



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Physico-Chimie Théorique / Physique de la matière*

---

Présentée et soutenue par *Corentin BOILLEAU*

Le *05 juillet 2011*

**Titre :**

*Etudes théoriques de propriétés magnétiques : interactions de spins  $S=1$ , phénomène de double-échange et transition de spin*

---

### JURY

*Prof. Nicolas FERRE*

*Prof. Jean-François LETARD*

*Dr. Gabor MOLNAR*

*Prof. Vincent ROBERT*

*Dr. Nicolas SUAUD*

*Prof. Nathalie GUIHERY*

---

**Ecole doctorale :** *Ecole doctorale science de la matière*

**Unité de recherche :** *Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPO/IRSAMC)*

**Directeur(s) de Thèse :** *Nicolas SUAUD et Nathalie GUIHERY*

**Rapporteurs :** *Nicolas FERRE et Jean-François LETARD*



A mes parents, Pascale et Jean-Luc  
A mon frère, Jason  
A Marie



## Remerciements

Je remercie Fernand Spiegelman de m'avoir accueilli au Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques pour effectuer ma thèse dans les meilleures conditions.

Un immense merci à Nicolas Suaud et Nathalie Guihéry pour m'avoir embarqué à bord de cette équipe en me proposant ce sujet de thèse. C'est une merveilleuse opportunité que vous m'avez offerte en me prenant sous vos ailes pour me faire découvrir un nouveau monde. Merci pour non seulement pour votre constante disponibilité et votre patience mais également pour votre chaleur humaine. Cela a été un réel plaisir de partager ces années avec vous et j'espère que je saurai faire bon usage de votre leg.

Un grand merci à l'ensemble de l'équipe des éléments d&f pour leurs précieux conseils et leur expertise concernant la DFT et la TDDFT. C'est tout un pan de l'édifice que je n'aurais pu édifier sans eux. Une pensée toute particulière pour Fabienne Alary qui m'a soutenu quotidiennement.

Merci à Jean-Paul Malrieu pour son enthousiasme communicatif et son envie de partager son incroyable savoir.

Je remercie également Messieurs Jean Francois Létard et Nicolas Ferré d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que Messieurs Vincent Robert et Gabor Molnar d'avoir montré de l'intérêt pour mon travail en faisant partie de mon jury.

Je tiens à adresser ma gratitude à l'ensemble des membres du LCPQ pour ces quatre années épanouissantes au sein du laboratoire.

Enfin, mes plus sincères remerciements vont à mes parents et à mon frère qui m'ont épaulé sans faillir. Sans eux, je n'écrirais pas ces remerciements. A mes amis, bien sûr, qui m'ont soutenu tout le long de ma thèse et bien avant ça. Et avant tout, à Marie. Huit ans qu'elle partage mon quotidien et me supporte. Chaque nouvelle journée à tes côtés est une première gorgée de bière, fraîche et délectable.



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>1</b>
<b>1 Méthodes</b>	<b>8</b>
1.1 Méthodes WFT . . . . .	11
1.1.1 Hartree-Fock . . . . .	11
1.1.2 Méthodes post Hartree-Fock . . . . .	14
1.1.2.1 Corrélation non dynamique . . . . .	15
1.1.2.2 Corrélation dynamique . . . . .	17
1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	23
1.2.1 Méthodes de Kohn-Sham . . . . .	24
1.2.1.1 Approximation de la Densité Locale . . . . .	26
1.2.1.2 Approximation du Gradient Généralisé . . . . .	26
1.2.1.3 Fonctionnelles hybrides . . . . .	27
1.3 Méthode de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps . . . . .	27
1.3.1 Théorème de Runge-Gross . . . . .	28
<b>2 Extraction des interactions effectives pour des systèmes poly-métalliques dopés et non dopés.</b>	<b>30</b>
2.1 Principaux hamiltoniens modèles . . . . .	30
2.1.1 Modèle de Hückel . . . . .	31
2.1.2 Modèle de Hubbard . . . . .	31
2.1.3 Modèle de Heisenberg . . . . .	32
2.1.4 Modèle de Zener . . . . .	35
2.1.5 Modèle de Anderson Hazegawa . . . . .	35
2.1.6 Modèle de Girerd-Papaefthymiou . . . . .	36
2.2 Principe d'extraction des interactions . . . . .	37
2.2.1 Théorie des hamiltoniens effectifs . . . . .	37
2.3 Extraction des interactions de systèmes magnétiques non dopés à partir de la THE . . . . .	39
2.3.1 Cas connu de systèmes de spin $s = \frac{1}{2}$ . . . . .	40
2.3.1.1 Choix d'un hamiltonien modèle adapté . . . . .	40
2.3.1.2 Extraction à partir de solutions multi-déterminantales . . . . .	41

2.3.1.3	Extraction à partir de solutions mono-déterminantales . . . . .	42
2.3.2	Cas de systèmes de spins $S = 1$ . . . . .	44
2.3.2.1	Choix d'un hamiltonien modèle adapté . . . . .	44
2.3.2.2	Extraction à partir de solutions multi-déterminantales . . . . .	46
2.3.2.3	Extraction à partir de solutions mono-déterminantales . . . . .	48
2.3.2.4	Evaluations de l'amplitude des interactions dans un dimère et trimère de $O_2$ . . . . .	52
2.3.2.5	Evaluations de l'amplitude des interactions dans des clusters de $La_2NiO_4$ . . . . .	55
2.4	Extraction des interactions de systèmes magnétiques dopés à partir d'un ha- miltonien de Hubbard . . . . .	60
2.4.1	Modélisation du phénomène de double échange par un hamiltonien de Hubbard . . . . .	60
2.4.2	Extraction à partir de solutions multi-déterminantales . . . . .	64
2.4.3	Extraction à partir de solutions mono-déterminantales . . . . .	65
2.4.4	Solutions mono-déterminantales à symétrie d'espace brisée. . . . .	66
2.4.5	Polarisation de spin . . . . .	68
2.4.6	Polarisation de charge . . . . .	70
2.4.7	Evaluations de l'amplitude des interactions dans le cas modèle de $[NH]_2^+$	71
2.5	Conclusion . . . . .	78
<b>3</b>	<b>Etude théorique de complexes monométalliques à transition de spin pré- sents un effet LIESST</b>	<b>80</b>
3.1	Rationalisation de la dépendance de T(LIESST) au champ de ligands. . . . .	86
3.1.1	Etude méthodologique <i>via</i> des ligands modèles monodentes . . . . .	90
3.1.2	Corrélation structures-propriétés . . . . .	96
3.1.2.1	Elongations anisotropes . . . . .	96
3.1.2.2	Rationalisation de la relation entre $T(LIESST)$ et $T_{\frac{1}{2}}$ . . . . .	100
3.1.2.3	Origine de $T_0$ . . . . .	111
3.1.3	Modélisation de complexes de la famille des $Fe(L)_2(NCS)_2$ . . . . .	117
3.2	Exploration DFT et WFT des mécanismes électroniques microscopiques à l'œuvre lors de la transition de spin photo-induite . . . . .	127
3.2.1	Etude spectroscopique du $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ . . . . .	130
3.2.1.1	Choix d'une méthode . . . . .	131
3.2.1.2	Caractérisation du singulet photo-excité . . . . .	132
3.2.1.3	Premières étapes du mécanisme de relaxation . . . . .	138
3.2.1.4	Etude de la structure HS . . . . .	153
3.2.2	Etude des complexes $Fe(phen)_2(NCS)_2$ et $Fe(phen)_2(NCSe)_2$ . . . . .	155
3.2.2.1	Singulet photo-excité et triplets impliqués lors du mécanisme LIESST dans $Fe(phen)_2(NCS)_2$ . . . . .	156
3.2.2.2	Singulet photo-excité et triplets impliqués lors de la transition LIESST du $Fe(phen)_2(NCSe)_2$ . . . . .	162



3.2.3	Le cas de $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ . . . . .	165
3.2.3.1	Singulet photo-excité et triplets impliqués lors du mécanisme LIESST du $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ . . . . .	166
3.2.3.2	Etude WFT du spectre énergétique de $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ . . . . .	170
<b>A</b>	<b>OM, fonctions d'onde et couplages SO</b>	<b>183</b>
A.1	$[Fe(bpy)_3]^{2+}$ . . . . .	183
A.1.1	Singulets MC du $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ . . . . .	183
A.1.2	Singulets MLCT du $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ . . . . .	185
A.1.3	Triplets MLCT du $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ et Couplages SO . . . . .	187
A.1.4	Quintuplets MC du $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ . . . . .	203
A.2	$Fe(phen)_2(NCS)_2$ . . . . .	206
A.2.1	Singulets du $Fe(phen)_2(NCS)_2$ . . . . .	206
A.2.2	Triplets MLCT du $Fe(phen)_2(NCS)_2$ et Couplages SO . . . . .	210
A.3	$Fe(phen)_2(NCSe)_2$ . . . . .	225
A.3.1	Singulets du $Fe(phen)_2(NCSe)_2$ . . . . .	225
A.3.2	Triplets MLCT du $Fe(phen)_2(NCSe)_2$ et Couplages SO . . . . .	230
A.4	$[Fe(bpp)_2]^{2+}$ . . . . .	238
A.4.1	Singulets du $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ . . . . .	238
A.4.2	Triplets MLCT du $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ et Couplages SO . . . . .	241
	<b>Bibliographie</b>	<b>248</b>

**Acronymes**

AIMP	<i>Ab Initio Model Potential</i>
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
BO	Born-Oppenheimer
BS	Bas Spin
BT	Basse Température
CAS	<i>Complete Active Space</i>
CASDI	<i>Complete Active Space DIexcitations</i>
CASPT2	<i>Complete Active Space Perturbation Theory Second Order</i>
CASSCF	<i>Complete Active Space Self Consistent Field</i>
CC	<i>Coupled Cluster</i>
DDCI	<i>Difference Dedicated Configuration Interaction</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
ECP	<i>Effective Core Potential</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
HDVV	Heisenberg-Dirac-Van-Vleck
HK	Hohenberg et Kohn
HF	Hartree-Fock
HS	Haut Spin
HT	Haute Température
IC	Interaction de Configurations
IPEA	<i>Ionization Potential Electron Affinity</i>
KS	Kohn-Sham
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LDA	<i>Local-Density Approximation</i>
LIESST	<i>Light-Induced Excited-Spin-State Trapping</i>
LLCT	<i>Ligand-Ligand Charge Transfert</i>
LMCT	<i>Ligand-Metal Charge Transfert</i>
MC	<i>Metal Centered</i>
MLCT	<i>Metal-Ligand Charge Transfert</i>
MP2	<i>Møller-Plesset perturbation theory Second Order</i>
NEVPT2	<i>N-Electron Valence state Perturbation Theory Second Order</i>
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
QDPT	<i>Quasi-Degenerate Perturbation Theory</i>
QMC	<i>Quantum Monte Carlo</i>
RDFT	<i>Restricted Density Functional Theory</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
S	Simple excitations
SD	Simple et Doubles excitations
SO	Spin Orbitale

TD-DFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
THE	Théorie des Hamiltoniens Effectifs
THI	Théorie des Hamiltoniens Intermédiaires
TIP	<i>Total Ionic Potential</i>
TS	Transition de Spin
UDFT	<i>Unrestricted Density Functional Theory</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
VB	<i>Valence-Bond</i>
WFT	<i>Wave Function Theory</i>

# Introduction générale

«Si tout corps est divisible à l'infini, de deux choses l'une : ou il ne restera rien ou il restera quelque chose. Dans le premier cas la matière n'aurait qu'une existence virtuelle, dans le second cas on se pose la question : que reste-t-il ? La réponse la plus logique, c'est l'existence d'éléments réels, indivisibles et insécables appelés donc atomes. »

Démocrite, vers 460-370 avant JC

La communauté scientifique s'intéresse aux propriétés des systèmes magnétiques depuis de nombreuses années. Cet engouement n'est pas étranger aux multiples applications envisageables : supraconducteurs, ferrofluides, aimants moléculaires et autres systèmes bistables pour le stockage d'informations. Si les expérimentateurs se penchent sur le sujet depuis le début du vingtième siècle, l'implication des théoriciens est plus récente. En effet, les outils nécessaires à l'étude numérique de ces propriétés n'ont été disponibles qu'à partir des années 1960 et les machines permettant d'accéder aux amplitudes des interactions à l'œuvre dans des complexes réels, qu'à la fin du vingtième siècle. L'approche théorique permet d'étudier l'origine microscopique de leurs propriétés électroniques remarquables, corroborant les hypothèses des expérimentateurs et jouant parfois un rôle prédictif dans la caractérisation des propriétés de nouveaux composés.

Cette thèse a pour objectif d'exploiter les informations données par les outils de la chimie quantique sur la structure électronique pour apporter de nouveaux éléments de compréhension concernant les mécanismes électroniques à l'œuvre dans les systèmes magnétiques moléculaires et cristallins. Dans ce but trois parties pourront être distinguées.

La première est consacrée aux outils dont dispose la chimie quantique. En effet, bien que les composés moléculaires de petite taille soient compatibles avec des méthodes traitant explicitement tous les électrons, ce n'est pas le cas des composés comportant un grand nombre d'atomes. Il est alors possible de traiter le système par fragments à partir de méthodes utilisant la théorie de la fonction d'onde (WFT) ou de traiter le système dans son ensemble avec des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT).

La deuxième partie de ce manuscrit porte sur l'extraction des interactions électroniques de systèmes magnétiques poly-métalliques dopés et non dopés. Ce chapitre vise à établir une méthode permettant de déterminer avec précision les amplitudes des interactions en utilisant des outils aptes à traiter des systèmes de grande taille et fortement corrélés. Il est souvent im-

possible de les étudier dans leur intégralité au moyen du hamiltonien électronique exact. C'est la raison pour laquelle expérimentateurs et théoriciens les caractérisent ou les étudient au moyen de hamiltoniens simplifiés appelés hamiltoniens modèles. Si la forme des hamiltoniens modèles peut parfois être anticipée de façon phénoménologique, sur la base d'observations expérimentales et de connaissances empiriques, leur déduction rationnelle à partir du hamiltonien électronique exact requiert les méthodes et outils de la chimie théorique. L'étude *ab initio* de ces systèmes reste très coûteuse en raison du caractère multi-configurationnel des fonctions d'onde de basse énergie et du rôle de la corrélation dynamique. C'est pourquoi nous avons mis en place une méthodologie permettant une extraction rigoureuse à partir de calculs mono-déterminantaux tels que la DFT. Le caractère multi-configurationnel des fonctions d'onde des systèmes fortement corrélés interdit l'attribution d'un déterminant à un état de spin (excepté pour l'état haut spin). Il est donc nécessaire de calculer l'énergie d'un nombre suffisant de déterminants afin d'extraire les différents paramètres du hamiltonien modèle. Cette méthode nous a permis d'étudier des systèmes magnétiques poly-métalliques non dopés et d'extraire des interactions complexes telles que le terme à trois corps et le terme biquadratique de système de spin  $S = 1$  [1]. Nous avons également considéré des systèmes poly-métalliques dopés gouvernés par les interactions de double échange. Nous sommes remontés à ces interactions à partir de l'expression analytique de celles du modèle de Hubbard et avons montré que les extractions antérieures de leur intensité à partir de calculs DFT étaient erronées [2]. Afin de valider la méthode proposée, les extractions réalisées à partir de calculs DFT sont systématiquement confrontées aux résultats WFT.

La dernière partie s'intéresse aux propriétés des composés à effet LIESST. Il convient de souligner la difficulté que représente l'étude des composés à transition de spin. A la différence des systèmes magnétiques pour lesquels les fonctions d'onde de basse énergie ne diffèrent que par les degrés de liberté de spin, les fonctions de basse énergie diffèrent ici par leur partie spatiale. Il est en outre nécessaire de déterminer les spectres adiabatiques puisque les deux états fondamentaux impliqués dans la transition possèdent des géométries distinctes. Les études méthodologiques réalisées par notre équipe ainsi que celles effectuées par d'autres théoriciens montrent une très forte dépendance des résultats aux bases et le rôle crucial de la corrélation dynamique. Dans un premier temps, une étude méthodologique réalisée sur des composés modèles à partir de calculs WFT explore l'impact de déformations structurales sur les propriétés de photo-transition de ces systèmes. Mon effort de recherche se porte ensuite sur la compréhension des processus de relaxation intervenant dans les composés à effet LIESST lors de la transition de spin photo-induite. La détermination des états impliqués dans le mécanisme LIESST nécessite une précision spectroscopique atteinte au prix de l'utilisation de méthodes très sophistiquées et dont le coût calculatoire est élevé. Différents composés ont été étudiés à partir de calculs DFT, TDDFT et WFT afin d'établir leur spectre d'absorption avec et sans solvant à partir du singulet fondamental. L'objectif poursuivi est d'assigner le spectre d'absorption expérimental, de déterminer la nature des singulets peuplés lors de la photo-excitation dans le mécanisme LIESST et des premiers triplets intervenant dans la cascade déséxcitative.

# Chapitre 1

## Méthodes

« Les lois physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues. »

Paul A.M. Dirac, 1929

L'idée de briques élémentaires constituant le monde émerge avec Leucippe et Démocrite cinq siècles avant J.C. Purement mécaniste, elle définit la matière comme un agrégat d'atomes (*atomos* : que l'on ne peut diviser). Vingt-cinq siècles plus tard, face à l'échec de la physique classique à décrire l'infiniment petit, apparaissent des théories basées sur la discrétisation d'un monde continu. La physique et la chimie quantique diffèrent des théories du *XIX<sup>ème</sup>* siècle sur de nombreux points :

- Les observables sont quantifiées. Elles peuvent prendre une valeur définie dans un ensemble discret.
- Les notions d'onde et de particule ne sont plus scindées mais décrites par une même fonction d'onde.
- Un principe d'incertitude interdit la mesure exacte et simultanée de deux grandeurs physiques conjuguées.
- La mesure d'une observable modifie l'état du système étudié (le chat de Schrödinger).
- Deux objets peuvent être intriqués de telle sorte que, bien que séparés spatialement, ils doivent être décrits globalement.

La fonction d'onde en mécanique quantique est la représentation de l'état quantique. Elle permet, entre autre, de connaître la densité de probabilité de présence des particules représentées par cet état. L'équation de Schrödinger permet de calculer cette fonction d'onde.

$$\hat{H} |\Psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle \quad (1.0.1)$$

où  $|\Psi\rangle$  est l'état quantique et  $H$  le hamiltonien du système tel que :

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}) \quad (1.0.2)$$

où  $\hat{V}(\vec{r}')$  sont les différentes interactions du système.

