS and HS environments, respectively.

Even though the lattice expansion in this elementary model corresponds to a relatively large increase in the unit cell volume ($\sim 13\%$) as compared to experimental data,²⁶ we checked that the polarization effects are of comparable amplitudes ($\delta V_{\text{LS}} = 3170 \text{ cm}^{-1}$) for a 6% lattice expansion [i.e., Fe–Fe distance changes from 11.75 (LS) to 12.0 Å (HS)]. How much sensitive is the hysteresis behavior to the external potential fluctuations (i.e., polarization effects) is the concern of the here-reported thermodynamic model.

TABLE I. Calculated atomic charges Q upon Fe (atomic units, a.u.), Fe–N and Fe–Fe bond distances (Å). The Fe–Fe distances used to grow the HS and LS crystal structures of $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ correspond to standard values found in molecular crystals including the presence of counterions.

	$[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$		$\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$		$\text{CsFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	
	HS	LS	HS	LS	HS	LS
Q (a.u.)	1.92	1.40	1.88	1.47	2.15	1.65
Fe–N (Å)	2.16	1.90	2.16 ^a	1.99 ^a	2.12	1.93
Fe–Fe (Å)	12.0	11.5	9.70 ^a	9.53 ^a	10.71	10.34

^aAveraged distances.

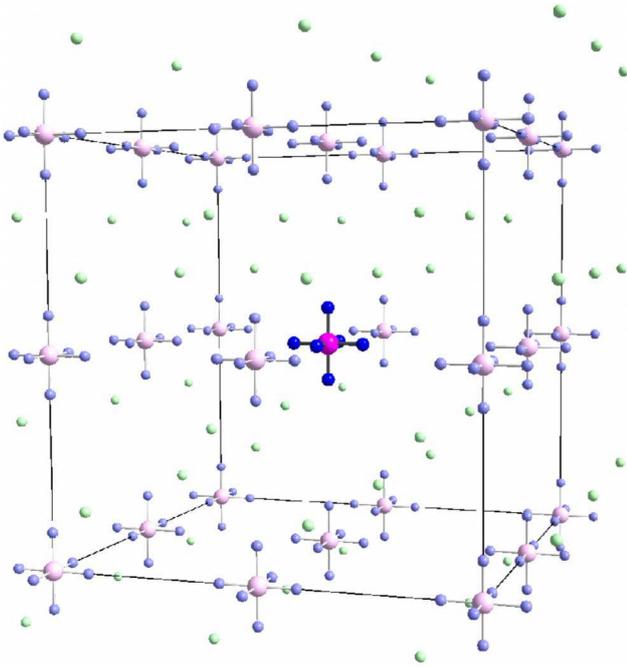


FIG. 3. (Color online) 3D representation of the crystal embedding. Point charges values (shaded) are extracted from *ab initio* calculations.

III. MACROSCOPIC MODEL

We thus expressed the molar Gibbs energy G of an assembly of such spin transiting units using the microscopic ingredients. G is a function of the HS molar fraction x and includes mixing and polarization contributions,

$$G(x, T) = G_{\text{ideal}} + G_{\text{mix}} + G_{\text{pol}}. \quad (1)$$

G_{ideal} is the ideal free energy which takes into account the decisive entropic contributions of vibrational origin.²⁷ The total *ab initio* energy (nuclear and electronic) E_{HS} of an isolated molecular unit ML_{η} (typically, $M=\text{Fe}$, $L=\text{N}$, and $\eta=6$) in state HS is modulated by the values of the potential generated by the rest of the transiting units at the metal ($V_{\text{HS}}, V_{\text{LS}}$) and η atomic ligand positions ($v_{\text{HS}}, v_{\text{LS}}$),²⁸

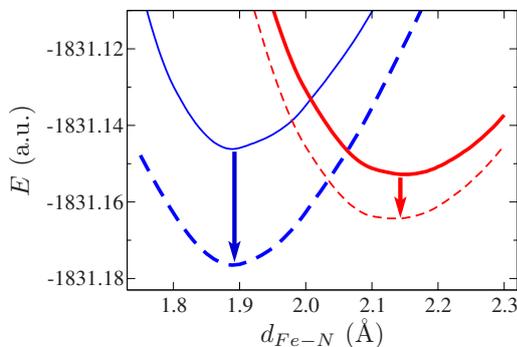


FIG. 4. (Color online) Stabilization of the *ab initio* potential energy curves for the $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ LS (blue) and HS (red) states. The solid and dashed lines correspond to the “gas phase” and embedded system, respectively.

$$E_{\text{pol,HS}} = E_{\text{HS}} + Q_{\text{HS}}[xV_{\text{HS}} + (1-x)V_{\text{LS}}] + \eta q_{\text{HS}}[xv_{\text{HS}} + (1-x)v_{\text{LS}}], \quad (2)$$

while a similar expression holds for $E_{\text{pol,LS}}$. The Madelung field change is directly proportional to the electronic density modification $\Delta Q = Q_{\text{HS}} - Q_{\text{LS}} = -\eta(q_{\text{HS}} - q_{\text{LS}})$ and $\delta V_{\alpha} = V_{\alpha} - v_{\alpha}$ ($\alpha = \text{HS}$ or LS) is a measure of the induced local polarization. These quantities are directly accessible from *ab initio* calculations and x-ray data.^{16–18} Based on this description, the intermolecular contributions are recovered as in the Slichter-Drickamer model,¹² $\gamma_{\alpha\beta} = 1/2[Q_{\alpha}V_{\beta} + Q_{\beta}V_{\alpha} + \eta(q_{\alpha}v_{\beta} + q_{\beta}v_{\alpha})]$.

While traditional phenomenological approaches extract the relevant parameter γ from experimental data, we show that these effects of electrostatic origin can be grasped from an accurate electronic description using *ab initio* calculations upon isolated units. The crucial quadratic contributions γx^2 are governed by two physical quantities, namely, the fluctuation of the Madelung potential difference $\delta V_{\alpha} - \delta V_{\beta}$, and the electronic charge redistribution ΔQ . From the G expression, we find that

$$\gamma = \Delta Q(\delta V_{\text{HS}} - \delta V_{\text{LS}}) \quad (3)$$

and a numerical estimate of $|\gamma|$ is $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, a value which is compatible with $\Delta T \sim 40 \text{ K}$.¹³ This demonstrates that the electronic distribution around the transiting units influences the SCO phenomenon.

The absence of H-bond and π -stacking interactions in the $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ material makes it a target candidate to evaluate the relative importance of local and Madelung potential origin effects in the bistability phenomenon. In the absence of polarization effects (i.e., $V_{\text{HS}} = v_{\text{HS}}$ and $V_{\text{LS}} = v_{\text{LS}}$), we anticipate a noncooperative SCO for $T = T_{\text{unpol}}$ (see Fig. 5). As the crystal characteristics collected into the γ value are modified, a hysteresis loop grows, the origin of which we would like to comment on. Since $\delta V_{\text{LS}} = V_{\text{LS}} - v_{\text{LS}} < 0$, the Madelung field favors the electron localization upon the L atoms, a feature of the HS state electronic distribution. Thus, the synergetic effects of the local and Madelung potentials along the warming mode $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ result in a lowering of the critical temperature T_{\uparrow} as compared to T_{unpol} . In the cooling regime, we observe an even more pronounced reduction in the critical temperature T_{\downarrow} . The delay in LMCT results from the competition between the local field and the external one which stems the ligand-to-metal electron flow to recover a LS spin state (see Fig. 5). Therefore, the hysteresis loop $\Delta T = T_{\uparrow} - T_{\downarrow}$ can be understood as a gating effect of the LMCT process arising from the Madelung field modification along the transition. Besides, we conclude that the larger the potential difference fluctuation, the wider the hysteresis loop must be.

IV. APPLICATIONS AND PERSPECTIVES

The information we extracted from *ab initio* calculations performed upon isolated transiting units allows us to bridge the gap between the local phenomenon and experimental macroscopic observations. The purely electrostatic contribu-

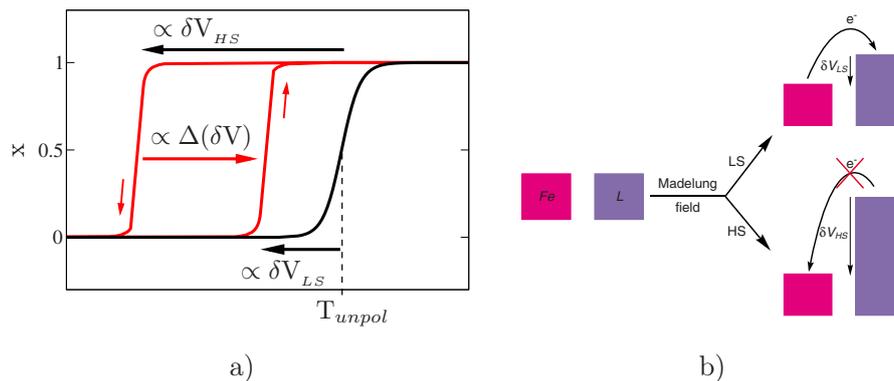


FIG. 5. (Color online) (a) Schematic presentation of the SCO phenomenon with hysteresis attributed to the Madelung field fluctuation $\Delta(\delta V) = \delta V_{HS} - \delta V_{LS}$. (b) Representation of the Madelung field-induced polarization upon Fe and L positions. The potential difference settled in the high-temperature phase δV_{HS} blocks the electron flow back to the Fe center along the cooling mode.

tions which are accessible through a multipolar expansion are determinant in the hysteresis occurrence.

We now wish to reflect on several issues that we believe might become prominent in bistability research. (1) The description we offer can be supplemented by the interactions of different origin such as hydrogen bonds or π -stacking effects which are of prime importance in the lattices structuration. (2) Rather puzzling observations were reported where the transition can be suppressed by varying (i) the counterions²⁹ or (ii) the crystallization procedure.³⁰ In light of our electrostatic procedure, the former experimental strategies can be rationalized. Nevertheless the importance of the packing effects remains a challenging issue. We used the reported crystal data of two polymorphs of the $\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2$ [DPPA = (3-aminopropyl)bis(2-pyridylmethyl)amine] spin transition system (polymorphs A and C in Ref 30; polymorph B does not transit) to evaluate the hysteresis sensitivity to the crystal lattice featured by the one-site potential difference. Using the available high-temperature x-ray data and the calculated point charges, we find that $\delta V_{HS} = 160$ and -370 cm^{-1} for polymorphs A and C, respectively. Thus, the packing in A is expected to suppress the hysteresis loop observed in C since the positive δV_{HS} value favors the LMCT featuring the LS state. Clearly, low-temperature x-ray data would be very useful to quantify the Madelung potential change in both phases. (3) Finally, experimental techniques combining temperature-dependent high-quality x-ray diffraction and electronic density measurements [neutron diffraction, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)] should dispense with further elements to pursue this specific theoretical inspection.

V. CONCLUSIONS

In this study, we investigated the origin of the hysteretic behavior in spin transiting materials. The prime role of the Madelung field fluctuations accessible through *ab initio* calculations has been demonstrated. We have attempted to rationalize this phenomenon using information extracted from first-principles calculations. The approach we derive does not rely on a parametrization of the intermolecular interactions but uses the microscopic *ab initio* ingredients to (i) recover the Slichter-Drickamer model and (ii) derive an expression and evaluation for the cooperativity parameter γ . We intimately think that such macroscopic model based on numerical electrostatic predictions complements the common phenomenological description of the elastic-driven cooperativity³¹ and, thus, should lead to answers to the preparation of device application and fundamental questions. The next challenges will include the means to preparing materials in which such contributions can be monitored at will to effectively correlate the growing of a hysteretic behavior.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank M. Verdager, C. Train, L. Bocquet, M. Reiher, S. Borschch, and G. Chastanet for stimulating discussions, and A. Barrat for preliminary inspections. The research was supported by the ANR (Contract No. ANR-07-JCJC-0045-01) (*fdp-magnets*) project.

*vincent.robert@ens-lyon.fr

¹O. Kahn and J. P. Launay, *Chemtronics* **3**, 140 (1988).

²L. Cambi and L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **64**, 2591 (1931).

³S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **105**, 1 (1984).

⁴B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, and J. Zarembowitch, *Inorg.*

Chem. **29**, 1152 (1990).

⁵E. König and G. Ritter, *Solid State Commun.* **18**, 279 (1976).

⁶M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes, and R. C. Haddon, *Science* **296**, 1443 (2002).

⁷J. Wajnflassz, *Phys. Status Solidi* **40**, 537 (1970).

⁸R. A. Bari and J. Sivardière, *Phys. Rev. B* **5**, 4466 (1972).

⁹R. Zimmermann and E. König, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 779

- (1977).
- ¹⁰M. Nishino, K. Boukheddaden, Y. Konishi, and S. Miyashita, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247203 (2007).
- ¹¹N. Sasaki and T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 3956 (1987).
- ¹²C. P. Slichter and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **56**, 2142 (1972).
- ¹³H. Bolvin and O. Kahn, *Chem. Phys.* **192**, 295 (1995).
- ¹⁴M. O. Sinnokrot and C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10656 (2006).
- ¹⁵J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Coudjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, and O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10861 (1997).
- ¹⁶B. Le Guennic, S. Borshch, and V. Robert, *Inorg. Chem.* **46**, 11106 (2007).
- ¹⁷S. Lebègue, S. Pillet, and J. G. Ángyán, *Phys. Rev. B* **78**, 024433 (2008).
- ¹⁸M. Kepenekian, B. Le Guennic, C. de Graaf, and V. Robert, *J. Comput. Chem.* (to be published).
- ¹⁹D. Herebian, K. E. Wieghardt, and F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10997 (2003).
- ²⁰S. Messaoudi, V. Robert, N. Guihéry, and D. Maynaud, *Inorg. Chem.* **45**, 3212 (2006).
- ²¹B. Le Guennic, S. Petit, G. Chastanet, G. Pilet, D. Luneau, N. Ben Amor, and V. Robert, *Inorg. Chem.* **47**, 572 (2008).
- ²²C. de Graaf and F. Illas, *Phys. Rev. B* **63**, 014404 (2000).
- ²³J. Cabrero, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, *Mol. Phys.* **100**, 919 (2002).
- ²⁴G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogady, and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 222 (2003). ANO-RCC primitive basis sets were used with the following contractions $7s6p5d3f2g1h$, $4s3p1d$, and $3s2p1d$ for Fe, N and C, respectively.
- ²⁵A. Sadoc, R. Broer, and C. de Graaf, *J. Chem. Phys.* **126**, 134709 (2007).
- ²⁶P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, and D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* **234**, 97 (2004).
- ²⁷G. Brehm, M. Reiher, and S. Schneider, *J. Phys. Chem. A* **106**, 12024 (2002).
- ²⁸Upper cases Q_{LS} , Q_{HS} , V_{HS} , and V_{LS} will refer to the metal ion while lower cases q_{LS} , q_{HS} , v_{HS} , and v_{LS} to the ligands.
- ²⁹G. Lemerrier, N. Brefuel, S. Shova, J. A. Wolny, F. Dahan, M. Verelst, H. Paulsen, A. X. Trautwein, and J.-P. Tuchagues, *Chem.-Eur. J.* **12**, 7421 (2006).
- ³⁰G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. Lecocq, P. J. van Koningsbruggen, M. Perrin, O. Kahn, and A. Collet, *Inorg. Chem.* **36**, 5869 (1997).
- ³¹H. Spiering, *Top. Curr. Chem.* **235**, 171 (2004).

Primary Role of the Electrostatic Contributions in a Rational Growth of Hysteresis Loop in Spin-Crossover Fe(II) Complexes

Mikaël Kepenekian,^{†,‡} Boris Le Guennic,[†] and Vincent Robert^{*,†}

Université de Lyon Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure de Lyon, CNRS, 46 allée d'Italie, F-69364 Lyon, France, and Laboratoire de Reconnaissance Ionique et de Chimie de Coordination, CEA-INAC/LCIB (UMRE 3 CEA-UJF), 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

Received April 21, 2009; Revised Manuscript Received July 3, 2009; E-mail: vincent.robert@ens-lyon.fr

Abstract: We report a comprehensive analysis of the hysteresis behavior in a series of well-characterized spin-crossover Fe(II) materials. On the basis of the available X-ray data and multireference CASSCF (complete active space self-consistent field) calculations, we show that the growth of the hysteresis loop is controlled by electrostatic contributions. These environment effects turn out to be deeply modified as the crystal structure changes along the spin transition. Our theoretical inspection demonstrates the synergy between weak bonds and electrostatic interactions in the growth of hysteresis behavior. Quantitatively, it is suggested that the electrostatic contributions significantly enhance the cooperativity factor while weak bonds are determinant in the structuration of the 3D networks. Our picture does not rely on any parametrization but uses the microscopic information to derive an expression for the cooperativity parameter. The calculated values are in very good agreement with the experimental observations. Such inspection can thus be carried out to anticipate the hysteresis behavior of this intriguing class of materials.

1. Introduction

The constant development and characterization of sophisticated materials holding switchable physical properties stems from their possible applications to electronic devices such as thermal sensors, optical switches, and information storage media.^{1,2} A prerequisite to generate memory effects is the presence of bistable units within the crystal structure. Striking examples are to be found in spin-crossover (SCO) Fe(II) complexes, such as **1** = [Fe(pm-pea)(NCS)₂] (pm-pea = *N*-2'-pyridylmethylene-4-(phenylethynyl)aniline) and analogues **2** = [Fe(pm-bia)(NCS)₂] (pm-bia = *N*-2'-pyridylmethylene-amino-biphenyl) and **3** = [Fe(pm-aza)(NCS)₂] (pm-aza = *N*-2'-pyridylmethylene-4-(phenylazo)aniline) (see Figure 1).^{3–6} In such materials, the transition occurs between a low-spin state (LS, *S* = 0) and a high-spin state (HS, *S* = 2). While compounds **1**, **2**, and **3** belong to the same family characterized by a N₆ coordination sphere, hysteretic behavior has been recently

reported in other environments such as N₄O₂.^{7–10} In particular, compound **4** = [Fe(3-MeO,5-NO₂-sal-N(1,4,7,10))] was fully characterized and exhibits a LS to HS transition.⁹

Over the past decade, much effort has been dedicated to the synthesis of cooperative materials to grow thermal hysteresis, using not only covalent linkers to form coordination polymers^{1,11–13} but also van der Waals interactions between the transiting units. In spite of promising results,¹ such as the possibility to photoinduce reversible spin transition¹⁴ with attractive applications in multilayer materials,¹⁵ the former strategy has not led to the expected breakthroughs in the generation of large hysteresis loops at room temperature. An alternative route consists in the establishment of communication networks to generate supramolecular interactions through extended aromatic structures held by the ligands. π -Stacking is indeed considered to play a crucial

[†] Ecole Normale Supérieure de Lyon.

[‡] CEA-INAC/LCIB.

- (1) Kahn, O.; Martinez, C. *J. Science* **1998**, *279*, 44–48.
- (2) Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 221–249.
- (3) Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Codjovi, E.; Lavastre, O.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10861–10862.
- (4) Guionneau, P.; Le Gac, F.; Lakhoufi, S.; Kaiba, A.; Chasseau, D.; Létard, J.-F.; Négrier, P.; Mondieig, D.; Howard, J. A. K.; Léger, J.-M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 326211.
- (5) Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Rabardel, L.; Howard, J. A. K.; Goeta, A. E.; Chasseau, D.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4432–4441.
- (6) Guionneau, P.; Létard, J.-F.; Yufit, D. S.; Chasseau, D.; Bravic, G.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Kahn, O. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 985–994.

- (7) Weber, B.; Kaps, E.; Weigan, J.; Carbonera, C.; Létard, J.-F.; Acheterhold, K.; Parak, F. G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 487–496.
- (8) Weber, B.; Bauer, W.; Obel, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 10098–10101.
- (9) Salmon, L.; Bousseksou, A.; Donnadieu, B.; Tuchagues, J.-P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1763–1773.
- (10) Weber, B. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, doi 10.1016/j.ccr.2008.10.002.
- (11) Garcia, Y.; Niel, V.; Munoz, M. C.; Real, J. A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 229–257.
- (12) Matouzenko, G. S.; Molnar, G.; Bréfuel, N.; Perrin, M.; Bousseksou, A.; Borshch, S. A. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 550–556.
- (13) Matouzenko, G. S.; Perrin, M.; Le Guennic, B.; Genre, C.; Molnar, G.; Bousseksou, A.; Borshch, S. A. *Dalton Trans.* **2007**, 934–942.
- (14) Bonhommeau, S.; Molnar, G.; Galet, A.; Zwick, A.; Real, J.-A.; McGarvey, J. J.; Bousseksou, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4069–4073.
- (15) Cobo, S.; Molnar, G.; Real, J. A.; Bousseksou, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5786–5789.

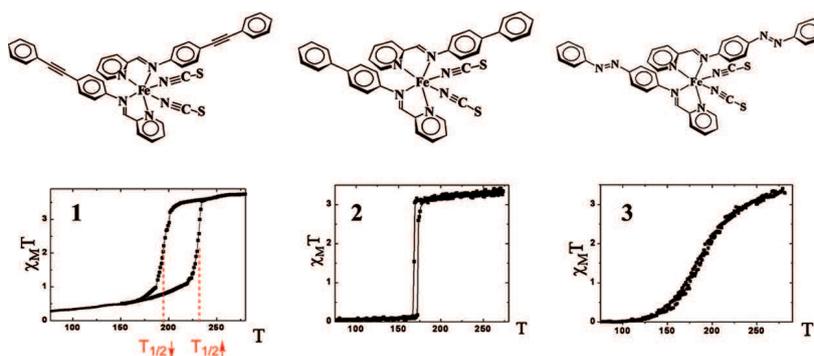


Figure 1. Molecular units of Fe(II) N_6 SCO compounds under investigation (top). Despite similarities, the cooperativity manifestation distinguishes compounds **1**, **2**, and **3** [$\chi_M T$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) vs T (K) plots, bottom].⁶ Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

role in growing spectacular hysteresis loops characterized by thermal widths $\Delta T = T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$ (see Figure 1) up to 92 K.^{3,16}

In the meantime, the need for interpretations has stimulated intense theoretical developments.^{17–21} While the regular solution-based theories introduce an intermolecular energy contribution (so-called elastic interactions), the physical origin is mainly attributed to the ~ 0.20 Å Fe–N bond distance change. In the model proposed by Slichter and Drickamer,²² an interaction term $\Gamma x(1-x)$ is added to the Gibbs free energy G , where x stands for the HS molar fraction.²³ Γ is a phenomenological interaction parameter which is assumed to be temperature-independent. Within this mean-field model, a cooperativity parameter has been defined with respect to the average transition temperature $T_{1/2}$, $C = \Gamma/2RT_{1/2}$.²⁴ Since C values larger than unity are required, one can expect a memory effect around room temperature (i.e., $RT_{1/2} \sim 300$ K) for $\Gamma \sim 600$ K. Besides, the larger the value of C , the wider the hysteresis loop.²³ To complement the use of van der Waals weak bonds as intermolecular contacts, H-bonds have been considered to ever enhance the cooperativity in materials preparation.⁹ Interestingly, the destruction of the H-bond network has been invoked to account for a significant reduction of the hysteresis loop observed in the [FeL(imidazole)₂] compound (L being a tetradentate $N_2O_2^{2-}$ Schiff-base-like ligand).²⁵ The apparent need for such large intermolecular interactions called for particular synthetic strategies we would like to comment on. Even though most of the spin transiting systems consist of Fe(II) N_6 cores, the electronic densities^{26,27} and three-dimensional organizations significantly differ from one to another in the LS to HS regimes. Indeed, the importance of packing effects has been remarkably demonstrated in the polymorphs class of Fe(dppa)(NCS)₂ [dppa = (3-aminopropyl)bis(2-pyridylmethyl)amine] complex.²⁸ While poly-

morph C in ref 28 exhibits a 8 K hysteresis loop, the phenomenon is suppressed in polymorph A. To our knowledge, however, much rationalization and interpretation arise from weak bonds networks analysis, whereas there is little concern for the purely electrostatic-origin mechanism, as summarized in a Madelung field picture.

In the present work, we report a comprehensive analysis of the hysteresis behavior in Fe(II) materials resulting from the structure-induced changes of electrostatic contributions along the transition. Using the information extracted from ab initio multireference CASSCF (complete active space self-consistent field) calculations^{26,27} and experimental observations,²⁹ it is demonstrated that such fluctuations allow for (i) a hysteresis loop evaluation and (ii) a microscopic understanding of the memory effect establishment. Based upon the LS and HS X-ray structures of a series of synthetic Fe(II) N_6 compounds **1**, **2**, and **3**, we offer an expression and evaluation of the intermolecular parameter Γ . To this purpose, the intermolecular interactions are split and evaluated as the traditionally discussed van der Waals (Γ_{vdw}) contribution and a subsequent polarizing term attributed to the crystal organization (Γ_{poi}). We finally suggest that weak bonds might be of prime importance to organize specific three-dimensional networks whereas the resulting crystal structures induce specific electrostatic contributions which play a determinant role in hysteresis loop growth. Our approach based upon ab initio calculations is predictive since the computed intermolecular parameter Γ values agree with the experimentally observed reduction of ΔT from **1** to **3**. To further validate our strategy by including chemical changes in the Fe(II) coordination sphere, similar calculations were performed upon **4** to evaluate Γ and support the small hysteretic behavior in a prototype Fe(II) N_4O_2 compound.

2. Computational Details

CASSCF calculations were performed upon the isolated basic units of **1**, **2**, **3**, and **4**. Such methodology working with the exact Hamiltonian is known to provide satisfactory description of electronic structures, a major concern in our approach. A limited number of electrons distributed over a set of valence molecular orbitals (MOs) define the active space (CAS). As reported in the literature,^{26,30–32} the standard CAS consists of (i) the mainly Fe 3d character orbitals extended with a set of virtual orbitals of the

- (16) Létard, J.-F.; Capes, L.; Chastanet, G.; Moliner, N.; Létard, S.; Real, J. A.; Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 115–120.
 (17) Wajnflasz, J. *Phys. Status Solidi* **1970**, *40*, 537.
 (18) Bari, R. A.; Sivardière, J. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4466–4471.
 (19) Zimmermann, R.; König, E. *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, *38*, 779.
 (20) Nishino, M.; Boukheddaden, K.; Konishi, Y.; Miyashita, S. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 247203.
 (21) Sasaki, N.; Kambara, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1987**, *56*, 3956.
 (22) Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142–2160.
 (23) Bolvin, H.; Kahn, O. *Chem. Phys.* **1995**, *192*, 295–305.
 (24) Purcell, K. F.; Edwards, M. P. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2620–2625.
 (25) Jäger, E. G. In *Chemistry at the Beginning of the Third Millennium*; Fabrizzi, L., Poggi, A., Eds.; Springer: Berlin, 2000.
 (26) Kepenekian, M.; Robert, V.; Le Guennic, B.; de Graaf, C. *J. Comput. Chem.* **2009**, doi 10.1002/jcc.21236 (published online).
 (27) Kepenekian, M.; Le Guennic, B.; Robert, V. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 094428.

- (28) Matouzenko, G. S.; Bousseksou, A.; Lecocq, S.; van Koningsbruggen, P. J.; Perrin, M.; Kahn, O.; Collet, A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5869–5879.
 (29) Legrand, V.; Pillet, S.; Souhassou, M.; Lugan, N.; Lecomte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13921–13931.
 (30) Bolvin, H. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7525–7534.

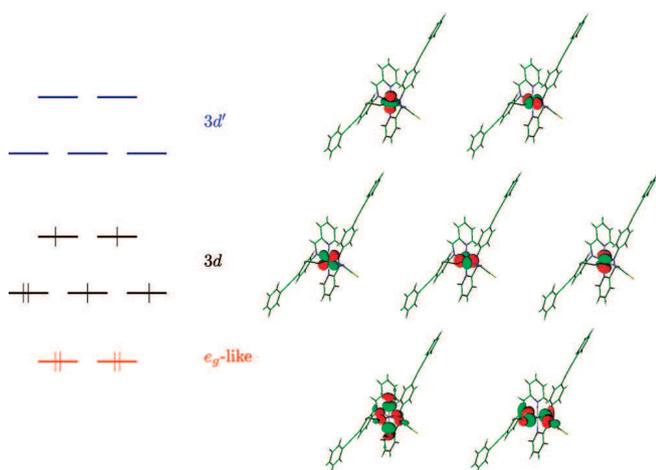


Figure 2. CAS[10,12] active space and selected “e_g-like” and 3d localized active orbitals for complex **1**.

same symmetry (so-called 3d’ orbitals) and (ii) two occupied “e_g-like” symmetry orbitals with mainly ligand character. Thus, a CAS[10,12] including 10 electrons in 12 active orbitals (see Figure 2) is used in the calculations.

The valence MOs were then reallocated into atomic-like orbitals to grasp the importance of the charge transfer (CT) contributions accessible in the wave function expansion. This transformation leaves any observable expectation value unchanged and affords a valence-bond (VB) type analysis.^{33,34} In particular, one can evaluate the amplitudes of the different electronic configurations and derive atomic properties such as charges. All our calculations were performed with the Molcas7.0 package³⁵ including atomic natural orbitals (ANO-RCC) as basis sets.^{36,37} As stated previously,²⁶ finely balanced basis sets are necessary to properly describe the energetics of the SCO phenomenon. Thus, a [7s6p5d3f2g1h] contraction was used for Fe, whereas the contractions [3s2p1d], [4s3p1d], [4s3p1d], [3s3p1d], and [1s] were used for C, N, O, S, and H, respectively.

3. Results and Discussion

The search for cooperativity has led to intense experimental works to control the weak interactions (i.e., van der Waals) in chemical engineering strategies. Let us first concentrate on the Fe(II)N₆ series, namely compounds **1**, **2**, and **3**. By use of the recent LS and HS crystal structure determinations of **1** (2RT_{1/2} = 425 K),^{3,4} π -stacking interactions can be evaluated from accurate ab initio calculations.³⁸ The resulting “like-spin” $E_{LS,LS}$, $E_{HS,HS}$ and “unlike-spin” $E_{LS,HS}$ energies give access to the intermolecular parameter based upon the van der Waals contribution $\Gamma = \Gamma_{vdw}$ as $(2E_{LS,HS} - E_{LS,LS} - E_{HS,HS}) \sim 115$ K. Along this framework, the cooperativity factor in **1** is $C = 0.27$, a value that is incompatible with the existence of a thermal hysteresis ~ 40 K.³ The analogues **2** and **3** exhibit much smaller

Table 1. Calculated Atomic Charges upon the Iron and Nitrogen Atoms and Average Potential Differences ($V_{\alpha}^{Fe} - V_{\alpha}^{N}$) in **1**^a

	Q^{Fe}	Q^N	$Q^{N'}$	$\langle V_{\alpha}^{Fe} - V_{\alpha}^{N} \rangle$
LS	1.45	-0.36	-0.18	6.32×10^{-5}
HS	1.92	-0.48	-0.24	-2.14×10^{-3}

^a $\alpha = HS, LS$ and $X = N, N'$, where N' stands for the nitrogen atoms of the pm-pea ligand. Values are given in atomic units, au.