Seules les solutions physiques, états propres de l'opérateur hamiltonien, présentent un intérêt. Cela revient à résoudre l'équation aux valeurs propres ou équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$\hat{H} |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle \quad (1.0.3)$$

$E_n$  est l'énergie du système dans l'état propre  $|\varphi_n\rangle$ . Plusieurs états  $|\varphi_n\rangle$  peuvent correspondre à une même valeur propre (niveaux d'énergie dégénérés). La détermination de chacun des états propres du hamiltonien et de l'énergie associée fournit l'état stationnaire correspondant, solution de l'équation de Schrödinger :

$$|\Psi_n(t)\rangle = |\varphi_n\rangle e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad (1.0.4)$$

Une solution analytique exacte à l'équation de Schrödinger n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène ou d'ions hydrogénoïdes. Dès que l'on considère un système polyelectronique, il est nécessaire de faire appel à un certain nombre d'approximations et d'outils numériques.

Dans le cas non relativiste (la vitesse des électrons est considérée comme négligeable par rapport à la vitesse de la lumière), le hamiltonien moléculaire d'un système à  $n_e$  électrons et  $N$  noyaux de masse  $M$  et de charge  $Z$  peut s'exprimer en unités atomiques de la façon suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} \quad (1.0.5)$$

où,  $\hat{T}_N$  est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux (en u.a.) :

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \frac{\Delta_k}{M_k} \quad (1.0.6)$$

$\hat{T}_e$  l'opérateur d'énergie cinétique des électrons (en u.a.) :

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \Delta_i \quad (1.0.7)$$

$\hat{V}_{Ne}$  l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre les  $n_e$  électrons  $i$  et les  $N$  noyaux  $k$  (en u.a.) :

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (1.0.8)$$

$\hat{V}_{NN}$  l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau (en u.a.) :

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (1.0.9)$$

$\hat{V}_{ee}$  est l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction électron-électron (en u.a.) :

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i}^{n_e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.0.10)$$

Compte tenu de la différence de masse entre les électrons et les noyaux, on peut considérer que les électrons, beaucoup plus mobiles, s'adaptent instantanément à la position des noyaux. Cette hypothèse adiabatique permet le découplage du mouvement des électrons de celui des noyaux (approximation de Born-Oppenheimer (BO) [3]). Dans le cadre de l'approximation BO, la fonction d'onde totale s'écrit comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$\Psi^{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \Psi_e^{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \times \Psi_N^{(l)}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \quad (1.0.11)$$

où  $\Psi_e^{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_e}; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$  représente la fonction d'onde de l'état électronique  $l$  et  $\Psi_N^{(l)}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$  la fonction d'onde des noyaux associée à cet état électronique.

Cette réécriture de l'équation de Schrödinger n'est pas encore suffisante pour permettre une résolution dans la plupart des cas. En effet, telle qu'exprimée ci-dessus, dans le cas d'un système à  $n_e$  électrons ( $n_e > 1$ ), la fonction d'onde est poly-électronique, dépendant des coordonnées de toutes les charges. Une échappatoire est de calculer des solutions approchées dans lesquelles la fonction d'onde totale est décrite sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques  $\varphi_i(\vec{r}, \xi)$  dépendant, pour chaque électron  $i$ , de ses coordonnées spatiales ( $\vec{r}$ ) et de la projection de son spin sur l'axe de quantification ( $\xi$ ) (approximation orbitale) :

$$\Psi_e^{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_e}; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \prod_{i=1}^{n_e} |\varphi_i(\vec{r}, \xi)| \quad (1.0.12)$$

où les spin-orbitales  $\varphi_i(\vec{r}, \xi)$  résultent du produit d'une fonction d'espace  $\psi_i(\vec{r})$  et d'une fonction de spin  $\alpha_i(\xi)$ .

$$\varphi_i(\vec{r}, \xi) = \psi_i(\vec{r})\alpha_i(\xi) \quad (1.0.13)$$

Dans le cas d'un atome poly-électronique, ces fonctions mono-électroniques  $\psi_i$  sont appelées Orbitales Atomiques (OA) et leur énergie dépend des deux nombres quantiques  $n$  (nombre quantique principal) et  $l$  (moment cinétique orbitale). Pour une molécule, l'approximation *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO) définit les  $\psi_i$ , appelées Orbitales Moléculaires (OM), comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

Si un nombre d'OA infini est nécessaire pour décrire exactement ces OM, en pratique la décomposition LCAO se fait dans une base de taille finie. La qualité du calcul dépend donc de la pertinence du choix de la base d'OA. Pour des raisons techniques, ces orbitales atomiques sont elles-mêmes communément représentées par des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes.

Dans le cadre des approximations établies (hamiltonien non-relativiste, approximation BO, approximation orbitale et nombre de fonctions de base fini), il est possible de résoudre numériquement le problème. Différentes méthodes numériques ont vu le jour. Elles s'attèlent toutes à la description de la structure électronique à partir de diverses approches.

En chimie quantique, on relève principalement quatre grandes catégories de méthodes de résolutions approchées de l'équation de Schrödinger (Fig : 1.0.1).



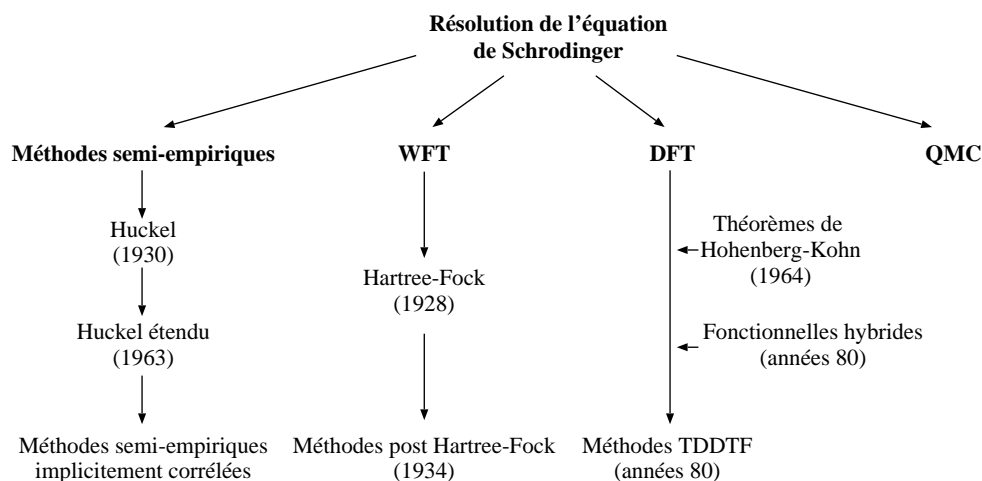


FIGURE 1.0.1: Méthodes de la chimie quantique

Les **méthodes semi-empiriques** utilisent des hamiltoniens modèles paramétrés à partir de résultats expérimentaux ou de méthodes plus précises. Elles ne traitent que les électrons de valence et permettent, pour les plus évoluées, une prise en compte implicite d'une partie de la corrélation électronique. Peu coûteuses en temps de calcul, elles sont principalement utilisées pour la détermination de structures électroniques à des fins interprétatives.

Les **méthodes de Monte Carlo Quantique** (QMC) résolvent l'équation de Schrödinger par une simulation probabiliste. L'idée consiste à utiliser une fonction d'onde explicitement corrélée et à évaluer numériquement l'énergie des intégrales. Les électrons sont définis comme des marcheurs aléatoires, obéissant à une dynamique brownienne. On calcule les valeurs moyennes quantiques comme valeurs moyennes le long de trajectoires stochastiques. Ces méthodes, extrêmement précises pour le calcul de l'énergie totale, ne donnent pas encore de bonnes estimations énergétiques pour les spectres verticaux, et restent peu employées.

Le calcul des différences d'énergies est un problème primordial en chimie théorique. L'ensemble de mon travail de thèse exige une bonne estimation de ces  $\Delta E$ , quantités correctement calculées par les méthodes issues de la théorie de la fonction d'onde (WFT) et de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces **méthodes WFT** et **DFT**, exposées par la suite, sont donc celles utilisées au cours des travaux présentés dans cette thèse.

## 1.1 Méthodes WFT

### 1.1.1 Hartree-Fock

Cette théorie propose une résolution approchée de l'équation de Schrödinger en généralisant le problème à une particule. Mono-déterminantale, elle définit la fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  comme un déterminant de Slater, c'est-à-dire un produit antisymétrique de fonctions mono-électroniques  $\varphi_i(\vec{r}, \xi)$  (imposé par le principe de Pauli) :

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}, \xi_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}, \xi_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}, \xi_N) & \dots & \varphi_N(\vec{r}, \xi_N) \end{vmatrix} \quad (1.1.1)$$

l'échange de deux particules revient à permuter les deux lignes correspondantes et donc change le signe du déterminant. Les électrons du système sont considérés comme découplés, chaque électron ressentant un champ moyen généré par les  $n_e - 1$  électrons restants.

Le calcul variationnel de la fonction d'onde est obtenu par minimisation de l'énergie du déterminant de Slater en optimisant les parties spatiales des spin-orbitales :

$$E = \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle = \langle \Psi_e | \sum_{i=1}^{n_e} h_c(i) + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_e \rangle \quad (1.1.2)$$

$h_c(i)$  étant le hamiltonien monoélectronique relatif à l'électron  $i$  :

$$h_c(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (1.1.3)$$

Le problème revient alors à une résolution des équations de Hartree-Fock :

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (1.1.4)$$

avec  $\hat{F}$  l'opérateur de Fock :

$$\hat{F}(r) = h_c(r) + \sum_{j=1}^{n_e} [J_j(r) - K_j(r)\delta_s] \quad (1.1.5)$$

$[J_j(r) - K_j(r)\delta_s]$  représente le terme d'interaction de l'un des électrons avec les  $(n_e - 1)$  électrons restant où  $J_j$  est l'opérateur de Coulomb définissant la force répulsive entre l'électron  $i$  et l'électron  $j$ , et  $K_j$  l'opérateur d'échange entre ces deux électrons, qui ne concerne que les électrons de même spin.

$$J_j\varphi_i(\vec{r}_1) = \left[ \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}_2)\varphi_j(\vec{r}_2)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_i(\vec{r}_1) \quad (1.1.6)$$

$$K_j\varphi_i(\vec{r}_1) = \left[ \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}_2)\varphi_i(\vec{r}_1)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_j(\vec{r}_1) \quad (1.1.7)$$

la spin-orbitale  $\varphi_i$  est vecteur propre et  $\varepsilon_i$  valeur propre de l'opérateur  $\hat{F}$  1.1.4, d'où :

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | h_c | \varphi_i \rangle + \sum_{j=1}^{n_e} [J_{ij} - K_{ij}\delta_s] \quad (1.1.8)$$

avec,

$$J_{ij} = \langle \varphi_i | J_j | \varphi_i \rangle \quad (1.1.9)$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i | K_j | \varphi_i \rangle \quad (1.1.10)$$

La **méthode SCF** (Self Consistent Field) [6], par exemple, permet de résoudre ces équations et de déterminer les valeurs propres  $\varepsilon_i$  de chacune des  $n$  orbitales moléculaires du

système. Cette méthode est autocohérente, l'opérateur  $F$  dépendant des  $\varphi_i$  spin-orbitales. Un ensemble de fonctions d'essai  $\varphi_0$  issues d'un calcul préalable (Hückel généralisé ou autre) fournit une valeur de l'énergie moyenne  $\langle E_0 \rangle$  et permet de calculer  $\hat{F}_0$ . La diagonalisation de la matrice obtenue définit un nouveau jeu de fonctions  $\varphi_1$  donnant accès à  $\langle E_1 \rangle$ ,  $\hat{F}_1$ ,  $\varphi_2$ , etc... Le processus itératif prenant fin pour un critère de convergence prédéfini.

On peut alors écrire l'énergie du système comme :

$$E_e = \sum_{i=1}^{n_e} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{i>j}^{n_e} [J_{ij} - K_{ij}] = \sum_{i=1}^{n_e} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j=j}^{n_e} \langle ij | ij \rangle \quad (1.1.11)$$

Bien que cette méthode permette en général de récupérer près de 90% de l'énergie totale, elle peut être qualitativement incorrecte. En effet, la théorie de Hartree Fock tient compte du trou de Fermi (principe interdisant à deux fermions de se trouver en même temps dans la même région d'espace dans le même état quantique) mais ne considère pas l'existence du trou de Coulomb (faible probabilité de trouver deux électrons de spin opposés dans une même région de l'espace). Ces deux effets constituent la corrélation électronique<sup>1</sup> [4] et leur prise en compte est indispensable à la description de nombreux systèmes tels que ceux traités dans cette thèse, à savoir les systèmes magnétiques.

Dans le cas d'un atome, deux électrons peuvent s'éviter en cherchant à atteindre, soit des orbitales de même  $l$  mais plus diffuses (de  $n$  supérieur) (corrélation radiale), soit des orbitales de  $l$  différent (corrélation angulaire) de celui de l'orbitale initiale. La corrélation d'un électron donné avec chacun des autres électrons d'un atome peut être décomposée en différentes contributions d'amplitude décroissante :

1. les deux électrons sont dans la même orbitale. Ils ont alors la même partie d'espace.
2. les deux électrons sont dans la même sous-couche mais ne sont pas appariés.
3. les deux électrons appartiennent à la même couche mais à des sous-couches différentes.
4. les deux électrons appartiennent à deux couches différentes.

Dans le cas de molécules, la corrélation est responsable de :

1. la régulation de la fluctuation de charge, qui favorise les formes neutres par rapport aux formes ioniques (corrélation gauche-droite dans la liaison).
2. la polarisation dynamique.

Les systèmes réels ne sont pas réductibles à leurs électrons magnétiques actifs, ils possèdent des orbitales de cœur et des orbitales de valence essentiellement doublement occupées. Or, si le nombre d'électrons  $\alpha$  est différent du nombre d'électrons  $\beta$  dans les orbitales magnétiques, cela induit un champ d'échange avec les électrons de cœur, polarisant différemment les OM de cœur en  $\alpha$  et en  $\beta$  (Fig : 1.1.1). Ce phénomène, appelé polarisation de spin, est plus important pour les solutions de grand  $m_s$  que pour celles de petit  $m_s$ .

---

1. la corrélation électronique représente le fait qu'un électron dans une région de l'espace modifie la probabilité de présence d'un autre électron dans cette même région.

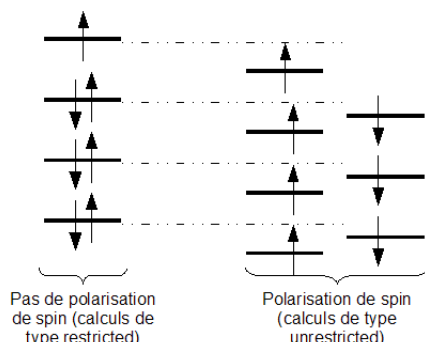


FIGURE 1.1.1: Illustration de la stabilisation énergétique résultant de la polarisation de spin.

Les solutions symétrie-adaptée d'espace obtenues dans un formalisme non restreint (partie spatiale des spin-orbitales  $\alpha$  différente de celle des spin-orbitales  $\beta$ ) fournissent donc deux jeux d'OM différents (excepté pour des systèmes à couches fermées).

Un phénomène supplémentaire peut être pris en compte dans les systèmes avec ou sans symétrie gauche-droite : la localisation de charge des solutions auto-cohérentes due à la polarisation de charge des orbitales inactives. Ces mécanismes seront détaillés et leur importance sera évaluée dans le chapitre 3 consacré à l'extraction d'interactions magnétiques dans les systèmes de spin  $s = 1$  et les systèmes à double échange.

### 1.1.2 Méthodes post Hartree-Fock

L'énergie de corrélation est définie par Löwdin [5] comme la différence d'énergie entre la solution HF et la solution exacte de l'équation de Schrödinger non relativiste dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

La fonction d'onde électronique exacte peut être écrite comme une Interaction de Configurations (IC), c'est-à-dire la combinaison linéaire de toutes les configurations possibles des  $n_e$  électrons dans les  $n$  orbitales.

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \sum_{a,p} c_a^p \Psi_a^p + \sum_{ab,pq} c_{ab}^{pq} \Psi_{ab}^{pq} + \dots + \sum_{ab\dots n_e, pq\dots n} c_{ab\dots n_e}^{pq\dots n} \Psi_{ab\dots n_e}^{pq\dots n} \quad (1.1.12)$$

où  $\Psi_0$  est la fonction d'onde HF,  $\sum_{a,p} c_a^p \Psi_a^p$  correspond à la contribution de toutes les mono-excitations (excitation d'un électron d'une orbitale occupée vers une virtuelle).  $\sum_{ab,pq} c_{ab}^{pq} \Psi_{ab}^{pq}$  permet de considérer les déterminants diexcités par promotion simultanée de deux électrons et ainsi de suite. Seuls les déterminants de même symétrie d'espace et de même  $m_s$  que  $|\Psi_0\rangle$  interagiront avec lui, hors effets relativistes.

Le meilleur calcul envisageable dans le cadre des approximations initiales (hamiltonien non relativiste, approximation de BO et nombre de fonctions de bases fini) considère l'ensemble des excitations électroniques possibles dans la base choisie (Interaction de Configurations Complète). Il prend en compte l'énergie de corrélation totale dans la base. Ce calcul, extrêmement coûteux, n'est envisageable que sur de petits systèmes avec des bases restreintes.

Les méthodes WFT post-HF visent à récupérer la majeure partie de cette énergie de corrélation (Fig : 1.1.2). Elles peuvent être mono ou multi-référence. Ces méthodes permettent de traiter des systèmes ne pouvant être essentiellement décrits par un déterminant unique.

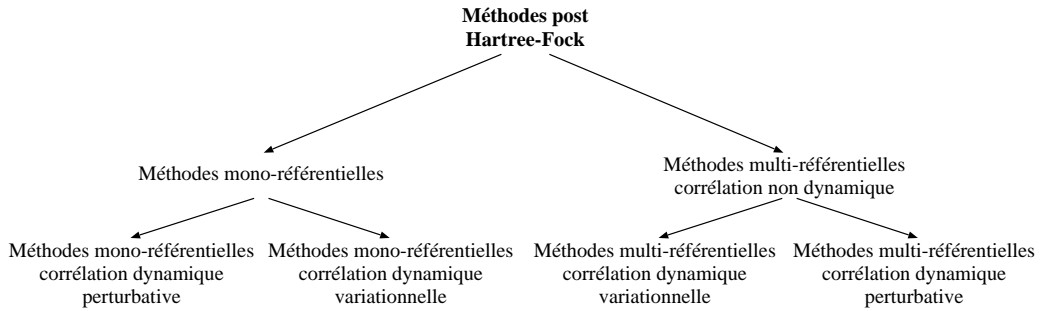


FIGURE 1.1.2: Différentes méthodes post Hartree-Fock

La corrélation est usuellement scindée en deux contributions : la corrélation non dynamique et la corrélation dynamique.

### 1.1.2.1 Corrélation non dynamique

L'approximation de Hartree-Fock en champ moyen ne permet pas de différencier les poids des formes neutres, ioniques et non-Hund<sup>2</sup> au sens Valence Bond (VB) [7, 8]. En effet, dans le cas simple de  $H_2$  par exemple, le déterminant unique qui décrit le système est  $|g\bar{g}\rangle$  ne permet pas de retrouver  $H + H$  à la dissociation ( $|g\bar{g}\rangle$  ayant un poids identique sur les formes neutres et ioniques). Cette description mono-configurationnelle est inapte à décrire des systèmes présentant plusieurs déterminants quasi-dégénérés en énergie. Pour résoudre ces problèmes, la fonction d'onde doit être représentée par une combinaison linéaire des déterminants construits dans les OM de la base de valence. La différence énergétique entre la description mono et multi-déterminantale est définie comme l'énergie de corrélation non dynamique.

La **méthode CASSCF** (*Complete Active Space Self Consistent Field*) [6] récupère une partie de cette énergie de corrélation non dynamique. Elle s'appuie sur une partition des OM en trois sous-espaces (Fig : 1.1.3).

<sup>2</sup>. Etats ne respectant pas la règle de Hund et donc n'appartenant pas aux états fondamentaux atomiques (états excités locaux).

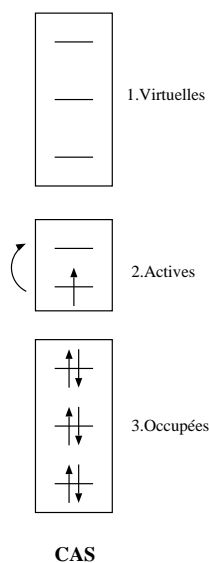


FIGURE 1.1.3: Découpage de l'espace orbitalaire dans les méthodes CASSCF.

1. les virtuelles, vides.
2. les actives sont constituées d'orbitales possédant un nombre d'électrons compris entre 0 et 2.
3. les inactives, doublement occupées.

L'espace actif (CAS) correspond à l'ensemble de toutes les distributions possibles des électrons actifs dans les orbitales actives. La totalité de la corrélation non dynamique est récupérée si l'ensemble des orbitales et des électrons de valence du système sont définis comme actifs. Cependant, cela n'est pas toujours possible pour des raisons techniques (dimension trop importante de l'espace des déterminants). Le CAS doit donc être judicieusement choisi car seuls les déterminants de cet espace sont considérés par un calcul CASSCF.

Cette méthode consiste donc à réaliser une interaction de configurations (IC) restreinte à un espace actif. Elle génère tous les déterminants du CAS, ce qui permet de différencier les poids des formes neutres et ioniques au sens VB. Les coefficients des déterminants de référence, apparaissant dans le développement de la fonction d'onde, ainsi que les coefficients sur les orbitales atomiques (OA), intervenant dans les orbitales moléculaires (OM), sont optimisés variationnellement (optimisation de la fonction d'onde et des OM). Les OM peuvent être optimisées pour chaque état (*state specific*), ou il est possible d'obtenir un jeu commun d'orbitales optimisé simultanément pour plusieurs états (*state average*). Cette méthode est *size-consistent*<sup>3</sup> et invariante par rotation des OM à l'intérieur de chaque sous-espace.

Dans le cas simple d'une molécule centrosymétrique possédant deux électrons dans deux orbitales moléculaires actives *g* et *u* (respectivement *gerade* et *ungerade*), les orbitales ma-

3. l'énergie de corrélation croît linéairement avec le nombre de particules et, à l'infini, la fonction d'onde totale d'un système AB peut s'écrire comme le produit des fonctions d'ondes des différents fragments A et B.

gnétiques (locales et orthogonales) sont obtenues par combinaison de ces OM :

$$a = \frac{g+u}{\sqrt{2}} \quad (1.1.13)$$

$$b = \frac{g-u}{\sqrt{2}} \quad (1.1.14)$$

avec  ${}^1\Psi_{CAS}$  la fonction d'onde d'un état singulet :

$$|{}^1\Psi_{CAS}\rangle = \lambda |g\bar{g}\rangle - \mu |u\bar{u}\rangle \quad (1.1.15)$$

où  $\lambda$  et  $\mu$  sont positifs.

Dans la base des orbitales orthogonales localisées sur chacun des atomes, la fonction d'onde de cet état s'exprime :

$$|{}^1\Psi_{CAS}\rangle = \frac{\lambda+\mu}{2} |a\bar{b} + b\bar{a}\rangle + \frac{\lambda-\mu}{2} |b\bar{b} + a\bar{a}\rangle \quad (1.1.16)$$

$$|{}^1\Psi_{CAS}\rangle = \frac{\lambda+\mu}{2} |\phi_{neutre}\rangle + \frac{\lambda-\mu}{2} |\phi_{ionique}\rangle \quad (1.1.17)$$

Alors qu'un déterminant unique  $|g\bar{g}\rangle$  (en Hartree Fock) donne 50% de formes neutres et 50% de formes ioniques, la prise en compte de la fluctuation de charge permet de différencier le poids des formes neutres  $\left(\frac{\lambda+\mu}{2}\right)^2$  de celui des formes ioniques  $\left(\frac{\lambda-\mu}{2}\right)^2$ , plus hautes en énergie.

La méthode CASSCF est implémentée dans MOLCAS <sup>4</sup>[9][10][11], chaîne de calculs créée à l'université de Lund.

### 1.1.2.2 Corrélacion dynamique

La corrélation non dynamique ne concerne que les électrons de valence dans la base des OM de valence. Le reste du système ne s'adapte pas aux différentes distributions considérées lors d'une description multi-déterminantale. La prise en compte de la corrélation dynamique exige de considérer l'excitation des électrons de cœur et de valence vers les OM virtuelles ainsi que l'excitation des électrons de cœur vers la valence. Plusieurs méthodes prennent en compte une partie de la corrélation dynamique soit de façon variationnelle (méthodes de type CCSD, DDCI, ...) soit de façon perturbative (méthodes de type MP2, NEVPT2, CASPT2, ...).

### Méthodes variationnelles

Toute fonction d'onde  $|\Psi\rangle$  peut être écrite comme une fonction d'onde d'ordre zéro  $|\phi_0\rangle$  sur laquelle on fait agir un opérateur d'excitation  $\hat{T}$ .

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}} |\phi_0\rangle \quad (1.1.18)$$

---

4. Programme développé pour l'étude des structures électroniques des molécules.

où  $\hat{T}$  peut s'écrire comme la somme des contributions des excitations électroniques :

$$\hat{T} = \sum_i \hat{T}_i \quad (1.1.19)$$

avec  $\hat{T}_1$  l'opérateur des mono-excitations

$$\hat{T}_1 = \sum_i \sum_r t_i^r a_i a_r^\dagger \quad (1.1.20)$$

$\hat{T}_2$  l'opérateur des di-excitations

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{r,s} t_{ij}^{rs} a_i a_j a_r^\dagger a_s^\dagger \quad (1.1.21)$$

et ainsi de suite.

La fonction de référence devient une combinaison linéaire des déterminants de Slater dépendant de l'ordre d'excitation considéré et des coefficients  $t$ . La prise en compte de toutes les excitations (IC complète ou FULLCI) donne la solution exacte de l'équation de Schrödinger dans la base donnée (dans le cadre des approximations considérées : non relativiste, BO, ...).

Une méthode d'IC multi-référentielle est implémentée dans CASDI [12]. Ce code est développé à Toulouse par le groupe "Méthodes et outils de la chimie quantique". Elle prend une fonction CAS comme fonction d'ordre zéro et traite variationnellement la corrélation dynamique en rajoutant une partie des excitations. Les différents espaces d'IC traités par CASDI sont explicités ci-dessous.

Le plus petit est l'espace **CAS+S** (Fig : 1.1.4). Il considère toutes les mono-excitations et certaines di-excitations sur l'ensemble des déterminants de l'espace CAS restreint. Ces excitations sont notées :

▷ 1h (*1 hole*) : excitations d'un électron des orbitales inactives occupées vers les orbitales actives,

▷ 1p (*1 particule*) : excitations d'un électron de l'espace actif vers les orbitales inactives virtuelles,

▷ 1h1p : excitations d'un électron des orbitales inactives occupées vers les orbitales inactives virtuelles (mono+di-excitations).



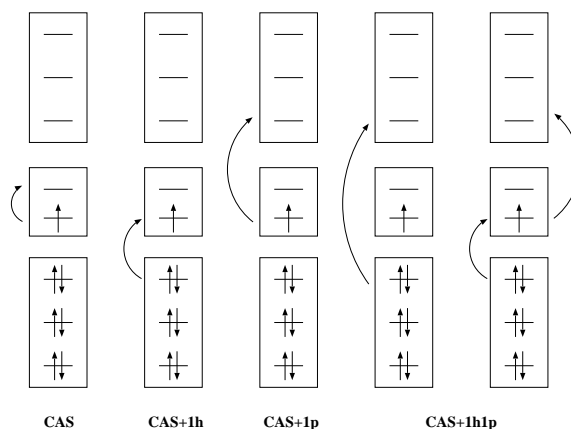


FIGURE 1.1.4: Excitations prises en compte dans un calcul CAS+S

Les excitations 1h1p sont toutes de simples excitations dans l'espace externe (éventuellement accompagnées d'une excitation dans l'espace actif). Une partie des 1h1p sont donc des di-excitations. Certaines d'entre elles, par exemple, modifient la partie de spin de l'électron excité : un électron  $\alpha$  est excité des orbitales inactives vers les actives et un électron  $\beta$  est excité des orbitales actives vers les virtuelles. Ces di-excitations doivent être prises en compte afin d'obtenir des états propres de spin.

La méthode consiste à diagonaliser la matrice représentative de  $\hat{H}$  exprimée dans la base des déterminants du CAS et des excitations considérées. Cependant, cette matrice peut rapidement atteindre de grandes dimensions devenant alors difficilement diagonalisable exactement. Dans la mesure où seules les valeurs propres les plus basses en énergie sont nécessaires à la description des systèmes magnétiques ou à valence mixte, des méthodes numériques telle que la diagonalisation de Davidson, qui permettent justement de n'obtenir que les premières valeurs propres et les premiers vecteurs propres du système, sont utilisées.

La polarisation dynamique des orbitales actives sous l'effet des fluctuations du champ électrique dans l'espace actif est prise en compte dès ce niveau de calcul [13]. Elle permet, entre autres, la respiration des orbitales et leur hybridation dynamique (dilatation ou contraction des orbitales en fonction de leur occupation instantanée).

L'espace **CAS+DDCI** considère, en plus des excitations du CAS+S, une partie des di-excitations sur l'ensemble des déterminants de l'espace CAS (Fig : 1.1.5). Ces di-excitations peuvent être décomposées comme suit :

- ▷ 2h : excitations de deux électrons des orbitales inactives occupées vers l'espace actif,
- ▷ 2p : excitations de deux électrons de l'espace actif vers les orbitales inactives virtuelles,
- ▷ 2h1p : excitations d'un électron des orbitales inactives occupées vers l'espace actif et d'un électron des orbitales inactives occupées vers les orbitales inactives virtuelles,
- ▷ 1h2p : excitations d'un électron de l'espace actif vers les orbitales inactives virtuelles et d'un électron des orbitales inactives occupées vers les orbitales inactives virtuelles.

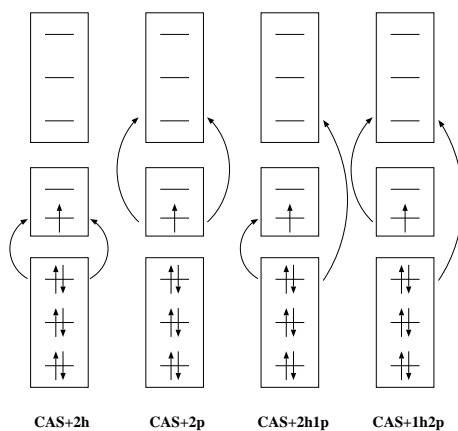


FIGURE 1.1.5: Excitations supplémentaires prises en compte dans un calcul CAS+DDCI

Le choix de l'espace CAS+DDCI correspond à la prise en compte de l'ensemble des excitations participant différemment, au second ordre de perturbation, à l'énergie des états du CAS. Sont rajoutées certaines tri-excitations de façon à conserver des solutions qui soient états propres de spin.

Cette méthode ajoute la corrélation radiale  $ns^2 \rightarrow ms^2$  et  $ns^2 \rightarrow (m's)^1(m''s)^1$  et la corrélation angulaire  $l^2 \rightarrow (l \pm 1)^2$  et  $l^2 \rightarrow (l + 1)^1(l + 2)^1$  correspondant aux doubles excitations. Celles-ci ont pour effet d'éloigner les électrons *up* et *down*. La corrélation radiale permet aux deux électrons d'une même orbitale d'être l'un près du noyau et l'autre plus loin. Quant à la corrélation angulaire, elle favorise l'évitement des électrons. Par exemple, pour deux électrons 2s, elle augmente la probabilité de trouver l'électron  $\alpha$  à gauche du noyau et l'électron  $\beta$  à droite en considérant l'excitation  $2s^2 \rightarrow 2p^2$ . Elle permet également de prendre en compte la repolarisation des déterminants à transfert de charge, mécanisme crucial dans le cas de complexes métalliques.

L'espace CAS+SD ajoute, aux excitations traitées dans CAS+DDCI, les di-excitations manquantes ainsi qu'une partie des tri et des quadri-excitations (Fig : 1.1.6) :

▷ 2h2p : excitations de deux électrons des orbitales inactives occupées vers les orbitales inactives virtuelles.

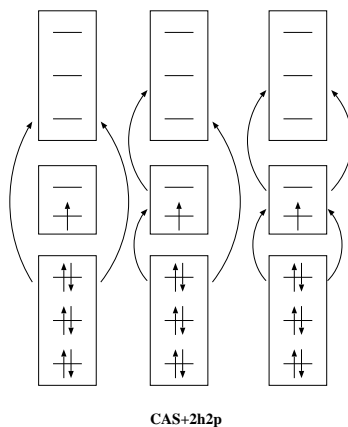


FIGURE 1.1.6: Excitations supplémentaires prises en compte dans un calcul CAS+SD

Les  $2h2p$  considèrent l'excitation de deux électrons des orbitales occupées vers les orbitales virtuelles sur chaque déterminant du CAS. Toutes les excitations intervenant au second ordre de perturbation sont prises en considération.

CAS+DDCI et CAS+SD ne sont pas *size consistent* mais des corrections sont possibles afin de restaurer cette propriété [14][15].

### Méthodes perturbatives

L'idée de ces méthodes est qu'un calcul HF ou CASSCF est une bonne approximation et contient déjà une grande partie de l'information. L'énergie de corrélation ne représente qu'une faible fraction de l'énergie totale et la traiter comme une perturbation est justifié.

Il s'agit toujours de résoudre l'équation de Schrödinger où  $\hat{H}$  est écrit comme la somme d'un hamiltonien d'ordre zéro  $\hat{H}_0$  dont on connaît les solutions et d'un opérateur de perturbation  $\hat{H}'$ .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (1.1.22)$$

$$\hat{H}_0 |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (1.1.23)$$

Les  $|\phi_i\rangle_{i=0,\dots,n}$ , vecteurs propres de  $\hat{H}_0$ , sont les déterminants ou configurations d'énergie  $\varepsilon_i$ .

Comme  $\hat{H}'$  est une petite correction à  $\hat{H}_0$ , les solutions de  $\hat{H}_0$  seront très proches de celles de  $\hat{H}$ . La fonction d'onde  $\Psi$ , vecteur propre de  $\hat{H}$ , et l'énergie  $E$  peuvent donc s'écrire de la façon suivante :

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_i \lambda^i |\Psi^{(i)}\rangle \quad (1.1.24)$$

$$E = E_0 + \sum_i \lambda^i E^{(i)} \quad (1.1.25)$$

où  $E_0$  est l'énergie d'ordre 0 de la fonction d'onde  $|\Psi_0\rangle$ ,  $\lambda \in [0, 1]$  détermine l'intensité de la perturbation et  $i$  l'ordre considéré. La précision de cette méthode repose sur le choix du hamiltonien de départ  $\hat{H}_0$  et de l'ordre  $i$  traité.

De nombreuses méthodes utilisent un traitement perturbatif de la corrélation dynamique. Certaines d'entre elles sont des méthodes mono-référentielles (MP2 par exemple). Cependant, mon travail de thèse portant sur l'étude de systèmes essentiellement multi-configurationnels, seules des méthodes multi-référentielles explicitement corrélées seront présentées ici.

Une des méthodes WFT utilisée au cours de mes travaux est **CASPT2** (*Complete Active Space with Second-order Perturbation Theory*) [16, 17]. Sa fonction d'onde d'ordre zéro  $|\Psi_0\rangle$ , multi-configurationnelle, est tirée d'un calcul CASSCF et le hamiltonien d'ordre zéro utilisé est de type Moller-Plesset.

$$\hat{H}_0 = \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k$$

Cette méthode traite perturbativement l'ensemble des mono et di-excitations. Il existe donc huit classes d'excitations : les  $1h$  et  $2h$  qui constituent l'espace interne ; les  $1p$ ,  $1h1p$ , et  $2h1p$  qui constituent l'espace semi-interne ; les  $2p$ ,  $1h2p$ , et  $2h2p$  qui constituent l'espace externe. La fonction d'onde corrigée au premier ordre est développée sur la base des déterminants du CAS, ainsi que sur les fonctions multidéterminantales résultant de l'application des opérateurs d'excitation (produits d'opérateurs de création et annihilation sur les déterminants du CAS correspondant aux mono et di-excitations depuis l'espace actif vers l'espace externe). CASPT2 est dite "contractée", c'est à dire qu'elle ne corrige pas le rapport des coefficients de la fonction CASSCF. L'application des opérateurs d'excitations sur la fonction CAS multidéterminantale engendre des fonctions d'onde linéairement dépendantes et nécessite une orthogonalisation *a posteriori* pour supprimer les déterminants redondants.