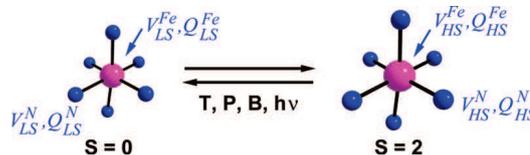


Figure 3. Calculated charges and potentials generated by the rest of the transiting units in the crystal at the Fe and N positions are indicated as Q_{R}^{X} and V_{R}^{X} ($R = HS, LS$ and $X = Fe, N$). A polarization of the Fe–N bonds is anticipated.

hysteresis widths supported by variations in the three-dimensional arrangements, π - π stackings, and carbon–sulfur contacts. Indeed, **2** undergoes an abrupt transition with a sharp hysteresis (5 K) around 170 K,⁵ whereas **3** shows a very gradual spin conversion with no clear hysteresis (see Figure 1).^{6,39} Thus, one may wonder how much the simultaneous (i) charge redistribution upon the basic units (i.e., ligand field), (ii) geometry reorganizations, and (iii) lattice expansion are likely to modulate the electrostatic contributions generated by the crystal environment (i.e., Madelung fields) along the transition.^{26,27} Assuming the additivity of the resulting polarizing effects (Γ_{pol}) with the weak bond contacts (Γ_{vdw}), we first derived an expression for Γ_{pol} . Then the intermolecular cooperative parameter was calculated as $\Gamma = \Gamma_{vdw} + \Gamma_{pol}$.

On the basis of reallocated MOs extracted from the CASSCF calculations, average charges upon the iron and nitrogen sites of the LS and HS basic unit of **1** were estimated (see Table 1 and Figure 3 for notations).^{26,27} One should mention that the nitrogen atom of the thiocyanate group (N) hold a negative charge which is about as twice as large as that of the pm-pea ligand nitrogen atoms (N').

From the low- and high-temperature X-ray data of **1**,^{3,4} the LS and HS Madelung potentials were evaluated at the Fe, N, and N' atomic positions by growing until convergence the crystal structure with the point charges given in Table 1. Interestingly, the average potentials difference $\delta V_{HS} = \langle V_{HS}^{Fe} - V_{HS}^{N} \rangle$ (see Figure 3 for notations) between the iron and nitrogen positions reaches ~ -700 K in the HS phase, a value which might greatly affect the intermolecular parameter Γ . As soon as the basic unit is immersed in the crystal structure, additional electrostatic contributions arising from these neighboring point charges located at the crystallographic positions must be taken into account. In the high-temperature phase, the on-site Fe and N potentials difference δV_{HS} generated by the rest of the crystal units is likely to polarize the Fe–N bonds. Evidently, a similar phenomenon characterized by δV_{LS} is active in the low-temperature regime. Quantitatively, a HS FeN₆ unit undergoes a supplementary mean Madelung potential arising from an $x/(1-x)$ distribution of HS/LS sites:

(31) Fouqueau, A.; Casida, M. E.; Lawson Daku, L. M.; Hauser, A.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044110.

(32) Pierloot, K.; Vancollie, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 124303.

(33) Sadoc, A.; Broer, R.; de Graaf, C. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 134709.

(34) Banse, F.; Girerd, J.-J.; Robert, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4786–4791.

(35) Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 222–239.

(36) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-A.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2851–2858.

(37) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-A.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575–6579.

(38) Sinnokrot, M. O.; Sherrill, C. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10656–10668.

(39) Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97–128.

$$Q_{\text{HS}}^{\text{Fe}}[xV_{\text{HS}}^{\text{Fe}} + (1-x)V_{\text{LS}}^{\text{Fe}}] + \sum_{\text{N6,core}} Q_{\text{HS}}^{\text{N}}[xV_{\text{HS}}^{\text{N}} + (1-x)V_{\text{LS}}^{\text{N}}]$$

while a similar expression holds for a LS unit. This particular contribution cannot be excluded a priori in the Gibbs energy. It has been shown²⁷ that both the charge redistribution $\Delta Q = Q_{\text{HS}}^{\text{Fe}} - Q_{\text{LS}}^{\text{Fe}}$ and polarization fluctuation $\delta V_{\text{LS}} - \delta V_{\text{HS}}$ accompanying the LS to HS change lead to an intermolecular contribution $\Gamma_{\text{pol}}x(1-x)$ with

$$\Gamma_{\text{pol}} = \Delta Q(\delta V_{\text{LS}} - \delta V_{\text{HS}})$$

Not only is Slichter and Drickamer's expression recovered but a physical understanding of Γ is suggested. Averaging over the 6 nonstrictly equivalent nitrogen positions (4 N and 2 N'), a mean $\delta V_{\text{LS}} - \delta V_{\text{HS}}$ value was calculated to be equal to 696 K (see Table 1). Since the charge redistribution ΔQ is 0.47 from Table 1, a $\Gamma_{\text{pol}} = 329$ K value is found in **1**. Therefore our construction based upon ab initio information leads to a cooperativity factor of 0.78, a value that stresses a propensity toward hysteresis behavior driven by the polarization effects.

As soon as both contributions are included, the intermolecular cooperative parameter can be calculated from $\Gamma = \Gamma_{\text{vdW}} + \Gamma_{\text{pol}} = 444$ K (see Table 2), leading to $C = 1.04$. Not only is this value consistent with the experimental observations upon **1** but it also demonstrates that rigorous ab initio calculations can give access to relevant ingredients for hysteresis understanding. Using precisely the same approach to evaluate both contributions in the analogues of **1**, we found that $\Gamma = 220$ K in **2** whereas Γ is negligible in **3**. Our approach is effectively supported by experimental data⁴ since the hysteresis loop is reduced in **2** and turns out to be almost negligible in **3**. From the literature,⁶ the carbon–sulfur contacts, possibly among others, should not be discarded in this class of compounds but remain to be accurately quantified to fully recover the hysteretic behavior in **2**. Let us mention that a similar trend has been recently anticipated²⁷ in the polymorphs of Fe(dppa)(NCS)₂ compound.²⁸ Nevertheless, the lack of low-temperature X-ray data did not allow one to support this electrostatic-based analysis.

By changing the chemical environment of the Fe(II) center, the hysteretic behavior was also examined in the synthetic compound **4** (see Figure 4), a prototype Fe(II)N₄O₂ system exhibiting a hysteresis loop between 125 and 129 K.⁹ Using the calculated atomic charges (see Table 3) and the available high- and low-temperatures X-ray data, the polarization effects account for $\Gamma_{\text{pol}} = 150$ K in **4**. Since the weak-bond contributions are expected to be very similar to the previous Fe(II)N₆ series, the cooperativity factor was calculated as 270 K (see Table 2). Thus, our determination of Γ is suggestive of hysteretic behavior. This result is not only in agreement with experimental observations, but also supports the importance of the electrostatic contributions in Fe(II)N₄O₂ spin-transiting compounds.

Whatever the coordination sphere, this quantitative and predictive picture also offers a microscopic four-step scenario as depicted in Figure 5. As the LS Madelung field is turned on (step 1), the electronic distribution of the isolated units is modified as compared to the “gas phase”. By raising the temperature, the elementary unit undergoes a LS → HS transition depicted by the coordination sphere expansion into a metastable state (step 2). Step 3 corresponds to the stabilization of the HS units as the Madelung field generated by the crystal environment is modified from LS to HS (i.e., fluctuation of polarization effects). The potential difference $\delta V_{\text{HS}} < 0$ greatly

Table 2. Calculated Γ Values, ^aExperimental Hysteresis Widths ΔT , and $2RT_{1/2}$ Values in Compounds **1**, **2**, **3**, and **4**

	1	2	3	4
$2RT_{1/2}$ (K)	425	340	380	250
ΔT (K)	40	5	~0	4
Γ (K)	444	220	~0	270

^a Calculated as $\Gamma = \Gamma_{\text{pol}} + \Gamma_{\text{vdW}}$.

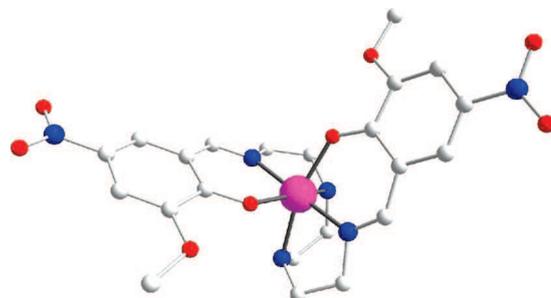


Figure 4. [Fe(3-MeO,5-NO₂-sal-N(1,4,7,10))] compound (**4**). Fe, O, N, and C atoms are depicted in pink, red, blue, and gray, respectively. H atoms are not shown for clarity.⁹

Table 3. Calculated Atomic Charges upon the Iron, Nitrogen, and Oxygen Atoms and Average Potential Differences in **4**^a

	Q^{Fe}	Q^{N}	Q^{O}	$\langle V_{\alpha}^{\text{Fe}} - V_{\alpha}^{\text{N}} \rangle$
LS	1.48	-0.19	-0.36	3.43×10^{-4}
HS	1.90	-0.25	-0.45	-5.65×10^{-4}

^a Values are given in atomic units, au.

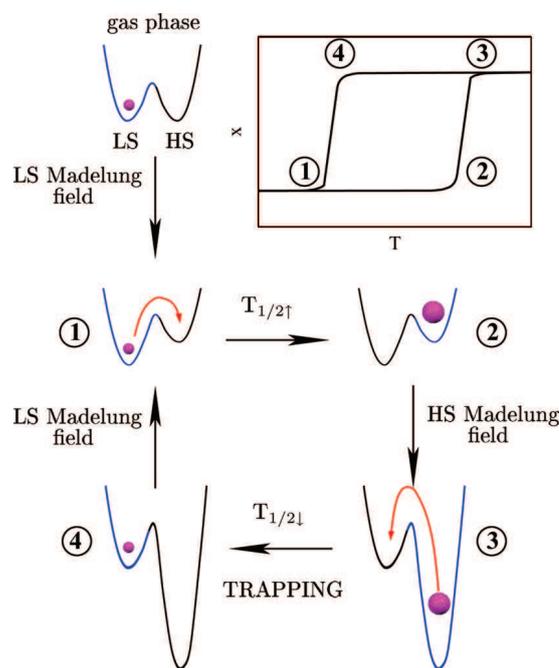


Figure 5. Four-step scenario for the hysteresis loop opening. The Madelung field modifications along the transition differentiate the warming and cooling regimes.

stabilizes the characteristic metal-to-ligand electron transfer. Then on cooling (step 4), the settled HS Madelung field blocks the electron flow from the N and N' sites back to the Fe center within the Fe(II)N₆ core. This electron trapping phenomenon results in $T_{1/2\downarrow} < T_{1/2\uparrow}$.

With an ever-growing demand for wider hysteresis loops, we finally looked into some specific geometrical factors affecting

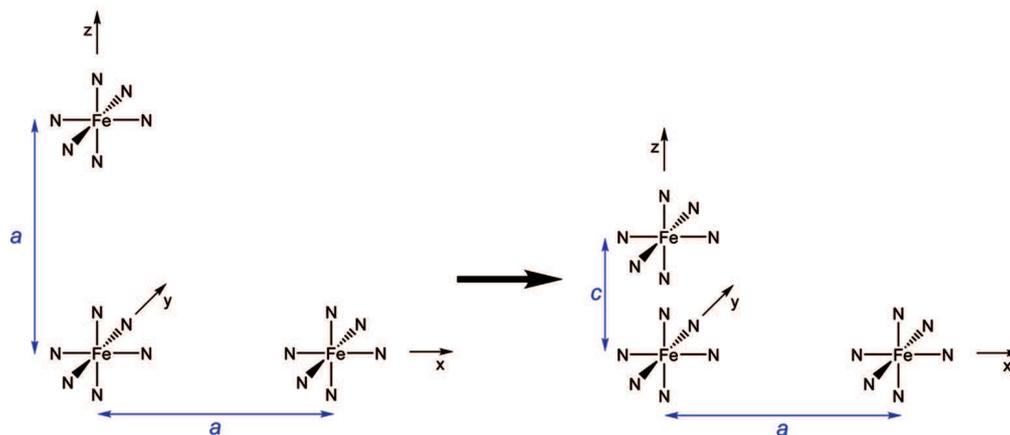


Figure 6. Cubic to tetragonal lattice distortions in $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$. Counteranions are not represented for clarity.

Table 4. Calculated Γ_{pol} Values for “One-dimensional-like” and “Two-dimensional-like” Lattice Expansions along the Transition^a

LS		HS		Γ_{pol} (K)
a) b) c)	11.75	a) b) c)	12.0	750
a) b)	11.75, c) 11.5	a) b) 11.75, c)	12.0	470
a) b)	11.75, c) 11.5	a) b) 12.0, c) 11.5		3800

^a Orthorhombic lattice parameters a , b , and c are given in angstroms.

the cooperativity. Since the relative positions of the basic units seem to be of particular importance,²⁸ this specific issue was also examined using a bistable system of O_h symmetry, namely $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$. This particular system has been much debated in the literature as a prototype bistable system.^{26,27,30} Thus, the sensitivity of the memory effect with respect to the polarization contributions (i.e., Γ_{pol}) was assessed. Starting from a hypothetical cubic lattice, the Madelung field fluctuations were evaluated by allowing tetragonal distortions (Figure 6), featuring a typical 4% change of the unit cell volume as observed in SCO compounds. Indeed, anisotropic lattice distortions traditionally accompany the phase transition.

First, a reference Γ_{pol} value (750 K in Table 4) was evaluated by considering a purely isotropic expansion of the cubic unit cell. Then different lattice expansions were examined starting from an orthorhombic structure, forcing a 4% change of the volume. From Table 4, the lattice expansion along one particular direction (i.e., “one-dimensional-like”) slightly reduces the intermolecular interactions parameter calculated within our approach (470 vs 750 K). In contrast, a “two-dimensional-like” expansion is likely to greatly favor hysteresis behavior (3800 vs 750 K). Such observation might be of interest in the preparation of memory effect materials.

4. Conclusion

In conclusion, the available ab initio information upon the basic unit of SCO compounds sheds light on important charge reorganizations that induce significant Madelung potentials changes at a macroscopic level. Our inspection of $\text{Fe}(\text{II})\text{N}_6$ synthetic systems demonstrates the synergy between weak bonds and electrostatic interactions in the growth of hysteresis loops. We believe that the prime role traditionally attributed to weak bonds in cooperativity phenomena should be reconsidered. Quantitatively, it is suggested that the electrostatic contributions significantly enhance the cooperativity factor ($\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma \sim 0.74$ for compound **1**) while weak bonds are determinant in the structuring of three-dimensional networks. Our picture does not rely on any parametrization of the intermolecular interactions but uses the microscopic information to derive an expression for the cooperativity parameter. In the synthetic compound **1**, Γ is found to be 444 K, a value that is consistent with the experimentally observed memory effect. Our microscopic analysis of the phenomenon holds for other coordination spheres such as N_4O_2 , since a large contribution to the cooperativity factor arises from the electrostatic modulations ($\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma \sim 0.56$ for compound **4**). We believe that such macroscopic description based on numerical electrostatic predictions complements the common phenomenological models for cooperativity⁴⁰ and thus should help the preparation of applied devices.

Acknowledgment. We thank Dr. G. Chastanet, O. Maury, and H. Bolvin for stimulating discussions and Dr. P. Guionneau and J.-F. Létard for providing us with X-ray crystallographic data and Figure 1, respectively. The research was supported by the ANR-07-JCJC-0045-01 (*fdp-magnets*) project.

JA9031677

(40) Spiering, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 171–195.

**Reliability and Storage Capacity: a Compromise Illustrated in the Two-step
Spin-Crossover System [Fe(bapbpy)(NCS)₂]**

**Mikael Kepenekian, José Sánchez Costa*, Boris Le Guennic, Pascale Maldivi, Sylvestre Bonnet,
Jan Reedijk, Patrick Gamez* and Vincent Robert***

jose.sanchezcosta@qi.ub.es

p.gamez@chem.leidenuniv.nl

vincent.robert@ens-lyon.fr

**Université de Lyon, Laboratoire de Chimie, CNRS, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée
d'Italie, 69364 Lyon cedex 07, France.**

**CEA, INAC, SCIB, Laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination, UJF,
UMR_E 3 CEA-UJF, CNRS, FRE 3200, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France.**

**Leiden Institute of Chemistry, Leiden University, P. O. Box 9502, 2300 RA Leiden, The
Netherlands.**

**Universitat de Barcelona, Departament de Química Inorgànica, Grup de Magnetisme i Molècules
Functionals (GMMF); Diagonal 647, 08028, Barcelona, Spain.**

ABSTRACT: The design of bistable magnetic systems should enable the storage of information by manipulating the spin degree of freedom. However, such a strategy relies on the preparation of target objects, whose environment must be controlled to favour a hysteretic behaviour. Here, we report the successful modelling of a highly cooperative two-step spin-crossover iron(II) compound, [Fe(bapbpy)(NCS)₂]. The magnetic susceptibility measurements, low-temperature and high-temperature hysteretic cycles reflect the presence of an intermediate phase (IP), which controls the memory-storage capacity of this material. It is shown that the hysteresis loop widths can be traced theoretically by evaluating the electrostatic contributions between the transiting units. Despite the apparent reduction of intermolecular interactions upon cooling, it is suggested that the enhanced fluctuations of the Madelung field is responsible for the observed hysteresis width changes. This counter-intuitive scenario makes the preparation of information storage devices an even more challenging task, where theoretical inspections are very insightful.

MAIN TEXT

Magnetic systems provide the opportunity to manipulate spin degrees of freedom. There has been considerable interest for spin bistability,^{1, 2} since potential applications to generate electronic devices, such as information storage media, may be anticipated.³ One of the most spectacular examples is the Spin-CrossOver (SCO) phenomenon, which would enable the use of molecular-based materials as memory devices and molecular switches. Besides, recent proposals suggest that iron(II) coordination compounds can serve as useful units for quantum manipulation.⁴⁻⁶ Their ability to evolve between two states under some external stimuli (temperature, pressure, light irradiation, magnetic field)² is a prerequisite, which is here achieved with the existence of a low-spin state (LS, $S = 0$) and a high-spin state (HS, $S = 2$). However, such applications require the occurrence of a hysteresis loop, characterized by a difference in the transition temperatures between the cooling and warming modes (namely T_{\downarrow} and

$T \uparrow$; see Figure 1). Indeed, a hysteresis loop allows for two different states being possibly populated at a given temperature. In order to build up permanent and reliable memories, one should aim at materials holding sufficiently wide loops around room-temperature. Such demand calls for detailed understanding of the hysteresis phenomenon, which could be turned into predictions for the preparation of target objects.

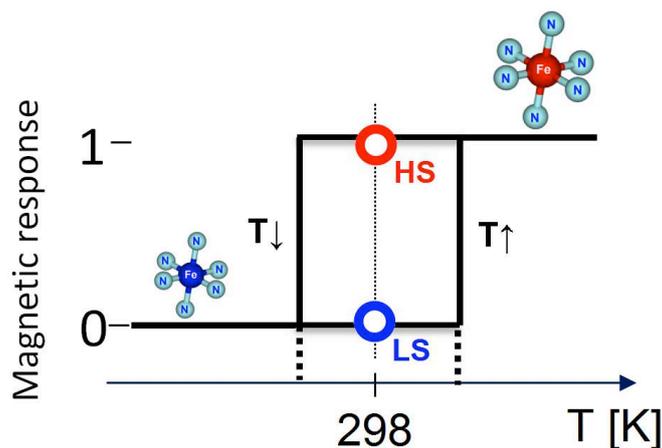


Figure 1: Temperature-induced SCO phenomenon and hysteric behaviour in an iron(II)-based material. The magnetic response corresponds to the magnetization with respect to its high-temperature value, featuring the molar fraction of HS complexes.

The need for cooperative SCO materials has led to extensive experimental efforts aimed at designing specific weak-interaction networks (van der Waals), and thus calling for different chemical-engineering strategies.⁷ One promising route is to take advantage of the flexibility of molecular chemistry to set up the desired bistability and hysteresis behaviours. Nevertheless, the coexistence of different interactions within the materials makes the predictive character a much-discussed issue. Information and interpretations can be extracted *a posteriori* from X-ray measurements, assuming that the high- and low-temperature data can effectively be collected. A clear understanding, starting from the constitutive units up to the crystal structure, is undoubtedly required to design appropriate objects.

Therefore, the interplay between synthetic chemists, spectroscopists and theoreticians is of prime importance to control these microscopic and macroscopic aspects.

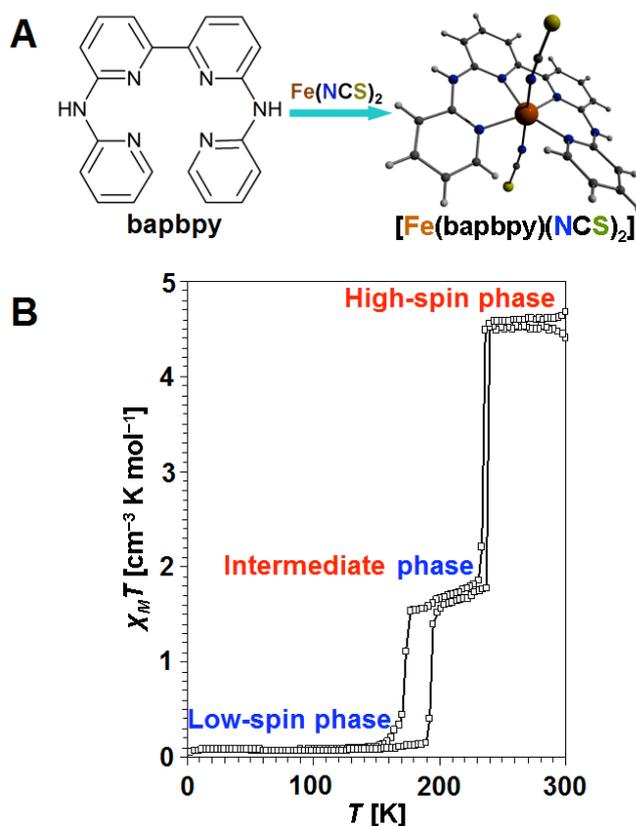


Figure 2: A) Compound $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ (**1**), obtained from $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ and the ligand **bapbpy**; B) Magnetic behaviour of **1** as a $\chi_M T$ vs. T plot.⁸ The high $\chi_M T$ value (larger than the expected $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) is explained by the orientation effects of the polycrystalline compound **1**.

The present study is devoted to the rationalization of the hysteretic behaviour observed in a mononuclear Fe^{II} coordination material (see Figure 2), $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ (**1**).⁸ This system is particularly attractive because of the presence of two hysteretic loops, reproducible over six cooling/heating cycles, with available X-ray diffraction data for the three relevant phases, namely the low spin (LS), high spin (HS) and intermediate (IP) phases (see Figure 2). The most striking features in

1 are the following: (i) the intermediate phase dominates over a wide range of temperatures, and (ii) this phase is not simply a random mixture of the HS and LS ones, but it has a specific signature by Raman spectroscopy and X-ray crystallography (see Figure 3).^{8,9} Therefore, the bistability in **1** may be exploited for multiple data storage with detection at two different temperatures.

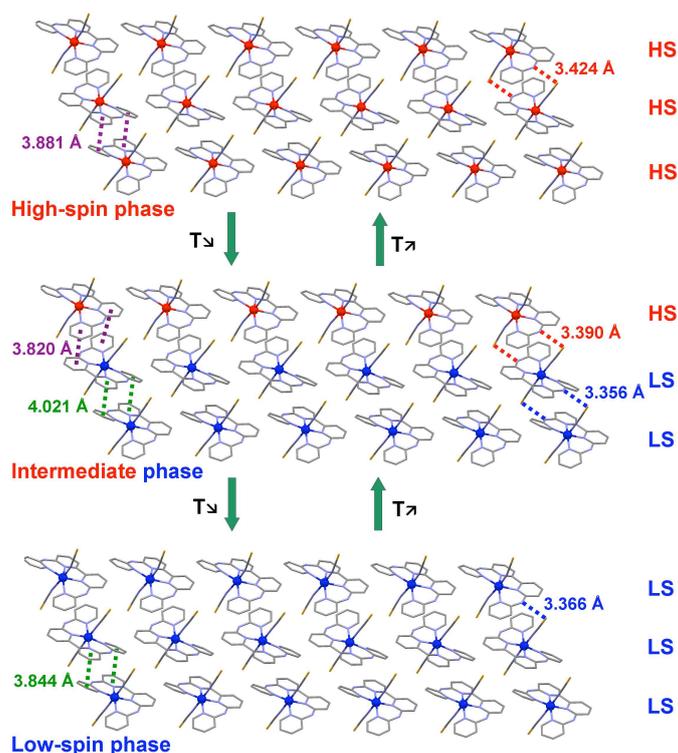


Figure 3: Temperature-induced spin-crossover in **1**, characterized by a low-spin, an intermediate, and a high-spin phases. The red and blue dotted lines symbolize the N–H···S hydrogen bonds and the green and purple dotted lines indicate the π – π interactions. The intermediate phase exhibits a 1:2 ratio of HS and LS centres.

The origins of this intriguing scenario remain unravelled while its interpretation should provide important conceptual ideas for future research investigations. For example, the HS:LS ratio in the intermediate phase is 1:2, whereas most two-step SCO compounds have a 1:1 HS:LS ratio in their intermediate phase. Overall, the modelling of the symmetry breaking during the transition to the intermediate phase is challenging, since X-ray diffraction, Raman, and Mössbauer studies show that all

iron centres in both the HS and LS phases are equivalent.

To account for the presence of a hysteretic behaviour, the Slichter and Drickamer's thermodynamic model¹⁰ introduces a cooperativity factor Γ in the derivation of the Gibbs potential G with respect to the HS molar fraction x :

$$G = x(\Delta H - T\Delta S) + RT[\ln(1-x) + (1-x)\ln(1-x)] + \Gamma x(1-x) \quad (1)$$

$$\ln[(1-x)/x] = [\Delta H + \Gamma(1-2x) - T\Delta S]/RT \quad (2)$$

Γ aims at representing the effective interaction between HS and LS centres. This approach does not rely upon any assumption upon the crystal structure but aims at determining the relevant thermodynamic parameters. One important issue is indeed the definition of an appropriate model in the presence of the intermediate phase. Structural and spectroscopic observations demonstrate that the latter is characterized by two-thirds of LS Fe(II) centres and one-third of HS centres (see Figure 3). Nevertheless, no spectacular cooperativity change, which would support an enhancement of the hysteresis loop at low-temperature, accompanies the evolution of the three-dimensional network along the transition. To what extent can one anticipate the hysteresis widths from the analysis of the crystal structure? Besides, can one interpret the compromise between the number of transiting sites and the hysteresis width? To answer these questions, the magnetic susceptibility variations have first been examined in detail to appraise specific features of this two-step SCO phenomenon. In fact, this system affords memory storage at two different temperatures, with different capacities reflected from the crystal changes (see Figure 3). Next, a microscopic inspection has been carried out using rigorous quantum chemical calculations to rationalize the width of the hysteresis cycles.

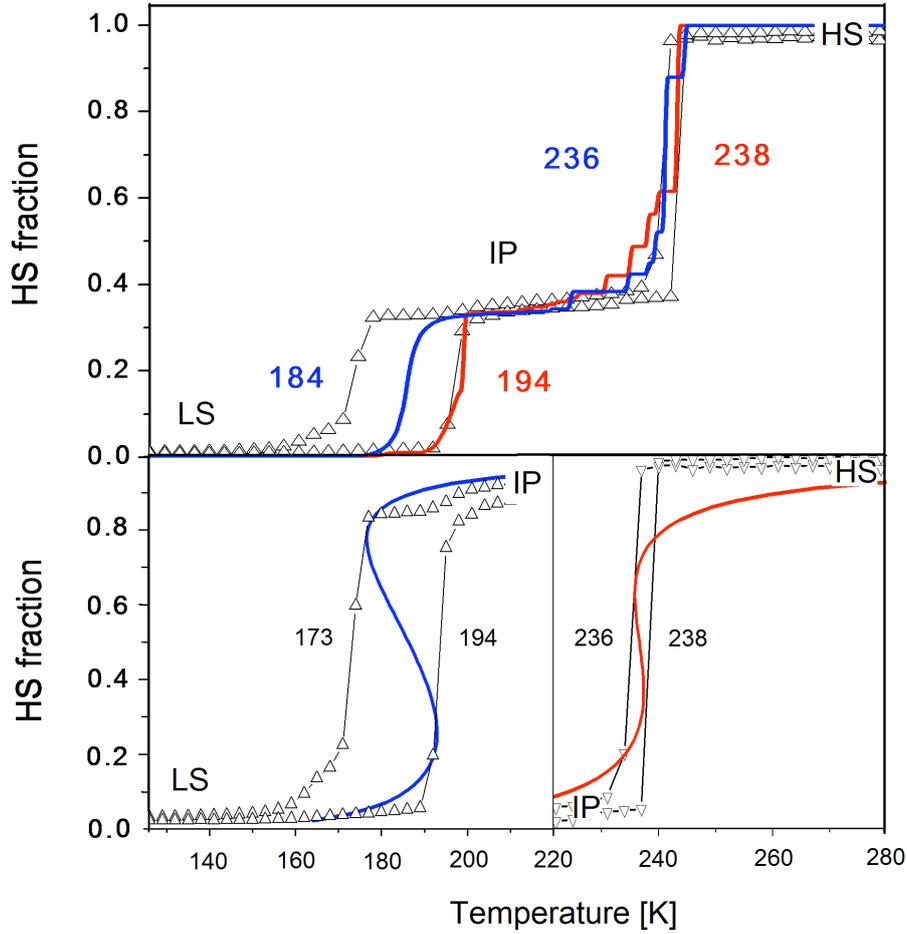


Figure 4: χT variations with respect to temperature. $T_1 = 183$ K and $T_2 = 237$ K correspond to the LS \rightarrow IP and IP \rightarrow HS experimental transition temperatures. The triangles symbolize the experimental values. Solid lines correspond to the fit considering dependent (top graph) and independent (bottom graph) spin-crossover phenomena in **1**.

We modelled the presence of the plateau following two different strategies. In a first approach, we defined two non-independent subsets of iron centres inside the material.¹¹ Thus, the total HS molar fraction of the system can be expressed as a weighted average of the molar fractions x_1 and x_2 of each subset, $x = (1-c)x_1 + cx_2$. From the structural data (see Figure 3), the weighting coefficient c is $1/3$ as

exhibited by the intermediate phase. At the thermodynamic equilibrium, a set of coupled equations similar to Eq. (2) is obtained as a function of different cooperativity factors. The main difference with Eq. (2) lies in the introduction of supplementary Γ_{12} and Γ_{21} parameters accounting for the interaction between iron centres belonging to different subsets. Figure 4 (top) shows the simulated curve, setting $\Gamma_{12} = \Gamma_{21}$, and using the available experimental values of ΔH_1 , ΔH_2 , ΔS_1 and ΔS_2 (see Table 1).⁸ The resulting optimized cooperativity factors Γ_{11} and Γ_{22} are 450 and 458 K, respectively, while $|\Gamma_{12}|$ and $|\Gamma_{21}|$ are less than 10 K. Clearly, a significant deviation is observed between the experimental curve and the simulated one (see Figure 4, top): the hysteresis width is too narrow in the low-temperature regime. As a major conclusion, this model does not offer a satisfactory simulation of the two-step behaviour observed in **1**.