Un inconvénient du traitement perturbatif réside dans l'apparition de dénominateurs positifs ou proches de zéro dans le développement perturbatif. On appelle états intrus ces états qui se voient attribué, du fait de l'emploi d'un  $H_0$  monoélectronique, des énergies dénuées de sens physique. Ces artéfacts disparaissent quand on utilise un  $H_0$  plus réaliste ( $H_0$  biélectronique) mais d'un emploi plus difficile [18]. Dans le cadre de CASPT2, pour remonter l'énergie de ces états, il est possible d'introduire un shift énergétique au dénominateur (*level shift* ou *imaginary shift*). Un autre problème de CASPT2 est la surestimation de l'énergie de corrélation des états à couches ouvertes. L'*IPEA shift* (*Ionisation Potential Electronic Affinity*) permet de déstabiliser ces états en ajoutant une correction au hamiltonien d'ordre zéro (corrige l'énergie des orbitales actives pour les couches ouvertes). L'affinité électronique et le potentiel d'ionisation n'étant pas des grandeurs facilement accessibles, l'IPEA est un facteur essentiellement empirique fixé par défaut à 0,25ua.

Il est également possible d'effectuer des calculs *Multi-States* CASPT2 [19]. Cette méthode couple les différents états électroniques obtenus au second ordre de perturbation à l'aide d'un hamiltonien effectif bâti dans la base des états considérés. La matrice hamiltonienne correspondante est alors diagonalisée pour obtenir les énergies au second ordre de perturbation. Les nouvelles fonctions d'onde effectives obtenues sont des combinaisons linéaires des états

originaux du CASSCF ce qui permet de "décontracter" la méthode CASPT2.

Les méthodes WFT explicitement corrélées permettent de déterminer précisément l'énergie des différents états du système à condition d'utiliser un nombre de fonctions de base suffisant. C'est cette condition qui constitue la principale limitation de ces méthodes. En effet, le temps de calcul, croissant en  $N_{CAS}.m^6$  (avec  $N_{CAS}$  le nombre de déterminants du CAS et  $m$  le nombre de fonctions de base utilisée), devient considérable pour les systèmes possédant un grand nombre d'atomes. Pour éviter ce goulot d'étranglement, une autre approche existe : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

## 1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Les méthodes WFT considèrent une fonction d'onde  $\Psi(r_1\omega_1, \dots, r_{n_e}\omega_{n_e})$  possédant  $3n_e$  variables d'espace et  $n_e$  variables de spin. Le principe de la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) est de s'affranchir de ce grand nombre de variables en traitant, non pas des électrons, mais une densité électronique  $n(r_1)$  définie comme l'intégrale de  $|\Psi|^2$  sur toutes les coordonnées de spin et d'espace exceptées 3 ( $r_1(x, y, z)$ ) :

$$n(r_1) = N_e \sum_{\omega_1} \dots \sum_{\omega_{n_e}} \int dr_2 \int dr_{n_e} |\Psi(r_1\omega_1, \dots, r_{n_e}\omega_{n_e})|^2 \quad (1.2.1)$$

avec  $\omega$  la variable de spin et  $N_e$  le nombre d'électrons :

$$\int n(r) dr = N_e \quad (1.2.2)$$

Tout l'effort est porté sur le calcul de l'énergie qui est désormais une fonctionnelle de la densité (une fonction de fonction<sup>5</sup>).

Cette approche statistique tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi (1927) qui utilise la statistique de Fermi-Dirac pour déterminer la distribution électronique et le champ électrique autour des noyaux lourds. Cependant, ce modèle, incapable de décrire la liaison moléculaire, ne permettait pas de traiter de problèmes chimiques.

C'est Hohenberg et Kohn qui vont le reformuler en 1964 en une théorie exacte pour un système à  $N$  corps permettant d'étudier un système électronique à partir de sa densité [20]. Elle repose sur deux théorèmes :

### Premier Théorème :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , le potentiel  $V_{ext}(r)$  est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité  $n_0(r)$  de la particule dans son état fondamental :

$$n_0(r) \Leftrightarrow V_{ext}(r) \Leftrightarrow \Psi_0 \quad (1.2.3)$$

---

5. Une fonction  $f$  d'une variable  $x$  associe un scalaire  $y = f(x)$  à tout scalaire  $x$ . Une fonctionnelle associe un scalaire  $x = F[f]$  à toute fonction  $f$ .

Pour un potentiel donné, seule une fonction d'onde et une densité électronique correspondent. De la même façon, une densité définit de façon univoque un potentiel et une fonction d'onde.  $\Psi_0$  est donc une fonctionnelle de  $V$  et une fonctionnelle de  $n$ .

$$\Psi_0 = \Psi_0[V] = \Psi_0[n] \quad (1.2.4)$$

On est toujours dans l'approximation de BO. Le hamiltonien est donc constitué d'un potentiel externe décrivant le champ créé par les noyaux, de l'interaction entre deux électrons et de l'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (1.2.5)$$

### Second Théorème :

Il existe une fonctionnelle universelle  $E[n]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $n(r)$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . Pour chaque  $V_{ext}(r)$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité  $n(r)$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $n_0(r)$  de l'état fondamental.

$$E_0 = \min_{n \rightarrow N} (\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle) \quad (1.2.6)$$

Cet état fondamental est tel que sa densité  $n_0(r)$  minimise l'énergie.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger dans ce formalisme, il suffit de connaître la forme de la fonctionnelle. Si l'on trouve une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique pour un système à  $n_e$  électrons en interaction, il est alors facile, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème est le suivant : l'énergie cinétique d'un système d'électrons en interaction n'est pas calculable de manière exacte.

#### 1.2.1 Méthodes de Kohn-Sham

Une alternative est présentée un an plus tard (1965) par Walter Kohn et Lu Sham. Ils proposent de contourner le problème en remplaçant le système d'électrons en interaction par un système supposé équivalent : des fermions de charge nulle évoluant dans un potentiel externe [21]. Il est alors possible de scinder l'expression de l'énergie cinétique en un terme  $T_s[n]$  dont on connaît la solution exacte et en une correction calculée avec une fonctionnelle approchée. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un Hamiltonien mono-électronique et écrire les équations de Kohn-Sham mono-électroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (1.2.7)$$

Afin de conserver une densité électronique totale égale à la densité électronique réelle, ces orbitales  $\varphi_i$  vérifient :

$$n_{KS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 = n_0(\vec{r}) \quad (1.2.8)$$

où  $n_s$  est la densité électronique du nouveau système et  $n_0$  celle du système réel.

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique  $T$ , d'énergie potentielle noyaux-électrons  $E_{Ne}$  et électrons-électrons  $E_{ee}$ , toutes fonctionnelles de  $n$ .

$$E[n] = T[n] + E_{Ne}[n] + E_{ee}[n] \quad (1.2.9)$$

Seule  $E_{Ne}$  s'exprime aisément :

$$E_{Ne}[n] = \int n(\vec{r}) \hat{V}_{Ne} d\vec{r} \quad (1.2.10)$$

avec

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (1.2.11)$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues.

L'énergie électrons-électrons peut être scindée en deux parties.

$$E_{ee}[n] = E_{cl}[n] + E_{n.cl}[n] \quad (1.2.12)$$

La partie classique  $E_{cl}$  peut s'exprimer sous la forme d'une répulsion de deux charges  $n(\vec{r})$  placées en deux points distants de  $r_{12}$  comme dans le modèle de Thomas-Fermi :

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1.2.13)$$

Ce terme n'inclut pas l'énergie d'échange (trou de Fermi). Il est compris dans  $E_{n.cl}[n]$  et décrit un système d'électrons non corrélés en interactions.

Il apparait également ici un problème conceptuel inhérent à la DFT : tous les électrons participent à la densité totale. Un même électron a donc une certaine densité en  $r_1$  et en  $r_2$ . Il peut donc "se voir" et interagir avec lui-même ce qui introduit une erreur : l'erreur de *self interaction*.

Les orbitales de Kohn-Sham  $\varphi_i$  ne sont pas identiques aux orbitales HF : ce sont celles d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation  $E_{Ne}$  et  $J$ .

La proposition de K-S consistant à réécrire

$$T[n] = T_s[n] + (T[n] - T_s[n]) \quad (1.2.14)$$

avec

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (1.2.15)$$

permet d'exprimer  $E[n]$  de la façon suivante :

$$E[n] = T_s[n] + E_{Ne}[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (1.2.16)$$

où

$$E_{xc} = E_{n.cl.}[n] + (T[n] - T_s[n]) \quad (1.2.17)$$

$T_s$ ,  $J$  et  $E_{Ne}$  sont calculables de manière exacte avec les orbitales fictives  $\varphi_i$  et la densité  $n$  et  $E_{xc}$ , appelée fonctionnelle d'échange-corrélation, est la seule partie inconnue. Les deux principales tentatives d'approche de la fonctionnelle d'échange-corrélation exacte sont l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

### 1.2.1.1 Approximation de la Densité Locale

Cette approximation du potentiel d'échange-corrélation est simple et se base sur le modèle d'un gaz de dimension infinie d'électrons de densité constante.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n] d\vec{r} \quad (1.2.18)$$

$\epsilon_{xc}[n]$  peut être décomposée (même si cela n'a pas de sens physique) en une contribution d'échange  $\epsilon_x[n]$  et de corrélation  $\epsilon_c[n]$ .

$$\epsilon_{xc}[n] = \epsilon_x[n] + \epsilon_c[n] \quad (1.2.19)$$

où  $\epsilon_x[n]$  peut être exprimée comme :

$$\epsilon_x[n] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3n(\vec{r})}{\pi}} \quad (1.2.20)$$

Pour la partie corrélation, il est possible d'obtenir une expression analytique en interpolant des résultats obtenus à partir d'autres méthodes de calcul.

Cette approximation locale de la densité tend à surestimer l'énergie de corrélation et à sous-estimer l'énergie d'échange. Elle fournit souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduit généralement à de très mauvaises estimations énergétiques.

### 1.2.1.2 Approximation du Gradient Généralisé

Les systèmes réels ne présentent pas une densité électronique uniforme et sont souvent très éloignés d'un modèle de gaz homogène d'électrons. Pour tenir compte de cette variation spatiale, une autre approximation a été développée : l'Approximation du Gradient Généralisé. Les méthodes GGA prennent en compte l'inhomogénéité électronique en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité et de sa dérivée première :

$$E_{xc}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d\vec{r} \quad (1.2.21)$$



Comme précédemment, on peut scinder l'énergie d'échange-corrélation en deux parties. D'où,

$$E_x^{GGA}[n] = E_x^{LDA}[n] - \int F[s]n^{\frac{3}{4}}(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.2.22)$$

avec

$$s = \frac{|\nabla n(\vec{r})|}{n^{\frac{3}{4}}(\vec{r})} \quad (1.2.23)$$

le gradient de densité réduite.

Deux fonctionnelles  $E_x$  et  $E_c$  ne peuvent être associées que si leur somme  $E_{XC}$  vérifie un certain nombre de propriétés physiques comme le comportement asymptotique à grande distance.

### 1.2.1.3 Fonctionnelles hybrides

Si les méthodes GGA offrent une meilleure description que celle basée sur la LDA, ce n'est toujours pas suffisant pour décrire les propriétés physico-chimiques de certains systèmes. Une partie de l'erreur faite lors d'un calcul DFT réside dans l'estimation de l'énergie d'échange, énergie calculable de façon exacte au niveau Hartree Fock. Les fonctionnelles hybrides, développées au cours des années 1990, incluent un certain pourcentage de cette énergie d'échange HF déterminé empiriquement afin de reproduire les valeurs des énergies d'atomisation (énergies de cohésion intramoléculaire).

B3LYP (Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr) est une des fonctionnelles hybrides les plus communément employées en DFT. Elle est obtenue par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et inclut 20% d'échange Hartree-Fock [22].

Cependant, la prise en compte d'une partie de la corrélation par un pourcentage d'échange Hartree-Fock exact fixé entraîne un problème de description à grande distance, notamment dans les systèmes à transfert de charge. Il faut également noter que l'erreur de *self interaction* conduit à une surestimation de l'énergie. De nouvelles fonctionnelles, appelées méta-GGA, permettent de corriger en partie cette erreur. De plus, monodéterminante, la DFT ne permet d'avoir accès qu'au déterminant le plus bas en énergie dans une symétrie donnée. Or, comme je l'ai déjà précisé, de nombreuses études nécessitent de connaître le spectre énergétique du système.

## 1.3 Méthode de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

En 1984, Runge et Gross posent le formalisme d'une Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps (TDDFT) permettant de calculer les énergies d'excitation [23]. Elle est basée sur le même formalisme que la DFT mais, contrairement aux méthodes présentées jusqu'ici (qui visent à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps afin d'avoir accès aux solutions propres du Hamiltonien du système), elle s'attèle à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\hat{H}(t)\Psi(t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} \quad (1.3.1)$$

avec une fonction d'onde  $\Psi_0(t)$  donnée. Le hamiltonien considéré est identique à celui de HK :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext}(t) + \hat{V}_{ee} \quad (1.3.2)$$

$\hat{V}_{ext}$  dépendant maintenant de  $r$  et de  $t$  :

$$\hat{V}_{ext}(t) = \sum_{i=1}^{ne} \hat{V}_{ext}(r_i, t) \quad (1.3.3)$$

La densité est toujours définie comme :

$$n(r, t) = \int dr_2 \dots dr_{ne} |\Psi(r_1, \dots, r_{ne}, t)|^2 \quad (1.3.4)$$

avec

$$\int n(r, t) = N \quad (1.3.5)$$

L'idée de Runge et Gross est de considérer que le théorème de HK reste valide au cours du temps, à savoir que l'on peut toujours, à un  $t$  donné, associer à une fonction d'onde  $\Psi(r, t)$ , une densité  $n(r, t)$  et un potentiel extérieur  $V_{ext}(r, t)$ .

### 1.3.1 Théorème de Runge-Gross

Si l'on se place dans le cadre de petites perturbations au cours du temps, pour obtenir, à un temps  $t$ , un système décrit par deux densités électroniques  $n(r, t)$  et  $n'(r, t)$ , il est nécessaire que ce même système soit décrit par deux densités  $n(r, 0)$  et  $n'(r, 0)$  à  $t = 0$ . Si l'on considère deux potentiels externes  $V_{ext}(r, t)$  et  $V'_{ext}(r, t)$  différant d'une constante  $c(t)$  spatialement indépendante pour décrire ces densités :

$$\Delta V_{ext}(r, t) = V_{ext}(r, t) - V'_{ext}(r, t) = c(t) \quad (1.3.6)$$

on obtient deux fonctions d'onde,  $\Psi$  et  $\Psi'$  qui diffèrent uniquement d'un facteur de phase  $e^{-ic(t)}$  et donc définissent une seule et même densité  $n(r, t)$ . On peut donc rester dans le formalisme de HK et KS :

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_i(r, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}[n](r, t) \right] \varphi_i(r, t) \quad (1.3.7)$$

avec

$$V_{KS}(r, t) = V_{ext}(r, t) + V_H(r, t) + V_{xc}(r, t) \quad (1.3.8)$$

où

$$V_H(r, t) = \int dr' \frac{n(r', t)}{|r - r'|} \quad (1.3.9)$$

Compte tenu de l'approximation de petite perturbation au cours du temps, le potentiel d'échange corrélation peut s'écrire :

$$V_{xc}[n_0 + \delta n](r, t) = V_{xc}[n_0](r) + \int dt' \int dr' f_{xc}[n_0](r, r', t - t') \delta n(r', t') \quad (1.3.10)$$

où

$$f_{xc}[n_0](r, r', t - t') = \left. \frac{\delta V_{xc}[n](r, t)}{\delta n(r', t')} \right|_{n=n_0} \quad (1.3.11)$$

Or,  $f_{xc}$  est très complexe à calculer. Une façon de simplifier le problème est de se placer dans l'approximation adiabatique (évolution temporelle lente) :

$$V_{xc}^{adiab}[n](r, t) = V_{xc}^{adiab}[n(t)](r) \quad (1.3.12)$$

d'où

$$f_{xc}^{adiab}[n_0](r, r', t - t') = \frac{\delta V_{xc}^{adiab}[n_0](r)}{\delta n_0(r')} \delta(t - t') \quad (1.3.13)$$

On a donc une localité dans l'espace (comme en DFT) mais également une localité dans le temps. Il est alors possible de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps et d'accéder à l'énergie de transition entre le fondamental et des distributions électroniques excitées.

Basé sur le même formalisme que la DFT, on retrouve en TDDFT l'erreur de self interaction. On retrouve également la difficulté à décrire les transferts de charge à grande distance : lors d'un transfert électronique entre deux centres (comme en DFT) ou d'excitations électroniques vers des orbitales diffuses (calcul d'états de Rydberg).

## Chapitre 2

# Extraction des interactions effectives pour des systèmes poly-métalliques dopés et non dopés.

“If you don’t like the answer, change the question”

Richard L. Martin

Ce chapitre porte sur l’étude de systèmes fortement corrélés dotés de propriétés électroniques remarquables (comportement non-Heisenberg, double échange). Cette étude nécessite, en premier lieu, de choisir un hamiltonien modèle adapté à la description des propriétés du système étudié. Les interactions sous-jacentes du hamiltonien peuvent ensuite être extraites à partir de méthodes de chimie quantique. Outre la compréhension de l’origine physique de chaque interaction et donc la rationalisation des propriétés macroscopiques observées, ces méthodes permettent de proposer de nouveaux hamiltoniens modèles. Dans le cas de méthodes fournissant des états propres de spin, une importante littérature existe [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30]. Mon travail montre qu’il est également possible d’extraire rigoureusement ces interactions à partir de solutions mono-déterminantales. Des calculs WFT (états propres de spin) et DFT (mono-déterminantaux) ont finalement permis la comparaison des résultats de ces deux méthodes d’extraction.