Considering the negligible value of the inter-subsets interactions, we asserted in a second approach that the two spin-crossover steps were independent, referred to as systems Σ_1 and Σ_2 . Therefore, the intermediate phase plays a dual role along this description. In the heating mode, it is to be considered as the “high-temperature” phase for the first transition, whereas it behaves as the “low-temperature” phase for the second transition. This model provides a better agreement between simulated and experimental data (see Figure 4, bottom). First, the extracted cooperativity factors Γ_{Σ_1} and Γ_{Σ_2} are almost identical (~ 510 K), but a non-negligible enhancement ($\sim 10\%$) is measured as compared to Γ_{11} and Γ_{22} . The observed reduction of the hysteresis widths upon heating can thus be attributed to the difference between the transition temperatures, $T_1 = 183$ K and $T_2 = 237$ K. Indeed, the hysteresis width is governed by the ratio between the cooperativity factor and the transition temperature. The relevance of this second picture is also supported by the extracted thermodynamic information, (see Table 1) which compares favourably with the experimental values obtained from differential-scanning calorimetry.⁸ From this inspection, we can conclude that **1** should be considered as two independent spin-crossover systems Σ_1 and Σ_2 .

Table 1 | Macroscopic quantities ΔH_1 , ΔH_2 (kJ mol⁻¹), ΔS_1 and ΔS_2 (J mol⁻¹ K⁻¹) resulting from differential-scanning calorimetry measurements⁸ and the spin-independent model.

	ΔH_1	ΔH_2	ΔS_1	ΔS_2
Experiment	9.70	17.1	53	72
“Spin-independent” fit	9.50	17.7	51	75

The puzzling result $\Gamma_{\Sigma 1} \sim \Gamma_{\Sigma 2}$ in **1** deserves particular theoretical attention. Indeed, the magnetic behaviour is rather intriguing, since one might have expected a different scenario from the crystallographic changes (see Figure 3). As a matter of fact, the transiting rows in the LS \rightarrow IP transition are almost non-interacting, whereas they form pairs in the IP \rightarrow HS transition. Since the origin of cooperativity is traditionally attributed to the elastic contributions (*i.e.* $\Gamma = \Gamma_{\text{elastic}}$), one would anticipate $\Gamma_{\Sigma 2} > \Gamma_{\Sigma 1}$. This result is clearly in contradiction with our previous fit which concluded upon $\Gamma_{\Sigma 1} \sim \Gamma_{\Sigma 2}$. Part of the answer is to be found in our recent works. Indeed, we have recently shown that the electrostatic effects in the crystal, known as the Madelung field, are likely to polarize the Fe-N bonds during the transition.^{12, 13} To account for the hysteresis growth, it is necessary to include a supplementary polarization contribution (Γ_{pol}) leading to $\Gamma = \Gamma_{\text{elastic}} + \Gamma_{\text{pol}}$. In contrast with Γ_{elastic} , not only a physical understanding of Γ_{pol} can be given, but an evaluation through *ab initio* calculations is accessible. Charge redistribution occurs at a microscopic level during the LS \rightarrow HS spin transition, which modulates the macroscopic Madelung field. This phenomenon is qualitatively understood from the occupations of antibonding molecular orbitals (MOs) in the S = 2 spin state. Because these MOs are mostly localized on the nitrogen atoms, a net metal-to-ligand charge transfer ΔQ is expected. Such phenomenon can be quantified using a valence-bond type analysis based upon localized MOs (see

Figure 5).

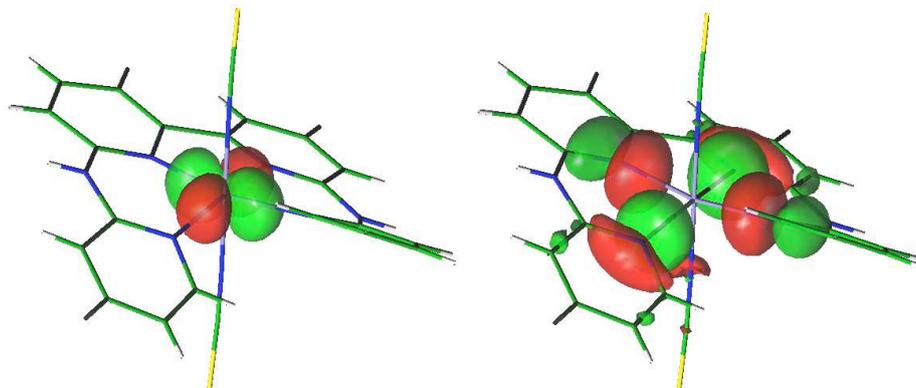


Figure 5: Localized MOs used to quantify charge transfers. Upon the $S = 0 \rightarrow S = 2$ spin change in the $\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2$ compound **1**, a net calculated $\Delta Q = 0.64 e^-$ metal-to-ligand charge transfer occurs.

We have performed *ab initio* CASSCF calculations upon the individual $\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2$ unit to quantitatively evaluate the electronic density and estimate point charges upon the Fe and N atoms (see S.I.). The magnitudes of the latter along with the crystallographic positions affords for an evaluation of the Madelung field acting upon the iron(II) and nitrogen centres. Since the electronic density gets reorganized within each building block of the network between the LS and HS states, the potential generated by an assembly of HS centres differs from the one resulting from a collection of LS species. A mean-field approach leads to the following expression for the cooperativity parameter:¹²

$$\Gamma_{\text{pol}} = \Delta Q (\delta V_{\text{HS}} - \delta V_{\text{LS}}) \quad (3)$$

where, δV_{HS} and δV_{LS} stand for the difference of potential upon the Fe and N atoms in the HS and LS phases, respectively. From our previous inspection, **1** should be considered as two independent spin-crossover systems. Thus, two cooperative factors are introduced as a consequence of the dual role played by the intermediate phase. From the combination of our *ab initio* calculations and the crystallographic data available for the three phases, we have found that the $\text{LS} \rightarrow \text{IP}$ Γ_{pol} parameter is

326 K, whereas it is only 190 K for the IP \rightarrow HS one. This analysis stresses the importance of the electrostatic effects in the growth of hysteresis loops. Thus, the cooperativity cannot be limited to a purely elastic picture. Quantitatively, $\Gamma_{\text{elastic}} = \Gamma - \Gamma_{\text{pol}}$ is evaluated to be 184 K for the LS \rightarrow IP transition and 320 K for the IP \rightarrow HS one. First, the elastic and polarization components are comparable in amplitudes. Then, these figures are consistent with the structural changes, which suggest an enhanced cooperativity network upon heating. Importantly, the crucial role played by the polarization effects offers reconciliation between the intuitive approach based on crystal engineering, and the purely elastic modelling of cooperative effects. This is another example of the intriguing SCO phenomenon, where short-range and long-range interactions compete. The model we have presented includes both contributions. Thus, it affords for a rationalization of the macroscopic behaviour of compound **1**.

In summary, we propose a model of the hysteretic two-step behaviour in compound **1**. The interplay between the experimental and theoretical approaches has led to a thorough understanding of the mechanisms governing the hysteresis loops formation. In the light of our analysis, this material should be considered as two independent SCO systems based upon the same constitutive unit. The initial contradiction arising from the higher number of transiting molecules in the high-temperature transition, and the reduced hysteresis width, illustrates the limitations of a purely elastic approach to cooperativity. The electrostatic contributions, which can be evaluated from *ab initio* calculations, stress another important physical origin of spin bistability. Thus, the challenging control of the cooperativity remains a critical issue since the hysteresis phenomenon cannot be limited to a single well-defined physical effect.

Interestingly, the cooperativity factor in **1**, a critical feature for the information storage reliability, decreases while the storage capacity, featured by the number of transiting sites, increases.

The present competition can be considered as a manifestation of a fundamental physical behaviour. Such observation is additional evidence that reliability is not an extensive property in information-storage devices. Quite remarkably, the challenging compromise between reliability and storage capacity is reflected in this two-step spin-crossover system.

Methods

Computational details:

We used a wavefunction-based correlated method (Complete Active Space Self-Consistent Field, CASSCF) to investigate the energetics and charge redistribution effects in the molecular structure of **1**. The standard active space consists of (i) the mainly Fe 3d character orbitals extended with a set of virtual orbitals of the same symmetry (so-called 3d' orbitals), and (ii) two occupied e_g -like symmetry orbitals with mainly ligand character, leading to “10 electrons in 12 MOs” (CAS[10,12]).¹⁴ All atoms were depicted using available ANO-RCC primitive basis sets in the Molcas 7.0 package, contracted into [7s6p5d3f2g1h], [4s3p1d] and [3s2p1d] for the Fe, N and C elements, respectively.¹⁵ A minimal basis set contraction [1s] was used for the H atoms. Then, the active MOs were relocalized to grasp the importance of charge transfer contributions concentrated into the wavefunction expansion. Starting from a reference Fe- d^6 picture based upon the relocalized MOs, we looked into the charge fluctuation configurations to evaluate the d-orbital occupancy in a orthogonal valence-bond type analysis. The weights of the successive ligand-to-metal charge transfers mixing into the reference Fe- d^6 configuration can be evaluated to quantify the point charges upon the Fe and N centers.

Acknowledgements

M. K., B. L. G. and V. R. thank the ANR project "fdp magnets" for financial support. J. S. C.

acknowledges the Spanish Ministerio de Ciencia through the *Juan de la Cierva* Program number 18-08-463B-750.

References

1. Kahn, O. & Launay, J.-P. Molecular bistability; and overview. *Chemtronics* **3**, 140-151 (1988).
2. Gutlich, P. & Goodwin, H. A. in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I* 1-47 (Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2004).
3. Letard, J. F., Guionneau, P. & Goux-Capes, L. in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds Iii* 221-249 (Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2004).
4. Cobo, S., Molnar, G., Real, J. A. & Bousseksou, A. Multilayer sequential assembly of thin films that display room-temperature spin crossover with hysteresis. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **45**, 5786-5789 (2006).
5. Alam, M. S. et al. Spin-State Patterns in Surface-Grafted Beads of Iron(II) Complexes. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **49**, 1159-1163 (2010).
6. Chandrasekar, R., Schramm, F., Fuhr, O. & Ruben, M. An Iron(II) spin-transition compound with thiol anchoring groups. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2649-2653 (2008).
7. Itkis, M. E., Chi, X., Cordes, A. W. & Haddon, R. C. Magneto-opto-electronic bistability in a phenalenyl-based neutral radical. *Science* **296**, 1443-1445 (2002).
8. Bonnet, S. et al. A two-step spin crossover mononuclear iron(II) complex with a [HS-LS-LS] intermediate phase. *Chem. Commun.*, 5619-5621 (2008).
9. Bonnet, S. et al. Influence of Sample Preparation, Temperature, Light, and Pressure on the Two-Step Spin Crossover Mononuclear Compound [Fe(bapbpy)(NCS)(2)]. *Chem. Mat.* **21**, 1123-1136 (2009).
10. Slichter, C. P. & Drickamer, H. G. Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron. *J. Chem. Phys.* **56**, 2142-2160 (1972).
11. Niel, V. et al. Thermal- and photoinduced spin-state switching in an unprecedented three-dimensional bimetallic coordination polymer. *Chem.-Eur. J.* **11**, 2047-2060 (2005).
12. Kepenekian, M., Le Guennic, B. & Robert, V. Magnetic bistability: From microscopic to macroscopic understandings of hysteretic behavior using ab initio calculations. *Phys. Rev. B* **79** (2009).
13. Kepenekian, M., Le Guennic, B. & Robert, V. Primary Role of the Electrostatic Contributions in a Rational Growth of Hysteresis Loop in Spin-Crossover Fe(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11498-11502 (2009).
14. Kepenekian, M., Robert, V., Le Guennic, B. & de Graaf, C. Energetics of [Fe(NCH)(6)](2+) Via CASPT2 Calculations: A Spin-Crossover Perspective. *J. Comput. Chem.* **30**, 2327-2333 (2009).
15. Karlström, G. et al. MOLCAS: a program package for computational chemistry. *Comput. Mater. Sci.* **28**, 222-239 (2003).

Chapitre 4

Inspections *ab initio* de complexes de porphyrine

« Si toute notre connaissance débute avec l'expérience, cela ne prouve pas qu'elle dérive toute de l'expérience. »

Kant, *Critique de la raison pure*.

Introduction

Les porphyrines ont été l'objet d'une intense activité aussi bien expérimentale que théorique depuis les années 1970, notamment à cause de leur rôle primordial dans les processus biologiques avec la famille des hèmes.^{1,2} Depuis, leurs propriétés ont été mises à profit dans la catalyse³ ou plus récemment l'électronique moléculaire.⁴⁻⁶

Ces efforts ne se sont pas limités à la synthèse de nouveaux matériaux. Ils ont également concerné la compréhension de la structure électronique de ces espèces. En particulier, une grande attention a été portée sur les complexes métalliques de porphyrines, étudiés par diverses méthodes spectroscopiques. L'ensemble de ces études met en évidence une forte interdépendance entre les propriétés structurales et les propriétés électroniques telles que la hiérarchisation des états de spin ou encore la distribution de la densité de spin au sein de la porphyrine.⁷ En parti-

culier, la nature de l'ion métallique, son nombre de coordination ou encore la nature chimique des substituants de la porphyrine jouent un rôle déterminant dans la déformation du cycle et le contrôle de ses propriétés.⁸⁻¹⁰

Ainsi, l'association de porphyrines substituées avec un centre métallique possédant une activité rédox, tel que le manganèse, s'avère être une voie prometteuse vers la synthèse de commutateurs moléculaires. Par exemple, cette stratégie a donné naissance, dans le Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique du CEA Grenoble, à une famille de porphyrines bridées potentiellement bistables (cf. figure 4.1).¹¹⁻¹⁵ Ces dernières possèdent la capacité de prendre deux conformations stables en fonction du rayon ionique du centre métallique. L'idée est donc d'exploiter cette bistabilité pour créer une espèce adoptant la configuration *open* ou *closed* selon l'état d'oxydation du système. On rentre alors dans un schéma carré tel que présenté dans le premier chapitre. Le changement de configuration affectant le potentiel rédox du complexe, le phénomène d'hystérésis prend place. Les propriétés rédox des porphyrines constituent ainsi un centre d'intérêt majeur en particulier dans la perspective d'applications.

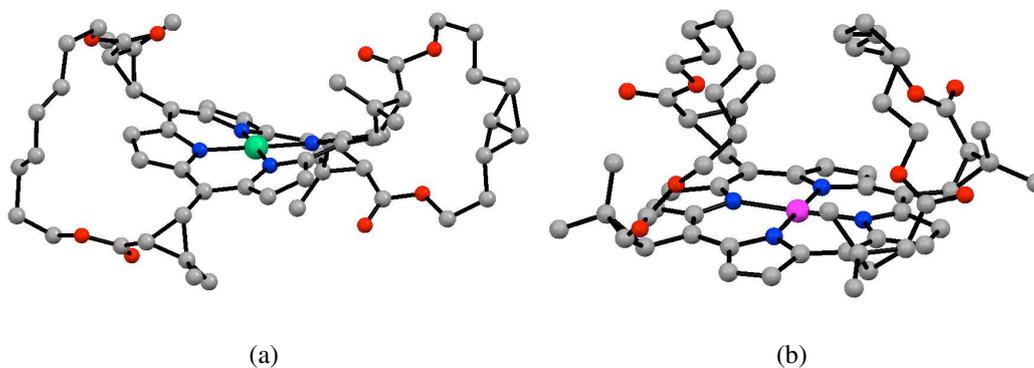


FIGURE 4.1 – Structures cristallographiques de (a) NiBCP-8 (*open*) et (b) ZnBCP-8 (*closed*). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés ici.

De façon générale, la présence de telles propriétés électroniques fortement couplées à la structure moléculaire dans ces composés a eu comme effet l'explosion des études théoriques sur les complexes de porphyrines menées le plus souvent grâce aux approches DFT.¹⁶⁻²² Toutefois, la propension de la porphyrine à ouvrir ses couches électroniques et à effectuer des transferts de

charges avec le métal, ainsi que la multiplication des couches ouvertes sur le centre métallique peuvent, parfois, mettre à mal la DFT pénalisée alors par sa nature monodéterminantale. En particulier, les complexes de manganèse(II) ou manganèse(III) qui possèdent jusqu'à cinq électrons célibataires sur le métal peuvent aboutir à de grandes difficultés de traitement.¹⁹

C'est dans ce contexte que se place ce chapitre dans lequel seront d'abord discutés les outils *ab initio* de la description des porphyrines de manganèse mis à l'épreuve sur la spectroscopie de basse énergie de ces espèces. Ensuite, la nature des structures électroniques des systèmes oxydés sera débattue. Enfin, les informations tirées des calculs *ab initio* seront collectées en un scénario possible susceptible de mettre en place une hystérèse rédox moléculaire. Nous montrerons en particulier comment les phénomènes de transferts de charge et de changement d'état de spin s'associent pour installer un comportement hystérétique.

4.1 Description quantique des porphyrines de manganèse(II)

4.1.1 Position du problème

Les complexes de porphyrines comptent fréquemment une cinquantaine d'atomes dans leur structure. Si ce nombre ne représente plus, aujourd'hui, une barrière infranchissable, il est une des raisons de l'avènement de la DFT dans le traitement quantique de ces systèmes au-delà des calculs Hartree-Fock. En particulier, dans les années 1990, A. Ghosh *et al.* ont conduit une série d'études sur des porphyrines libres substituées et déterminent, en assez bon accord avec les données expérimentales, les potentiels d'ionisation de ces espèces.^{20,23–25} L'étude des complexes de porphyrine par les méthodes DFT est également largement présente dans la littérature.^{15, 16, 18, 19, 21, 22, 26–28} Ces calculs s'attachent à la description de leur spectroscopie,^{14–16, 29–32} de la nature de la liaison métal–ligand,^{18, 22, 26, 27, 33–35} ou encore de la distribution électronique au sein du complexe.^{36–38}

Cependant, une difficulté apparaît de façon récurrente dans la conduite des études DFT, l'optimisation des géométries. En effet, la flexibilité des cycles porphyriniques génère une surface potentielle riche en minima locaux et devient, par conséquent difficile à sonder.³⁹ La flexibilité ne

permet pas de prédire *a priori* la déformation de la porphyrine par simple optimisation, surtout en l'absence de substituants. Dans la littérature, tous les systèmes porphyriniques optimisés partent d'une géométrie initiale prédéformée (*saddling*, *ruffling*) ou possèdent des substituants suffisamment encombrants pour forcer la déformation.²⁰⁻²⁶ De même, le positionnement du centre métallique vis-à-vis du plan défini par le cycle est délicat à définir.

Parmi les complexes de porphyrine, la structure des complexes de manganèse est particulièrement ardue à décrire. L'ion Mn^{2+} possède une configuration d^5 et ses états de plus basse énergie sont de spin 5/2 et 3/2. Expérimentalement, plusieurs indices (distances Mn-N, spectroscopie RPE, comportement magnétique) plaident pour un sextuplet fondamental pour le complexe MnTPP (TPP = tétraphénylporphyrine).⁴⁰⁻⁴³ Cet état fondamental n'est pas en accord avec les récentes études conduites en DFT sur le complexe MnP (P = porphine) qui prédisent un état fondamental quartet.^{16,19} En effet, les fonctionnelles GGA semblent incapables de placer correctement l'état de plus haut spin, contrairement aux fonctionnelles hybrides avec une forte participation d'échange exacte.¹⁹ Pour les complexes de manganèse(III) de configuration d^4 , les spectroscopies RMN de 1H et ^{13}C ont conduit à proposer une participation non négligeable d'un transfert de charge depuis le ligand vers le métal, laissant un radical cationique porphyrine (*i.e.* $[Mn(II)P^{\bullet}]^+$).⁴⁴ Ces études ont été récemment complétées par des inspections DFT qui décrivent un mécanisme de polarisation de spin rendant compte de la distribution de spins sur la porphyrine.⁴⁵ Afin d'avoir une image plus nette de la structure électronique des porphyrines de manganèse, nous avons complété ces études par des approches *a priori* plus aptes à décrire les structures électroniques mises en jeu dans ces complexes de manganèse.

4.1.2 Détails des calculs

L'importance du choix de l'espace actif dans l'étude des structures électroniques a été soulignée précédemment. L'espace actif choisi ici consiste en les 5 orbitales développées essentiellement sur les orbitales $3d$ de Mn et de 4 jeux d'orbitales liantes et anti-liantes du système π de la porphyrine. La question de la position de l'ion central vis-à-vis de la porphyrine étant posée, l'espace actif a été augmenté d'une orbitale de type σ décrivant la liaison Mn-porphyrine

(cf. figure 4.2). Pour les porphyrines de manganèse(II), un CAS[15,14] (15 électrons pour 14 orbitales) est finalement obtenu. Pour décrire la spectroscopie du système de façon quantitative, les effets de la corrélation dynamique sont ajoutés à l'approche CASSCF, suivie d'un traitement perturbatif CASPT2. la procédure CASPT2 est apparue mieux adaptée au problème traité ici.

Au cours de ces calculs, les atomes sont décrits par des bases de type ANO-RCC⁴⁶ avec les contractions respectives [7s6p5d3f2g1h], [4s3p1d], [3s2p1d], [3s2p1d] et [2s1p] pour le manganèse, le chlore, l'azote, le carbone et l'hydrogène.

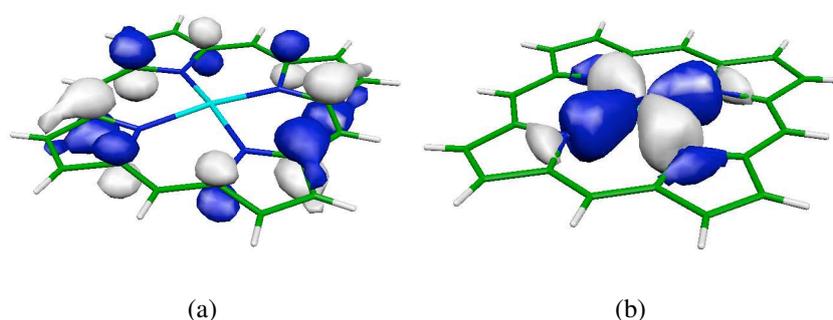


FIGURE 4.2 – Orbitales actives (a) π et (b) σ du CAS[15,14] pour [Mn(II)P].

D'autre part, des calculs DFT ont été conduits avec le code ADF07⁴⁷ et des bases triple- ζ pour chaque atome. Pour commencer, la spectroscopie de ces systèmes a été inspectée avec les fonctionnelles BP86,^{48,49} PBE⁵⁰ et OPBE⁵¹ qui donne une vision générale de la production des fonctionnelles GGA. La nature de l'état fondamental semblant dépendre fortement de la quantité d'échange exact prise en compte dans la fonctionnelle pour les complexes de manganèse, plusieurs fonctionnelles hybrides ont été utilisées au cours de cette étude : les très populaires B3LYP et PBE0, ainsi que les fonctionnelles BHandHLYP⁵² et KMLYP.⁵³ Cette sélection a été guidée par l'importance de l'énergie d'échange inhérente aux porphyrines de manganèse qui possèdent une couche d à moitié remplie. La fonctionnelle PBE0 compte 25% d'échange exacte en complément de l'approche GGA PBE. BHandHLYP est construite sur 50% d'échange Hartree-Fock et 50% de la fonctionnelle BLYP. La dernière fonctionnelle KMLYP compte 55,7% d'échange Hartree-Fock.

Comme précisé plus haut, le but était d'étudier la spectroscopie de porphyrines de manganèse et son lien avec la géométrie du complexe. Toutefois, la flexibilité, ainsi que nous l'avons précisé, interdit toute procédure d'optimisation de géométrie efficace.³⁹ Par conséquent, les calculs n'ont pas été conduits sur des structures optimisées mais sur les structures cristallographiques disponibles de complexes de tétraphénylporphyrine (TPP, cf. figure 4.3).

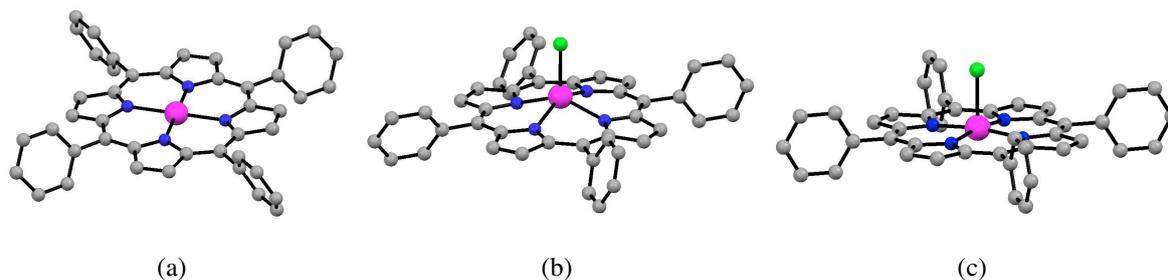


FIGURE 4.3 – Structures cristallographiques de (a) $[\text{MnTPP}]$,⁴² (b) $[\text{MnTPPCl}]^-$,⁵⁴ et (c) $[\text{MnTPPCl}]$.⁵⁵ Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

La structure présentée en (a) est quasiment plane, avec un faible déplacement de l'ion manganèse hors du plan (0,19 Å) et un diamètre important pour la cavité 4,16 Å (distance entre deux atomes d'azote diamétralement opposés).⁴² Dans le complexe (b), le manganèse est pentacoordonné et forme une pyramide à base carrée avec un déplacement de 0,64 Å par rapport au plan moyen défini par les atomes d'azote. La cavité est réduite par rapport à (a) avec un diamètre de 4,09 Å. De plus, la porphyrine se déforme légèrement pour former un dôme.⁵⁴ Enfin, une structure présentant une cavité réduite a été obtenue en considérant une espèce de manganèse(III) (c), avec un déplacement du métal de 0,16 Å et une cavité de 3,99 Å.⁵⁵

Partant de ces structures, les quatre groupes phényles, qui exercent une influence négligeable sur le spectre de basse énergie, ont été remplacés par des hydrogènes pour donner la plus simple porphyrine, la porphine (P), traitée en symétrie C_{2v} . L'utilisation d'un tel modèle pour étudier des structures plus élaborées a été justifiée lors de précédents calculs.²⁶ Dans le cas des structures (b) et (c), l'atome de chlore a également été retiré et le nombre d'électrons modifié pour construire une espèce $[\text{MnP}]$ neutre. Les structures ainsi bâties sont respectivement désignées par **1**, **2** et **3** dans la suite. Cette stratégie nous permet d'obtenir des géométries représentatives de

différentes porphyrines (tailles des cavités, déplacements du métal par rapport) sans avoir à réoptimiser ce qui conduit inmanquablement à des géométries planes de la porphyrine en l'absence de groupements encombrants.

La nature de l'état fondamental est très discutée dans le cas de la DFT. Ainsi, des calculs à partir d'une fonctionnelle GGA suggèrent que l'état quartet reste fondamental pour des valeurs du déplacement de Mn par rapport au plan moyen de la porphyrine (noté h) de $h = 0,37 \text{ \AA}$.¹⁶ Pour $h = 0 \text{ \AA}$, le sextet se trouve 0,47 eV au-dessus de l'état fondamental quartet. Ce problème a été inspecté en traçant les courbes d'énergie potentielle pour le quartet et le sextet, en fonction du paramètre h (cf. figure 4.4) par les méthodes CASPT2 et DFT.

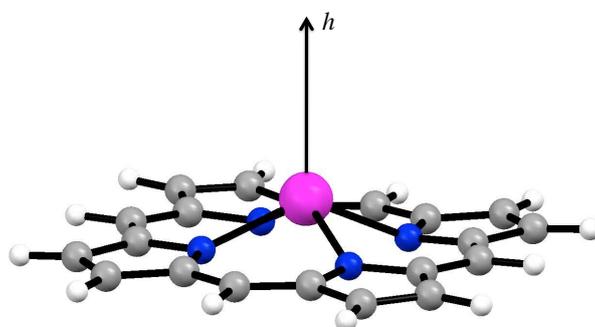


FIGURE 4.4 – Coordonnée h pour les courbes d'énergie potentielle.

4.1.3 Performances comparées des méthodes CASPT2 et DFT

Les résultats de ces calculs sont présentés sur la figure 4.5 (pour **1**) et dans la table 4.1. Signalons dès à présent que pour les calculs CAS[15,14]PT2 (courbes continues), l'état haut spin $S = 5/2$ est plus stable que l'état $S = 3/2$, en accord avec les données expérimentales. Quelle que soit la position de l'ion manganèse, le gap quartet–sextet, $E(2S + 1 = 4) - E(2S + 1 = 6)$, est d'au moins 1,37 eV. De plus, la courbe d'énergie potentielle du sextet est très plate, avec une variation d'énergie inférieure à 0,1 eV pour h allant de 0 à 0,45 \AA . Ce résultat fournit un élément d'explication dans les difficultés rencontrées dans la détermination des structures des complexes [MnP],⁵⁴ puisque l'ion manganèse(II) est susceptible de se déplacer sous l'influence d'une per-

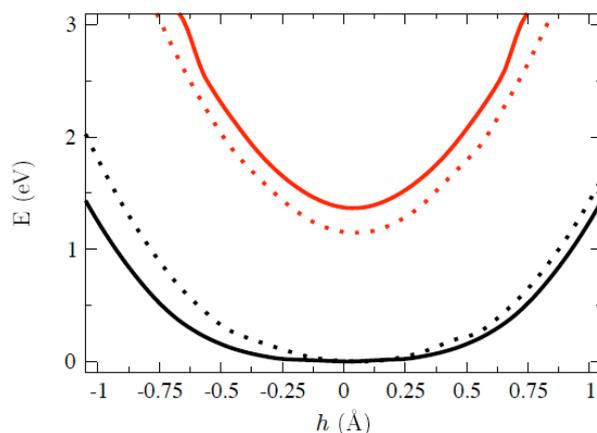


FIGURE 4.5 – Courbes d’énergie potentielle pour le complexe **1**. Les lignes noires et rouges correspondent respectivement aux états sextet et quartet, les courbes continues et pointillées aux calculs CASPT2 et DFT/KMLYP.

turbation extérieure. Ces calculs ont été complétés par les études DFT du gap quartet–sextet en utilisant différentes fonctionnelles. Les résultats sont donnés dans la table 4.1 et confirment que plus la part d’échange exact est importante, plus l’état sextet est stabilisé par rapport au quartet. Ce résultat attendu souligne cependant la grande sensibilité à la nature de la fonctionnelle.

TABLE 4.1 – Différences d’énergie quartet–sextet (eV) pour les complexes **1**, **2** et **3** calculées par les méthodes CASPT2, DFT hybrides et non-hybrides.

	CASPT2	KMLYP	BHandHLYP	PBE0	B3LYP	PBE	BP86	OPBE
1	1,37	1,15	0,95	0,65	0,32	-0,13	-0,13	-0,10
2	1,26	1,10	0,90	0,59	0,28	-0,19	-0,25	-0,15
3	0,68	0,58	0,54	0,08	-0,16	-0,55	-0,71	-0,49

Malgré son usage routinier dans le calcul de structure électronique, B3LYP sous-estime nettement le gap quartet–sextet. Afin d’accorder les conclusions CASPT2 et DFT, un taux d’échange exact très important doit être incorporé (55,7% pour KMLYP). Ce phénomène a été décrit pour les porphyrines de fer(II)⁵⁶ avec la compétition entre les état triplet et quintuplet. Dans notre cas, toutes les fonctionnelles GGA échouent dans la description de l’état fondamental.

Par la suite, les conséquences des modifications de la taille de la cavité sur la spectroscopie de basse énergie ont été estimées. Comme le montrent les calculs CASPT2 sur les complexes **2** et **3**, la hiérarchie des états de spin est conservée malgré les déformations (cf. table 4.1). A nouveau, quelle que soit le déplacement h de l'ion manganèse, le sextet demeure l'état fondamental, bien que le gap énergétique soit largement réduit pour le complexe **3**, caractérisé par une réduction de $\sim 0,1$ Å de la cavité par rapport à **1**.

4.2 Cas des porphyrines de manganèse(III)

L'intérêt initial pour les porphyrines de manganèse était motivé par la possibilité de générer une bistabilité rédox au niveau moléculaire grâce à ces systèmes. Pour compléter l'étude précédente, la spectroscopie du complexe [MnPCl] a été inspectée à partir de la structure cristallographique simplifiée **3**. La non-innocence de la porphyrine, *i.e.* sa capacité à ouvrir ses couches électroniques, est bien connue^{44,45} mais reste assez peu décrite. Ainsi, la structure [MnPCl] soulève la question de la participation des configurations respectives [Mn(III)PCl] et [Mn(II)P•Cl].

4.2.1 Spectroscopie de basse énergie de [MnPCl]

La spectroscopie de ce complexe [MnPCl] a été conduite avec le même espace actif que précédemment, *i.e.* les orbitales $3d$ de Mn, quatre jeux d'orbitales (π, π^*) et l'orbitale σ (cf. figure 4.2). Formellement, le manganèse a perdu un électron par rapport au complexe [MnP], l'espace actif résultant compte donc 14 électrons pour 14 orbitales (CAS[14,14]). Les calculs ont été menés avec la symétrie C_{2v} .

Les calculs CAS[14,14]PT2 établissent la présence d'un état fondamental quintet dominé par la configuration électronique Mn(III)PCl (cf. table 4.2). L'état à transfert de charge critique Mn(II)P•Cl est un heptet et se trouve 1,74 eV plus haut en énergie. Par ailleurs, deux états triplets se situent à 1,44 et 1,53 eV. L'état à transfert de charge reste donc inaccessible sans une

stabilisation préalable. Une stratégie consiste alors à réduire la répulsion électronique engendrée par le saut de l'électron depuis la porphyrine vers l'ion métallique.

La même inspection a donc été menée sur le complexe $[\text{MnP}]^+$ construit à partir de la même structure simplifiée **3**. L'écart énergétique entre les états quintet et heptet a été calculé en fonction de la position de l'ion métallique par rapport au plan h (cf. figure 4.4). De plus, des calculs CAS+S supplémentaires ont permis d'inspecter en détail la structure électronique.

TABLE 4.2 – Spectre de basse énergie des excitations verticales (eV) calculé au niveau CAS[14,14]PT2 pour $[\text{MnPCI}]$ et $[\text{MnP}]^+$ à partir de la structure cristallographique **3**. L'énergie de référence est celle de l'état ${}^5\text{A}_2$.

	${}^5\text{A}_2$	${}^3\text{B}_1$	${}^3\text{B}_2$	${}^7\text{A}_2$
$[\text{MnPCI}]$	0	1,44	1,53	1,74
$[\text{MnP}]^+$	0	1,70	2,63	0,68

4.2.2 Oxydation des complexes de manganèse(II) : Mn(III)P^+ vs. $\text{Mn(II)P}^{\bullet+}$

D'après les calculs CASPT2 (cf. table 4.2), l'état de spin $S = 2$ reste l'état fondamental pour l'espèce $[\text{MnP}]^+$. Néanmoins, l'état $S = 3$, dominé par la configuration Mn(II)P^{\bullet} issue du transfert de charge du ligand vers le métal, est fortement stabilisé par l'absence du contre-ion et devient même le premier état excité. Il provient d'un couplage ferromagnétique entre les spins $s_1 = 5/2$ de l'ion manganèse(II) et $s_2 = 1/2$ du radical porphyrine P^{\bullet} .

De plus, l'état fondamental de $[\text{MnP}]^+$ est bien plus sensible à la position du manganèse vis-à-vis de la porphyrine que $[\text{MnP}]$ (cf. figure 4.6). L'état excité ${}^7\text{A}_2$ présente, au contraire, une courbe d'énergie potentielle assez plate avec deux minima pour $|h| = 0,35 \text{ \AA}$. Même si l'état ${}^5\text{A}_2$ demeure l'état fondamental pour cette valeur de déformation, une différence d'énergie adiabatique peut être calculée entre les deux états de spin à 0,64 eV.

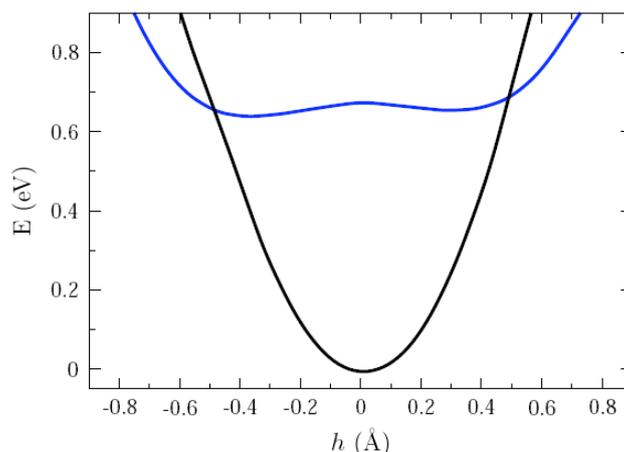


FIGURE 4.6 – Courbes d'énergie potentielle CAS[14,14]PT2 des états 5A_2 (courbe noire) et 7A_2 (courbe bleue). L'état à transfert de charge $Mn(II)P^{\bullet}$ possède un minimum décalé vers $h \pm 0,35 \text{ \AA}$.

Pour analyser l'effet des transferts de charge dans $[MnP]^+$, la corrélation dynamique a également été prise en compte dans le cadre décontracté offert par la méthode CAS+S (cf. chapitre 2). Deux approches ont alors été adoptées, (i) l'espace actif a été réduit aux orbitales $3d$ ainsi que deux orbitales π résultant en un CAS[8,7] (cf. figure 4.2), et (ii) afin d'examiner les importances respectives des transferts de charge σ et π , cet espace actif a été augmenté de l'orbitale σ pour former le CAS[10,8].

La comparaison entre les calculs CAS[8,7]+S et CAS[10,8]+S (cf. figure 4.7) permet d'analyser les effets des transferts de charge. A partir du premier espace actif CAS[8,7], l'état fondamental est un heptet tandis que le quintet se trouve 0,24 eV plus haut en énergie. Le désaccord avec les calculs de référence CAS[14,14]PT2 peut être interprété par la lecture de la fonction d'onde. Bien que la configuration majoritaire de l'état $S = 2$ soit $\sigma^2\pi^2d^4$, une contribution non négligeable (9,7%) de la configuration $\sigma^1\pi^2d^5$, qui correspond à un transfert de charge σ du ligand vers le métal, est calculée. Ce résultat suggère que les orbitales σ et π sont simultanément impliquées et devraient donc être traitées au même niveau. Ainsi, par le traitement CAS[10,8]+S, les résultats CASPT2 sont retrouvés avec un quintet fondamental. De plus, la contribution $\sigma^1\pi^2d^5$ est réévaluée à 21%. Au contraire, l'état de spin $S = 3$ est largement dominé par la configuration

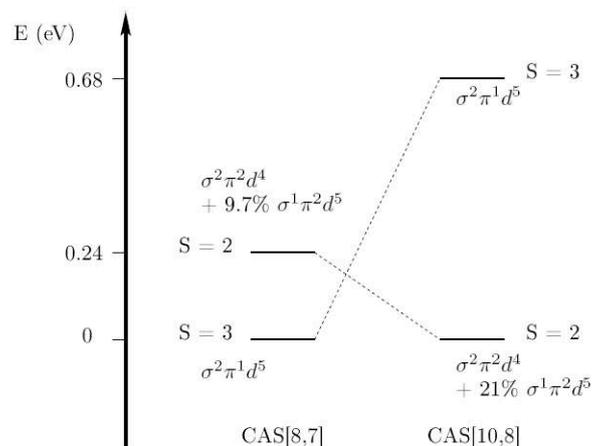


FIGURE 4.7 – Différences d'énergie (eV) des états $S = 2$ et $S = 3$ calculées au niveau CAS+S à partir des espaces actifs CAS[8,7] et CAS[10,8] (pour $h = 0 \text{ \AA}$). L'énergie de l'état fondamental est prise comme référence.

$\sigma^2 \pi^1 d^5$, soit un transfert π du ligand vers le métal tandis que le poids de la configuration $\sigma^1 \pi^2 d^5$ est inférieur à 0,2%.

Ces inspections mènent à la conclusion que la spectroscopie de basse énergie de $[\text{MnP}]^+$ est régie par une compétition entre les transferts de charge σ et π du ligand vers le métal. Chaque chemin du transfert entrave l'autre ce qui débouche sur une hiérarchisation des états de spin. La grande versatilité de ces systèmes est à nouveau mise en évidence par l'inspection microscopique de leur structure électronique.

4.3 Scénario pour une hystérèse moléculaire

Rappelons le schéma de principe d'une hystérésis rédox moléculaire (cf. figure 4.8). L'idée est d'obtenir une modification de la molécule active entre les étapes d'oxydation et de réduction. Habituellement, la stratégie consiste à obtenir un changement de configuration susceptible d'affecter les potentiels d'oxydoréduction comme dans le cas des porphyrines bridées présentées précédemment (cf. figure 4.1). Une autre possibilité serait d'impliquer deux parties différentes

de la molécule entre les étapes d'oxydation et de réduction. Dans cette optique, l'état à transfert de charge $[\text{Mn(II)P}^\bullet]^+$ est susceptible de jouer un rôle décisif.

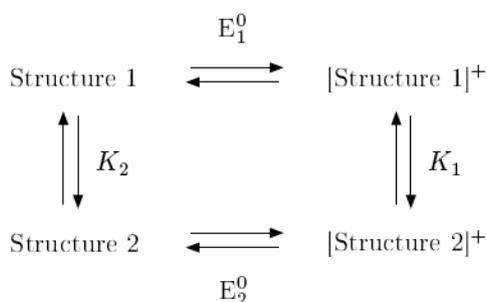


FIGURE 4.8 – Schéma de principe d'une hystérésis rédox moléculaire. E_1^0 et E_2^0 sont les potentiels standard d'oxydoréduction des structures 1 et 2 ; K_1 est la constante d'équilibre entre les formes oxydées, K_2 entre les forme réduites.

Une des conclusions de l'étape précédente était l'existence d'un état à transfert de charge $S = 3$ proche en énergie (0,64 eV) avec un minimum décalé de $h = 0,35 \text{ \AA}$ par rapport à l'état fondamental de spin $S = 2$ (cf. figure 4.6). Ces courbes rappellent avec insistance celles observées dans le cas de composés à transition de spin ou à tautomérisme de valence (cf. figure 4.9). Ainsi, bien que le quintet reste l'état fondamental, la possibilité d'observer un changement de

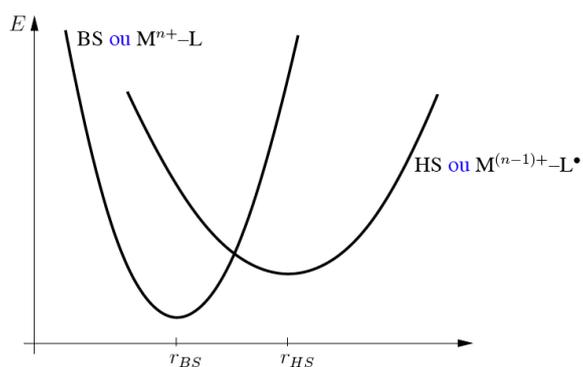


FIGURE 4.9 – Courbes d'énergie potentielle pour des complexes à transition de spin (BS et HS) ou de complexes à tautomérisme de valence ($\text{M}^{n+}-\text{L}$ et $\text{M}^{(n-1)+}\text{L}^\bullet$).

spin $S = 2 \rightarrow S = 3$ couplé avec un transfert de charge sous l'effet d'une perturbation extérieure, *i.e.* un phénomène de tautomérisme de valence, peut être anticipée. En effet, une augmentation de la position d'équilibre de l'état de plus haut spin ($h \sim 0,45 \text{ \AA}$) devrait conduire à un état heptet métastable.

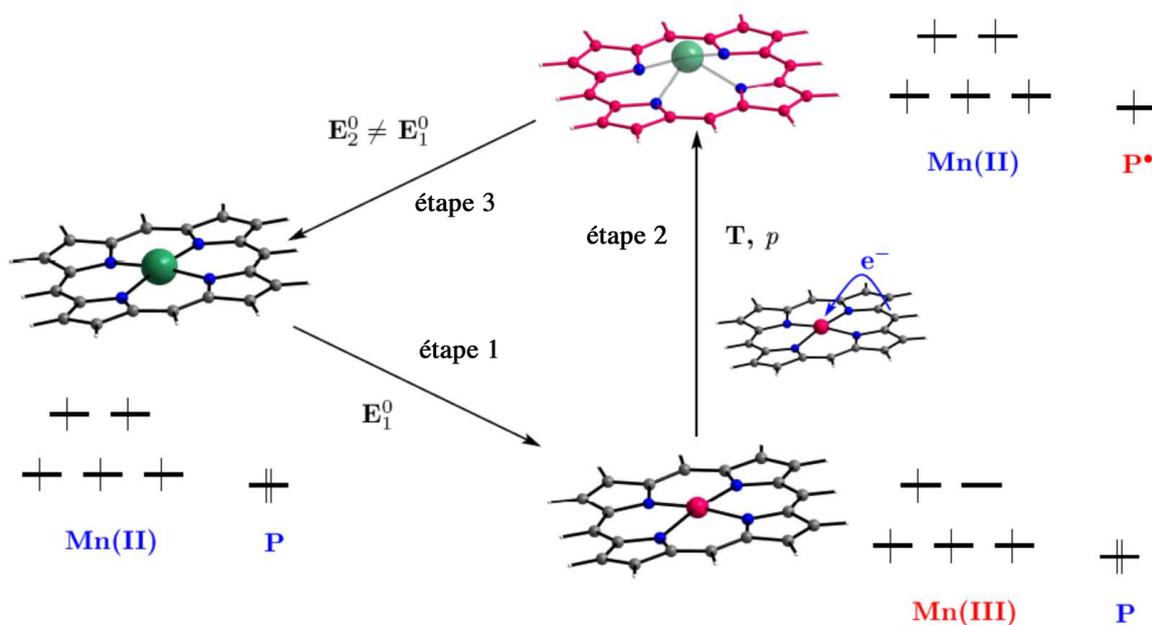


FIGURE 4.10 – Scénario proposé pour une hystérésis rédox dans les porphyrines de manganèse. L'étape 1 d'oxydation conduit à l'espèce $[\text{Mn(III)P}]^+$. Le transfert de charge au cours de l'étape 2 laisse une couche ouverte sur la porphyrine. Ainsi, la troisième étape de réduction est associée au potentiel E_2^0 , différent du potentiel d'oxydation E_1^0 de l'étape 1. La couleur rouge indique la position du défaut électronique (Mn après la première étape 1, le cycle de porphyrine après l'étape 2).

Ainsi, un scénario aboutissant à une hystérésis rédox moléculaire sur les porphyrines de manganèse tirant profit de cette bistabilité pourrait être le suivant (cf. figure 4.10). L'espèce $[\text{MnP}]$ est oxydée (E_1^0 , étape 1) et génère $[\text{Mn(III)P}]^+$. En dépit de la non-innocence des porphyrines, nos calculs indiquent que le centre Mn est le lieu privilégié pour l'oxydation. Puis, un stimulus extérieur est appliqué (température ou pression) et l'espèce oxydée $[\text{MnP}]^+$ subit le changement

de spin accompagné du transfert de charge (étape 2). Enfin, la réduction de $[\text{Mn(II)P}^\bullet]^+$ prend place pour un potentiel E_2^0 différent de E_1^0 puisque la dernière étape consiste en la réduction de l'unité P^\bullet (étape 3). Suivant ce schéma, les étapes 1 et 3 impliquant des fragments différents du complexe, l'activité rédox résultante présentera une hystérèse rédox.

Un enjeu important est donc de stabiliser la forme à transfert de charge $[\text{Mn(II)P}^\bullet]^+$ vis-à-vis de la forme $[\text{Mn(III)P}]^+$. Une des stratégies envisagées consiste à substituer les porphyrines par des groupements donneurs à la manière des systèmes *push-pull* utilisés dans la synthèse de matériaux possédant une activité en optique non-linéaire. Une alternative serait d'encombrer fortement la périphérie de la porphyrine afin de déformer le système π et diminuer la conjugaison.

Suivant ces idées, et sur les conseils des expérimentateurs, des calculs prospectifs sont en cours sur des porphyrines substituées par des groupements donneurs d'une part et des substituants aptes à déformer la porphyrine d'autre part.

Conclusion

La recherche de systèmes rédox bistables a mené expérimentateurs et théoriciens à considérer avec attention les complexes de porphyrine. En effet, la flexibilité du cycle ainsi que son aptitude à céder ou gagner des électrons font de ces objets des cibles de choix.

Toutefois ces propriétés qui font leur force s'accompagnent également de grandes difficultés dans le traitement quantique de ces composés, en particulier dans l'association manganèse-porphyrine. Les calculs CASPT2 et DFT menés ici sur diverses structures de porphyrines de manganèse ont permis d'élaborer les conditions de calcul permettant de décrire de façon fiable la spectroscopie de ces riches composés. De plus, la spectroscopie des porphyrines de manganèse(III) a été inspectée puis interprétée comme le résultat d'une compétition entre transfert σ non négligeable (plus de 20% de la fonction d'onde) qui favorise l'état de spin $S = 2$, et le transfert π qui soutient l'état de spin $S = 3$. En l'absence de contre-ion, ces deux états sont proches en énergies et correspondent respectivement aux configurations Mn(III)P et Mn(II)P $^{\bullet}$. Les géométries les plus favorables de ces états diffèrent sensiblement, impliquant une mobilité de l'ion manganèse.

Partant des ces informations extraites des calculs *ab initio*, un scénario entremêlant l'activité rédox et le phénomène de transfert de charge accompagné d'un changement de spin est établi. La stratégie adoptée ici ne s'appuie plus sur une modification de la configuration du complexe entre les étapes d'oxydation et de réduction, mais prend parti du transfert de charge provoqué par une stimulation extérieure. Les conditions de réalisation de ce script ne sont pas encore réunies, mais des propositions de synthèse émergent de calculs prospectifs inspirés par les considérations présentes dans le domaine de l'optique non-linéaire.

Bibliographie

- [1] Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411–1456.
- [2] Mansuy, D. *C. R. Chimie* **2007**, *10*, 392-413.
- [3] Cheung, K.-C.; Wong, W.-L.; Ma, D.-L.; Lai, T.-S.; Wong, K.-Y. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2367-2385.
- [4] Liu, Z.; Yasseri, A. A.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. *Science* **2003**, *302*, 1543-1545.
- [5] Li, C.; Fan, W. D.; Lei, B.; Zhang, D. H.; Han, S.; Tang, T.; Liu, X. L.; Liu, Z. Q.; Asano, S.; Meyyappan, M.; Han, J.; Zhou, C. W. *App. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1949-1951.
- [6] Li, Q. L.; Mathur, G.; Gowda, S.; Surthi, S.; Zhao, Q.; Yu, L. H.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F.; Misra, V. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 133-137.
- [7] Choe, Y.-K.; Nakajima, T.; Hirao, K.; Lindh, R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3837-3845.
- [8] Scheidt, W. R. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 339-345.
- [9] Cheng, R.-J.; Chen, P.-Y.; Gau, P.-R.; Chen, C.-C.; Peng, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2563-2569.
- [10] Fujii, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5936–5937.
- [11] Gazeau, S.; Pécaut, J.; Marchon, J.-C. *Chem. Commun.* **2001**, 1644-1645.
- [12] Gazeau, S.; Pécaut, J.; Haddad, R.; Shelnut, J. A.; Marchon, J.-C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2956-2960.
- [13] Haddad, R. E.; Gazeau, S.; Pécaut, J.; Marchon, J.-C.; Medforth, C. J.; Shelnut, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1253-1268.
- [14] Maheut, G.; Castaings, A.; Pécaut, J.; Daku, L. M. L.; Pescitelli, G.; Di Bari, L.; Marchon, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6347-6356.
- [15] Daku, L. M. L.; Castaings, A.; Marchon, J.-C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5164-5176.
- [16] Liao, M.-S.; Watts, J. D.; Huang, M.-J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1941-1949.
- [17] Cheng, R.-J.; Wang, Y.-K.; Chen, P.-Y.; Han, Y.-P.; Chang, C.-C. *Chem. Commun.* **2005**, 1312-1314.
- [18] Cheng, R.-J.; Lee, C.-H.; Chao, C.-W. *Chem. Commun.* **2009**, 2526-2528.

- [19] Leung, K. ; Rempe, S. B. ; Schultz, P. A. ; Sproviero, E. M. ; Batista, V. S. ; Chandross, M. E. ; Medforth, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3659-3668.
- [20] Ghosh, A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 189-198.
- [21] Ghosh, A. ; Vangberg, T. ; Gonzalez, E. ; Taylor, P. R. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 345-356.
- [22] Ghosh, A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 943-954.
- [23] Gassman, P. G. ; Ghosh, A. ; Almlöf, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9990-10000.
- [24] Almlöf, J. ; Fisher, T. H. ; Gassman, P. G. ; Ghosh, A. ; Haeser, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10964-10970.
- [25] Ghosh, A. ; Gassman, P. G. ; Almlöf, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1932-1940.
- [26] Liao, M.-S. ; Scheiner, S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 205-219.
- [27] Cheng, R.-J. ; Chen, P.-Y. ; Lovell, T. ; Liu, T. ; Noodleman, L. ; Case, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6774-6783.
- [28] Ribas-Ariño, J. ; Novoa, J. ; Miller, J. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2600-2611.
- [29] Mack, J. ; Asano, Y. ; Kobayashi, N. ; Stillman, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17697-17711.
- [30] Berrios, C. ; Cardenas-Jiron, G. I. ; Marco, J. F. ; Gutierrez, C. ; Ureta-Zanartu, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2706-2714.
- [31] Jha, P. C. ; Minaev, B. ; Agren, H. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 074302.
- [32] Ling, Y. ; Zhang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6386-6388.
- [33] Ghosh, A. ; Gonzalez, E. ; Vangberg, T. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1363-1367.
- [34] Wondimagegn, T. ; Ghosh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5680-5683.
- [35] Conradie, J. ; Ghosh, A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 243-248.
- [36] Dey, A. ; Ghosh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3206-3207.
- [37] Johansson, M. P. ; Sundholm, D. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 3229-3236.
- [38] Gonzalez, E. ; Ghosh, A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9981-9989.
- [39] Vangberg, T. ; Ghosh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12154-12160.

- [40] Gonzalez, B. ; Kouba, J. K. ; Yee, S. ; Reed, C. A. ; Kirner, J. F. ; Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3247-3249.
- [41] Kirner, J. F. ; Scheidt, W. R. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2081-2086.
- [42] Kirner, J. F. ; Reed, C. A. ; Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1093-1101.
- [43] Kirner, J. F. ; Reed, C. A. ; Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2557-2563.
- [44] Turner, P. ; Gunter, M. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1406-1415.
- [45] Cheng, R.-J. ; Chang, S.-H. ; Hung, K.-C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1948-1950.
- [46] Roos, B. O. ; Lindh, R. ; Malmqvist, P.-A. ; Veryazov, V. ; Widmark, P.-O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575-6579.
- [47] te Velde, G. ; Bickelhaupt, F. M. ; Baerends, E. J. ; Fonseca Guerra, C. ; van Gisbergen, S. J. A. ; Snijders, J. G. ; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931-967.
- [48] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [49] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [50] Perdew, J. P. ; Burke, K. ; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [51] Handy, N. C. ; Cohen, A. J. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403-412.
- [52] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377.
- [53] Kang, J. K. ; Musgrave, C. B. J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11040.
- [54] VanAtta, R. B. ; Strouse, C. E. ; Hanson, L. K. ; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1425-1434.
- [55] Cheng, B. ; Scheidt, W. R. *Acta Cryst. C* **1996**, *52*, 361-363.
- [56] Scherlis, D. A. ; Estrin, D. A. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *87*, 158-166.

Publication liée

Ab initio Inspection of Manganese Porphyrin Spin States : Towards Candidates for Redox Bistability

Mikaël Kepenekian, Adrian Calborean, Valentina Vetere, Boris Le Guennic, Vincent Robert,

Pascale Maldivi

submitted

Ab initio Inspection of Manganese Porphyrin Spin States: Towards Candidates for Redox Bistability

Mikael Kepenekian^{a,b}, Adrian Calborean^a, Valentina Vetere^{a,c}, Boris Le Guennic^b, Vincent Robert^{b},
Pascale Maldivi^{a*}*

^aCEA, INAC, SCIB, Laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination & UJF, LCIB, UMR_E 3 CEA-UJF & CNRS, FRE 3200, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France.

^bUniversité de Lyon, Laboratoire de Chimie, CNRS-Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France.

^cUniversité de Toulouse, Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, UMR5626, 118 route de Narbonne, F-31062, Toulouse Cedex, France

*e-mail : vincent.robert@ens-lyon.fr, pascale.maldivi@cea.fr

Abstract

The low-energy spectroscopies and redox potentiality of Mn-porphyrin (MnP) complexes were investigated using complete active space and subsequent perturbative treatment (CASPT2) as well as DFT-based calculations. Starting from the available crystallographic data of MnP systems, it is shown that whatever the relative position of the Mn(II) ion with respect to the porphyrin cavity, the high-spin state $S = 5/2$ of the [MnP] unit lies much lower in energy than the intermediate $S = 3/2$ state. Not only these results are in agreement with experimental observations, but they also differ from previous theoretical conclusions. In quest of redox bistability, the energetics of the Mn(III)PcI complex was then examined by means of multireference CASPT2 and complementary configuration interaction CIS calculations. Using a valence-bond-like analysis of the wavefunction, it is shown that the spin-state ordering is governed by a competition between σ and π ligand-to-metal charge transfers contributions. As the axial anionic ligand is removed, the excited charge transfer $S = 3$ [Mn(II)P*]⁺ state is strongly stabilized and lies 0.64 eV above the $S = 2$ [Mn(III)P]⁺ ground state. Moreover, the antibonding character of the sollicitated d orbitals pushes the manganese ion out of the porphyrin ring by 0.35 Å. Energetically, one cannot exclude to observe a $S = 2$ to $S = 3$ spin change coupled to the charge transfer, a feature of valence tautomerism phenomenon. As a major conclusion, the oxidation/reduction steps of a [MnP] complex can be operated at different potentials since the Mn ion and the porphyrin act as oxidation and reduction centers, respectively. These results not only confirm the rather versatility of the [MnP] moiety but also demonstrate that redox and spin bistability might be entangled in this class of compounds.

Introduction

The prominent role of porphyrin-based complexes in biological processes as in heme active sites^{1,2} has stimulated intense works from both experimental and theoretical communities since the seventies. Besides, much attention has been paid to the electronic structures of metal porphyrin complexes, using various structural and spectroscopic investigations. They all evidence the strong and unique relationship between structural features and electronic properties, such as spin states ordering and spin density distributions.³ Especially, the coordination numbers, axial ligation, substituents on the porphyrin and nature of the metal ion are known to play determinant roles both in the deformation of the porphyrinic core and in the control of their electronic properties.⁴⁻⁸ In these studies, NMR proved to be remarkably efficient, both for structural investigations and for probing their electronic behavior through paramagnetic NMR.^{9,10} Depending on the symmetry of the coordination sphere, the bonding interactions between the metal ion and the macrocycle are modified and intriguing NMR shifts patterns are observed. Besides, the coordination number is likely to influence the nature of the deformation (so-called saddle *vs.* ruffled) and to eventually give rise to different competing spin states.⁵ Finally, the nature of the axial ligand in such complexes is also of prime importance.⁶ In particular, it was demonstrated that the chemical shift signal of the axial cyanide ligand can be correlated to the presence of different electronic configurations.¹¹ As a consequence, these unique spectroscopic properties have greatly stimulated theoretical investigations. Indeed, quantum chemistry descriptions of metalloporphyrins are well-documented in the literature, especially after the advent of density functional theory (DFT) methods.^{8,12-15 16-19} In the light of the large amount of chemical and spectroscopic data, this class of coordination compounds is also considered as good candidates for quantum chemistry benchmarking.^{14,15,20,21}

Such remarkable interplay has also lead to intense efforts to take advantage of these features for different applications (health, catalysis, molecular materials). In particular, metalloporphyrins have been

recently investigated for the storage of information taking advantage of charge transfers effects.²²⁻²⁵ The association of a redox metal center such as manganese, and functionalization of the porphyrin has turned out to be a promising route in the design of molecular switches.^{26,27}

Whatever the pursued goal, fundamental or applied, these are key elements combining experimental and theoretical expertises. In the course of our fundamental studies in this area, it became necessary to better understand the particular relationships between the electronic structure of Mn(II) and Mn(III) porphyrins and their structural features. As early as the 1970s, Reed and coll. reported X-ray determinations on crystalline manganese tetraphenylporphyrine (MnTPP)^{28,29} and the refinement of the diffraction data with the Mn(II) atom positioned at the inversion center led to an unrealistically large thermal parameter (root-mean-square displacement 0.35 Å). However, the latter parameter can be significantly reduced by allowing the Mn(II) ion to move out of the plane. The question about a static or dynamic displacement process remains unclear even after low-temperature determination.²⁹

Among metalloporphyrin complexes, the electronic structures of manganese complexes are even more controversial. The low-lying spin states of the Mn(II) ion (*i.e.* d^5 electronic configuration) are 5/2 (high spin) and 3/2 (intermediate spin). Several experimental clues (Mn-N distances, EPR, magnetic data) have unambiguously shown that the sextuplet is the ground state.²⁸⁻³⁰ In contrast, from the early extended Hückel calculations³¹ to more recent DFT studies^{8,14} [Mn(II)P] (P = porphin) is predicted to exhibit a quartet ground state. In particular, it seems that GGA functionals are unable to reproduce the high-spin character of the ground state, whereas hybrid functionals with a non-negligible exact exchange contribution do predict the correct spin state ordering.¹⁴ For Mn(III) complexes (*i.e.* d^4 electronic configuration), a non-negligible contribution of the porphyrin cation radical [Mn(III)P']⁺ has been proposed to justify the ¹H and ¹³C NMR data.³² More recently, a spin polarization mechanism has emerged from DFT calculations to rationalize the spin distribution upon the TPP macrocycle.³³ Despite the importance of such analysis, we felt that multireference calculations would complement the existing but still controversial microscopic understanding of Mn(II) and Mn(III) porphyrin complexes.