### 2.1 Principaux hamiltoniens modèles

Quand un hamiltonien phénoménologique est pertinent pour un système donné, les mesures expérimentales, telle que la dépendance de la susceptibilité magnétique à la température, offrent l’opportunité d’extraire les interactions qu’il considère [31, 32, 33, 34]. Cependant, dans certains cas, cette extraction à partir des seules données expérimentales peut être ambiguë : différents hamiltoniens modèles ou jeux de valeurs d’interactions sont susceptibles de reproduire les données expérimentales avec la même précision [35, 36].

De nombreux hamiltoniens modèles ont été proposés en fonction des propriétés des systèmes étudiés. Afin de comprendre leur contenu physique et de pouvoir discuter de leur pertinence, certains d'entre eux sont détaillés ci-dessous.

### 2.1.1 Modèle de Hückel

Le plus simple des hamiltoniens modèles est établi en 1930 par Hückel [37]. Il décrit les systèmes gouvernés par la délocalisation et s'écrit, en seconde quantification, de la façon suivante dans le cas d'un système à OA par site :

$$\hat{H}_{Huckel} = \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} \left( c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) \quad (2.1.1)$$

où  $\sigma$  est la projection du moment magnétique de spin sur l'axe de quantification. Lorsqu'un électron  $\sigma$  est annihilé sur un site  $i$ , il est recréé sur un site  $j$ . Ce processus correspond à un saut d'amplitude  $t_{ij}$  de l'électron du site  $i$  vers le site  $j$ .

Le saut d'un électron entre l'orbitale localisée d'un site 1 et celle d'un site 2 (Fig : 2.1.1) est :

$$t_{12} = \langle 1 | H_{Huckel} | 2 \rangle \quad (2.1.2)$$

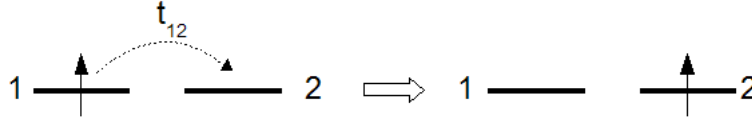


FIGURE 2.1.1: Intégrale de saut entre deux orbitales magnétiques 1 et 2.

Ce hamiltonien, qui est d'une certaine pertinence pour décrire de nombreuses molécules conjuguées, n'est pas adapté à la description des systèmes fortement corrélés, en particulier les systèmes magnétiques. Il néglige en effet complètement la répulsion inter-électronique qui est ici incorporée dans une sorte de champ moyen. Les systèmes magnétiques nécessitent un hamiltonien permettant de distinguer, dans le cas du problème à deux électrons dans deux orbitales, les formes ioniques (deux électrons sur un site) des formes neutres (un électron par site).

### 2.1.2 Modèle de Hubbard

La répulsion électronique avait été prise en compte par les chimistes quanticiens dans des hamiltoniens semi-empiriques dit de Pariser-Parr-Pople. En 1963, Hubbard [38] propose un hamiltonien de ce type tenant compte de l'intégrale de saut et de la répulsion électrostatique réduite à celle de deux électrons localisés sur la même orbitale ( $|1\bar{1}\rangle$ ). Cette répulsion intra-site  $U$  pénalise les formes ioniques par rapport aux formes neutres. En seconde quantification, ce hamiltonien s'exprime, dans le cas d'une orbitale magnétique par site, de la façon suivante :

$$\hat{H} = \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} \left( c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) + \sum_i U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.1.3)$$

avec  $n_{i\uparrow}$  le nombre d'électrons  $\alpha$  et  $n_{i\downarrow}$  le nombre d'électrons  $\beta$  sur un site  $i$ . Dans la limite  $U \ll |t|$ , ce hamiltonien tend vers le modèle de Hückel puisque la délocalisation prédomine.

Une des généralisations du hamiltonien de Hubbard, basées sur le même espace de déterminants, considère la répulsion coulombienne inter-site  $V_{ij}$  ou encore l'énergie sur site  $\varepsilon_i$  (dans le cas de sites non équivalents) :

$$\hat{H} = \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} \left( c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) + \sum_i U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \sum_{i \neq j} K_{ij} c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow} + \sum_{i \neq j} V_{ij} n_i n_j + \sum_i \varepsilon_i n_i \quad (2.1.4)$$

Les  $V_{ij}$  peuvent être incorporés dans un  $U$  effectif et pour un nombre constant d'électrons sur des sites de même  $\varepsilon$ , la dernière somme de cette équation peut être incluse dans le zéro d'énergie. L'intégrale d'échange direct  $K$  (Fig : 2.1.2), toujours positive, correspond à l'échange simultané d'un électron  $\alpha$  sur l'orbitale localisée d'un site 1 et d'un électron  $\beta$  sur une orbitale localisée d'un site 2.

$$K = \langle \bar{1}\bar{2} | H | \bar{1}\bar{2} \rangle \quad (2.1.5)$$

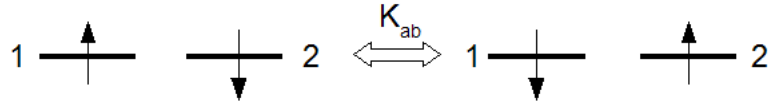


FIGURE 2.1.2: Exemple d'échange direct entre deux électrons dans deux orbitales magnétiques 1 et 2.

L'inconvénient majeur du hamiltonien de Hubbard vient du grand nombre de configurations considérées. Il est donc nécessaire, dans certains cas, de faire des approximations en négligeant, par exemple, certaines configurations hautes en énergie (hamiltonien de Hubbard tronqué).

La limite  $U \gg |t|$  conduit au modèle de Heisenberg qui s'obtient à partir du hamiltonien de Hubbard sur l'espace modèle des formes neutres (un électron par site).

### 2.1.3 Modèle de Heisenberg

Dans le cas d'un système dominé par les formes neutres, Heisenberg a proposé un modèle de spins localisés [39]. Il introduit de façon phénoménologique un terme  $J$ , lié à l'indiscernabilité des électrons et au principe de Pauli, qu'il appelle intégrale d'échange. Le hamiltonien de Heisenberg-Dirac-Van-Vleck (HDVV) [39, 40] est le suivant :

$$\hat{H}_{HDVV} = \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (2.1.6)$$

où  $\langle ij \rangle$  représente les couples de sites magnétiques  $i$  et  $j$  en interaction.

Dans le cas simple de deux électrons dans deux sites 1 et 2 (une OA par site) possédant des spins localisés  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  respectivement, le hamiltonien de HDVV s'exprime :

$$\hat{H}_{HDVV} = J\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (2.1.7)$$

Le spin total du système étant  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ ,  $\vec{S}_1\vec{S}_2$  peut être remplacé par l'expression suivante :

$$\vec{S}_1\vec{S}_2 = \frac{1}{2} \left( \vec{S}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2 \right) \quad (2.1.8)$$

Il en découle,

$$\hat{H}_{HDVV} = \frac{J}{2} \left( \hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2 \right) \quad (2.1.9)$$

En appliquant  $H_{HDVV}$  à une fonction de type  $|S, m_s\rangle$ , l'énergie du système s'exprime :

$$E(S) = \frac{J}{2} [S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)] \quad (2.1.10)$$

La matrice hamiltonienne exprimée dans la base des déterminants du sous-espace de spin  $m_s = 0$  (un triplet et un singulet) s'écrit :

$$\begin{pmatrix} |1\bar{2}\rangle & |\bar{1}2\rangle \\ -\frac{J}{4} & \frac{J}{2} \\ \frac{J}{2} & -\frac{J}{4} \end{pmatrix} \quad (2.1.11)$$

La différence d'énergie singulet-triplet est :

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = -J \quad (2.1.12)$$

L'analyse du contenu physique de ce paramètre  $J$  peut se faire à partir du hamiltonien de Hubbard exprimé dans la base des déterminants Valence Bond (VB) (Eq : 2.1.4) :

$$\left( \begin{array}{cc|cc} |1\bar{2}\rangle & |\bar{1}2\rangle & |1\bar{1}\rangle & |2\bar{2}\rangle \\ 0 & -K & t_{12} & t_{12} \\ -K & 0 & -t_{12} & -t_{12} \\ \hline t_{12} & -t_{12} & U & K \\ t_{12} & -t_{12} & K & U \end{array} \right) \quad (2.1.13)$$

La Théorie des Perturbations Quasi Dégénérées (QDPT) permet de dériver analytiquement les interactions et les opérateurs du hamiltonien modèle à partir d'un hamiltonien plus général (Hubbard dans le cas présent) et donc de comprendre leur contenu physique [41, 42]. Dans le cas d'un système fortement corrélé ( $U \gg |t|$ ), l'espace peut être restreint aux formes neutres et l'effet des formes ioniques considéré comme une perturbation. Au second ordre de perturbation, on obtient :

$$\left( \begin{array}{cc} |1\bar{2}\rangle & |\bar{1}2\rangle \\ -\frac{2t_{12}^2}{U} & -K + \frac{2t_{12}^2}{U} \\ -K + \frac{2t_{12}^2}{U} & -\frac{2t_{12}^2}{U} \end{array} \right) \quad (2.1.14)$$

La différence d'énergie singulet-triplet est :

$$\Delta E_{ST} = 2K - \frac{4t_{12}^2}{U} \quad (2.1.15)$$

d'où

$$J = -2K + \frac{4t_{12}^2}{U} \quad (2.1.16)$$

$J$  est donc principalement constitué de deux termes (d'autres contributions à  $J$  provenant de configurations qui n'appartiennent pas à l'espace modèle du hamiltonien de Hubbard peuvent intervenir). Le premier est l'intégrale d'échange direct  $K$  (responsable de la règle de Hund). Cette contribution lève la dégénérescence entre une configuration singulet  $\frac{|1\bar{2}\rangle + |\bar{2}1\rangle}{\sqrt{2}}$  et une configuration triplet  $\frac{|1\bar{2}\rangle - |\bar{2}1\rangle}{\sqrt{2}}$ , favorisant l'état haut spin :

$$E_S - E_T = \Delta E_{ST} = 2K \quad (2.1.17)$$

La seconde contribution à l'intégrale d'échange est un terme indirect (Fig : 2.1.3) faisant intervenir les formes ioniques obtenues par le saut d'un électron entre deux sites ( $\sim \frac{t^2}{U}$ ).

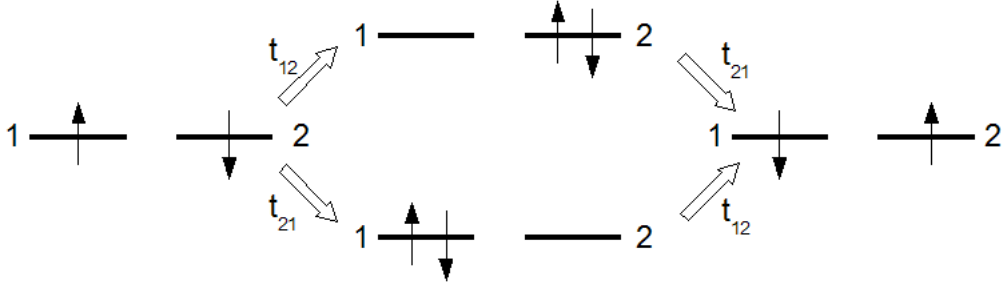


FIGURE 2.1.3: Mécanisme d'Anderson d'échange indirect entre deux électrons dans deux orbitales magnétiques 1 et 2.

$K$  étant toujours positif, c'est cette seconde contribution qui permet de rationaliser l'existence de systèmes anti-ferromagnétiques. L'intégrale d'échange effective résulte donc de la compétition entre ces deux termes :

- ▷ Si  $K_{12} > 2\frac{t_{12}^2}{U}$ ,  $J$  est négatif, le système est ferromagnétique.
- ▷ Si  $K_{12} < 2\frac{t_{12}^2}{U}$ ,  $J$  est positif, le système est anti-ferromagnétique.

Malgré sa simplicité, le hamiltonien de Heisenberg permet de reproduire les propriétés magnétiques de nombreux systèmes moléculaires ou cristallins, à condition qu'ils ne soient pas dominés par la délocalisation (cf. modèle de Hückel ou modèle de double échange).

Dans le cas de systèmes constitué de deux sites de spins locaux  $S = 1$ , chaque site  $i$  comportant deux orbitales  $a$  et  $b$  simplement occupées, l'espace modèle considéré est le produit des  $T_i^+$  ( $|a_i b_i\rangle$ ),  $T^0$  ( $\frac{1}{\sqrt{2}}(|a_i \bar{b}_i + \bar{a}_i b_i\rangle)$ ) et  $T^-$  ( $|\bar{a}_i \bar{b}_i\rangle$ ) locaux, qui sont, en vertu des règles de Hund, les composantes de l'état fondamental triplet de chaque site. Cet espace modèle ne



comporte que des formes VB neutres mais pas toutes, excluant les formes impliquant les états singulets locaux  $S^0$  ( $\frac{1}{\sqrt{2}}(|a_i\bar{b}_i - \bar{a}_ib_i|)$ ) qui sont à une énergie  $2K_{ab}$  au-dessus du triplet local avec  $K$  l'intégrale d'échange mono-centrique (plus haut en énergie). Les délocalisations d'un site à l'autre passant par les formes ioniques introduisent un échange antiferromagnétique inter-site. Le hamiltonien de Heisenberg s'exprime :

$$H_{HDVV} = \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

avec

$$J_{ij} = \sum_{\langle ij \rangle} K_{a_ia_j} + K_{a_ib_j} + K_{b_ia_j} + K_{b_ib_j} - \frac{t_{a_ia_j}^2}{U} - \frac{t_{a_ib_j}^2}{U} - \frac{t_{b_ia_j}^2}{U} - \frac{t_{b_ib_j}^2}{U}$$

En pratique, les intégrales d'échange bicentriques apparaissant dans cette somme sont très petites, les orbitales  $a$  et  $b$  sont de symétrie différente ce qui ne laisse plus que les contributions  $\frac{t_{a_ia_j}^2}{U}$  et  $\frac{t_{b_ib_j}^2}{U}$ . Un travail récent dans notre groupe s'est penché sur le bien fondé de l'oubli de l'effet des singulets locaux [43, 44]. Leur considération impose de complexifier le hamiltonien effectif qui doit introduire, d'une part, un terme biquadratique entre sites voisins  $i$  et  $j$  et d'autre part, des opérateurs tricentriques impliquant trois sites  $i, j, k$ . Nous reviendrons sur ce problème dans la partie 2.3.2.

#### 2.1.4 Modèle de Zener

Les systèmes à valence mixte possèdent plusieurs couches ouvertes par centre où l'électron excédentaire ou le trou se déplacent d'un centre à l'autre. Le modèle de double échange, introduit par Zener [45] dans les années cinquante, traite à la fois les propriétés de transport électronique et les propriétés magnétiques des systèmes magnétiques poly-métalliques dopés. Le mécanisme de double échange correspond donc au couplage, par l'intermédiaire d'une intégrale de saut  $t$  entre les sites  $M_1$  et  $M_2$ , des configurations suivantes :

$$M_1^{n_e} + M_2^{n_e \pm 1} \leftrightarrow M_1^{n_e \pm 1} + M_2^{n_e} \quad (2.1.18)$$

$$t = \langle \Psi (M_1^{n_e} + M_2^{n_e \pm 1}) | \hat{H} | \Psi (M_1^{n_e \pm 1} + M_2^{n_e}) \rangle \quad (2.1.19)$$

où  $n_e$  désigne le nombre d'électrons magnétiques localisés sur les métaux.

#### 2.1.5 Modèle de Anderson Hazegawa

Se basant sur le modèle de Zener, Anderson et Hazegawa proposent en 1955, dans le cas de spins classiques, une expression analytique de l'énergie d'un dimère [46]. Cette expression, fonction de l'intégrale de transfert électronique  $t$  et de l'intégrale d'échange intra-atomique  $K$ , s'applique aux cas limites  $K \gg t$  et  $K \ll t$ .

Si  $K \ll t$  :

$$E_{AH}(t, S) = \frac{1}{2}K \pm \sqrt{K^2 \left(S + \frac{1}{2}\right)^2 + t^2 \pm 2Kt \left(S + \frac{1}{2}\right) \cos \frac{\theta}{2}} \quad (2.1.20)$$

où  $\theta$  est l'angle entre les deux directions des spins des ions. En utilisant les coefficients de Racah,  $\cos \frac{\theta}{2}$  s'écrit :

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{S_0 + \frac{1}{2}}{2S + 1} \quad (2.1.21)$$

Dans le cas de spins quantiques, l'énergie des différents états est donnée par l'expression suivante :

$$E_{AH}(S, \pm) = \frac{1}{2} \left[ \delta_H - \sqrt{\delta_H^2 + 4t \left( t \pm \frac{S + \frac{1}{2}}{S_{max} + \frac{1}{2}} \delta_H \right)} \right] \quad (2.1.22)$$

avec  $\delta_H$  l'énergie des états excités locaux ( $\delta_H$  proportionnel à  $K$ ). Ce modèle tient compte des états excités locaux (états non-Hund), généralement hauts en énergie, qui apportent une contribution anti-ferromagnétique.

Dans le cas  $K \gg t$  :

$$E_Z(t, S) = \pm t \frac{S + \frac{1}{2}}{S_{max} + \frac{1}{2}} \quad (2.1.23)$$

La circulation électronique est favorisée par un alignement des spins. L'état fondamental du système sera donc toujours l'état haut spin, conduisant le système à être ferromagnétique.

### 2.1.6 Modèle de Girerd-Papaefthymiou

Le modèle de Zener considère la délocalisation d'un électron célibataire dans deux orbitales magnétiques. Girerd et Papaefthymiou enrichissent ce modèle d'un terme purement Heisenberg décrivant le couplage magnétique entre les électrons fortement localisés dans les autres orbitales [47, 48, 49, 50].

Ce modèle ne considère que les états fondamentaux atomiques d'un dimère ( $K \rightarrow \infty$ ). Pour un système modèle de sites possédant chacun deux OA magnétiques ( $a$  et  $b$ ) avec un trou dans les orbitales de type  $a$ , le hamiltonien s'écrit :

$$H_{GP} = \sum_{i_a \neq j_a, \sigma} t_{i_a j_a} \left( c_{i_a, \sigma}^\dagger c_{j_a, \sigma} + c_{j_a, \sigma}^\dagger c_{i_a, \sigma} \right) + \sum_{\langle i_b j_b \rangle} J_{i_b j_b} \hat{s}_{i_b} \hat{s}_{j_b} \quad (2.1.24)$$

$t$  gouverne le sous-système  $a$  (délocalisation électronique dans les orbitales magnétiques de type  $a$ ) et  $J$  gouverne le sous-système  $b$  (forte localisation électronique dans les orbitales magnétiques de type  $b$ ). Il existe donc une compétition entre deux termes :  $t$  tend à faire respecter la règle de Hund et favorise donc le ferromagnétisme tandis que  $J$ , intégrale d'échange généralement positive, favorise alors l'anti-ferromagnétisme.