In this context, our goal was twofold. First, we examined the low-energy spectroscopy of Mn(II) and Mn(III) porphyrin complexes using wavefunction-based and DFT approaches. Particular attention was paid to the influence of structural parameters on the electronic states ordering. Thus, starting from well-characterized structures depicted in the literature we looked into the influence of the distortion of the porphyrinic core, the size of the cavity and the axial coordination by a chloride ion. Indeed, the metal ion size (and thus the cavity dimensions) is known to influence the distortion of the porphyrinic plane.⁴ This latter effect may possibly modify the resonance structure of the core and lead to a possible non-innocent behavior of the porphyrin moiety. Then, in the search for redox bistability, we were also concerned with the possible structural rearrangements as the Mn(II) ion is formally oxidized into Mn(III). This understanding is crucial to identify the key molecular parameters to ever improve the design of new families of porphyrins for information storage. With this particular goal in mind, our present investigation aims at filling part of the gap between the electronic structure modifications (spin changes and charge transfer) and the understanding of molecular species able to act as permanent memory components.

Computational details

Ab initio quantum chemical calculations are powerful tools to extract information upon the excitation energies and to eventually produce microscopic representations of the ground and excited states. Both DFT-based and explicitly correlated approaches have reached a level of accuracy which allows one to give some relevant insights into the electronic phenomena. Nevertheless, it is known that some care must be taken to properly define energy spectrum of open-shell systems³⁴⁻³⁶ Explicitly correlated calculations are particularly appealing since (i) they manipulate the exact Hamiltonian, and (ii) the multireference character of the wavefunction gives access to important information with respect to the weights of the different configurations.

In a configurations interaction method, the zeroth-order wavefunction is formed by a linear expansion of Slater determinants. Such description is accessible by means of Complete Active Space Self-

Consistent Field (CASSCF)³⁷ calculations which incorporate qualitatively the leading electronic configurations distributing n electrons in m molecular orbitals (MOs), defining a active space referenced as CAS[n,m]. At this level of calculation, the so-called static correlation effects are taken into account variationally provided that the active space is flexible enough. Depending on the number of d electrons, the active space that can be anticipated consists of the 5 d -type orbitals and a set of bonding/antibonding porphyrin-localized (π/π^*) orbitals within each irreducible representation. Since we were primarily interested in the position of the manganese ion with respect to the porphyrin pocket, the active space was enlarged with the σ -type orbital representing the ion-porphyrin σ bond. Such construction results in CAS[15,14] and CAS[14,14] active spaces to investigate the [MnP] and [MnP]⁺ species, respectively. Nevertheless, such procedure fails to reproduce the correct relative energies since dynamical correlation is absent. These predominantly atomic effects can be incorporated within different frameworks on top of the CASSCF wavefunction. In this respect, complete active space second-order perturbation theory (CASPT2)^{38,39} calculations have proven to be impressive tools to accurately investigate spectroscopy issues.^{40,41} Indeed, spectroscopic accuracy can be reached using CASSCF and subsequent CASPT2 calculations. Extended basis sets combined with rather large active spaces are necessary in particular to evaluate energy differences.³⁵

In order to analyze the charge transfer effects in the [MnP]⁺ species, dynamical contributions were also included using a so-called decontracted framework. Along this scheme, the weights of the different CAS electronic configurations are revisited in a variational treatment. Such procedure allows one to account for the polarization effects which are likely to properly balance the ionic and neutral configurations. First, the active space was reduced to the 5 d -type orbitals and 2 symmetry-adapted π MOs, *i.e.* CAS[8,7]. To clarify the respective importance of σ and π charge transfers, this active space was then enlarged to include the σ -bonding orbital, resulting in CAS[10,8]. The polarization effects were limited to single excitations on top of the active spaces. Figure 1 shows the σ and π -orbitals involved in CAS[10,8]. These CI calculations were performed using the CASDI code.⁴²

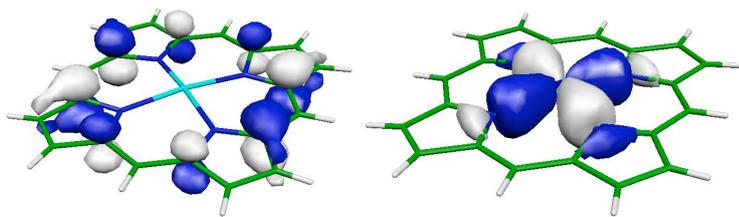


Figure 1. π -type (left) and σ -type (right) orbitals of the [MnP] complexes from CASSCF calculations.

All our CASSCF and CASPT2 calculations were performed with the Molcas7.0 package⁴³ including atomic natural orbitals (ANO-RCC) as basis sets.⁴⁴⁻⁴⁶ The one-electron basis sets employed to describe the molecular orbitals (MOs) are derived from primitive ANO-RCC (21s,15p,10d,6f,4g,2h), (17s,12p,5d,4f,2g), (14s,9p,4d,3f,2g), (14s,9p,4d,3f,2g) and (8s,4p,3d,1f) for the manganese, chlorine, nitrogen, carbon and hydrogen atoms, respectively. Following the atomic natural orbital contractions of Widmark, these basis sets were contracted into [7s,6p,5d,3f,2g,1h], [4s,3p,1d], [3s,2p,1d], [3s,2p,1d] and [2s1p]. Finally, to avoid the presence of intruder states and to provide a balanced description of open and closed shells, imaginary level and IPEA shifts of 0.20 and 0.25 a.u. (atomic units) were used in the CASPT2 calculations. All electrons were correlated except those in the core parts of the all electron atoms.

The DFT calculations were performed with the ADF07 package⁴⁷ using an all-electron basis of triple- ζ quality on each atom. Several examples in the literature have pointed out that the HF exchange percentage in the DFT functionals can lead to dramatic change in spin-state ordering of transition metal compounds.^{15,21,48} In particular, it seems that the energy gap depends approximately linearly upon the proportion of exact exchange, and leads to a relative stabilization of the high-spin state with respect to the low-spin one. Thus, several functionals were compared in this study. First, the energetics was inspected using the so-called BP86,^{49,50} PBE⁵¹ and OPBE⁵² as representatives of Gradient Corrected functionals (hereafter GGA) functionals. While the former two GGAs are very popular in DFT calculations, the latter has recently shown to be particularly efficient in describing spin states ordering in Fe(II) and Fe(III) complexes.^{48,53} To complement the DFT analysis, the low-energy spectroscopy was also investigated on the basis of hybrid functionals, where the exchange functional is a mixture of GGA

and exact exchanges. The tuning of the amount of exact exchange has been much debated in the literature. Among the available functionals, two well-known and widely used hybrids were selected, namely the B3LYP and PBE0, as well as the KMLYP⁵⁴ and BhandLYP⁵⁵. This selection was governed by the phenomenon inherent to the [MnP] complex, *i. e.* a large exchange energy due to the half-filled *d* shell. The former functional has been widely used in the inspection of magnetically coupled systems whereas the PBE0 functional – hybrid form of the PBE GGA with 25% of exact exchange⁵⁶ – has turned out to produce remarkable results for spin-crossover systems.⁵⁷ The BhandLYP is based on the half-and-half approach of Becke⁵⁵ based on 50% Hartree-Fock exchange, and 50% of BLYP exchange and correlation functional. Finally, the last tested functional is KMLYP with a high percentage of exact HF exchange (55,7%) combined with the Kang and Musgrave exchange corrections.⁵⁴ All our calculations were performed along an unrestricted formalism to describe the high and intermediate spin states. The convergence criteria were fixed to 10^{-6} Hartree and 10^{-5} Hartree/Å, respectively for the energy and the gradient. The adjustable parameter which controls the precision of integrals and the mesh size for the numerical calculation of integrals, was augmented to 6.

Mn(II) porphyrins

As mentioned above, our purpose was to investigate the spectroscopy of different structures of manganese-porphyrin (MnP). However, it is known that the porphyrin ring is rather flexible, precluding a systematic investigation of minima on the potential energy surface.⁵⁸ Thus, we did not perform any geometry optimizations, but directly started from three reported X-ray structures (see Figure 2) based on the tetraphenylporphyrinate (TPP) macrocycle.

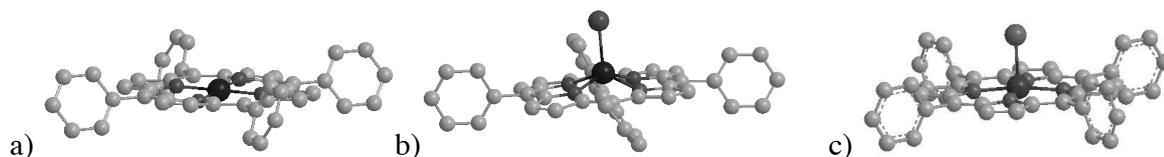


Figure 2. a) [Mn(II)TPP] from ref.²⁹ ; b) [Mn(II)TPPCl] from ref.⁵⁹; c) [Mn(III)TPPCl] from ref.⁶⁰.

The core in porphyrin (a) is almost flat, with a weak displacement of the Mn(II) ion out of the plane (0.19 Å) and a large cavity “diameter” of ca. 4.16 Å (distance between two diametrically opposite nitrogen atoms).²⁹ In porphyrin (b), the Mn(II) ion is pentacoordinated in a squared pyramid, and displaced out of the mean plane of the nitrogen atoms by 0.64 Å. Accordingly, the cavity is smaller than in (a) with a “diameter” of 4.09 Å and the core exhibits a weak doming.⁵⁹ Finally, a structure with a smaller cavity was selected starting from a Mn(III) species (Fig. 2c), with a height displacement of 0.16 Å and a cavity diameter still smaller, of 3.99 Å.⁶⁰ Starting from these structures, we removed the four meso phenyl groups since they are expected to have a negligible influence upon the low-energy spectrum, and replaced them by hydrogen atoms leading to the simple porphyrin (P). The use of such [MnP] as a model for more sophisticated architectures has been justified in previous calculations.¹⁷ The chloride anion in structures (b) and (c) was also removed from the calculations, and the number of electrons was modified to produce a neutral species [MnP] corresponding to a Mn(II) center. The resulting [MnP] structures will be referred to as 1, 2 and 3 in the following and the electron countings were adjusted to inspect both +II and +III formal oxidation numbers of manganese.

As mentioned above, the nature of the ground state being sextet is somewhat controversial in the DFT framework. For instance, previous DFT-based calculations⁸ using GGA functionals, suggested that the quartet remains ground state up to a height of the Mn ion with respect to the porphyrin mean plane (*i.e.* h) of $h = 0.37$ Å. For $h = 0$ Å, the energy of the sextet is 0.47 eV above the ground quadruplet state. In order to examine this particular issue, the spin-states potential energy curves were inspected along the h parameter using CASPT2 calculations as well as DFT methods.

Let us first concentrate on the CAS[15,14]PT2 results upon 1. As seen in Figure 3 and table 1, the $S = 5/2$ spin-state lies lower in energy than the intermediate spin-state $S = 3/2$, in agreement with experimental observations.

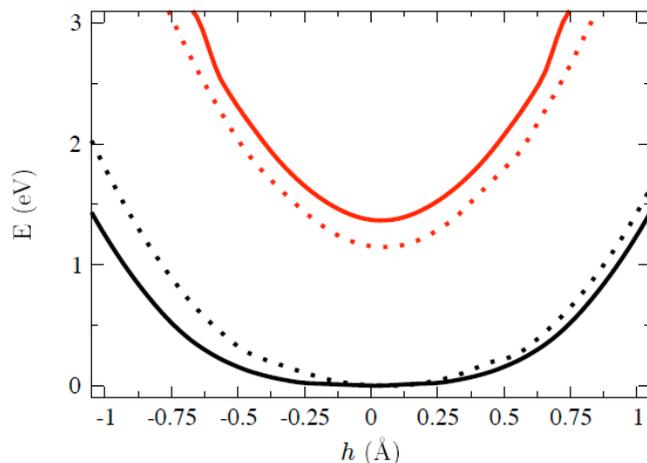


Figure 3. Potential energy curves for the [MnP] complex 1. Black and red lines stand for $S = 5/2$ and $S = 3/2$ states, respectively. Solid and dotted line stand for CASPT2 and DFT/KMLYP calculations, respectively.

Whatever the position of the manganese ion, the vertical quartet-sextet gap is at least 1.37 eV. Let us stress that the potential energy curve is rather flat, the energy variation being lower than 0.1 eV for $h = 0.45$ Å. This result might support the reported difficulties in [MnP] structures determination since the Mn(II) ion has the ability to be displaced under weak external perturbations. To complement this inspection, DFT spin gap evaluations were carried out using various functionals which include different amounts of exact exchange. Our results are summarized in table 1 and confirm that the larger the amount of exact exchange, the more stabilized the sextet with respect to the quartet.

Table 1. Quartet-sextet spin gaps (eV) for [MnP] complexes 1, 2 and 3 calculated from CASPT2, hybrid and non-hybrid DFT methods.

	CASPT2	KMLYP	BHandHLYP	PBE0	B3LYP	PBE	BP86	OPBE
1	1.37	1.15	0.95	0.65	0.32	-0.13	-0.13	-0.10
2	1.26	1.10	0.90	0.59	0.28	-0.19	-0.25	-0.15
3	0.68	0.58	0.54	0.08	-0.16	-0.55	-0.71	-0.49

Despite its widespread use in electronic structure calculations, B3LYP seems to underestimate the quartet-sextet energy difference. In order to reach agreement between the CASPT2 and hybrid-DFT calculations, an unexpectedly large proportion of exact exchange (0.557 for KMLYP) must be incorporated. This phenomenon has already been described in iron(II) porphyrins¹⁵ where a triplet and quintet spin states compete as the percentage of exact exchange is modified. Nevertheless, the authors could not conclude on the quality of the transition energies and so about the quality of the functionals, since no experimental or higher level calculations were available. All the GGA functionals used here fail in reproducing the expected spin ordering. This could be correlated to the spin contamination value $\langle S^2 \rangle$ of the quartet state which turns to be close to the expected value (*i. e.* 3.75) for hybrid functionals. In contrast, it is much higher for GGAs (in a range *ca* 4.1 to 4.5), pointing out the mixing with higher spin states, thus lowering the computed total energy.

Then, the low-energy spectroscopy was examined by affording structural changes in the porphyrin cavity. As evidenced in complexes 2 and 3, the CASPT2 spin-states ordering resists to the ring deformation (see Table 1). Again, whatever the Mn-P displacement h , the sextet is the ground state even though the spin gap is significantly reduced in 3. Such behavior results from an enhanced ligand field in 3 characterized by a ~ 0.1 Å reduction of the porphyrin cavity radius as compared to compound 1.

For various cavity shapes and Mn ion positions, our CASPT2 calculations greatly favor a high-spin ground state. Despite possible numerical errors, the rather large calculated quartet-sextet spin gaps (at least 0.37 eV) dispose of the existence of an intermediate spin ground state in [Mn(II)P] complexes.

Mn(III) porphyrins

Since we were primarily interested in the possibility to generate redox bistability in Mn-porphyrin structures, the energetics of the [MnPCl] species was investigated using the simplified X-ray structure 3. To what extent the porphyrin may exhibit non-innocent behavior has been much debated in the literature^{32,33} but remains to be clarified. Thus, the oxidation of Mn-porphyrin structures raises the

important issue of the resulting electronic configurations (*i.e.* $[\text{Mn(III)P}]^+\text{Cl}^-$ vs. $[\text{Mn(II)P}']^+\text{Cl}^-$). The charge transfer state $[\text{Mn(II)P}']^+\text{Cl}^-$ is of prime importance in the design of a redox bistable material. Indeed, one strategy to achieve hysteresis behavior is to involve different parts of the system in the oxidation-reduction steps. From our CAS[14,14]PT2 calculations, the ground state of $[\text{MnP}]\text{Cl}$ is quintet ($S = 2$) and is dominated by a Mn(III)P electronic configuration. The critical charge transfer excited state $\text{Mn(II)P}'$ is heptet ($S = 3$) and lies 1.74 eV higher in energy. Let us mention that the low-energy spectroscopy displays two low-lying triplets ($S = 1$) at 1.44 and 1.53 eV, respectively. Therefore, one may wonder how this particular charge transfer might be stabilized. Part of the answer is to be found in the reduction of the electrostatic interaction which is enhanced as the electron is transferred from the porphyrin to the Mn ion. Thus, a similar inspection was carried out upon the $[\text{MnP}]^+$ unit starting from the same simplified structure 3. The structure explicitly excludes the Cl^- ion from the calculations. The energy separation between the quintet and heptet spin states as a function of the Mn ion position was investigated using CAS[14,14]PT2 calculations. In addition, complementary CIS calculations were carried out to scrutinize the electronic distribution.

From our CASPT2 calculations, the low-spin state $S = 2$ of the oxidized species $[\text{MnP}]^+$ remains the ground state (see Table 2). Nevertheless, the $S = 3$ dominated by the metal-to-ligand charge transfer $\text{Mn(II)P}'$ electronic configuration is stabilized in the absence of the counter anion and turns out to be the first excited state. Thus, the $S = 3$ state can be seen as the ferromagnetic coupling between a $s_1 = 5/2$ Mn(II) ion and a $s_2 = 1/2$ P' radical. Besides, the $[\text{MnP}]^+$ ground state $S = 2$ is much more sensitive to the position of the Mn ion above the porphyrin cycle as compared to $[\text{MnP}]$ (see Figure 4). Conversely, the excited $S = 3$ state exhibits a rather flat potential energy curve with a shallow minimum for $h = 0.35$ Å. Even though the $S=2$ state remains the ground state one can calculate the adiabatic energy difference between the two spin states as being 0.64 eV.

Table 2. CASPT2 low-energy vertical spectroscopy (eV) of $[\text{MnP}]\text{Cl}$ and $[\text{MnP}]^+$. The reference energy is the quintet state $S = 2$.

	[MnPCl]	[MnP] ⁺
S = 2	0	0
S = 1	1.44	1.70
S = 1	1.53	2.63
S = 3	1.74	0.60

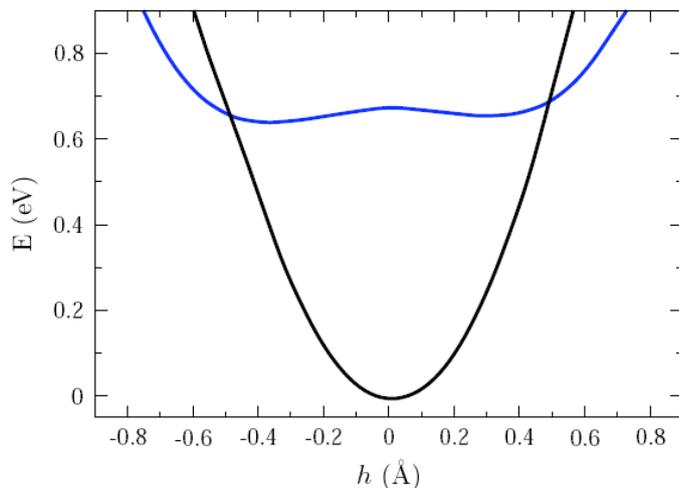


Figure 4. S = 2 (black) and S=3 (blue) CAS[14,14]PT2 potential energy curves of the [MnP]⁺ complex. The charge transfer heptet state potential curve (*i.e.* [Mn(II)P]⁺) exhibits displaced minima for $h \sim \pm 0.35$ Å.

In order to analyze the electronic distribution in the [MnP]⁺ species, complementary CIS calculations were performed. Such decontracted method allows one to take into account the mechanisms which are likely to modify the weights of the CAS electronic configurations. The comparison between the CI calculations using CAS[8,7] and CAS[10,8] zeroth-order wavefunctions is very instructive (see Figure 5). Starting from the latter built upon the Mn *d* and a porphyrin-based π orbitals, the ground state is heptet while the quintet lies 0.24 eV higher in energy. The observed disagreement with the reference CAS[14,14]PT2 calculations can be interpreted from the available wavefunction. Even though the leading electronic configuration is $\sigma^2\pi^2d^4$ in the S = 2 state, a non-negligible $\sigma^1\pi^2d^5$ contribution (9.7%) corresponding to a σ ligand-to-metal charge transfer is calculated. This result suggests that the σ and π

orbitals are simultaneously involved and should be treated on the same footing. Indeed, using the enlarged CAS[10,8] wavefunction, the reference CASPT2 spectroscopy is recovered with a quintet ground state. Besides, the $\sigma^1\pi^2d^5$ contribution is significantly enhanced at the CIS level and reaches 21%. In contrast, the first excited state $S = 3$ wavefunction is largely dominated by the $\sigma^2\pi^1d^5$ (*i.e.* a π ligand-to-metal charge transfer) electronic configuration while the $\sigma^1\pi^2d^5$ weight is less than 0.2%. Therefore, one can conclude from the wavefunction calculations that the low-energy spectroscopy of $[\text{MnP}]^+$ is governed by a σ vs. π ligand-to-metal charge transfers competition. Importantly, one channel blocks the other one and leads to the spin state hierarchization.

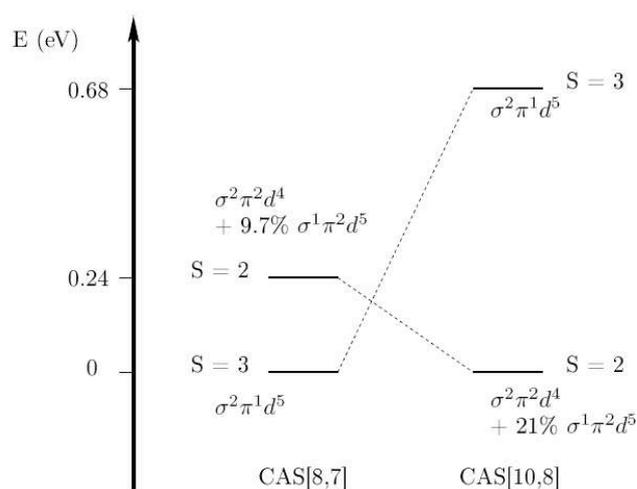


Figure 5. $[\text{MnP}]^+$ energetics calculated at the CAS+S level starting from CAS[8,7] (5 d -type orbitals and 2 π -type orbitals) and CAS[10,8] (5 d -type orbitals, 2 π -type orbitals and a σ -bonding orbital), from the geometries taken at $h = 0$ Å.

A feature observation we would like to comment on is the existence of a low-lying (0.64 eV) charge-transfer state with a 0.35 Å displaced minimum as compared to the ground state (see Fig. 4). Even though the quintet state remains the ground state at this position, the possibility to observe a $S = 2 \rightarrow S$

= 3 spin change coupled with a charge transfer can be anticipated. As a matter of fact, a slight increase of the equilibrium position of the $S = 3$ state ($h \sim 0.45 \text{ \AA}$) should lead to a quintet metastable state. Let us finally mention that the spin change is accompanied by a 0.02 \AA lengthening of the Mn-N bond distances, a change which is smaller than the one observed in prototype spin transiting compounds.⁶¹ Thus, a possible scenario to induce redox bistability in [MnP] compounds would take advantage of this spin bistability (see Figure 6). As the [MnP] is oxidized (E_1^0 in step 1), a [Mn(III)P]⁺ species is generated. Despite the possible non-innocent behavior of porphyrins, our calculations suggest that the Mn center is the preferential place for oxidation. Then, as an external stimulus is applied (temperature, pressure), the oxidized species [MnP]⁺ may undergo a $S = 2 \rightarrow S = 3$ spin change accompanied by a ligand-to-metal charge transfer (step 2). Finally, the reduction of the [Mn(II)P]⁺ is likely to occur at a different potential (E_2^0 in step 3) since this last step formally consists in the reduction of the P[•] unit. Indeed, redox steps 1 and 3 involve different moieties of the Mn-porphyrin complex and a potential difference should result from this intramolecular electronic reorganization. While valence tautomerism takes advantage of electroactive ligands, the strategy which is here suggested highlights the possibility to induce redox bistability by means of spin-crossover-type mechanism.

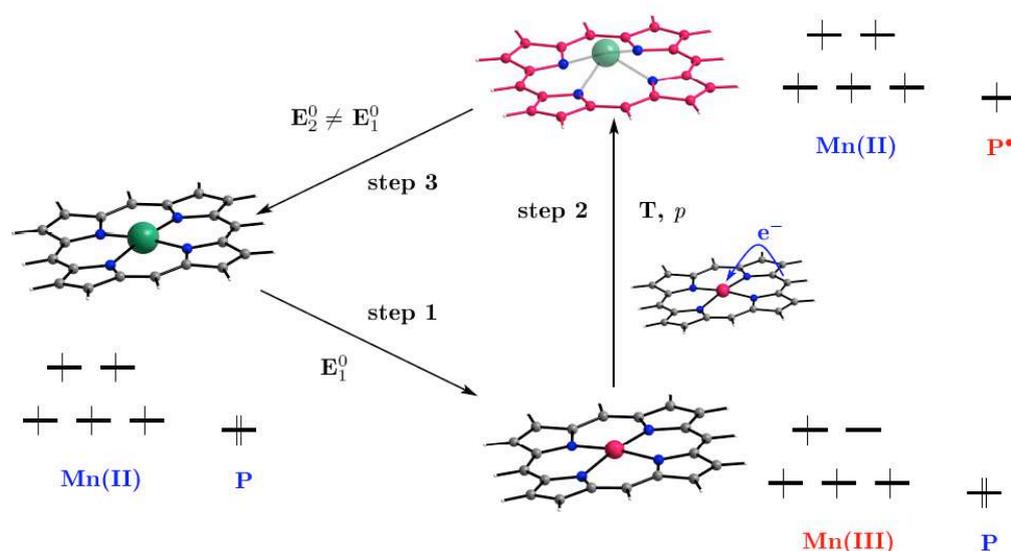


Figure 6. Proposed scenario for redox bistability in Mn porphyrins. The oxidation step 1 leads to a [Mn(III)P]⁺ species. The charge transfer at step 2 leaves an open-shell porphyrin P[•] leading to a third

step occurring at a potential E_2^0 different from the oxidation potential E_1^0 . The red color highlights the position of the electronic defect (Mn after step 1, porphyrin ring after step 2).

The charge transfer at step 2 could be induced by any effect able to stabilize the $[\text{Mn(II)P}^*]^+$ species respect to the $[\text{Mn(III)P}]^+$ one, such as by axial ligation switched on or off by the oxidation process, or by some external excitation process such as irradiation.

Conclusion

Starting from well-characterized Mn-porphyrin complexes, the low-energy spectroscopy has been elucidated for formally Mn(II) and Mn(III) representatives. While DFT results are very sensitive to the nature of the functional, wavefunction CASPT2 calculations allow one to reach good agreement with experimental data. As a matter of fact, the $[\text{Mn(II)P}]$ exhibits a $S = 5/2$ ground state, while the intermediate $S = 3/2$ spin state lies much higher in energy (2 eV). Importantly, this state of affairs is not modified even for important core deformation of the porphyrin cavity. Upon oxidation, the spectroscopy was similarly inspected to unravel the role of the axial ligand. Whatever the environment of the Mn(III) cation, the ground state is quintet. However, the $S = 3$ spin state is greatly stabilized and becomes the first excited state as the Cl⁻ is removed. Our inspection based upon variational configurations interaction calculations (CIS) demonstrates that the weight of the $[\text{Mn(II)P}^*]^+$ electronic configuration is 21% in the ground state, and largely dominates the $S = 3$ excited state. However, the ligand-to-metal charge transfer follows different routes in the ground and excited states. A σ pathway is operant in the $S = 2$ spin state, whereas a π electron transfer governs the electronic configuration of the $S = 3$ excited state. Thus, not only do the σ and π ligand-to-metal charge transfers play a role but eventually compete to settle the low-energy spectroscopy. Such information complements previous DFT-based analysis which concluded on a spin-polarization mechanism. Finally, the relative proximity of these two states in the absence of counter ion makes these compounds possible target systems dedicated to information storage, for

incorporation into memory devices. A possible scenario involving a spin change accompanying the electron transfer may give rise to hysteretic behavior. Since a key factor is the removal of the anionic axial ligand, our work should provide the basis for future experiments in the preparation of original materials.

Aknowledgements. The authors would like to thank Guillaume Pilet for helpful discussion and artwok graphics

Bibliography

- (1) Mansuy, D. *CR Chimie*. **2007**, *10*, 392-413.
- (2) Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456.
- (3) Choe, Y.-K.; Nakajima, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3837-3845.
- (4) Scheidt, W. R. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 339-345.
- (5) Cheng, R. J.; Chen, P. Y.; Gau, P. R.; Chen, C. C.; Peng, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2563-2569.
- (6) Fujii, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5936-5937.
- (7) Ikeue, T.; Ohgo, Y.; Saitoh, T.; Yamaguchi, T.; Nakamura, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3423-3434.
- (8) Liao, M. S.; Watts, J. D.; Huang, M. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1941-1949.
- (9) La Mar, G. N.; Walker, F. A. *The porphyrins*; Academic Press: New-York, 1979; Vol. 4.
- (10) Walker, F. A. *The Porphyrin Handbook*; Elsevier: San Diego, 2000; Vol. 5.
- (11) Nakamura, M.; Ikeue, T.; Fujii, H.; Yoshimura, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6284-6291.
- (12) Cheng, R. J.; Lee, C. H.; Chao, C. W. *Chem. Commun.* **2009**, 2526-2528.
- (13) Cheng, R. J.; Wang, Y. K.; Chen, P. Y.; Han, Y. P.; Chang, C. C. *Chem. Commun.* **2005**, 1312-1314.
- (14) Leung, K.; Rempe, S. B.; Schultz, P. A.; Sproviero, E. M.; Batista, V. S.; Chandross, M. E.; Medforth, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3659-3668.
- (15) Scherlis, D. A.; Estrin, D. A. *Int. J. Quant. Chem.* **2002**, *87*, 158-166.

- (16) Liao, M. S.; Scheiner, S. J. *Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1391-1403.
- (17) Liao, M. S.; Scheiner, S. J. *Chem. Phys.* **2002**, *117*, 205-219.
- (18) Ghosh, A.; Vangberg, T.; Gonzalez, E.; Taylor, P. J. *Porph. Phtalo.* **2001**, *5*, 345-356.
- (19) Liu, C. G.; Guan, W.; Song, P.; Yan, L. K.; Su, Z. M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6548-6554.
- (20) Baerends, E. J.; Ricciardi, G.; Rosa, A.; van Gisbergen, S. J. A. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 5-27.
- (21) Liao, M. S.; Watts, J. D.; Huang, M. J. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1577-1592.
- (22) Li, C.; Fan, W. D.; Lei, B.; Zhang, D. H.; Han, S.; Tang, T.; Liu, X. L.; Liu, Z. Q.; Asano, S.; Meyyappan, M.; Han, J.; Zhou, C. W. *App. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1949-1951.
- (23) Li, Q. L.; Mathur, G.; Gowda, S.; Surthi, S.; Zhao, Q.; Yu, L. H.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F.; Misra, V. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 133-+.
- (24) Liu, Z. M.; Yasserli, A. A.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. *Science* **2003**, *302*, 1543-1545.
- (25) Pro, T.; Buckley, J.; Huang, K.; Calborean, A.; Gely, M.; Delapierre, G.; Ghibaudo, G.; Duclairoir, F.; Marchon, J. C.; Jalaguier, E.; Maldivi, P.; De Salvo, B.; Deleonibus, S. *IEEE Trans. Nanotech.* **2009**, *8*, 204-213.
- (26) Daku, L. M. L.; Castaings, A.; Marchon, J. C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5164-5176.
- (27) Maheut, G.; Castaings, A.; Pecaut, J.; Daku, L. M. L.; Pescitelli, G.; Di Bari, L.; Marchon, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6347-6356.
- (28) Gonzalez, B.; Kouba, J.; Yee, S.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3247-3249.
- (29) Kirner, J. F.; Reed, C. A.; Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1093-1101.
- (30) Kirner, J. F.; Reed, C. A.; Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2557-2563.

- (31) Zerner, M.; Gouterma, M. *Theor. Chim. Acta* **1966**, *4*, 44-48.
- (32) Turner, P.; Gunter, M. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1406-1415.
- (33) Cheng, R. J.; Chang, S. H.; Hung, K. C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1948-1950.
- (34) Kepenekian, M.; Le Guennic, B.; Awaga, K.; Robert, V. *PhysChemChemPhys.* **2009**, *11*, 6066-6071.
- (35) Kepenekian, M.; Robert, V.; Le Guennic, B.; De Graaf, C. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2327-2333.
- (36) Pierloot, K.; Vancoillie, S. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*.
- (37) Roos, B. O.; Taylor, P. R. *Chemical Physics* **1980**, *48*, 157-173.
- (38) Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218-1226.
- (39) Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483-5488.
- (40) Sadoc, A.; Broer, R.; De Graaf, C. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 134709.
- (41) Sadoc, A.; De Graaf, C.; Broer, R. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 165116.
- (42) Ben Amor, N.; Maynau, D. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 211-220.
- (43) Karlstrom, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P. O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. *Comput. Mat. Sci.* **2003**, *28*, 222-239.
- (44) Widmark, P. O.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291-306.
- (45) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2851-2858.

- (46) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575-6579.
- (47) 2007 ed.; SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands: 2007.
- (48) Reiher, M.; Salomon, O.; Hess, B. A. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 48-55.
- (49) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- (50) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- (51) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- (52) Handy, N. C.; Cohen, A. J. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403-412.
- (53) Swart, M. *J. Chem. Theor. Comput.* **2008**, *4*, 2057-2066.
- (54) Kang, J. K.; Musgrave, C. B. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11040.
- (55) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377.
- (56) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982.
- (57) Fouqueau, A.; Casida, M. E.; Lawson Daku, L. M.; Hauser, A.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2006**, *122*, 44110.
- (58) Vangberg, T.; Ghosh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12154-12160.
- (59) Vanatta, R. B.; Strouse, C. E.; Hanson, L. K.; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1425-1434.
- (60) Cheng, B. S.; Scheidt, W. R. *Acta Cryst. C* **1996**, *52*, 361-363.
- (61) Létard, J. F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. In *Topics in Current Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, 2004; Vol. 235, p 221-249.

Chapitre 5

Approche semi-locale de systèmes délocalisés

Introduction

Un autre domaine actif de l'électronique moléculaire est la conception et l'étude de conducteurs organiques.¹⁻⁴ Ainsi après avoir observé le transfert de charge partiel dans les composés à transition de spin, puis le transfert de charge complet dans les complexes de porphyrine, il s'agit à présent d'étudier le transport de charges dans des systèmes infinis mono (1D) et bidimensionnels (2D). Ces systèmes ont joué un rôle important dans le développement de la physique fondamentale mais aussi dans la recherche de propriétés singulières comme la supraconductivité.⁵

Ces systèmes ont été intensivement étudiés sur le plan théorique, le plus souvent par l'utilisation d'hamiltoniens modèles tels ceux de Hückel⁶ ou de Hubbard.⁷ Malgré la simplicité du modèle de Hubbard, aucune solution exacte n'existe, à l'exception du cas 1D.⁸ Différentes approches ont alors été développées, basées sur les techniques de Monte-Carlo quantique,⁹ sur des approches perturbatives¹⁰ ou encore variationnelles.¹¹ Hélas, ces méthodes souffrent le plus souvent de coûts de calculs très importants. La méthode utilisée ici profite du regard d'un chimiste sur ces systèmes et en revient à une vision locale des phénomènes.¹²⁻¹⁵

Au cours de ce chapitre, une première partie est consacrée à la présentation de cette approche semi-locale pour les systèmes périodiques. Elle est ensuite éprouvée par l'évaluation de l'énergie de cohésion de systèmes 1D et 2D régis par les hamiltoniens de Hückel et Hubbard. Dans un troisième temps, le phénomène de distorsion de Peierls¹⁶ ainsi que sa suppression suivant la conjecture de Little¹ sont présentés. Enfin, des travaux préliminaires sur l'étude de l'ouverture du gap de charge dans les systèmes 1D et 2D sont livrés.

5.1 L'approche semi-locale

5.1.1 Construction de la fonction d'onde N -électronique

L'approche adoptée ici est inspirée des développements Coupled-Cluster.¹⁷⁻²¹ La fonction d'onde est construite selon une logique perturbative à partir d'une fonction d'ordre zéro susceptible de décrire l'état fondamental de façon satisfaisante. Ainsi, pour un système monodimensionnel demi-rempli, la fonction d'ordre zéro Φ_0 N -électronique choisie est construite en plaçant un électron par site en alternant le spin (fonction de Néel, cf. figure 5.1). La fonc-

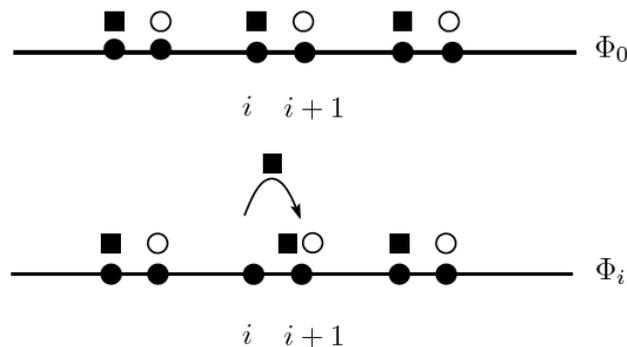


FIGURE 5.1 – Fonction de Néel (Φ_0) et un simple transfert de charge $|\Phi_i\rangle = T_{i,\uparrow}^\dagger |\Phi_0\rangle$.

tion d'onde Ψ est alors développée sur la base orthogonale des simples transferts de charge $T_{k,\sigma}^\dagger |\Phi_0\rangle = a_{k+1,\sigma}^\dagger a_k |\Phi_0\rangle$ et multiples $T_{k,\sigma}^\dagger T_{l,\sigma}^\dagger \dots T_{m,\sigma}^\dagger |\Phi_0\rangle$ (notés de façon générale Φ_Ω)

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{\Omega} c_{\Omega} |\Phi_{\Omega}\rangle. \quad (5.1)$$

L'opérateur $T_{k,\sigma}^\dagger$ « déplace » formellement un électron de spin σ du site k au site $k + 1$. Par la suite, les amplitudes des simples, doubles et triples transferts de charge sont notées c_i , d_α et e_β .

Une approche moins contraignante sur Φ_0 consiste à partir d'une chaîne de dimères (cf. figure 5.2). Une partie de la délocalisation est ainsi prise en compte à l'ordre 0. Signalons enfin que des blocs de taille plus grande ont aussi été utilisés.²²

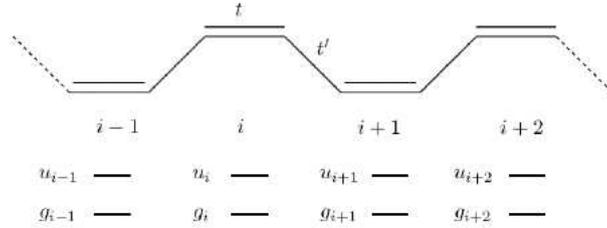


FIGURE 5.2 – Le système périodique est constitué de blocs dimériques interagissant par t' , l'intégrale de saut au sein du dimère valant t . Chaque site subit la répulsion U .

Dès à présent, une théorie de perturbation sur la fonction Ψ_0 construite sur les dimères permet d'évaluer l'énergie de cohésion. Deux transferts depuis un dimère donné sont possibles et $|\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_i \rangle| = t/2$. Par conséquent, $E = E_\alpha = t + 2 \frac{(t/2)^2}{t - (-t)} = 1,25t$. Cette valeur se compare favorablement avec l'évaluation exacte pour un système 1D régi par l'hamiltonien de Hückel $4t/\pi = 1,273t$. Cette inspection préliminaire laisse penser qu'une telle stratégie peut raisonnablement aboutir.

5.1.2 Hamiltoniens modèles

L'hamiltonien de Hückel est le plus simple que l'on puisse considérer pour les systèmes délocalisés. Il s'écrit, pour un système homogène,

$$\mathcal{H} = \sum_i \epsilon (a_i^\dagger a_i) + \sum_i t (a_{i+1,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + a_{i,\sigma}^\dagger a_{i+1,\sigma}) \quad (5.2)$$

avec t l'intégrale de saut et ϵ l'énergie de site. Dans le cas de l'hamiltonien de Hückel, les électrons α et β n'interagissent pas. Les dynamiques de chacun peuvent donc être inspectées indépendamment. Signalons que cet hamiltonien ne couple que les déterminants qui ne diffèrent

que par le mouvement d'un électron entre plus proches voisins, *i.e.* $\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | a_{j,\sigma}^\dagger a_i \rangle = \delta_{i,j\pm 1} t$.

L'hamiltonien de Hubbard introduit quant à lui une interaction entre les électrons de spin opposés sous la forme d'un paramètre U positif correspondant à l'énergie d'appariement de deux électrons sur le même site.

$$\mathcal{H} = \sum_i \epsilon (a_i^\dagger a_i) + \sum_i t (a_{i+1,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + a_{i,\sigma}^\dagger a_{i+1,\sigma}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (5.3)$$

Quand $U = 0$, on retrouve l'hamiltonien de Hückel. Au contraire, plus U est grand, moins les électrons ont tendance à se délocaliser. On parle alors d'isolant de Mott.⁷

Dans un schéma plus général, on peut également considérer (i) des sites différents avec des énergies de site ϵ et ϵ' , (ii) une alternance de liaisons courtes et de liaisons longues en introduisant deux paramètres t et t' (cf. figure 5.3).

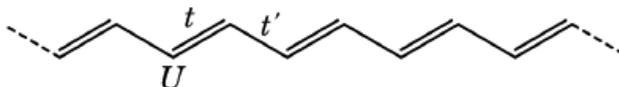


FIGURE 5.3 – Schéma d'une chaîne 1D et paramètres de l'hamiltonien de Hubbard.

5.1.3 Energie de cohésion

Partons d'un système de N sites et N électrons régi par un des hamiltoniens précédent et projetons l'équation de Schrödinger $\mathcal{H}|\Psi\rangle = \mathcal{E}|\Psi\rangle$ sur Φ_0 . Seuls les simples transferts de charge sont couplés et la projection s'écrit

$$N\epsilon + \sum_i c_i t = \mathcal{E}. \quad (5.4)$$

L'énergie de cohésion par atome d'un système demi-rempli $E = \mathcal{E}/N$ prend alors la forme suivante

$$E = \epsilon + \frac{1}{N} \sum_i c_i t. \quad (5.5)$$

L'énergie de cohésion ne dépend donc que des amplitudes des transferts de charge au premier voisin c_i . Ces derniers sont toutefois affectés par les excitations d'ordres supérieurs. La détermination de ces coefficients est donc déterminante. Deux stratégies seront présentées par la suite. Dans la première, on évalue les coefficients c_i variationnellement et les amplitudes des doubles transferts de charge d_α de façon perturbative. Dans un second temps, les d_α sont également évalués variationnellement, les triples transferts étant traités par la méthode des perturbations.

5.1.4 SCPE et EPV

L'évaluation des amplitudes c_i de manière variationnelle passe par la projection de l'équation de Schrödinger sur $|\Psi_i\rangle$. On note H_{ij} l'élément de matrice $\langle\Psi_i|\mathcal{H}|\Psi_j\rangle$ et les énergies de site ϵ sont prises égales à 0 :

$$(H_{ii} - E)c_i + H_{0i} + \sum_{\alpha} H_{i\alpha}d_{\alpha} = 0. \quad (5.6)$$

L'évaluation des d_α peut être menée de façon perturbative. De plus, les seuls $|\Psi_\alpha\rangle$ couplés à $|\Psi_i\rangle$ ne diffèrent que par un seul saut. Ils peuvent donc s'écrire $T_{j,\sigma}^\dagger|\Phi_i\rangle = |\Phi_{i+j}\rangle$. Nous parlerons suivant cette genèse des enfants de $|\Psi_i\rangle$. Deux chemins existent alors pour générer $|\Psi_{i+j}\rangle$:

$$|\Psi_0\rangle \rightarrow |\Psi_i\rangle \rightarrow |\Psi_{i+j}\rangle \text{ et } |\Psi_0\rangle \rightarrow |\Psi_j\rangle \rightarrow |\Psi_{i+j}\rangle.$$

On obtient au second ordre en perturbation

$$d_\alpha = \frac{H_{\alpha i}c_i + H_{\alpha j}c_j}{H_{00} - H_{\alpha\alpha}} \quad (5.7)$$

avec $H_{\alpha i} = H_{0j}$, $H_{\alpha j} = H_{0i}$ et $c_i = H_{0i}/(H_{00} - H_{ii})$. En notant $\Delta E_i = H_{ii} - H_{00}$ l'énergie d'excitation, il vient

$$d_\alpha = c_i c_j \frac{\Delta E_i + \Delta E_j}{\Delta E_{i+j}}. \quad (5.8)$$

Physiquement, l'additivité des énergies d'excitations $\Delta E_{i+j} = \Delta E_i + \Delta E_j$ est réalisée sitôt que celles-ci sont éloignées. On a alors $d_\alpha = c_i c_j$ qui constitue l'essence de l'approche Coupled-Cluster.

En combinant ces équations, on peut écrire :

$$H_{0i} + c_i \left(H_{kk} - H_{00} - \sum_j H_{0j} c_j \right) + \sum_{j, T_{j,\sigma}^\dagger |\Phi_i\rangle \neq 0} H_{0j} c_i c_j \frac{\Delta E_i + \Delta E_j}{\Delta E_{i+j}} = 0. \quad (5.9)$$

Les termes pour lesquels $\Delta E_i + \Delta E_j = \Delta E_{i+j}$ (*i.e.* additivité des énergies d'excitation) se simplifient et laissent les contributions des mouvements qui étaient autorisés sur $|\Psi_0\rangle$ et qui ne le sont plus sur $|\Psi_i\rangle$ (cf. figure 5.4). Cette quantité est désignée par correction *Exclusion Principle Violating* (EPV) et s'écrit

$$EPV(i) = \sum_{j, T_{j,\sigma}^\dagger |\Phi_i\rangle = 0} H_{0j} c_j. \quad (5.10)$$

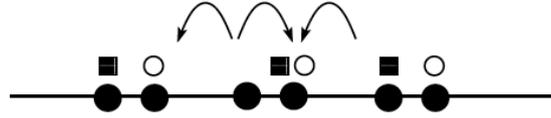


FIGURE 5.4 – Contributions à $EPV(i)$. Ces mouvements, interdits sur $|\Phi_i\rangle$, sont autorisés sur $|\Phi_0\rangle$.

Notons $\Delta E'_i = \Delta E_i - EPV(i)$. En faisant intervenir la correction par les EPV pour les énergies d'excitation, on obtient l'équation suivante, appelée *Self-Consistent Perturbation Equations* (SCPE)

$$H_{0i} + c_i \left(\Delta E'_i + \sum_{j, T_{j,\sigma}^\dagger |\Phi_i\rangle \neq 0} c_j H_{0j} \left(\frac{\Delta E'_i + \Delta E'_j}{\Delta E'_{i+j}} - 1 \right) \right) = 0. \quad (5.11)$$

Les seuls termes qui contribuent sont ceux pour lesquels $\Delta E'_i + \Delta E'_j \neq \Delta E'_{i+j}$. Ils sont dits « non-additifs ».

Enfin, certains mouvements d'électrons R_k^\dagger sont possibles sur $|\Phi_i\rangle$ mais pas sur $|\Phi_0\rangle$ et conduisent à un même $|\Phi_\alpha\rangle$. Ils sont dits « mouvements spéciaux » et ajoutent un terme à l'équation 5.11 :

$$- \sum_{k, |\Phi_\alpha\rangle = R_k^\dagger |\Phi_i\rangle} \langle \Phi_i | \mathcal{H} | \Phi_\alpha \rangle \sum_n c_n \frac{H_{\alpha n}}{\Delta E'_\alpha} \quad (5.12)$$

Afin de mieux comprendre l'introduction des *EPV* dans les équations précédentes, considérons l'exemple d'un dimère (AA'). Son énergie s'obtient par la résolution du déterminant

$$\begin{vmatrix} \epsilon - E & t \\ t & \epsilon' - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.13)$$

qui donne, pour le niveau fondamental

$$E = \frac{1}{2} \left(\epsilon + \epsilon' - \sqrt{(\epsilon - \epsilon')^2 + 4t^2} \right). \quad (5.14)$$

Effectuons un développement à l'ordre 4 en $x = 2t/(\epsilon - \epsilon')$. Il vient :

$$E = \epsilon' + \frac{\epsilon + \epsilon'}{2} - \frac{\epsilon - \epsilon'}{2} \left(1 + \frac{x^2}{2} - \frac{x^4}{8} \right) \quad (5.15)$$

$$= \epsilon' - \frac{t^2}{\epsilon - \epsilon'} + \frac{t^4}{(\epsilon - \epsilon')^3}. \quad (5.16)$$

Considérons à présent l'énergie d'excitation $\epsilon - \epsilon'$ corrigée par les *EPV*. Partant de $|\Psi_0\rangle = |\phi_\epsilon \overline{\phi_{\epsilon'}}\rangle$, un seul *EPV* est associé au simple transfert $|\Phi_{\epsilon \rightarrow \epsilon'}\rangle$:

$$EPV = c \langle \Phi_\epsilon | \mathcal{H} | \Phi_{\epsilon'} \rangle = ct.$$

c est accessible par perturbation au premier ordre :

$$c = \frac{\langle \Phi_\epsilon | \mathcal{H} | \Phi_{\epsilon'} \rangle}{\epsilon' - \epsilon} = \frac{-t}{\epsilon - \epsilon'}$$

et donc

$$EPV = \frac{-t^2}{\epsilon - \epsilon'}$$

Si on corrige l'énergie d'excitation $\epsilon - \epsilon'$ par cet *EPV* dans le développement au second ordre de E , on obtient

$$E = \epsilon' - \frac{t^2}{\epsilon - \epsilon' - EPV} = \epsilon' - \frac{t^2}{\epsilon - \epsilon'} \left(1 + \frac{t^2}{(\epsilon - \epsilon')^2} \right)^{-1} \quad (5.17)$$

$$= \epsilon' - \frac{t^2}{\epsilon - \epsilon'} + \frac{t^4}{(\epsilon - \epsilon')^3} \quad (5.18)$$

L'effet des *EPV* apparaît ici : ils permettent d'inclure les effets d'ordres supérieurs. De plus, la convergence de la série de perturbation est accélérée puisque le développement dans l'équation 5.17 est réalisé en $t/(\epsilon - \epsilon') = x/2$. Dans le cas des SCPE écrites pour l'hamiltonien de Hückel, les *EPV* jouent un rôle décisif puisqu'ils permettent d'assurer un traitement perturbatif, tous les déterminants étant sinon dégénérés.

Le premier test important pour cette stratégie est l'évaluation de l'énergie de cohésion de systèmes périodiques fortement délocalisés, *i.e.* réglés par l'hamiltonien de Hückel.^{14,15}

5.2 Energie de cohésion de systèmes périodiques

L'approche décrite précédemment est appliquée à des systèmes périodiques mono et bidimensionnels réguliers, pour lesquels on ne considère qu'une intégrale de saut t . Dans ce cas, toutes les amplitudes des simples transferts de charge c_i sont égales et notées c . Par conséquent, une seule équation SCPE doit être résolue.

5.2.1 Systèmes régis par l'hamiltonien de Hückel

Evaluation variationnelle de c

Il nous faut recenser les termes non-additifs pour la SCPE. La seule combinaison non-additive est constituée de deux sauts « proches » (cf. figure 5.5). Un simple recensement montre qu'il en existe deux et que $EPV(\alpha) = 5ct$ dans ce cas. L'équation 5.11 devient



FIGURE 5.5 – Double transfert de charge $|\Phi_\alpha\rangle$ non-additif avec $EPV(\alpha) = 5ct$.

$$t + c(-3ct) + 2tc^2 \left(\frac{-6ct}{-5ct} - 1 \right) = 0. \quad (5.19)$$

La résolution de l'équation du second degré donne $c = 0,620$. L'énergie de cohésion est alors calculée à :

$$E = 1,240t.$$

Cette valeur est à comparer à l'évaluation exacte disponible pour un système 1D infini régi par un hamiltonien de Hückel.

$$E_{exacte} = \frac{4t}{\pi} = 1,273t$$

L'erreur relative $\eta = 2,60\%$ signale le caractère local des effets contribuant à l'énergie.

Evaluation variationnelle de c et d

Dans le second niveau d'étude, les amplitudes des premiers et deuxièmes transferts de charge sont évalués variationnellement, les troisièmes transferts de charge sont traités perturbativement. La projection de l'équation de Schrödinger sur $|\Phi_i\rangle$ conduit à la même équation

$$t + c\Delta E'_i + t \sum_{j, T_{j,\sigma}^\dagger |\Phi_i\rangle \neq 0} (d - c^2) = 0. \quad (5.20)$$

La projection sur un $|\Phi_\alpha\rangle$ non-additif fait apparaître des couplages

- avec ses deux parents, *i.e.* $2ct$,
- avec tous ses enfants, *i.e.* $\sum_{k, T_{k,\sigma}^\dagger |\Phi_\alpha\rangle \neq 0} t e_{\alpha+k}$,
- avec un mouvement spécial consistant à faire bouger deux fois un même électron (cf. figure 5.6). Sa contribution est évaluée en perturbation $-d \frac{t}{\Delta E'_{\beta^*}} t = d \frac{t^2}{4ct}$.

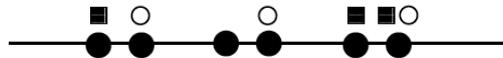


FIGURE 5.6 – Mouvement spécial pour lequel $EPV(\beta^*) = 4ct$.

e_β peut être évalué en perturbations. Partant de $|\Phi_\alpha\rangle$, il est possible d'effectuer un nouveau transfert proche pour générer $|\Phi_\beta\rangle$ qui possède trois parents. L'amplitude e_β s'écrit alors

$$e_\beta = 2cd \frac{-3ct}{-7ct} + c^3 \frac{-3ct}{-7ct}. \quad (5.21)$$

L'équation en d devient alors :

$$d(-5ct) + 2ct + 2t \left(2cd \frac{-3ct}{-7ct} + c^3 \frac{-3ct}{-7ct} - cd \right) + d \frac{t^2}{4ct} = 0. \quad (5.22)$$

On résout numériquement le système d'équations non-linéaires couplées qui donne $c = 0,633$ et $d = 0,503$. L'évaluation de d est à comparer à l'évaluation perturbative $c^2(6/5) = 0,481$. L'approche perturbative des seconds transferts de charge conduit donc à une sous-estimation de d . L'énergie de cohésion est finalement évaluée à $E = 1,266t$, soit une erreur relative $\eta = 0,55\%$ considérablement réduite.

Systemes 2D

Ces mêmes stratégies, dites de première et seconde générations, ont été conduites sur deux systèmes bidimensionnels : un réseau graphitique puis un réseau carré. Ce choix permet d'étudier l'effet de la connectivité sur les amplitudes de transferts de charge. En effet, dans un réseau graphitique, chaque site possède trois plus proches voisins, alors qu'il en possède quatre dans un réseau carré.

TABLE 5.1 – Energies de cohésion de systèmes 1D, 2D graphitique et 2D carré. L'erreur relative par rapport à la valeur exacte est indiquée entre parenthèses.

	Energie exacte	Première génération	Seconde génération
1D	$1,273t$	$1,240t$ (2,6%)	$1,266t$ (0,55%)
2D graphitique	$1,574t$	$1,480t$ (6,0%)	$1,266t$ (2,85%)
2D carré	$1,622t$	$1,692t$ (4,1%)	$1,266t$ (0,37%)

Les résultats sont résumés dans la table 5.1. Les faibles valeurs des erreurs relatives garantissent la pertinence de la méthode semi-locale proposée. La confrontation avec ces systèmes pour lesquels une solution exacte est connue, encourage donc à l'étude de systèmes régis par l'hamiltonien de Hubbard. Signalons que l'énergie de cohésion est ainsi régionalisée et l'importance de l'extension peut donc être quantifiée.

5.2.2 Systèmes régis par l'hamiltonien de Hubbard

La mise en place des équations pour l'hamiltonien de Hubbard est similaire au cas de Hückel, mais les doubles transferts de charge non-additifs ont à présent trois formes (cf. figure 5.7) :

- sauts de deux électrons adjacents de même spin avec $\Delta E'_\alpha = 2U - 5ct$ (d_1),
- sauts de deux électrons de spins opposés avec $\Delta E'_\alpha = 2U - 6ct$ (d_2),
- l'échange de deux électrons adjacents avec $\Delta E'_\alpha = -6ct$ (d_3).

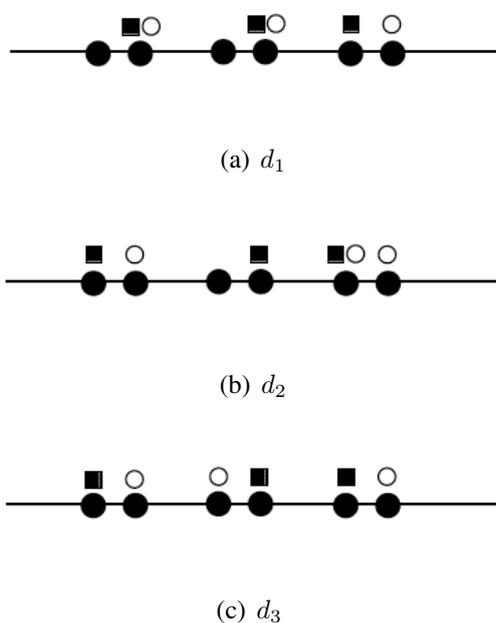


FIGURE 5.7 – Doubles transferts de charges non-additifs.

L'énergie des systèmes infinis est comparée à l'énergie de la plus petite unité permettant de rendre compte des effets de corrélation, le dimère. L'énergie par site d'un dimère, notée g , est donc évaluée en fonction de t et U :

$$g = \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{4}.$$

L'évaluation de l'énergie est tracée en fonction du paramètre $\rho = (4|t| - U)/(4|t| + U)$ qui permet d'inspecter les régimes Hückel ($\rho \rightarrow 1$) et fortement corrélé (Heisenberg, $\rho \rightarrow -1$).

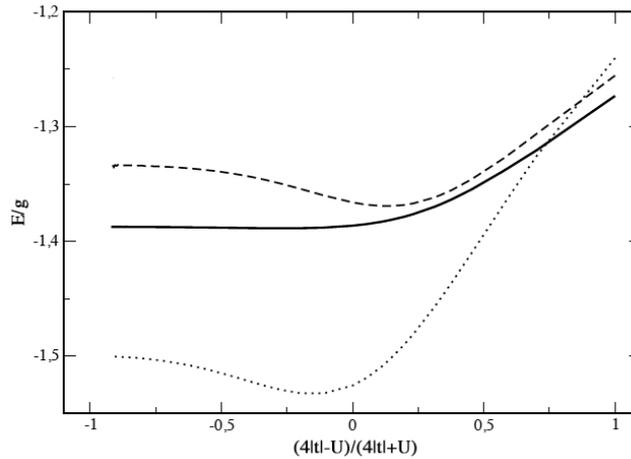


FIGURE 5.8 – Energie de cohésion E , rapportée à celle du dimère corrélé g , pour un système 1D régi par l’hamiltonien de Hubbard ($t = -1$). La courbe continue montre les résultats analytiques, la courbe pointillée est issue du traitement en première génération, la courbe discontinue d’un traitement en seconde génération.

Pour le système 1D, la solution analytique existe⁸ et constitue ainsi une référence. Si le traitement en première génération s’écarte de cette référence, le traitement en seconde génération donne des résultats très satisfaisants avec une erreur relative inférieure à 4% (cf. figure 5.8).

Pour les systèmes bidimensionnels graphitique et carré (cf. figure 5.9), il n’existe pas de solution analytique et les solutions numériques sont souvent lourdes à mettre en œuvre. Ainsi, l’intérêt de cette approche qui ne demande aucun effort numérique apparaît clairement dans l’étude des systèmes 2D. Les énergies de cohésion des deux types de systèmes présentent la même évolution. Pour le système carré, un calcul numérique donne $E_{\rho \rightarrow -1} = 2,338t$.²³ Par nos approches, on obtient une limite pour ce régime fortement corrélé à $2,334t$, soit une erreur relative inférieure à 0,2%.

Ces approches localisées permettent donc de reproduire fidèlement les énergies de cohésion de divers systèmes pour les hamiltoniens de Hückel et Hubbard. Elles apparaissent donc très compétitives et offrent ainsi un traitement de la corrélation électronique dans les systèmes périodiques.

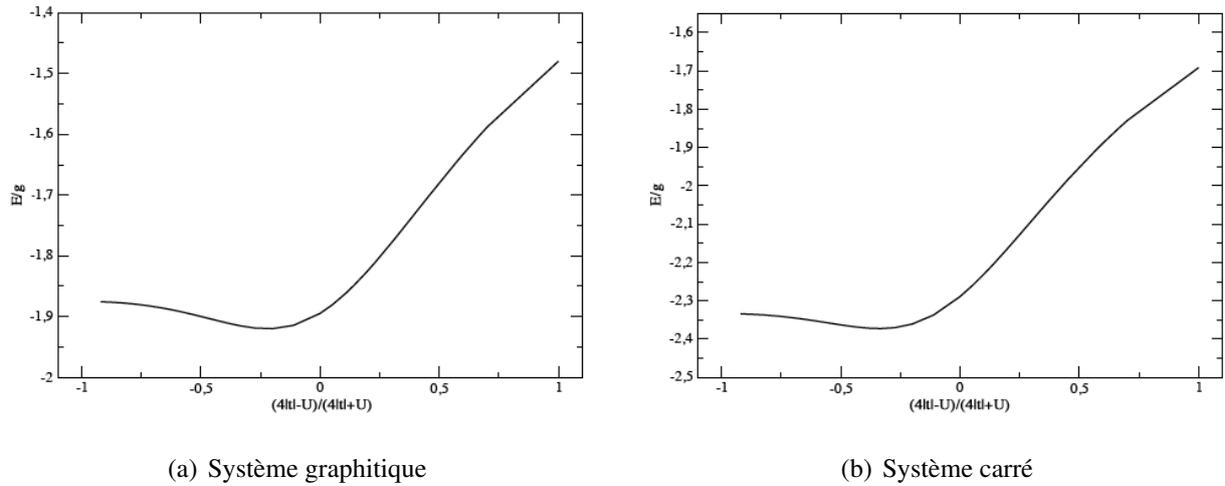


FIGURE 5.9 – Energie de cohésion E , rapportée à celle du dimère corrélé g , évaluée en seconde génération pour des systèmes 2D régis par l’hamiltonien de Hubbard ($t = -1$).