Dans le cas d'un système à valence mixte constitué de trois électrons dans quatre orbitales (deux OA magnétiques par site), deux électrons sont localisés dans les orbitales  $b_1$  et  $b_2$ , un électron est délocalisé entre les orbitales  $a_1$  et  $a_2$  (Fig : 2.1.4).

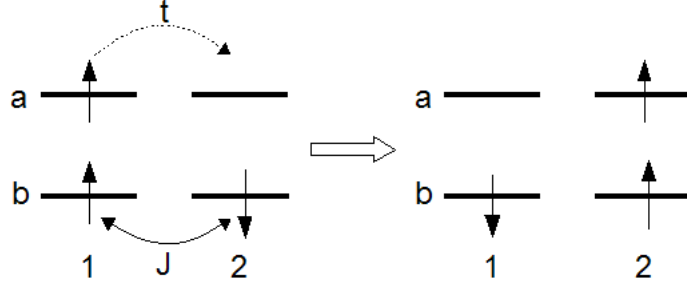


FIGURE 2.1.4: Interactions effectives d'un système à valence mixte constitué de trois électrons dans quatre orbitales.

Contrairement au modèle de Zener, qui prédit que les systèmes antiferromagnétiques dopés deviennent ferromagnétiques, le modèle de Girerd-Papaefthymiou rend possible l'occurrence d'un état fondamental bas spin. En effet, suivant les valeurs relatives de  $t$  et de  $J$ , l'état fondamental peut être un quartet  $S = \frac{3}{2}$  ou un doublet  $S = \frac{1}{2}$ .

## 2.2 Principe d'extraction des interactions

Afin de déterminer l'intensité des interactions du modèle choisi pour décrire les propriétés d'un système, les valeurs des énergies suffisent si le nombre d'équation aux valeurs propres est égal au nombre d'inconnues. Un surplus d'équations par rapport au nombre d'inconnues permet de calculer un pourcentage d'erreur moyenne par état,  $\omega$  :

$$\omega = \frac{100 \times \sum_i |E_i^C - E_i^M|}{N \times (E_{max}^C - E_{min}^C)} \quad (2.2.1)$$

avec  $E_i^C$  l'énergie calculée en *ab initio* pour l'état  $i$  et  $E_i^M$  l'énergie issue du hamiltonien modèle en utilisant les amplitudes optimisées des interactions (minimisant  $\omega$ ).  $E_{max}^C$  et  $E_{min}^C$  correspondent respectivement à la plus haute et la plus basse énergie calculée du spectre.  $\omega$  permet de valider ou d'invalider le hamiltonien modèle.

Si le nombre d'équations aux valeurs propres est inférieur au nombre d'inconnues, il est nécessaire d'utiliser les fonctions d'ondes. Cette information supplémentaire permet d'obtenir de nouvelles équations et, là encore, de tester la validité du modèle. Une façon d'y parvenir est d'utiliser la théorie des hamiltoniens effectifs [60].

### 2.2.1 Théorie des hamiltoniens effectifs

Un hamiltonien modèle contient les interactions nécessaires à la description des propriétés physiques d'un système donné et s'exprime dans une base restreinte de déterminants  $|\varphi_j\rangle$  (espace modèle). Or, si les configurations négligées ont un faible poids dans la fonction d'onde, elles peuvent jouer un rôle important (repolarisation dynamique des différents états,

fluctuation de charge, de spin, ...). Afin d'estimer correctement l'amplitude des interactions, il est donc nécessaire de prendre en compte de façon effective ces configurations.

On s'intéresse au spectre de basse énergie d'un système défini par les états  $|\Psi_i\rangle$  d'énergie  $E_i$  (états propres du hamiltonien exact  $H$ ) :

$$H |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad (2.2.2)$$

Ces états multi-déterminantaux forment un espace cible de même dimension que l'espace  $M$  du hamiltonien modèle choisi. Le hamiltonien effectif est celui dont les vecteurs propres  $|\tilde{\Psi}_i\rangle$  sont les projections renormalisées sur l'espace modèle des vecteurs propres  $|\Psi_i\rangle$  du hamiltonien exact et dont les valeurs propres  $\tilde{E}_i$  sont identiques aux valeurs propres  $E_i$ .

Pour ce faire, on définit un projecteur  $P$  tel que :

$$P = \sum_{j \in M} |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j| \quad (2.2.3)$$

Le hamiltonien effectif  $H^{eff}$  satisfait la relation :

$$H^{eff} |P\Psi_i\rangle = E_i |P\Psi_i\rangle \quad (2.2.4)$$

où

$$|P\Psi_i\rangle = |\tilde{\Psi}_i\rangle \quad (2.2.5)$$

Les effets des configurations n'appartenant pas à l'espace modèle sont alors pris en compte de façon effective dans l'énergie des états du hamiltonien effectif et dans le poids relatif des configurations dans la fonction d'onde.

Il est possible de reconstruire la matrice représentative du hamiltonien effectif dans la base restreinte des déterminants  $M$  et d'associer les différents éléments de matrice aux paramètres du hamiltonien modèle.

S'il n'est pas possible d'accéder à l'ensemble des états de l'espace du hamiltonien modèle, il est possible de recourir à la Théorie de Hamiltonien Intermédiaire (THI). Cette méthode est détaillée dans la référence [51].

La THE (Théorie des Hamiltoniens Effectifs) peut être illustrée simplement dans le cas d'une chaîne de trois sites portant chacun un électron fortement corrélé. Si l'on décrit ce système avec un hamiltonien HDVV :

$$H_{HDVV} = J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3) + J'\hat{S}_1\hat{S}_3 \quad (2.2.6)$$

où  $J$  est l'intégrale d'échange entre un site  $i$  et ses premiers voisins  $j$  et  $J'$  l'intégrale d'échange entre un site  $i$  et ses seconds voisins  $k$ . La matrice représentative de ce hamiltonien s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \bar{1}23 & 1\bar{2}3 & 12\bar{3} \\ -\frac{J'}{4} & \frac{J}{2} & \frac{J'}{2} \\ \frac{J}{2} & -\frac{J}{2} - \frac{J'}{4} & \frac{J}{2} \\ \frac{J'}{2} & \frac{J}{2} & -\frac{J'}{4} \end{pmatrix} \quad (2.2.7)$$

La matrice, issue de calculs *ab initio* et exprimée dans la même base, permet d'identifier les différents termes obtenus à ceux de la matrice du hamiltonien effectif. Il est alors possible de déterminer l'amplitude de  $J$  et de  $J'$ . Si  $J'$  est non négligeable devant  $J$ , l'utilisation du hamiltonien modèle est validée.

### 2.3 Extraction des interactions de systèmes magnétiques non dopés à partir de la THE

Pour pouvoir extraire les interactions effectives, il est donc nécessaire d'obtenir les états du spectre de basse énergie du système. La principale caractéristique des systèmes magnétiques réside dans leur caractère multi-référentiel intrinsèque lié à l'existence d'électrons célibataires faiblement couplés. Des méthodes corrélées sont nécessaires à l'étude de ces systèmes. Les méthodes multi-configurationnelles issues de la théorie de la fonction d'onde sont fonctions propres de spin et adaptées à la symétrie. Elles calculent des états, permettant de reproduire précisément le spectre de basse énergie et les fonctions d'ondes correspondantes [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30]. Malheureusement, le coût de calcul de ces méthodes est extrêmement élevé. Les appliquer sur des complexes métalliques est possible uniquement si le système complet n'excède pas quelques dizaines d'atomes et si le nombre d'orbitales magnétiques (couches ouvertes) est faible. Une autre approche consiste à utiliser des méthodes mono-déterminantales telles que la DFT qui permettent de traiter des systèmes de grande taille. En effet, une utilisation prudente des solutions à symétries brisées peut conduire à une détermination précise des interactions électroniques [1, 2]. Deux stratégies ont donc été utilisées avec succès :

1. La première calcule le spectre de basse énergie au moyen de méthodes WFT corrélées. Les énergies calculées peuvent être directement assimilées aux valeurs propres du hamiltonien modèle. Dans un premier temps, les extractions ont été faites à partir de méthodes perturbatives [52]-[55]. Les méthodes variationnelles d'interactions de configurations tronquées, et particulièrement DDCI [56, 57, 58, 59], ont ensuite été préférées compte tenu de la précision de leurs résultats. Combiner ces calculs *ab initio* corrélés avec l'utilisation de la Théorie des Hamiltoniens Effectifs (THE) permet d'avoir accès à l'amplitude des projections des fonctions d'ondes corrélées dans l'espace modèle et donc d'évaluer la validité du hamiltonien modèle utilisé [25, 61]. La détermination numérique de la matrice d'un hamiltonien modèle par la méthode THE met en évidence les interactions manquantes lorsque ce hamiltonien n'est pas approprié. En suivant cette stratégie, il a été possible de montrer les limites de validité du hamiltonien de Heisenberg, du modèle  $t - J$  [24, 29, 30] et du hamiltonien de double échange [24, 62, 63, 64, 27, 44] dans des systèmes de spin  $s = \frac{1}{2}$  [65, 66] et  $s = 1$  [43, 27, 96]. On peut déterminer les différentes interactions complexes nécessaires à la reproduction des propriétés du système, comme l'interaction à trois corps dans un système  $s = 1$  à partir d'un hamiltonien de spin [43, 96, 27] ou d'un modèle  $t - J$  [24] et le terme à quatre corps d'un hamiltonien de spin dans le cas d'un système  $s = \frac{1}{2}$  [65, 66].

2. La seconde stratégie calcule de multiples solutions mono-déterminantales à symétrie adaptée et symétrie brisée [67, 68, 69, 70]. Les solutions à symétrie brisée peuvent être des solutions à symétrie *de spin* brisée<sup>1</sup> (avec des OM symétrie adaptée) ou des solutions à symétrie *d'espace* brisée<sup>2</sup> (ou les deux). Ces solutions étant mono-déterminantales, il n'est plus possible d'associer les énergies calculées à celles du hamiltonien de spin. La procédure consiste à assimiler les énergies calculées aux éléments diagonaux de la matrice du hamiltonien modèle à condition que le déterminant en question puisse être considéré comme un vecteur de l'espace sur lequel est défini le hamiltonien modèle. Dans le cas d'un hamiltonien de Heisenberg, les énergies calculées seront assimilées à celles d'un hamiltonien adapté au modèle de Ising [71]. Bien que les solutions à symétrie brisée ne soient pas orthogonales, elles permettent une extraction précise des couplages magnétiques lorsque le bon pourcentage d'échange de Fock est utilisé. Le principal avantage de cette procédure est le faible coût calculatoire de la DFT par comparaison aux méthodes WFT corrélées. Ces calculs peuvent être effectués sur des systèmes de grande taille et à grand spin (inaccessibles avec un traitement explicitement corrélé). Cependant, à moins que la solution DFT la plus basse possède une structure électronique totalement différente de celle prédite dans le hamiltonien modèle, cette approche ne permet pas d'estimer la validité du hamiltonien utilisé. Cette seconde stratégie a été employée dans le cas bien connu des systèmes magnétiques de spins  $s = \frac{1}{2}$ . Les interactions électroniques non triviales (intégrales d'échanges seconds ou troisièmes voisins [72, 73, 74, 75] et interactions à quatre corps) ont été extraites à partir de calculs DFT [76, 77].

J'ai utilisé, pour la première fois, ces deux stratégies dans le cas de systèmes poly-métalliques non dopés de spin  $S = 1$ . Cela m'a permis de déterminer un hamiltonien rigoureux à partir de calculs DFT, d'extraire, des solutions à symétrie-brisée, l'intégrale d'échange biquadratique et l'opérateur à trois corps (interactions participant à la déviation isotropique au comportement Heisenberg) et de confronter ces résultats à ceux que j'ai obtenus à partir de calculs multi-déterminantaux.

Je me suis également interrogé sur la possibilité d'étudier les interactions de double-échange, dans un système poly-métallique dopé, en utilisant des solutions mono-déterminantales.

Avant de présenter mon travail, ces deux stratégies sont brièvement illustrées dans le cas de systèmes de spin  $s = \frac{1}{2}$ .

### 2.3.1 Cas connu de systèmes de spin $s = \frac{1}{2}$

#### 2.3.1.1 Choix d'un hamiltonien modèle adapté

De nombreux travaux s'intéressent à l'interaction entre deux électrons célibataires placés sur deux orbitales métalliques orthogonales  $a_1$  et  $a_2$ . Un hamiltonien de Hubbard permet de décrire ce système (l'intégrale d'échange direct inter-sites est supposée nulle) :

---

1. qui ne sont pas fonctions propre de  $\hat{S}^2$   
 2. des centres, bien que cristallographiquement équivalents, n'ont pas la même densité électronique ou la même densité de spin

$$\hat{H} = t(c_{a_1}^\dagger c_{a_2} + c_{a_2}^\dagger c_{a_1} + c_{\bar{a}_1}^\dagger c_{\bar{a}_2} + c_{\bar{a}_2}^\dagger c_{\bar{a}_1}) + U(c_{a_1}^\dagger c_{\bar{a}_1}^\dagger c_{\bar{a}_1} c_{a_1} + c_{a_2}^\dagger c_{\bar{a}_2}^\dagger c_{\bar{a}_2} c_{a_2}) \quad (2.3.1)$$

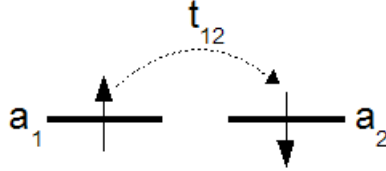


FIGURE 2.3.1: Exemple d'une distribution électronique du système de spin  $s = \frac{1}{2}$  avec  $t_{12}$  l'intégrale de saut considérée à partir du hamiltonien de Hubbard.

Il permet de coupler les formes neutres aux formes ioniques par une intégrale de saut  $t$  (Fig : 2.3.1). La matrice du hamiltonien de Hubbard ci-dessus s'écrit de la façon suivante :

$$\left( \begin{array}{cc|cc} |\bar{1}\bar{2}\rangle & |\bar{1}2\rangle & |1\bar{1}\rangle & |2\bar{2}\rangle \\ \hline 0 & 0 & t_{12} & t_{12} \\ 0 & 0 & -t_{12} & -t_{12} \\ \hline t_{12} & -t_{12} & U & 0 \\ t_{12} & -t_{12} & 0 & U \end{array} \right) \quad (2.3.2)$$

Dans le cas d'un système fortement corrélé ( $U \gg |t|$ ), l'espace peut être restreint aux formes neutres et l'effet des formes ioniques considéré comme une perturbation. Au second ordre de perturbation, on obtient :

$$\left( \begin{array}{cc} |\bar{1}\bar{2}\rangle & |\bar{1}2\rangle \\ \hline -\frac{2t_{12}^2}{U} & \frac{2t_{12}^2}{U} \\ \frac{2t_{12}^2}{U} & -\frac{2t_{12}^2}{U} \end{array} \right) \quad (2.3.3)$$

Le système peut alors être décrit par un hamiltonien HDVV :

$$\hat{H}_{HDVV} = J(\hat{S}_{a_1} \hat{S}_{a_2} - \frac{1}{4}) \quad (2.3.4)$$

où

$$J = \frac{4t^2}{U} \quad (2.3.5)$$

### 2.3.1.2 Extraction à partir de solutions multi-déterminantales

Dans le cadre d'une stratégie multi-déterminantale, l'accès au spectre de basse énergie est immédiat. Les calculs fournissent également une fonction d'onde multi-configurationnelle. Il est alors facile d'identifier les énergies issues du hamiltonien modèle à celles calculées *ab initio*. On obtient un singulet et un triplet dont les énergies sont les suivantes :

$$E(T) = 0 \quad (2.3.6)$$

$$E(S) = -\frac{4t^2}{U} \quad (2.3.7)$$

L'énergie de l'état triplet,  $E(T)$ , est fixée comme étant le zéro d'énergie et le singulet est à une énergie  $-J$ .

Le spectre de basse énergie permet d'estimer la valeur de  $\frac{-4t^2}{U}$ . Il est également possible d'accéder au rapport  $\frac{t}{U}$  à partir des coefficients dans la fonction d'onde des formes neutres et ioniques mais il n'est pas possible de déterminer les valeurs de  $t$  et de  $U$ . Pour cela, il est nécessaire de revenir à l'espace modèle du hamiltonien de Hubbard et de calculer les singulets (hauts en énergie) basés principalement sur des configurations ioniques.

### 2.3.1.3 Extraction à partir de solutions mono-déterminantales

Dans le cas de calculs mono-déterminantaux les solutions ne sont plus des états propres de spin mais des déterminants, exceptée la solution  $M_s = 1$  qui peut être écrite comme un déterminant VB (*Valence Bond*) neutre  $\phi_1^n = |a_1 a_2|$ . La solution à symétrie brisée pour  $M_s = 0$  est un déterminant optimisé  $\phi'_0 = |a'_1 \bar{a}'_2|$ . Les orbitales  $a'_1$  et  $a'_2$  ne sont plus orthogonales et possèdent des queues de délocalisation sur les atomes voisins [43, 78].

$$a'_1 = a_1 \cos \varphi + a_2 \sin \varphi \quad (2.3.8)$$

$$a'_2 = a_2 \cos \varphi + a_1 \sin \varphi \quad (2.3.9)$$

où  $\varphi$  est un angle positif.

Cette rotation des orbitales orthogonales  $a_1$  et  $a_2$  introduit des composantes sur les déterminants ioniques VB  $\phi_0^{i_1} = |a_1 \bar{a}_1|$  et  $\phi_0^{i_2} = |a_2 \bar{a}_2|$ . Ces déterminants sont à une énergie  $U$  des neutres.

Lorsque  $\frac{|t|}{U} \ll 1$ , un développement au premier ordre de la solution à symétrie brisée  $\phi'_0$  fournit une estimation de  $a'_1$  et  $a'_2$  :

$$a'_1 = \frac{a_1 - \frac{t}{U} a_2}{\sqrt{1 + \frac{t^2}{U^2}}} \quad (2.3.10)$$

$$a'_2 = \frac{a_2 - \frac{t}{U} a_1}{\sqrt{1 + \frac{t^2}{U^2}}} \quad (2.3.11)$$

et un développement au second ordre permet d'accéder à son énergie  $E'_0$ .

$$E'_0 - E_1 = -2\frac{t^2}{U} \quad (2.3.12)$$

Le déterminant d'énergie  $E'_0$  est un mélange de l'état triplet  $M_s = 0$  et de l'état singulet. La différence d'énergie  $E'_0 - E_1$  calculée représente donc la moitié de la différence d'énergie



singulet-triplet obtenue analytiquement dans le cadre de l'estimation perturbative. En utilisant une approche variationnelle, il est possible de calculer l'angle  $\varphi$  qui minimise l'énergie de  $\phi'_0$ . Une procédure consiste à utiliser le théorème de Brillouin. On introduit une orbitale  $a''_1$ , orthogonale à  $a'_1$ , pouvant s'exprimer en fonction des orbitales magnétiques orthogonales.

$$a''_1 = -a_1 \sin\varphi + a_2 \cos\varphi \quad (2.3.13)$$

On utilise la nullité de l'élément de matrice de l'opérateur de Fock  $\langle a'_1 | F | a''_1 \rangle = 0$  pour établir la relation suivante :

$$\sin 2\varphi = -\frac{t}{2U} \quad (2.3.14)$$

La condition d'existence d'une solution à symétrie brisée est que  $|t|$  doit être inférieure à  $2U$ . L'énergie optimisée de la solution à symétrie brisée coïncide avec  $E'_0$ . Il n'y a pas de correction au quatrième ordre dans cette estimation énergétique. La différence entre l'énergie exacte  $E''_0$  du singulet et l'énergie du triplet est :

$$E''_0 - E_1 = \frac{U - \sqrt{U^2 - 16t^2}}{2} \quad (2.3.15)$$

Cette expression contient les corrections au quatrième ordre. La différence d'énergie  $E'_0 - E_1$  permet d'estimer la valeur de  $\frac{-2t^2}{U}$  mais ne donne pas accès aux valeurs de  $t$  et de  $U$ . Pour obtenir cette information et contrôler la pertinence de l'expression 2.3.15, il est possible de calculer le déterminant couche fermée et d'établir l'expression de l'énergie  $E_0$  de ce singulet.

$$E_0 - E_1 = 2t + \frac{U}{2} \quad (2.3.16)$$

A partir des énergies  $E_0$ ,  $E'_0$  et  $E_1$ , on peut extraire les paramètres  $t$  et  $U$ . On peut également estimer le couplage magnétique  $J$  qui contient des corrections d'ordre supérieur. Une procédure identique issue de mes travaux, appliquée à l'étude de l'interaction entre particules de spin  $s = 1$ , sera présentée.

Des opérateurs plus sophistiqués, tel que l'opérateur à quatre-corps, peuvent être extraits. Particulièrement important dans les plaquettes carrées ou rectangulaires d'ions de cuivre dans leur configuration  $d^9$ , cet opérateur permet l'échange simultané de quatre spins (couplage effectif entre  $|\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d}|$  et  $|\bar{a}\bar{b}\bar{c}d|$ ). Une façon d'y parvenir est de tirer du hamiltonien de Hubbard l'expression analytique du terme à quatre-corps qui apparaît comme une correction au quatrième ordre (proportionnel à  $\frac{t^4}{U^3}$ ) [79]. Une alternative est de considérer les différentes solutions à symétrie brisée correspondant à toutes les distributions de spin possibles sur les différents sites. Les énergies de ces solutions sont ensuite identifiées aux valeurs propres du hamiltonien de Ising étendu aux termes à quatre corps. Les calculs sur des réseaux périodiques ou des *clusters* de taille finie plongés dans un bain, fournissent des ordres de grandeurs raisonnables pour l'opérateur à quatre-corps. Il a été montré que l'identification entre les énergies des solutions à symétrie brisée et les éléments diagonaux du hamiltonien de Heisenberg étendu (à savoir les valeurs propres du hamiltonien de Ising) est fondée, chaque solution à symétrie brisée apparaissant dans l'expression des énergies déterminées en QDPT

[66]. Le hamiltonien de Heisenberg, hamiltonien effectif bâti dans l'espace modèle des déterminants neutres, est obtenu par l'action de l'opérateur d'onde  $\Omega$  sur cet espace modèle. Chaque déterminant à symétrie brisée  $\phi'_k$  est généré à partir de l'action de l'opérateur fonction d'onde au second ordre  $\Omega^{(2)}$  sur un unique déterminant neutre  $\phi_k$  exprimé dans la base orthogonale [80].

$$\phi'_k = \Omega^{(2)}\phi_k \quad (2.3.17)$$

On peut donc en conclure que la fonction d'onde à symétrie brisée est correcte au second ordre de perturbation pour les systèmes de spin  $s = \frac{1}{2}$ .

Plusieurs études récentes, portant sur des matériaux fortement corrélés, considèrent des systèmes poly-métalliques avec des spin locaux  $s = \frac{1}{2}$  sur les centres magnétiques. Elles ont montré que, pour un potentiel d'échange-corrélation soigneusement choisi, la valeur de l'intégrale d'échange du hamiltonien de Heisenberg calculée à partir de méthodes DFT est très proche de la valeur expérimentale (ou de celle obtenue par un calcul WFT).

### 2.3.2 Cas de systèmes de spins $S = 1$

#### 2.3.2.1 Choix d'un hamiltonien modèle adapté

Dans le cas d'un système de spins  $S = 1$  où chaque site possède deux orbitales (nommées  $a$  et  $b$ ) occupées par deux électrons fortement couplés ferromagnétiquement par  $K$ , chaque centre magnétique possède un électron dans l'orbitale  $a$  et un électron dans l'orbitale  $b$  (Fig : 2.3.2). Pour simplifier le problème, on considère que les orbitales  $a$  sont toutes orthogonales aux orbitales  $b$ . On considère également que l'intégrale d'échange direct inter-sites est négligeable.

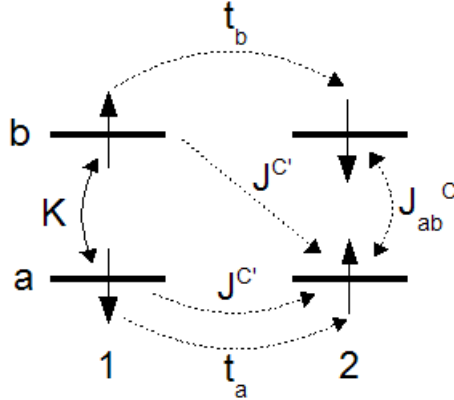


FIGURE 2.3.2: Exemple d'une distribution électronique du système de spin  $s = 1$  avec les différentes interactions servant à définir un hamiltonien de Hubbard étendu (voir le texte pour la définition des interactions).

Le hamiltonien de Hubbard décrivant ce système est le suivant :

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \sum_{i \neq j, \sigma} t_{a_i a_j} \left( c_{a_i, \sigma}^\dagger c_{a_j, \sigma} + c_{a_j, \sigma}^\dagger c_{a_i, \sigma} \right) + \sum_{i \neq j, \sigma} t_{b_i b_j} \left( c_{b_i, \sigma}^\dagger c_{b_j, \sigma} + c_{b_j, \sigma}^\dagger c_{b_i, \sigma} \right) \\
 & + K \sum_i \left( c_{a_i \uparrow}^\dagger c_{a_i \downarrow} c_{b_i \downarrow}^\dagger c_{b_i \uparrow} + c_{a_i \downarrow}^\dagger c_{a_i \uparrow} c_{b_i \uparrow}^\dagger c_{b_i \downarrow} \right) - K \sum_i n_{a_i \uparrow} n_{b_i \uparrow} + 2K \sum_i (n_{a_i \uparrow} n_{a_i \downarrow} + n_{b_i \uparrow} n_{b_i \downarrow}) \\
 & + U \sum_i (n_{a_i \uparrow} n_{a_i \downarrow} n_{b_i \uparrow} + n_{a_i \uparrow} n_{a_i \downarrow} n_{b_i \downarrow} + n_{b_i \uparrow} n_{b_i \downarrow} n_{a_i \uparrow} + n_{b_i \uparrow} n_{b_i \downarrow} n_{a_i \downarrow}) \quad (2.3.18)
 \end{aligned}$$

$t_a$  et  $t_b$  sont respectivement les intégrales de saut entre orbitales de symétrie  $a$  et de symétrie  $b$ .  $K$  est l'intégrale d'échange direct monocentrique. Elle stabilise toujours les solutions ayant un  $|m_s|$  local maximum.  $U$  est défini comme étant l'énergie des configurations ioniques (trois électrons sur un site). Ce hamiltonien distingue la répulsion électronique entre deux électrons sur une même orbitale ( $J_{aa}^C$ ) de celle entre deux électrons sur un même site mais occupant des orbitales différentes ( $J_{ab}^C$ ). La condition imposée par la dégénérescence des singulets  $a\bar{b} + b\bar{a}$  et  $a\bar{a} - b\bar{b}$  conduit à l'expression suivante (Fig : 2.3.2) :

$$J_{aa}^C = J_{bb}^C = J_{ab}^C + 2K \quad (2.3.19)$$

L'intégrale biélectronique de répulsion inter-site est  $J^{C'}$ . Les valeurs de  $J_{aa}^C$  et  $J^{C'}$  ne sont pas spécifiées mais leur différence d'énergie est :

$$U = J_{aa}^C - J^{C'} \quad (2.3.20)$$

ce qui permet de poser  $U$  et de retrouver l'expression 2.3.18 ne faisant pas apparaître explicitement  $J_{aa}^C$ ,  $J_{bb}^C$ ,  $J_{ab}^C$  ni  $J^{C'}$ .

Comme expliqué précédemment, il est possible de dériver un hamiltonien de HDVV à partir de celui de Hubbard qui reproduit généralement les principales caractéristiques du spectre de basse énergie de ce type de système. Son espace modèle, constitué du produit des états fondamentaux des différents centres magnétiques, s'écrit :

$$\hat{H}_{HDVV} = \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.3.21)$$

$\langle i, j \rangle$  représente, dans cette expression, les couples de centres magnétiques en interaction.  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange. Pour un système anti-ferromagnétique,  $J_{ij}$  est essentiellement gouvernée par les contributions cinétiques. Comme cela a été montré dans le cas de systèmes de spin  $s = \frac{1}{2}$ ,  $J_{ij}$  s'exprime au second ordre de perturbation comme suit (si l'intégrale d'échange direct inter-site est nulle) :

$$J_{ij} = \frac{(t_a)_{ij}^2}{U} + \frac{(t_b)_{ij}^2}{U} \quad (2.3.22)$$

Le hamiltonien général, permettant de retrouver les déviations au comportement de Heisenberg, ne contient pas seulement des interactions d'échange [43] mais également l'interaction biquadratique et l'opérateur à trois corps [26]. La principale contribution à ces interactions supplémentaires provient du singulet excité local non-Hund  $S^0$  dont l'énergie est située

à  $2K$  au-dessus du triplet fondamental dans les configurations  $T^0S^0$  et  $S^0T^0$  (la configuration  $S^0S^0$  étant plus haute en énergie). Dans la figure 2.3.3, le troisième déterminant est  $\frac{1}{2}(T^0T^0 + T^0S^0 + S^0T^0 + S^0S^0)$ .

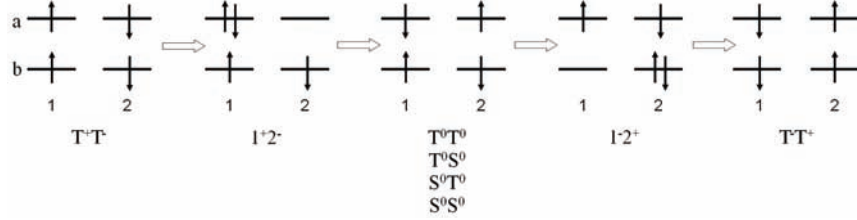


FIGURE 2.3.3: Illustration d'un mécanisme faisant intervenir les singlets excités locaux non-Hund  $S^0$ .

L'expression de ce hamiltonien général est :

$$\hat{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij}^{eff} \hat{S}_i \hat{S}_j + \lambda_{i,j} (\hat{S}_i \hat{S}_j)^2 + \sum_{i,\langle j,k \rangle} \frac{B_{ji} B_{ik}}{2K} e \left[ (\hat{S}_i \hat{S}_j) (\hat{S}_i \hat{S}_k) + (\hat{S}_i \hat{S}_k) (\hat{S}_i \hat{S}_j) - (\hat{S}_i \hat{S}_i) (\hat{S}_i \hat{S}_k) \right] \quad (2.3.23)$$

Si l'on considère uniquement les effets des singlets non-Hund  $S^0$ , les interactions, tirées au quatrième ordre de perturbation, sont :

$$J_{ij}^{eff} = \frac{(t_a)_{ij}^2}{U} + \frac{(t_b)_{ij}^2}{U} + \frac{B_{ij}^2}{K} = J_{ij} + \frac{B_{ij}^2}{K} \quad (2.3.24)$$

$$B_{ij} = \frac{(t_a)_{ij}^2}{U} - \frac{(t_b)_{ij}^2}{U} \quad (2.3.25)$$

$$\lambda_{i,j} = \frac{B_{ij}^2}{K} - \frac{J_{ij}^2}{4K} \quad (2.3.26)$$

avec  $J_{ij}^{eff}$  l'intégrale d'échange effective,  $B_{ij}$  l'opérateur d'interactions à trois-corps et  $\lambda_{i,j}$  le terme biquadratique. Il est important de noter que  $B_{ij}$  est non-nul lorsque les circulations électroniques sont différentes dans les orbitales de symétrie  $a$  et dans celles de symétrie  $b$ .

### 2.3.2.2 Extraction à partir de solutions multi-déterminantales

Dans le cadre d'une stratégie WFT, l'extraction de valeurs quantitatives des interactions électroniques identifiées 2.3.23 peut être effectuée à partir de calculs DDCI [57] ou CASPT2 [17] (parmi les plus précis pour l'extraction d'interactions électroniques effectives). Ces méthodes WFT présentent l'avantage de fournir le spectre de basse énergie mais également une fonction d'onde multi-configurationnelle. Il est alors facile d'identifier les expressions des énergies issues du hamiltonien modèle à celles calculées en *ab initio*. La diagonalisation analytique de la matrice du hamiltonien modèle pour un fragment du système (fragment constitué d'un dimère ou d'un trimère de centres magnétiques) conduit à un jeu d'équations reliant

les interactions électroniques aux valeurs propres. Dans le cas d'un dimère symétrique, on obtient un singulet, un triplet et un quintet dont les énergies sont les suivantes :

$$E(S) = 0 \quad (2.3.27)$$

$$E(T) = 2J \quad (2.3.28)$$

$$E(Q) = 3J - 3\lambda \quad (2.3.29)$$

Afin d'extraire l'opérateur à trois corps, un trimère doit également être considéré. Si l'on néglige les interactions seconds voisins (QDPT au quatrième ordre), la diagonalisation de la matrice du hamiltonien modèle conduit à l'expression analytique des sept valeurs propres :

$$E(S_t) = 0 \quad (2.3.30)$$

$$E(Q) = J - \frac{2B^2}{K} \quad (2.3.31)$$

$$E(T_3) = \frac{1}{16} \left[ -\frac{8J^2}{K} - \frac{12B^2}{K} + 56J + \left[ \left( \frac{8J^2}{K} + \frac{12B^2}{K} - 56J \right)^2 - 32 \left( -\frac{10J^2B^2}{K^2} - \frac{40JB^2}{K} + 80J^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right] \quad (2.3.32)$$

$$E(T_2) = 3J - \frac{J^2}{2K} - \frac{3B^2}{2K} \quad (2.3.33)$$

$$E(Q_1) = 3J - \frac{9B^2}{K} \quad (2.3.34)$$

$$E(S) = 4J - \frac{B^2}{K} \quad (2.3.35)$$

$$E(T_1) = \frac{1}{16} \left[ -\frac{8J^2}{K} - \frac{12B^2}{K} + 56J - \left[ \left( \frac{8J^2}{K} + \frac{12B^2}{K} - 56J \right)^2 - 32 \left( \frac{10J^2B^2}{K^2} - \frac{40JB^2}{K} + 80J^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right] \quad (2.3.36)$$

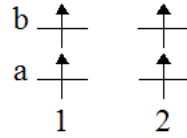
où  $E(S_t)$  est l'énergie du septuplet.

Contrairement au cas du dimère, le nombre d'équations est plus important que le nombre d'interactions électroniques.  $J$ ,  $K$  et  $B$  peuvent être déterminés et sont optimisés afin de reproduire au mieux le spectre énergétique *ab initio*. Il est donc possible de tester la validité du hamiltonien modèle utilisé à partir du seul spectre, sans utilisation explicite des fonctions d'onde.

### 2.3.2.3 Extraction à partir de solutions mono-déterminantales

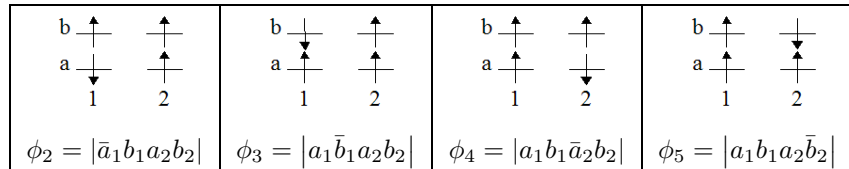
Comme dit précédemment, l'utilisation d'une stratégie d'extraction à partir d'une méthode DFT passe par l'utilisation de solutions mono-déterminantales. Etant donné que les vecteurs propres de  $S^2$  ont un caractère multi-configurationnel, cette méthode ne donne accès, ni aux fonctions d'onde, ni aux valeurs propres du hamiltonien (excepté pour la fonction d'onde de spin maximal qui est essentiellement mono-déterminantale). Habituellement, lors de l'extraction d'intégrales d'échanges en DFT, les énergies des solutions à symétrie brisée sont attribuées aux solutions du hamiltonien de Ising qui conserve toujours un  $|m_s|$  local maximum. Si l'on souhaite profiter des solutions à symétrie brisée possédant localement un  $m_s = 0$ , le calcul analytique des énergies de ces solutions supplémentaires est obligatoire. La différence d'énergie entre des solutions à symétrie brisée, impliquant des centres dont la composante  $m_s$  est égale à zéro, dépend de l'intégrale d'échange intra-site  $K$ . Comme dans le cas de système de spin  $s = \frac{1}{2}$ , ce sont les contributions des configurations ioniques, traitées au second ordre de perturbation dans le hamiltonien HDVV, qui stabilisent les solutions  $M_s = 0$ . Les énergies des solutions à symétrie brisée sont identifiées à celles obtenues à partir du hamiltonien de Hubbard généralisé de départ.