5.3 Peierls et Little

La stabilité des systèmes 1D demi-remplis est l’objet, depuis longtemps, de nombreuse études. Ainsi, pour des systèmes tels que le polyacétylène, la géométrie d’équilibre présente une alternance de liaisons courtes et de liaisons longues. C’est la distorsion de Peierls.¹⁶ Dans le cas du polyacétylène, cette distorsion provoque l’ouverture du gap de charge et le matériau devient isolant. En 1964, W. A. Little propose par ses études théoriques de fixer, à proximité de la chaîne, des charges oscillantes visant à interdire la distorsion.¹

On se propose ici de profiter de l’information contenue dans la fonction d’onde pour déterminer une répartition de charges susceptibles de contraindre le système 1D dans sa géométrie non-déformée suivant la proposition de W. A. Little.

La modélisation de la déformation utilisée ici suit les travaux de W. P. Su, J. R. Schrieffer et A. J. Heger.²⁴ Dans ce modèle, l’intégrale de saut en l’absence de déformation est notée $|t_0|$. L’atome i se déplace de $x_i = (-1)^i x/2$. L’interaction électron–phonon résultante est alors modélisée par un paramètre λ qui module l’intégrale de saut selon $t = t_0 - \lambda x$ pour les liaisons courtes et $t' = t_0 + \lambda x$ pour les liaisons longues. Enfin, l’énergie par dimère, doit tenir compte

de la distorsion de la chaîne avec un terme élastique $\frac{1}{2}Kx^2$. C'est la compétition entre cette contribution et l'énergie électronique qui va régler la position d'équilibre. Par la suite, on prend $|t_0| = 1$ eV et $\lambda = 2$ eV/Å. La distance caractéristique x_0 est définie par $|t_0|/\lambda$.

Ce travail a été conduit à l'occasion du stage de Master 1 de Raymond Grüber encadré par Vincent Robert et moi-même entre mai et juillet 2009 au Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon.

5.3.1 Etude de la dimérisation en Hubbard

La dimérisation conduit à considérer deux transferts de charges t et t' suivant les liaisons courtes et longues. Deux amplitudes c et c' doivent être prises en compte. L'énergie de cohésion devient $E = ct + c't'$.

La mise en place des deux SCPE ne diffère pas du cas non-dimérisé, à l'exception de la distinction des transferts le long des liaisons courtes et longues. La projection de l'équation de Schrödinger sur le premier transfert de charge par une liaison courte s'écrit :

$$(U - 2c't' - ct)c + t + 2t(d_1 - c^2) + 2t'(d_2 - cc') + t(d_3 - c^2) = 0 \quad (5.23)$$

avec d_1 , d_2 et d_3 les doubles transferts de charge présentés sur la figure 5.7. L'évaluation perturbative de ces amplitudes donne

$$d_1 = c^2 \frac{2U - 2ct - 4c't'}{2U - 2ct - 3c't'} \quad (5.24)$$

$$d_2 = cc' \frac{2U - 3ct - 3c't'}{U - 3ct - 3c't'} \quad (5.25)$$

$$d_3 = c^2 \frac{2U - 2ct - 4c't'}{-2ct - 4c't'} \quad (5.26)$$

Une équation similaire à l'équation 5.23, où les rôles de t et t' ainsi que ceux de c et c' sont échangés, est obtenue pour les transferts de charge selon les liaisons longues. Les équations couplées sont résolues numériquement sans effort pour différentes valeurs de U et de K . Suivant les études précédentes, une seconde stratégie consiste à évaluer variationnellement ces paramètres d_1 , d_2 et d_3 (étude en deuxième génération).

Pour U donné, différents régimes apparaissent pour E en fonction de la valeur du paramètre adimensionné $\alpha = K/(\lambda^2|t_0|)$ (cf. figure 5.10). Lorsque α est grand, l'équilibre est réalisé pour

$x = 0$. Quand K diminue, la courbe fait apparaître un double puits et l'équilibre est atteint pour $x = x_{eq} \neq 0$: c'est la déformation de Peierls. Dans la suite, on conserve une valeur de $10 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ pour la constante élastique K .

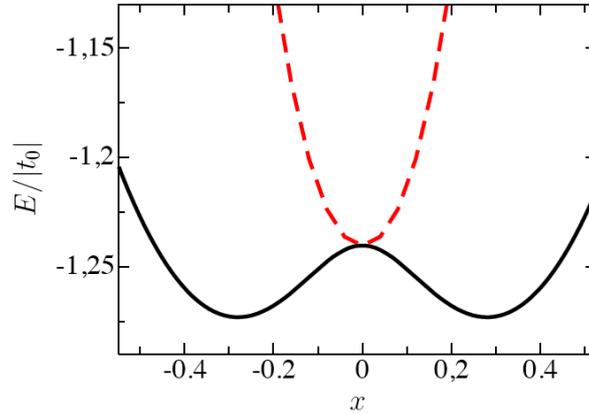


FIGURE 5.10 – Evolution de l'énergie de cohésion en fonction de l'amplitude de déplacement x/x_0 pour $\alpha = K/(\lambda^2|t_0|) = 15$ (courbe rouge) et $\alpha = 5$ (courbe noire).

La dépendance de x_{eq} vis-à-vis de U a été étudiée suivant les approches première et deuxième générations (cf. figure 5.11). Suivant la première méthode (courbe continue), la position d'équilibre augmente avec U et atteint un plateau. L'augmentation de la déformation a déjà été signalée dans la littérature,^{25,26} mais elle doit impérativement s'annuler pour de grandes valeurs de U (limite Heisenberg). Il y a donc un manquement de cette approche pour le régime fortement corrélé.

Au contraire, suivant la seconde méthode (courbe continue), l'évolution de x_{eq} présente un maximum pour $U \sim 2|t_0|$ en accord avec de récentes évaluations par des méthodes de renormalisation²⁶ puis une limite nulle pour $U \gg |t_0|$. Non seulement le régime Heisenberg est correctement rendu, mais le comportement de x_{eq} pour les petits U trouve une interprétation dans nos inspections.

En effet, le mécanisme « d'échange de spin » (cf. figure 5.7 (c)) semble posséder une grande importance. L'évolution de son amplitude d_3 coïncide parfaitement avec celle de x_{eq} en fonction de U . De plus, le régime $U \gg |t_0|$ correspond à une valeur asymptotique $d_3 = 1/3$. Cette li-

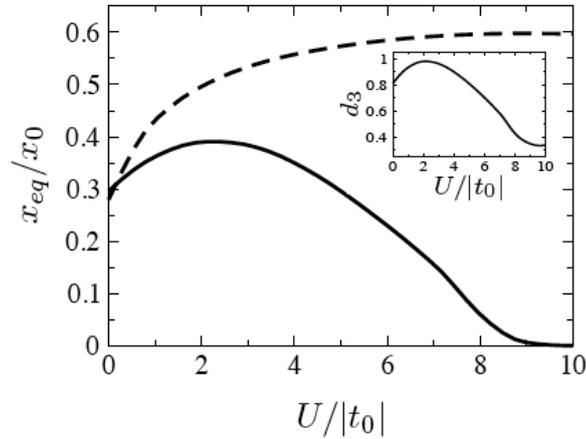


FIGURE 5.11 – Amplitude de la dimérisation en fonction du paramètre de répulsion électronique U avec $K = 10 \text{ eV.Å}^{-2}$. La ligne discontinue indique l'évaluation suivant la première génération, la ligne continue en deuxième génération. Insert : amplitude du mécanisme « d'échange » d_3 en fonction de U .

mite est surprenante puisque ce mouvement d'échange passe par un simple transfert de charge dont l'amplitude devient nulle dans ce régime. On trouve ici, l'origine de la faillite de l'approche première génération pour le régime fortement corrélé. Dans ce schéma, d_3 est évalué perturbativement à partir des amplitudes c et c' qui tendent toutes deux vers 0. Cette hérédité est clairement incompatible avec la limite $d_3 = 1/3$ et le comportement asymptotique x_{eq}/x_0 est alors mal décrit (cf. figure 5.11). Le passage au second schéma permet de traiter d_3 variationnellement, et de récupérer un comportement correct pour le régime Heisenberg.

Localement, ce mécanisme laisse une distribution de spins qui prévient tout autre transfert de charge. Il s'établit donc un blocage local des électrons qui annonce la mise en place d'une onde de densité de spin et un comportement isolant.

La déformation est donc supprimée dans ce régime, mais le système demeure non-métallique. Toutefois, cette inspection permet d'acquérir un guide pour la construction d'un environnement susceptible de contenir la dimérisation de la chaîne.

5.3.2 Suppression de la distorsion suivant la conjecture de Little

Suivant la proposition initiale formulée par W. A. Little,¹ nous avons considéré des chaînes latérales consistant en des charges ponctuelles fixes et gelées. Partant d'une chaîne non-dimérisée caractérisée par le paramètre a_0 , des charges positives et négatives ont été placées respectivement face aux sites $2i$ et $2i + 1$ (cf. figure 5.12). Signalons que la dimérisation se traduit par un déplacement x des sites $2i + 1$, les sites $2i$ restant fixes. En pratique, une contribution électrostatique

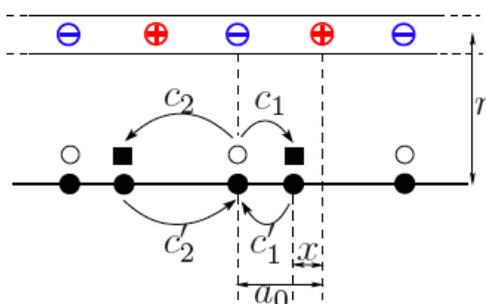


FIGURE 5.12 – Schéma de la gaine. c_1 et c_1' signalent les amplitudes des transferts gauche et droite suivant les liaisons courtes, c_2 et c_2' suivant les liaisons longues.

issue de l'interaction entre les transferts de charge et cette gaine est ainsi ajoutée. Le potentiel V généré aux positions $2i$ est constant, tandis que V' aux sites $2i + 1$ est sensible à l'amplitude de dimérisation x . V et V' sont réglés par la séparation r entre la chaîne et la gaine (cf. figure 5.12). Par conséquent, les simples transferts de charge vers la gauche et vers la droite sont différents. L'énergie d'excitation devient alors $\Delta E'_i = (-1)^i(V - V') - EPV(i)$. L'introduction des chaînes latérales distingue les transferts gauche/droite suivant les liaisons courtes et longues. Quatre amplitudes doivent être évaluées pour quantifier l'énergie (cf. figure 5.12).

Compte-tenu de l'importance des seconds transferts de charge dans l'évaluation de l'énergie de cohésion, les calculs ont été conduits suivant la seconde approche (deuxième génération).

La résolution des équations obtenues permet de suivre l'évolution de la déformation x_{eq} en fonction de la distance d'éloignement de la gaine r (cf. figure 5.13). La distorsion est rapidement supprimée pour $r \sim a_0$. A cette distance, le potentiel électrostatique $V + V'$ subi par un dimère $\{2i, 2i + 1\}$ est de l'ordre de la largeur de bande $4|t_0|$. Pour de grandes valeurs de r , l'effet de

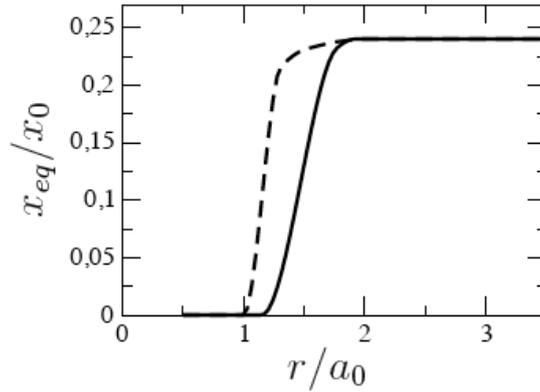


FIGURE 5.13 – Amplitude de dimérisation en fonction de l'éloignement de la gaine r . La courbe discontinue correspond à une distribution de charge de type dipolaire. $K = 10 \text{ eV.Å}^{-2}$, $\lambda = 2 \text{ eV.Å}^{-1}$ et $x_0 = |t_0|/\lambda$.

la gaine s'estompe et l'asymptote de la déformation correspond au régime $U = 0$ observé sur la figure 5.11.

Non seulement, la déformation est supprimée par l'ajout de la gaine, mais les amplitudes des simples transferts de charge (cf. figure 5.12) restent importantes (cf. table 5.2). Les amplitudes c_1 et c_2 correspondent aux transferts de charge qui réduisent les interactions électrostatiques. L'approche de la gaine amplifie ces derniers. Au contraire, les amplitudes c'_1 et c'_2 diminuent tandis que les électrons sont accumulés au voisinage des charges négatives de la gaine.

TABLE 5.2 – Amplitudes des simples transferts de charge pour les positions d'équilibre sans ($x_{eq} = 0, 12 x_0$) et avec ($x_{eq} = 0$) gaine. $U = 0$, $K = 10 \text{ eV.Å}^{-2}$, $\lambda = 2 \text{ eV.Å}^{-1}$ et $r = a_0$.

	c_1	c'_1	c_2	c'_2
sans gaine	0,88	0,88	0,34	0,34
avec gaine	1,75	0,28	1,75	0,28

Ce résultat n'enlève toutefois rien à la difficulté de synthétiser un système capable de résister à l'instabilité de Peierls. En effet, il faut préparer une gaine de charges alternantes possédant des positions spécifiques. Néanmoins, le paramètre pertinent introduit dans nos équations est

l'énergie potentielle électrostatique totale d'un transfert de charge local $\{(2i)^+, (2i + 1)^-\}$. Il suffit donc de fixer, par exemple, les charges négatives aux sites pairs, les positions des charges positives n'étant pas décisives. Ainsi, comme on peut le constater sur la figure 5.13, l'existence d'un seuil en-deçà duquel $x_{eq} = 0$ est encore observée pour une distribution des charges positives de type dipolaire (cf. figure 5.14).

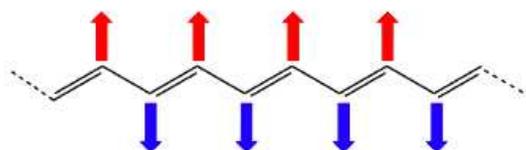


FIGURE 5.14 – Schéma d'une gaine constituée de dipôles.

L'approche semi-locale permet donc de rendre compte de l'instabilité de Peierls et de suivre son évolution en fonction de l'énergie de répulsion U . De plus, les informations livrées par la fonction d'onde obtenue fournissent un guide pour la conception d'une gaine apte à contenir la distorsion tout en n'éteignant pas les amplitudes des premiers transferts de charge c . Ce résultat est prometteur mais n'assure pas le caractère conducteur du système résultant. La réponse dans ce domaine ne peut venir que de l'évaluation du gap de charge.

5.4 Ouverture du gap de charges

L'étude conduite ici reprend la même logique semi-locale. Toutefois, à la différence de ce qui précède, les déterminants ne sont plus développés sur la base d'orbitales atomiques mais sur la base des orbitales moléculaires issues de la description d'un dimère corrélé (cf. figure 5.2).

L'idée consiste à construire une fonction d'ordre zéro de l'état fondamental à $2N$ électrons. Un électron est alors retiré du système. Le système résultant est traité par l'approche excitonique qui donne accès au potentiel de ionisation (IP). Enfin, la symétrie trou-particule d'un système régi par l'hamiltonien de Hubbard permet de remonter au gap de charge $\Delta = 2IP + U$.

Dans un premier temps, les ingrédients de la méthode sont explicités grâce à l'étude d'un

dimère corrélé. L'énergie de cohésion du système est ensuite calculée, avant d'utiliser l'approche excitonique pour évaluer le gap de charge. Enfin, les résultats préliminaires de ce travail mené en collaboration avec J.-P. Malrieu (Université Paul Sabatier, Toulouse) sont présentés.

5.4.1 Etude d'un dimère corrélé

Considérons une unité dimérique $\{i\}$ régie par l'hamiltonien de Hubbard. Les orbitales moléculaires g_i et u_i sont les combinaisons linéaires en-phase et en opposition de phase des orbitales atomiques adjacentes. Alors, l'état fondamental d'un dimère « dimère neutre » (un électron par site) est donné par $\{^1\Phi_g\}_i = \lambda|g_i\bar{g}_i| + \mu|u_i\bar{u}_i|$, où λ et μ sont réglés par $\mu/\lambda = -(4t + \sqrt{U^2 + 16t^2})/U$ et la condition de normalisation $\lambda^2 + \mu^2 = 1$. Ainsi, dans la limite Hückel ($U \rightarrow 0$) $\lambda \rightarrow 1$ et $\mu \rightarrow 0$, alors que, dans la limite fortement corrélée, ($U \rightarrow \infty$), $\lambda \rightarrow 1/\sqrt{2}$ et $\mu \rightarrow -1/\sqrt{2}$.

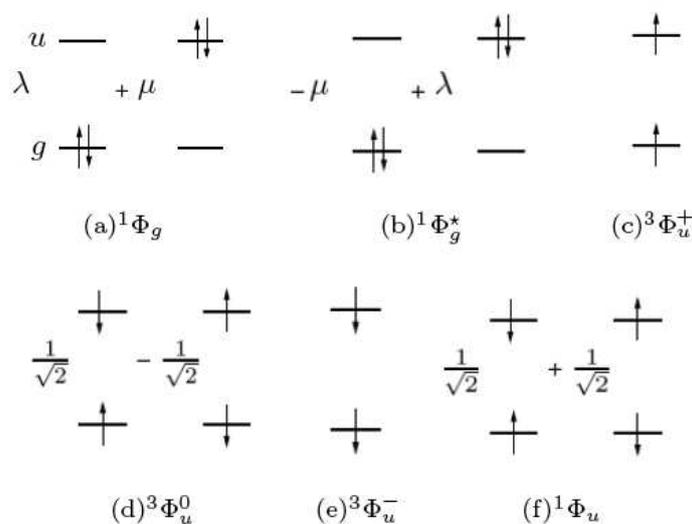


FIGURE 5.15 – Configurations électroniques pour un dimère corrélé neutre $\{i\}$. $^1\Phi_g$ et $^1\Phi_g^*$ sont les états singulets (fondamental et excité). $^3\Phi_u^+$, $^3\Phi_u^0$ et $^3\Phi_u^-$ sont les triplets avec les projections de spin +1, 0 et -1. $^1\Phi_u$ est le singulet couche ouverte.

On obtient également les états excités, orthogonaux à $\{^1\Phi_g\}_i$, $\{^1\Phi_g^*\}_i = -\mu|g_i\bar{g}_i| + \lambda|u_i\bar{u}_i|$, $\{^3\Phi_u^+\}_i = |g_i u_i|$, $\{^3\Phi_u^0\}_i = (|g_i \bar{u}_i| - |u_i \bar{g}_i|)/\sqrt{2}$, $\{^3\Phi_u^-\}_i = |\bar{g}_i \bar{u}_i|$ et $\{^1\Phi_u\}_i = (|g_i \bar{u}_i| +$

$|u_i \bar{g}_i|/\sqrt{2}$ (cf. figure 5.15) et les énergies correspondantes sont évaluées (cf. table 5.3).

TABLE 5.3 – Energies des configurations pour un dimère corrélé neutre ($^1E_g, ^1E_g^*, ^3E_u, ^1E_u$), cationique ($^2E_g^+, ^2E_u^+$) et anionique ($^2E_u^-, ^2E_g^-$).

1E_g	$^1E_g^*$	3E_u	1E_u	$^2E_g^+$	$^2E_u^+$	$^2E_u^-$	$^2E_g^-$
$(U - \sqrt{U^2 + 16t^2})/2$	$(U + \sqrt{U^2 + 16t^2})/2$	0	U	t	-t	U + t	U - t

Enfin, les états électroniques d'un dimère cationique $\{i\}^+, \{^2\Phi_g\}_i^+ = |g_i|$ et $\{^2\Phi_u\}_i^+ = |u_i|$ sont décrits, ainsi que ceux d'un dimère anionique $\{i\}^-, \{^2\Phi_u\}_i^- = |g_i \bar{g}_i u_i|$ et $\{^2\Phi_g\}_i^- = |g_i u_i \bar{u}_i|$ (cf. figure 5.16 et table 5.3).

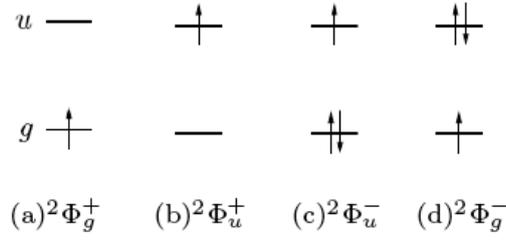


FIGURE 5.16 – Configurations électroniques pour un dimère cationique (a et b) et anionique (c et d).

5.4.2 Energie de cohésion

L'étude du dimère corrélé fournit les outils de la description du système périodique. En effet, la fonction d'ordre zéro du système demi-rempli, est développée sur l'état fondamental de chaque bloc dimérique

$$\Psi_0 = \prod_i \{^1\Phi_g\}_i \quad (5.27)$$

avec l'énergie correspondante $\sum_i (^1E_g)$.

Dans un schéma de perturbation au second ordre, l'énergie peut être corrigée par les transferts de charge inter-blocs. Les contributions issues de ces transferts de charge permettent d'inclure

les effets non-locaux dans cette approche. Ainsi, un équilibre prend place entre l'image chimique locale et la vision délocalisée des physiciens.

Quatre types de perturbateurs sont déduits de la structure électronique du dimère. Ils sont de la forme

$$\frac{|\langle \{^1\Phi_g\}_i \{^1\Phi_g\}_{i+1} | \mathcal{H} | \{^2\Phi_\alpha\}_i^+ \{^2\Phi_\beta\}_{i+1}^- \rangle|^2}{2^1E_g - ({}^2E_\alpha^+ + {}^2E_\beta^-)} \quad (5.28)$$

avec $\alpha = g, u$ et $\beta = g, u$. Chacune de ces contributions doit être prise en compte pour les deux spins et dans les deux sens (*i.e.* $\{i\} \rightarrow \{i+1\}$ et $\{i+1\} \rightarrow \{i\}$). De plus, leur nombre est proportionnel à la connectivité γ du réseau. Au final, la correction à l'énergie par dimère à l'état fondamental Ψ non perturbé s'écrit

$$\delta E^0 = \gamma t'^2 \left(\frac{\lambda^4}{2^1E_g - U - 2t} + 2 \frac{\lambda^2 \mu^2}{2^1E_g - U} + \frac{\mu^4}{2^1E_g - U + 2t} \right), \quad (5.29)$$

et l'énergie corrigée d'un système demi-rempli E^0 devient :

$$E^0 = \sum_i ({}^1E_g + \delta E^0). \quad (5.30)$$

5.4.3 Approche excitonique du gap de charge

Pour apprécier le gap de charge Δ , il faut évaluer le potentiel d'ionisation (IP), *i.e.* l'énergie du système cationique par rapport à celle du système neutre. Cette valeur peut être déterminée par l'approche excitonique.

Commençons par considérer le même système périodique composé des N unités dimériques. Le système est maintenant privé d'un électron. Le caractère non-local du trou résultant prévient d'une description directe de l'état fondamental Ψ^+ comme un produit d'états fondamentaux des dimères. Afin d'appréhender cette nature délocalisée, Ψ^+ est développée sur un espace modèle $\Omega = \{\Psi_i^+\}$, où chaque Ψ_i^+ est construit comme le produit de l'état fondamental de $\{i\}^+$ par les $N - 1$ états fondamentaux des dimères neutres.

$$\Omega = \{\Psi_i^+\}_i, \quad \Psi_i^+ = g_i \prod_{k \neq i} \{^1\Phi_g\}_k \quad (5.31)$$

$$\Psi^+ = \sum_i c_i \Psi_i^+ \quad (5.32)$$

Considérant l'espace modèle Ω et l'énergie du système neutre comme référence, la matrice excitonique pour le système cationique s'écrit

$$H = \{ \langle \Psi_i^+ | \mathcal{H} - E^0 | \Psi_j^+ \rangle \}_{ij} \quad (5.33)$$

et le potentiel d'ionisation est $IP = \langle \Psi^+ | H | \Psi^+ \rangle$.

Comme pour l'évaluation de l'énergie de cohésion du système neutre, chaque élément de H peut être évalué par un traitement perturbatif au second ordre. Notons que, de façon arbitraire, un électron β a été ôté du système. En conséquence, seules les configurations de projection $+1/2$ sont couplées à la fonction d'ordre zéro.

La correction de l'énergie de Ψ^+ est donnée par

$$\begin{aligned} \delta E^+ &= \gamma \frac{t'^2}{4} \left(\frac{\lambda^2}{{}^1E_g - U} + \frac{\mu^2}{{}^1E_g - U + 2t} \right) \\ &+ \gamma \frac{t'^2}{4} \left(\frac{\lambda^2 \mu^2}{2t} + \frac{\lambda^2 \mu^2}{{}^1E_g - {}^1E_g^*} + \frac{\mu^4}{{}^1E_g - {}^1E_g^* + 2t} + \frac{\lambda^2}{{}^1E_g} + \frac{\mu^2}{{}^1E_g + 2t} \right. \\ &\left. + \frac{\lambda^2}{2{}^1E_g} + \frac{\mu^2}{2({}^1E_g + 2t)} + \frac{\lambda^2}{2({}^1E_g - U)} + \frac{\mu^2}{2({}^1E_g - U + 2t)} \right) \end{aligned} \quad (5.34)$$

et l'élément diagonal par rapport à la référence neutre devient donc :

$$H_{ii} = t + \delta E^+ - ({}^1E_g + \delta E^0). \quad (5.35)$$

De même le transfert de charge entre deux blocs voisins donne le terme extra-diagonal

$$H_{i(i+1)} = -\frac{1}{2} \lambda^2 t' \quad (5.36)$$

Enfin le couplage entre dimères distants de deux blocs s'écrit

$$H_{i(i+2)} = \frac{1}{4} \lambda^2 t'^2 \left(\frac{\lambda^2}{2{}^1E_g - U - 2t} - \frac{\mu^2}{2{}^1E_g - U} - \frac{\mu^2}{2t} \right) \quad (5.37)$$

Enfin, le potentiel d'ionisation s'obtient en écrivant la fonction d'onde Ψ comme une onde de densité de charge, *i.e.* $c_i c_{i+1} = -1$ en normalisation intermédiaire. Il vient alors, pour un système 1D,

$$IP = \langle \Psi^+ | H | \Psi^+ \rangle = H_{ii} - 2H_{i(i+1)} + 2H_{i(i+2)}. \quad (5.38)$$

5.4.4 Résultats préliminaires

Les équations obtenues sont traitées numériquement avec un coût négligeable. Pour le système monodimensionnel, la solution exacte a été proposée par E. H. Lieb et F. Y. Wu⁸ et sert de référence. Les résultats obtenus pour une chaîne non dimérisée (*i.e.* $t = t'$) sont présentés sur la figure 5.17.

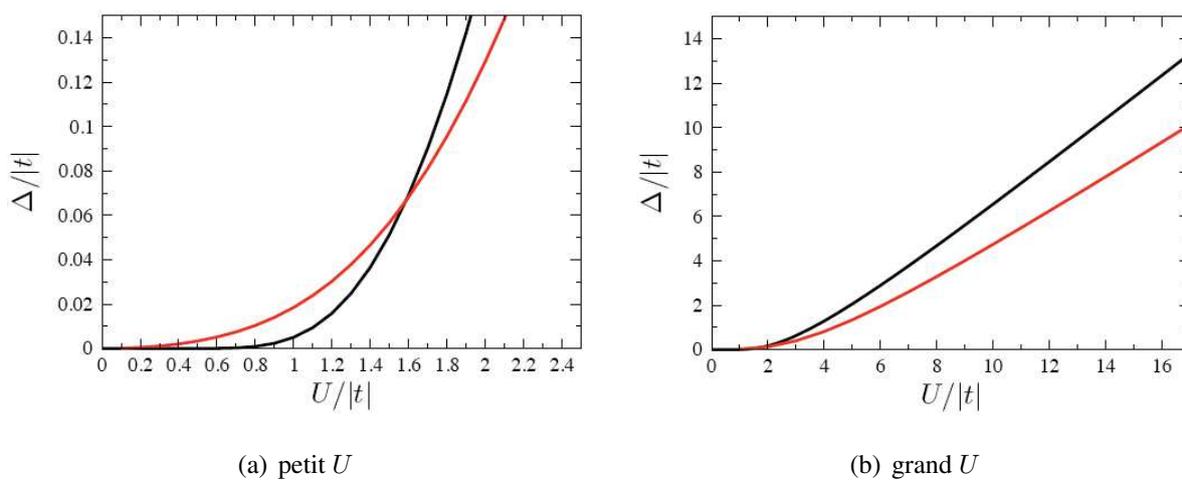


FIGURE 5.17 – Gap de charge $\Delta/|t|$ pour un système 1D non dimérisé évalué de façon analytique (courbe noire)⁸ et par l’approche semi-locale (courbe rouge). Malgré l’excellent accord pour la limite Hückel, une déviation apparaît à grand U .

Le comportement pour des valeurs faibles de U est en assez bon accord avec la référence. En particulier, le régime Hückel ($U = 0$) donne, comme attendu, un gap de charge nul. En revanche, dans le régime fortement corrélé, le traitement semi-local s’écarte de la solution exacte. Cette déviation est en cours de révision et provient des termes

$$\gamma \frac{\lambda^2 t'^2}{4^1 E_g} \text{ et } \gamma \frac{\lambda^2 t'^2}{8^1 E_g}$$

qui ne peuvent plus être traités perturbativement pour U grand car $^1 E_g \rightarrow 0$ quand $U \rightarrow \infty$.

Dans un second temps, la même approche a été utilisée pour évaluer le gap dans un système bidimensionnel de type graphène (cf. figure 5.18). Aucune référence exacte, ou calculée n’a pu

être trouvée pour comparer nos résultats. On retrouve à nouveau $\Delta = 0$ pour le régime Hückel, un résultat attendu pour ce système périodique. En revanche, pour U compris entre 0 et $5|t|$, la valeur évaluée pour le gap est négative. Ces valeurs causées sans doute par le caractère perturbatif de l'approche utilisée ici ne sont pas satisfaisantes mais indiquent tout de même une ouverture du gap de charges pour $U \sim 5|t|$ qui devra être confirmée dans de prochaines études.

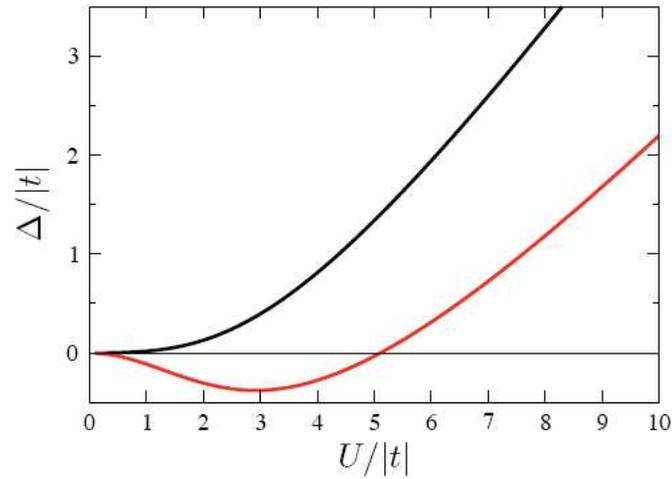


FIGURE 5.18 – Gap électronique $\Delta/|t|$ évalué par l'approche semi-locale pour les système 1D (courbe noire) et 2D de type graphène (courbe rouge).

Conclusion

L'approche semi-locale présentée ici, permet d'accéder, sans effort numérique, à une évaluation précise des énergies de cohésion de systèmes périodiques mono et bidimensionnels. Ainsi, l'énergie de cohésion est retrouvée avec une erreur inférieure à 1%. Cette approche ne présente, en principe, pas de limitation quant à la nature de l'hamiltonien manipulé. La régionalisation offre un moyen d'inspecter les mécanismes préfigurant la structure électronique. Une telle stratégie utilisant la fonction d'onde N -électronique se distingue des méthodes travaillant dans l'espace réciproque.

De plus, la construction de la fonction a permis d'élaborer une stratégie efficace dans la conception d'une gaine permettant de supprimer l'instabilité de Peierls suivant la conjecture initiale de W. A. Little. Cette proposition est basée sur l'importance du mécanisme d'échange local mis en lumière par nos inspections.

Enfin, des résultats prometteurs ont été obtenus sur l'étude du gap de charge dans les systèmes régis par l'hamiltonien de Hubbard. Cette grandeur n'est pas accessible, à moins de calculs coûteux, pour les systèmes 2D. Le développement de ces méthodes représente donc un enjeu réel dans le traitement de la conductivité des matériaux.

Bibliographie

- [1] Little, W. A. *Phys. Rev.* **1964**, *134*, A1416-A1424.
- [2] Wudl, F. ; Wobschall, D. ; Hufnagel, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 670–672.
- [3] Brédas, J.-L. ; Beljonne, D. ; Coropceanu, V. ; Cornil, J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5003.
- [4] Brunetti, F. G. ; Kumar, R. ; Wudl, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2934-2948.
- [5] Katayama-Yoshida, H. ; Koyanagi, T. ; Funashima, H. ; Harima, H. ; Yanase, A. *Solid State Comm.* **2003**, *126*, 135-139.
- [6] Salem, L. *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems* ; W. A. Benjamin : New York, 1966.
- [7] Hubbard, J. *Proc. R. Soc. London A* **1963**, *276*, 238.
- [8] Lieb, E. H. ; Wu, F. Y. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *20*, 1445-1448.
- [9] Jarrell, M. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 168-171.
- [10] Sénéchal, D. ; Perez, D. ; Pioro-Ladrière, M. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 522-525.
- [11] Potthoff, M. ; Aichhorn, M. ; Dahnken, C. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 206402.
- [12] Miguel, B. ; Malrieu, J. P. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 1652-1661.
- [13] Miguel, B. ; Cousy, M. ; Malrieu, J. P. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67*, 115-132.
- [14] Malrieu, J. P. ; Robert, V. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7374-7382.
- [15] Robert, V. ; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8853-8861.
- [16] Peierls, R. E. *Quantum Theory of Solids* ; Oxford University Press : Oxford, U. K., 1955.
- [17] Coester, F. *Nucl. Phys.* **1958**, *7*, 421-424.
- [18] Coester, F. ; Kümmel, H. *Nucl. Phys.* **1960**, *17*, 477-485.
- [19] Cizek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256-4266.
- [20] Cizek, J. *Adv. Chem. Phys.* **1969**, *14*, 35.
- [21] Bartlett, R. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697–1708.
- [22] Boullanger, A. ; Robert, V. *Europhys. Lett.* **2005**, *69*, 906-912.
- [23] Garcia-Bach, M. A. ; Blaise, P. ; Malrieu, J.-P. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 15645–15651.
- [24] Su, W. P. ; Schrieffer, J. R. ; Heeger, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *42*, 1698-1701.

[25] Baeriswyl, D. ; Maki, K. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 6633.

[26] Sugiura, M. ; Suzumura, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2002**, *71*, 697-700.

Publication liée

Suppression of the Peierls instability in 1D system : Semi-local approach to Little's conjecture

Raymond Grüber, Mikael Kepenekian, Vincent Robert

Chem. Phys. Lett. **2010**, 486, 40-43.



Suppression of the Peierls instability in 1D system: Semi-local approach to Little's conjecture

Raymond Grüber^a, Mikael Kepenekian^{a,b}, Vincent Robert^{a,*}

^a Université de Lyon, Laboratoire de Chimie, CNRS – Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69007 Lyon, France

^b Laboratoire de Reconnaissance Ionique et de Chimie de Coordination, CEA-INAC/LCIB (UMRE 3 CEA-UJF), 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 November 2009

In final form 29 December 2009

Available online 4 January 2010

ABSTRACT

A self-consistent perturbative evaluation of the cohesive energy is proposed for correlated half-filled systems. The method uses a localized N -electron zeroth-order wavefunction without eliminating the translational invariance. The evaluation of charge excitations contributions to the wavefunction allows one to rationalize the mechanisms for instability. Following Little's conjecture, we demonstrate that side chains consisting of alternating fixed point charges affords for a suppression of the Peierls instability. Not only does our description offer an original inspection into 1D correlated systems but it is also to be considered as a guide for future experimental works.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

Electronic properties of molecular-based systems have attracted much attention since spectacular manifestations including superconductivity [1], spin-crossover phenomenon [2] have been observed. Thus, the preparation, characterization and manipulation of molecular crystals have become ever increasing active fields of research with technologically relevant applications. A prime requirement along the synthetic routes is the suppression of the charge disproportionation. Any half-filled one-dimensional regular chain ruled by a Hückel Hamiltonian is driven into an insulating bond-density wave (BDW) ground state [3]. With this goal in mind, organic radicals have considerably extended the building blocks panel in the popular field of molecular-based materials [4–6]. Low-dimensional systems of strongly interacting particles are traditionally considered using the Hubbard Hamiltonian [7]. It is commonly accepted that properties of correlated materials arise from short-range contributions which were first considered in one-dimensional models [8]. Considering the interest for multifunctional objects, the simultaneous control of the bandwidth W and the on-site Coulomb repulsion U is desirable. For a one-dimensional half-filled system, the resonance integral $|t| = W/4$ must offset the electron–electron repulsion to achieve metallicity [9]. Another promising strategy originally proposed by Little in the study of organic superconductors consists in adding to a reference spine some side chains (see Fig. 1) [10]. The charge oscillations interact with the itinerant electrons and the material should eventually resist the tendency to Peierls distortion.

In this Letter, we propose a local method based on an entirely localized N -electron wavefunction to evaluate the cohesive energy of a 1D homogeneous chain ruled by a Peierls–Hubbard Hamiltonian.

Our goal is to investigate the propensity towards dimerization with respect to the coating of the material. The proposal generalizes a self-consistent perturbation scheme which turned out to be rather predictive for non-interacting electron systems (i.e. Hückel limit) [11]. Monte Carlo techniques [12–14] and more recently cluster perturbation theory [15,16] have produced a wealth of information on various problems. Besides, the ground state phase diagram of 1D half-filled Hubbard systems has been thoroughly inspected by means of renormalization-group approaches [17–19]. Conceptually, the strategy suggested in this Letter complements these studies, affording (i) an exploration of 1D-Hubbard systems stability using a N -electron wavefunction generation as previously reported [20], and (ii) a rational construction of the side chains to conceive a metallic ground state. The strongly localized N -electron wavefunction allows one to investigate the leading mechanisms. Based on the amplitude of the charge excitations, we offer a guide to eliminate the Peierls distortion in 1D half-filled systems ruled by a Hückel Hamiltonian (i.e. $U = 0$).

The Hamiltonian of interest reads:

$$\mathcal{H} = \sum_i t_i (a_{i+1,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + hc) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}, \quad (1)$$

where t_i is the resonance integral between adjacent sites holding a single atomic orbital. $U = 0$ and $U \gg |t_i|$ are the Hückel and Heisenberg limits, respectively. One can account for the bond alternation along the chain by writing $t_{2i} = t = t_0 - \lambda x$ and $t_{2i+1} = t' = t_0 + \lambda x$, where λ stands for the electron–phonon coupling constant and x is the dimerization coordinate amplitude. The system distorts until the increase in the elastic energy $1/2Kx^2$ offsets the gain in the electronic energy [21] (see Fig. 2).

The method starts with a single determinant $\Phi_0 = |\dots(2i-1)\bar{2}i(2i+1)\dots|$ built on the atomic orbitals (AOs) (see Néel

* Corresponding author.

E-mail address: vincent.robert@ens-lyon.fr (V. Robert).

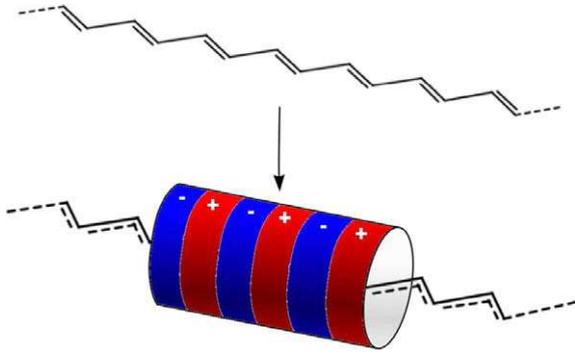


Fig. 1. Suppression of the Peierls instability using a coating in polyacetylene, a prototype 1D system.

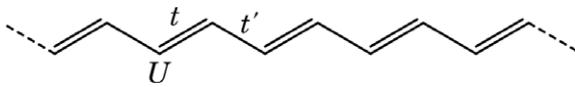


Fig. 2. Representation of the 1D chain.

wavefunction in Fig. 3). A spin-adapted wavefunction should include both Néel and anti-Néel determinants. These determinants are strictly degenerated and do not interact at any finite order of perturbation. Thus, the approach can be limited to Φ_0 as a zeroth-order wavefunction.

The ground state wavefunction Ψ can be expanded on the orthogonal basis of simple $a_{k+1,\sigma}^\dagger a_{k,\sigma} |\Phi_0\rangle = T_{k,\sigma}^\dagger |\Phi_0\rangle$ and multiple $T_{l,\sigma}^\dagger T_{k,\sigma}^\dagger |\Phi_0\rangle$, $T_{m,\sigma''}^\dagger T_{l,\sigma}^\dagger T_{k,\sigma}^\dagger |\Phi_0\rangle$, ... charge excitations (CEs) denoted for simplicity as Φ_Ω :

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{\Omega} c_{\Omega} \Phi_{\Omega}. \quad (2)$$

Multiple excitation amplitudes can be determined either variationally or perturbatively while the ground-state energy $E = ct + c't'$ is completely defined by the simple CEs amplitudes along the short and long bonds, $c = c_{2i}$ and $c' = c_{2i+1}$ respectively. The determination of the double CEs amplitudes d_x is inspired from the well-known coupled cluster (CC) method [22]. The featuring differences lie in (i) the shifting of the excitation energies $\Delta E_k = H_{kk} - H_{00}$ by means of the exclusion principle violating (EPV) diagrams [23]:

$$\Delta E'_k = \Delta E_k - \text{EPV}(k) = \Delta E_k - \sum_{l, T_l^\dagger \Phi_k=0} H_{0l} c_l, \quad (3)$$

and (ii) the consideration of the non-additivity of the denominators leading to

$$d_x = c_k c_l \frac{\Delta E'_k + \Delta E'_l}{\Delta E'_{k+l}}. \quad (4)$$

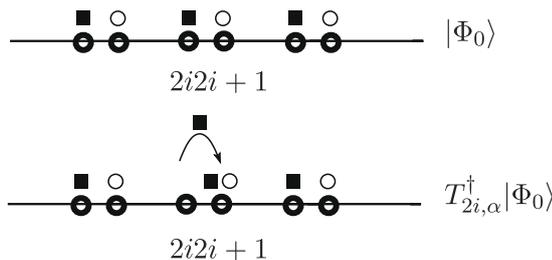


Fig. 3. Top: zeroth-order wavefunction Φ_0 (Néel). Bottom: simple charge excitation $T_{2i,\alpha}^\dagger |\Phi_0\rangle$, leaving positive and negative charges on sites $2i$ and $2i+1$, respectively. Squares and circles stand for α and β electrons.

For remote CEs $T_{k,\sigma}^\dagger$ and $T_{l,\sigma'}^\dagger$, the excitation energies are additive and d_x reduces to $c_k c_l$ as expected from the local character of the interactions.

Let us explicitly derive the equation for the one-dimensional correlated system starting from a Néel wavefunction. This is to be considered as an extension of the previous developments for non-alternating chain [20]. Such treatment goes through the inventory of the different mechanisms and their multiple generations. The eigen-equation for the determinants $T_{2i,\alpha}^\dagger |\Phi_0\rangle$ (i.e. CEs along the short bonds) is easily obtained:

$$(U - 2c't' - ct)c + t + 2t(d_1 - c^2) + 2t'(d_2 - cc') + t(d_3 - c^2) = 0, \quad (5)$$

where d_1 , d_2 and d_3 stand for the double CEs $T_{2i+2,\beta}^\dagger T_{2i,\alpha}^\dagger |\Phi_0\rangle$, $T_{2i+3,\beta}^\dagger T_{2i+1,\alpha}^\dagger |\Phi_0\rangle$ and $T_{2i,\beta}^\dagger T_{2i,\alpha}^\dagger |\Phi_0\rangle$ (see Fig. 4). These can be determined using second-order perturbation theory (scheme 1) and the EPV corrections for the excitation energies (Eq. (4)):

$$\begin{aligned} d_1 &= c^2 \left(\frac{2U - 4c't' - 2ct}{2U - 3c't' - 2ct} \right), \\ d_2 &= cc' \left(\frac{2U - 3ct - 3c't'}{U - 3ct - 3c't'} \right), \\ d_3 &= c^2 \left(\frac{2U - 4c't' - 2ct}{-4c't' - 2ct} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

By inverting t and t' , c and c' , a similar equation to Eq. (5) holds for the CEs amplitude along the long bonds. The coupled equations are solved without any computational effort when the different Hubbard model parameters are varied. Alternatively, second-order amplitudes d_i ($i = 1-3$) can be treated as variational parameters whilst third-order contributions are included by means of perturbation theory (scheme 2). The variational space is then enlarged and so is the local inspection, a strategy which affords a convergence criterion. In particular, the comparison between the two treatments allows one to assess the relevance of the second-order perturbation evaluation.

As expected, a Mott-insulator instability for $x = x_{\text{eq}} \neq 0$ is found. The bond-charge density wave (BCDW) results from the accumulation of charge onto bonds without conflict with the U repulsion. Particular attention has been paid to the dependency of x_{eq} upon U . Along scheme 1 (see dashed line in Fig. 5), the equilibrium distortion amplitude plateaus, a rather puzzling result since a Mott insulator behavior is expected in the high- U limit (Heisenberg limit). This failure is to be contrasted with the results obtained from the enlargement of the variational treatment along scheme 2 (see solid line in Fig. 5). Not only a Mott insulator is produced for $U \gg |t_0|$ but the intriguing behavior in the low- U regime can be understood from our inspection. Even though the correlation effects have been debated in the literature [14,24,25], our approach provides some original insights into the underlying phenomenon we would like to comment on. Indeed, the spin-exchange CE (see Fig. 4) along the short bond distances seems to be of prime importance. Its amplitude variation perfectly matches the one of x_{eq} with

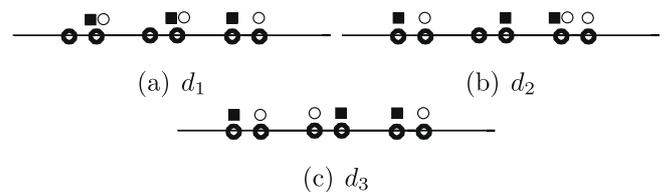


Fig. 4. Non-additive double charge excitations, treated either perturbatively (scheme 1) or variationally (scheme 2). d_3 (c) corresponds to the amplitude of a local spin-exchange mechanism.

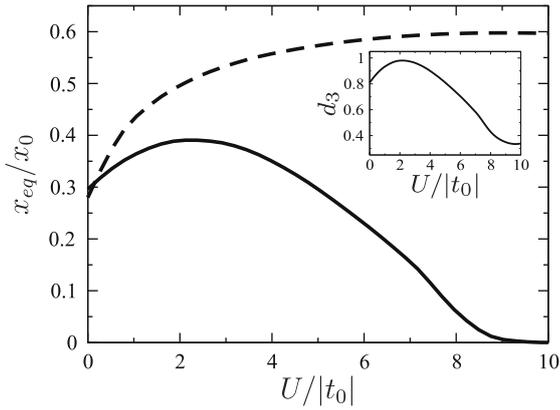


Fig. 5. Dimerization amplitude with respect to energy U . $K = 10 \text{ eV \AA}^{-2}$, $\lambda = 2 \text{ eV \AA}^{-1}$ and $x_0 = |t_0|/\lambda$. Dashed and solid lines correspond to schemes 1 and 2, respectively. Insert: local spin-exchange amplitude along short-bonds d_3 with respect to U .

respect to the one-site repulsion energy (see Fig. 5). A maximum is reached for $U \sim 2|t_0|$, in agreement with previous numerical simulations [14,24,25]. Besides, the Mott-insulator regime corresponds to an asymptotic value $d_3 = 1/3$. This limit is rather surprising given that this exchange movement proceeds through a simple CE step whose amplitude becomes zero in this regime. Within scheme 1, d_3 is perturbatively evaluated from the c and c' coefficients which both tend to 0 in the limit $U \gg |t_0|$. This heredity is clearly incompatible with the asymptotic value $d_3 = 1/3$ given by Eq. (6). As a result, the x_{eq}/x_0 limit is incorrectly evaluated (see Fig. 5). The enlargement of the variational space in scheme 2 allows one to variationally evaluate the d_3 value, in very good agreement with a Heisenberg description. One can notice that, locally, this mechanism leads to a spin distribution that freezes any further CEs. This picture is consistent with a local trapping of the electrons, featuring a spin-density wave (SDW) insulating behavior. One can notice that for $U/|t_0| \simeq 7.5$, the x_{eq}/x_0 curve exhibits a downward turn which has not been fully understood so far.

Even though the distortion has been suppressed, the system is non-metallic. Nevertheless, the step-by-step construction of the wavefunction offers a guide to build-up a coated 1D material that would resist dimerization and remain metallic. Since the major contribution to the wavefunction arises from the simple CEs, our strategy was to stabilize those configurations, to offset the energy gain accompanying the dimerization. The introduction of an alternating on-site potential strongly favors a charge-density wave (CDW) state. Nevertheless, we were primarily concerned with an homogeneous polyacetylene-like chain stability, in the limit $U = 0$. Thus, following the pioneer work of Little [10] side chains consisting of frozen and fixed alternating point charges were attached. Starting from a non-dimerized chain (i.e. $U = 0$) characterized by the lattice parameter a_0 , negative and positive charges were placed in front of $2i$ and $2i + 1$ sites, respectively (see Fig. 6). Practically, a supplementary electrostatic contribution resulting from the interaction of the successive CEs with the side chains was introduced. The potential V generated at $2i$ sites is constant whereas V' which acts on $2i + 1$ sites is sensitive to the dimerization amplitude x . V and V' are controlled by the separation r between the spine and the coating (see Fig. 6). As a result of the symmetry breaking, the left and right simple CE T_k^\dagger amplitudes are different and the corresponding excitation energies read:

$$\Delta E_k = (-1)^k (V - V') - \text{EPV}(k). \quad (7)$$

Considering the importance of the double CEs in the Hubbard energy evaluation, simple and double CEs amplitudes were evalu-

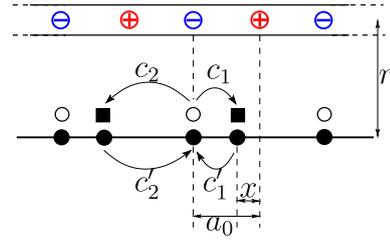


Fig. 6. Schematic drawing of the coating. The external potential is controlled by r .

ated variationally following scheme 2. This leads to a set of 8 coupled equations which is solved without computational effort.

The potential energy curve allows one to investigate the variations of the equilibrium position x_{eq} with respect to r (see Fig. 7). Interestingly, the distortion is sharply suppressed for $r \sim a_0$, whilst the electrostatic potential $|V| + |V'|$ experienced by each $\{2i, 2i + 1\}$ dimer unit is of the order of half the bandwidth $2|t_0|$. In the limit of large r/a_0 values, the coating effect slowly disappears and the asymptotic limit corresponds to the $U = 0$ regime shown in Fig. 5. Let us stress that not only the dimerization is thwarted but the calculated simple CE amplitudes displayed on Fig. 6 remain significant (see Table 1). c_1 and c_2 amplitudes correspond to CEs which reduce the repulsive electrostatic interactions. These coefficients are expected to increase as compared to the non-coated system (see Table 1). Conversely, c'_1 and c'_2 amplitudes decrease as electrons are accumulated in the vicinity of the coating negative charges. The tendency to resist dimerization can be understood since the T_{2i}^\dagger and T_{2i+1}^\dagger CEs energies are stabilized from electrostatic considerations. This is to be contrasted with the reduction of the T_{2i} and T_{2i+1}^\dagger CEs amplitudes. The proposed coating leads to a cancellation of the Peierls distortion. Even though the ground state has a dominant component upon the CDW state, the insulating character is expected to be reduced as compared to the distorted chain.

Despite the apparent simplicity to suppress the Peierls instability, the synthetic challenge remains at first. Indeed, one needs to prepare a coating consisting of alternating charges with apparently specific positions. Nevertheless, the relevant parameter that is effectively introduced in our equations is the total electrostatic potential energy of a local CE $\{(2i)^\dagger, (2i + 1)^\dagger\}$. Therefore, as soon as the negative charges are strongly bound to the even sites, the distribution of the positive ones is not crucial. As exemplified in Fig. 7, the existence of a threshold below which $x_{\text{eq}} = 0$ is also observed for a rather different distribution of the counter cations (i.e. dipole-like in Fig. 8).

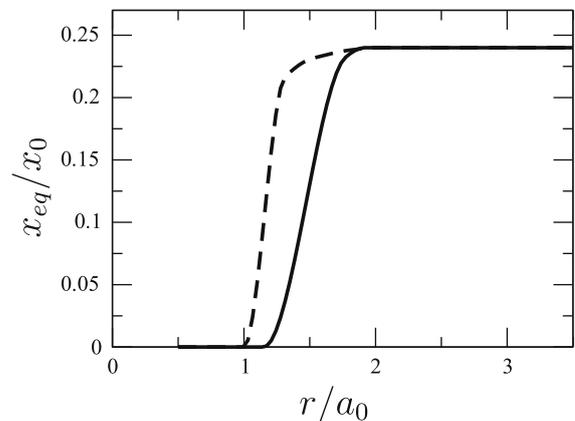


Fig. 7. Dimerization amplitude with respect to the coating distance following scheme 2 (solid line). The dashed line corresponds to a dipole-like charge distribution as depicted in Fig. 8. $U = 0$, $K = 10 \text{ eV \AA}^{-2}$, $k = 2 \text{ eV \AA}^{-1}$ and $x_0 = \frac{1}{4} |t_0|/k$.

Table 1

Calculated simple CE amplitudes for equilibrium geometries without ($x_{\text{eq}} = 0.12$) and with ($x_{\text{eq}} = 0$) coating. $U = 0$, $K = 10 \text{ eV \AA}^{-2}$, $\lambda = 2 \text{ eV \AA}^{-1}$ and $r = a_0$.

	c_1	c'_1	c_2	c'_2
No coating	0.88	0.88	0.34	0.34
Coating	1.75	0.28	1.75	0.28

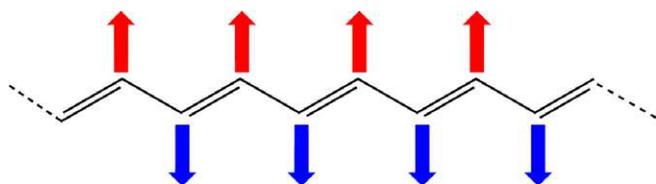


Fig. 8. Suggested dipole-like coating using donor/acceptor side chains.

In summary, we have investigated the means to suppress the dimerization of a half-filled 1D system. Using a construction of a N -electron wavefunction, the underlying mechanisms governing the metal–insulator transition in systems ruled by the Hubbard Hamiltonian have been identified. Our derivations agree and complement previous theoretical inspections [12,14,17]. The method that combines variational and perturbative treatments allowed us to stress out the importance of the local exchange mechanism. The latter introduces a local blockade that is consistent with an insulating behavior. The incorporation of point charges within

the material is likely to suppress the dimerization without eliminating the importance of simple charge excitations. Thus, our semi-local approach may provide the basis for future experiments in the design of organic-based conductors.

References

- [1] H. Katayama-Yoshida, T. Koyanagi, H. Funashima, H. Harima, A. Yanase, *Solid State Commun.* 126 (2003) 135.
- [2] P. Gülich, H.A. Goodwin (Eds.), *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I & II*, Springer, 2004.
- [3] R.E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1955.
- [4] B.D. Koivisto, R.G. Hicks, *Coordin. Chem. Rev.* 249 (2005) 2612.
- [5] K.E. Vostrikova, *Coordin. Chem. Rev.* 252 (2008) 1409.
- [6] R.C. Haddon, *Nature* 256 (1975) 394.
- [7] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond. A* 276 (1963) 238.
- [8] J.M. Luttinger, *J. Math. Phys.* 4 (1963) 1154.
- [9] L. Beer et al., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 18159.
- [10] W.A. Little, *Phys. Rev.* 134 (1964) A1416.
- [11] J.P. Malrieu, V. Robert, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 7374.
- [12] J.E. Hirsch, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 296.
- [13] M. Jarrell, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 168.
- [14] M. Sugiura, Y. Suzumura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 (2002) 697.
- [15] D. Sénéchal, D. Perez, M. Pioro-Ladrière, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 522.
- [16] M. Potthoff, M. Aichhorn, C. Dahnken, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 206402.
- [17] S. Mazumdar, S.N. Dixit, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 292.
- [18] M. Fabrizio, A.O. Gogolin, A.A. Nersisyan, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2014.
- [19] M. Tsuchiizu, A. Furusaki, *Phys. Rev. B* 69 (2005) 035103.
- [20] B. Miguel, M. Cousy, J.P. Malrieu, *Int. J. Quantum Chem.* 67 (1998) 115.
- [21] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 1698.
- [22] M. Urban, J. Noga, S.J. Cole, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 4041.
- [23] J.-P. Daudey, J.-L. Heully, J.P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 1240.
- [24] D. Baeriswyl, K. Maki, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 6633.
- [25] P. Horsch, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 7351.

Conclusion générale

L'ensemble de ce travail a porté sur l'inspection des phénomènes d'hystérésis magnétique, dans les composés à transition de spin, et rédox, dans les porphyrines de manganèse. L'appétit grandissant pour ce type de systèmes a été évoqué dans une première partie rappelant les grandes familles de systèmes bistables, ainsi que les questions qui entourent toujours les mécanismes associés aux propriétés observées. L'utilisation des méthodes *ab initio* basées sur la fonction d'onde, parfois développées sur des orbitales locales, s'avère être un outil performant quant à l'inspection détaillée des jeux électroniques impliqués dans les phénomènes de bistabilité. Les évolutions récentes de ces outils permettent de répondre aux exigences présentées par la complexité des systèmes (taille, abondance de couches ouvertes et « ouvrables » !). Cette forte progression requiert également l'étalonnage de ces outils, leur justification et la mise en place de protocoles robustes. Un effort important a alors été développé pour exploiter les informations microscopiques en vue d'une interprétation macroscopique.

Que ce soit pour les composés à transition de spin ou pour les complexes de porphyrine, les redistributions électroniques mises en jeu dans les spectroscopies des systèmes ont permis de mettre à jour des mécanismes responsables, au moins en partie, de la croissance d'hystérésis dans les matériaux ou au niveau moléculaire.

Ainsi, l'inspection de complexes à transition de spin du fer(II) a pu mettre en évidence, et quantifier, une forte redistribution électronique entre les états bas spin et haut spin. Ce transfert de charge partiel donne naissance à des fluctuations du champ de Madelung qui s'avèrent jouer un rôle non négligeable dans la genèse de boucles d'hystérésis. L'origine élastique jusqu'à présent

admise dans la construction de la coopérativité au sein des matériaux à transition de spin, est donc complétée par une contribution électrostatique quantifiable par le biais de calculs *ab initio* et des informations cristallographiques.

De même, l'inspection détaillée de la structure électronique des porphyrines de manganèse et la compétition entre transferts de charges σ et π forge la base d'une stratégie vers une hystérésis rédox. Cette dernière n'est plus fondée sur une modification de la structure du complexe, mais sur une redistribution électronique maîtrisée.

En suivant cette démarche analytique basée sur une lecture de la fonction d'onde de systèmes moléculaires complexes, l'étude s'est poursuivie sur des systèmes étendus. Malgré l'abandon des approches *ab initio* pour l'étude des systèmes périodiques, l'information contenue dans la fonction d'onde construite selon une approche locale permet d'identifier les mécanismes primordiaux dans le contrôle de l'instabilité de Peierls. Cet éclairage conduit alors la conception d'habillages « chimiques » susceptibles de prévenir la dimérisation et donc l'ouverture du gap de charge.

Dans chaque cas, la rationalisation du phénomène, la mise en lumière des paramètres essentiels, nous permettent d'identifier des axes pertinents pour la conduite des stratégies de synthèse. Au-delà de l'interprétation des résultats, des propositions peuvent par conséquent être formulées auprès de ceux qui construisent ces objets. Les travaux présentés ici prennent donc leur place dans le perpétuel va-et-vient entre expérimentateurs et théoriciens et nourrissent cette synergie féconde.

Résumé

Les systèmes bistables connaissent un intérêt croissant motivé, entre autres, par la perspective d'applications en électronique moléculaire. Parmi ces systèmes certains possèdent la capacité d'exister sous deux états électroniques dans les mêmes conditions, *i.e.* présentant une hystérèse. Deux propriétés sont couramment associées à l'hystérèse, le magnétisme et l'activité rédox. Si ces phénomènes sont connus de longues dates, des zones d'ombre demeurent dans leur mécanisme. Par l'application de calculs *ab initio* basés sur la fonction d'onde, l'objet de ce travail est de dégager les phénomènes physiques sous-jacents à l'ouverture de boucle d'hystérésis dans les composés à transition de spin (bistabilité magnétique) et dans des complexes de porphyrine (bistabilité rédox). Les ingrédients microscopiques ainsi récoltés sont utilisés pour remonter au comportement macroscopique des matériaux par le biais de modèles thermodynamiques ou de hamiltoniens modèles.

Mots-clés

calculs *ab initio* ; CASSCF ; CASPT2 ; bistabilité ; transition de spin ; rédox ;

Abstract

Bistable systems are more and more present ; part of the reason is to be found in the possible applications in molecular electronics. Some of those systems can exist under two different electronic states under the same conditions. As a consequence its present an hysteresis. Two properties are commonly associated with the hysteresis response, magnetism and redox activity. Even though these phenomena are not new, parts of the mechanisms remains unknown. Thanks to wavefunction-based *ab initio* calculations, this work aims at shedding some light on the physics behind the hysteretic behavior in spin-crossover compounds (magnetic bistability) and porphyrin-based complexes (redox bistability). These previous microscopic elements are then collect into thermodynamic models or model Hamiltonian in order to retrieve the macroscopic behaviour of the materials.

Keywords

ab initio calculations ; CASSCF ; CASPT2 ; bistability ; spin-crossover ; redox ;