Les différentes solutions mono-déterminantales peuvent être triées selon leur  $M_s$ . Pour un dimère (deux centres magnétiques notés 1 et 2), les orbitales magnétiques définissant une base locale orthogonale sont  $a_1, b_1, a_2, b_2$ . Ces orbitales sont optimisées pour la solution ayant la plus grande multiplicité de spin (le quintuplet dans ce cas).



$$\phi_1 = |a_1 b_1 a_2 b_2|$$

L'énergie  $E_1$  de ce déterminant est fixée à zéro. Quatre déterminants de  $M_s = 1$  sont d'énergie  $+K$ . Ils sont caractérisés par une occupation  $\beta$  d'une des orbitales magnétiques.



Il est possible d'utiliser ces déterminants  $\phi_k$  comme vecteurs d'essais pour un calcul *Unrestricted* DFT des solutions à symétrie brisée  $\phi'_k$  (la partie spatiale des spin-orbitales  $\alpha$  est différenciée de celle des spin-orbitales  $\beta$ ). L'énergie de ces déterminants est stabilisée par la délocalisation électronique inter-site (entre orbitales  $a_1$  et  $a_2$  ou  $b_1$  et  $b_2$ ) dans le sous-système possédant deux spins opposés  $\alpha$  et  $\beta$ . Après optimisation, les orbitales des solutions

à symétrie brisée de ce sous-système ( $a'_1$ ,  $a'_2$  et  $b'_1$ ,  $b'_2$ ) sont légèrement délocalisées et les solutions incorporent des composantes ioniques VB. L'énergie des déterminants ioniques VB, présentant une double occupation d'une des orbitales, est  $U$ . L'interaction entre les déterminants  $\phi_2$  à  $\phi_5$  et les configurations ioniques peut être traitée analytiquement au second ordre de perturbation. Il en résulte une stabilisation dépendant du sous-système qui porte l'électron  $\beta$ .

$$E'_2 = \langle \phi'_2 | H_{eff}^{(2)} | \phi'_2 \rangle = K - 2 \frac{t_a^2}{U-K} = E'_4 \quad (2.3.37)$$

$$E'_3 = \langle \phi'_3 | H_{eff}^{(2)} | \phi'_3 \rangle = K - 2 \frac{t_b^2}{U-K} = E'_5 \quad (2.3.38)$$

Ces expressions perturbatives restent valables si  $\frac{t_a^2}{U-K}$  et  $\frac{t_b^2}{U-K}$  sont petits devant  $K$ . Dans le sous-espace  $M_s = 0$ , six autres déterminants neutres exprimés dans le jeu d'orbitales de l'état haut spin peuvent être considérés :

$\begin{array}{cc} b \downarrow & \uparrow \\ a \downarrow & \uparrow \\ 1 & 2 \end{array}$	$\begin{array}{cc} b \uparrow & \downarrow \\ a \uparrow & \downarrow \\ 1 & 2 \end{array}$	$\begin{array}{cc} b \downarrow & \uparrow \\ a \uparrow & \downarrow \\ 1 & 2 \end{array}$
$\phi_6 =  \bar{a}_1 \bar{b}_1 a_2 b_2 $	$\phi_7 =  a_1 b_1 \bar{a}_2 \bar{b}_2 $	$\phi_8 =  a_1 \bar{b}_1 \bar{a}_2 b_2 $
$\begin{array}{cc} \uparrow & \downarrow \\ a \downarrow & \uparrow \\ 1 & 2 \end{array}$	$\begin{array}{cc} b \uparrow & \uparrow \\ a \downarrow & \downarrow \\ 1 & 2 \end{array}$	$\begin{array}{cc} b \downarrow & \downarrow \\ a \uparrow & \uparrow \\ 1 & 2 \end{array}$
$\phi_9 =  \bar{a}_1 b_1 a_2 \bar{b}_2 $	$\phi_{10} =  \bar{a}_1 b_1 \bar{a}_2 b_2 $	$\phi_{11} =  a_1 \bar{b}_1 a_2 \bar{b}_2 $

Au premier ordre, l'énergie de  $\phi_6$  et  $\phi_7$  est égale à zéro, et celle des quatre autres est de  $2K$ . Chacun de ces déterminants génère une solution à symétrie brisée. Leur énergie peut être calculée analytiquement au second ordre de la théorie des perturbations.

$$E'_6 = \langle \phi'_6 | H_{eff}^{(2)} | \phi'_6 \rangle = -2 \frac{t_a^2}{U} - 2 \frac{t_b^2}{U} = E'_7 \quad (2.3.39)$$

$$E'_8 = \langle \phi'_8 | H_{eff}^{(2)} | \phi'_8 \rangle = 2K - 2 \frac{t_a^2}{U-2K} - 2 \frac{t_b^2}{U-2K} = E'_9 \quad (2.3.40)$$

$$E'_{10} = \langle \phi'_{10} | H_{eff}^{(2)} | \phi'_{10} \rangle = 2K = E'_{11} \quad (2.3.41)$$

A partir de ces équations, il est possible d'extraire  $K$ ,  $\frac{t_a^2}{U}$  et  $\frac{t_b^2}{U}$  et de déterminer les valeurs de  $J$ ,  $B$  et  $\lambda$  en utilisant les équations 2.3.24, 2.3.25 et 2.3.26. Cette approximation sera appelée *méthode A*.

Il est important que les équations relatives aux sous-espaces  $M_s = 0$  et  $M_s = 1$  soient compatibles. En pratique, les paires d'électrons de spins opposés sont localisées dans deux sous-systèmes  $a$  et  $b$  pour  $M_s = 0$ . Les solutions les plus basses (d'énergie  $E'_6$ ) respectent la

règle de Hund intra-atomique. Pour les solutions  $M_s = 1$ , l'électron  $\beta$  se délocalise préférentiellement sur le sous-système permettant la plus grande délocalisation inter-site. Dans les cas auxquels on va s'intéresser par la suite, les orbitales de symétrie  $a$  présentent un recouvrement de type  $\sigma$  et celles de symétrie  $b$  un recouvrement de type  $\pi$ . L'intégrale de saut est donc plus importante dans le sous-système  $a$  que dans le sous-système  $b$ . Cette délocalisation privilégiée a entraîné des problèmes de convergence, nous empêchant d'accéder aux solutions  $M_s = 1$  les plus hautes en énergie avec un électron  $\beta$  délocalisé dans le sous-système  $b$  ( $E'_4$  est inaccessible). Il est impossible d'extraire  $K$ ,  $\frac{t_a^2}{U}$  et  $\frac{t_b^2}{U}$  à partir de  $E'_6$  et  $E'_2$  uniquement. La différence entre  $E'_6$  et  $E'_8$  fournit une estimation de l'intégrale d'échange sur-site  $K$ . Il est également possible d'obtenir cette intégrale d'échange par deux calculs sur un système à un seul site. La différence d'énergie entre la solution  $m_s = 0$  ( $|a\bar{b}\rangle$ ) et  $m_s = 1$  ( $|ab\rangle$ ) est  $K$ . Dans cette estimation, la polarisation de spin des orbitales de cœur, engendrée par les deux spins parallèles pour la solution  $m_s = 1$ , est prise en compte.

Une méthode alternative, appelée *méthode B*, utilise la solution couches fermées pour extraire les différents paramètres du système :

$$\phi_{CS} = |g_a \bar{g}_a g_b \bar{g}_b| \quad (2.3.42)$$

où les orbitales  $g_a$  et  $g_b$  sont les OM liantes adaptées à la symétrie pour les sous-systèmes  $a$  et  $b$ . L'expression analytique de l'énergie de ce déterminant, développée sur seize déterminants locaux (neutres et ioniques) dont les coefficients sont identiques [81], est :

$$E_{CS} = 2(t_a + t_b) + U \quad (2.3.43)$$

Si l'on connaît  $K$ ,  $E'_2$ ,  $E'_6$  et  $E_{CS}$ , les valeurs de  $t_a$ ,  $t_b$  et  $U$  peuvent être calculées.

La *méthode C* emploie une autre stratégie consistant à montrer que les équations exprimant l'énergie des solutions à symétrie brisée  $E'_2$  et  $E'_6$  sont variationnelles. La solution à symétrie brisée générée à partir de  $\phi'_6$  ( $\phi'_6 = |\bar{a}'_1 \bar{b}'_1 a'_2 b'_2|$ ) introduit une délocalisation entre les orbitales  $a_1$  et  $a_2$  gouvernée par un angle  $\phi$

$$a'_1 = a_1 \cos \phi + a_2 \sin \phi \quad (2.3.44)$$

$$a'_2 = a_2 \cos \phi + a_1 \sin \phi \quad (2.3.45)$$

et une délocalisation entre les orbitales  $b_1$  et  $b_2$  gouvernée par un angle  $\theta$ .

$$b'_1 = b_1 \cos \theta + b_2 \sin \theta \quad (2.3.46)$$

$$b'_2 = b_2 \cos \theta + b_1 \sin \theta \quad (2.3.47)$$

L'expression du théorème de Brillouin pour les orbitales des sous-systèmes  $a$  et  $b$  conduit à deux équations couplées :

$$2t_a \cos(2\phi) + \sin(2\phi) (K \cos(2\theta) + U \cos(2\phi)) = 0 \quad (2.3.48)$$



$$2t_b \cos(2\theta) + \sin(2\theta) (K \cos(2\varphi) + U \cos(2\theta)) = 0 \quad (2.3.49)$$

L'énergie variationnelle de  $\phi'_6$  s'exprime alors comme :

$$\begin{aligned} E'_6 &= 2t_a \sin(2\varphi) + 2t_b \sin(2\theta) + \frac{U}{2} \left( (\sin(2\varphi))^2 + (\sin(2\theta))^2 \right) \\ &\quad + 2K \left( \cos(2\varphi) (\sin(2\theta))^2 - \cos(2\theta) (\sin(2\varphi))^2 \right)^2 \end{aligned} \quad (2.3.50)$$

Si l'on considère la solution à symétrie brisée  $M_s = 1$ , qui introduit la délocalisation entre les orbitales du sous-système portant l'électron  $\beta$  (par un autre angle  $\varphi'$ ), la dérivation est similaire à celle du problème de deux électrons dans deux orbitales. Elle conduit à l'expression suivante, ce qui est en accord avec l'estimation au second ordre de perturbation :

$$E'_2 = K - 2 \frac{t_a^2}{U - K} \quad (2.3.51)$$

La connaissance de  $K$ ,  $E'_2$ ,  $E'_6$ ,  $E_{CS}$  et l'utilisation des équations issues du théorème de Brillouin permettent de déterminer  $t_a$ ,  $t_b$ ,  $U$ ,  $\varphi$  et  $\theta$ .

Cependant, il est important de noter qu'une erreur est faite lors de l'estimation de l'intégrale d'échange sur site  $K$ . En effet, les solutions provenant d'un formalisme *unrestricted*, la polarisation de spin des deux configurations utilisées pour l'extraction de  $K$  diffèrent. En effet, sur le monomère par exemple, la quantité extraite n'est pas  $K$  mais  $K + E_{sp}$ , avec  $E_{sp}$  l'énergie de polarisation par deux électrons célibataires sur un même centre pour la solution de  $m_s = 1$ . Cette énergie de polarisation n'apparaît pas dans le déterminant neutre couches fermées du dimère utilisé dans les *méthodes B et C*. Cette polarisation de spin intervient en revanche pour les solutions  $M_s = 2$  et  $M_s = 0$  si le  $m_s$  local est  $m_s = \pm 1$ . Ces solutions sont stabilisées par  $2E_{sp}$ .

Ainsi, si l'on introduit  $E_{sp}$  dans les équations établies précédemment en considérant la solution  $M_s = 2$  comme zéro d'énergie, on obtient :

$$E'_2 = \langle \phi'_2 | H_{eff}^{(2)} | \phi'_2 \rangle = K + E_{sp} - 2 \frac{t_a^2}{U - K} = E'_4 \quad (2.3.52)$$

$$E'_3 = \langle \phi'_3 | H_{eff}^{(2)} | \phi'_3 \rangle = K + E_{sp} - 2 \frac{t_b^2}{U - K} = E'_5 \quad (2.3.53)$$

$$E'_6 = \langle \phi'_6 | H_{eff}^{(2)} | \phi'_6 \rangle = -2 \frac{t_a^2}{U} - 2 \frac{t_b^2}{U} = E'_7 \quad (2.3.54)$$

$$E'_8 = \langle \phi'_8 | H_{eff}^{(2)} | \phi'_8 \rangle = 2K + 2E_{sp} - 2 \frac{t_a^2}{U - 2K} - 2 \frac{t_b^2}{U - 2K} = E'_9 \quad (2.3.55)$$

$$E'_{10} = \langle \phi'_{10} | H_{eff}^{(2)} | \phi'_{10} \rangle = 2K + 2E_{sp} = E'_{11} \quad (2.3.56)$$

$$E_{CS} = 2(t_a + t_b) + U + 2K + 2E_{sp} \quad (2.3.57)$$

Si l'on peut mettre en évidence l'importance de la prise en compte de la polarisation de spin lors de l'estimation de l'amplitude de l'intégrale d'échange sur-site, il n'est pas possible d'estimer la valeur de  $E_{sp}$  dans les systèmes de spin  $S = 1$  à partir de solution monodéterminantale. En effet, ces systèmes possédant un nombre pair d'électrons, l'énergie de polarisation de spin ne peut être dissociée de  $K$  lors de l'extraction.

Nous disposons donc de trois méthodes pour l'extraction :

1. La *méthode A* fournit une évaluation de  $K$ . Elle utilise  $K$ ,  $E'_2$  et  $E'_6$  pour extraire  $\frac{t_a^2}{U}$  et  $\frac{t_b^2}{U}$  dans le cadre de l'approximation  $K$  négligeable devant  $U$ .
2. La *méthode B* considère une solution supplémentaire générée par le déterminant couches fermées. Elle donne accès à  $t_a$ ,  $t_b$  et  $U$  – les trois paramètres nécessaires à la détermination de l'opérateur à trois corps et du terme biquadratique.
3. La *méthode C* utilise les mêmes solutions que la méthode précédente mais dans le cadre d'une approche variationnelle. Les deux premières méthodes, issues d'un développement au second ordre de perturbation, pourraient être considérées comme insatisfaisantes pour établir les corrections non-Heisenberg du quatrième ordre telles que l'interaction biquadratique et l'opérateur à trois corps. Cependant, si les paramètres du hamiltonien de Hubbard sont affectés par des erreurs du quatrième ordre, les erreurs sur l'amplitude du terme biquadratique et de l'opérateur à quatre corps sont seulement du sixième ordre.

Contrairement aux systèmes de spin  $s = \frac{1}{2}$ , les solutions mono-déterminantales à symétrie brisée  $\phi'_k$  ne peuvent être obtenues par simple action de l'opérateur d'onde sur les déterminants VB  $\phi_k$ . Il est aisé de constater que le déterminant  $\phi'_6$  impose des composantes identiques ( $\sin\varphi.\cos\varphi.\sin\theta.\cos\theta$ ) sur les deux déterminants couches fermées d'énergie différente. Le premier, doublement ionique ( $|\bar{a}'_1\bar{b}'_1a'_1b'_1\rangle$ ) et d'énergie  $4U$ , possède quatre électrons sur le même site. Le second est neutre ( $|a'_1\bar{a}'_1b'_2\bar{b}'_2\rangle$ ), chaque site porte deux électrons et son énergie est  $6K$ . Cette contrainte induit une déviation significative à l'expression de l'opérateur d'onde au second ordre de perturbation.

$$\phi'_k \neq \Omega^{(2)}\phi_k \quad (2.3.58)$$

Cette déviation interdit une estimation directe des termes du quatrième ordre, termes qui ne peuvent apparaître lors de différences d'énergie entre solutions à symétrie brisée (contrairement au cas des plaquettes de cuivre de spin  $s = \frac{1}{2}$ ).

#### 2.3.2.4 Evaluations de l'amplitude des interactions dans un dimère et trimère de $O_2$

Dans le cas d'un dimère ou d'un trimère de  $O_2$  parallèles, chaque dioxygène possède un électron dans une OM antiliante  $\pi^*$  de symétrie  $a$  et un électron dans une OM anti-liante  $\pi^*$  de symétrie  $b$ . Chaque molécule présente un état triplet de spin fondamental. Le recouvrement entre les orbitales de symétrie  $a$  de deux  $O_2$  est de type  $\sigma$  et de type  $\pi$  pour les orbitales de symétrie  $b$  (Fig : 2.3.4). La délocalisation est donc privilégiée dans le sous-système  $a$

( $t_a > t_b$ ). Afin de se placer dans un régime délocalisé, la distance entre les deux dimères est initialement fixée à 3Å. Comme expliqué précédemment, une déviation au comportement Heisenberg entre spin  $S = 1$  est attendue [26].

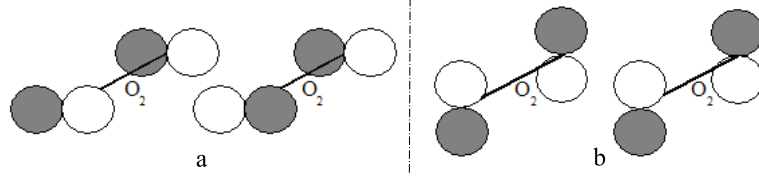


FIGURE 2.3.4: Orbitales moléculaires magnétiques d'un dimère de  $O_2$ . A gauche les orbitales dont le recouvrement est de type sigma (sous-système  $a$ ) et à droite celles dont le recouvrement est de type  $\pi$  (sous-système  $b$ ).

Les calculs WFT sont effectués en utilisant la méthode DDCI [57] avec un espace actif de deux électrons dans deux orbitales pour chaque  $O_2$ . Cette méthode conserve un jeu d'OM identique pour tous les états calculés (jeu obtenu à partir de l'état de plus haut spin). Des *Ab Initio Model Potentiel* (AIMP) ont été utilisés pour modéliser les électrons de cœur de tous les atomes. Une base  $4s3p1d$  décrit les électrons de valence des oxygènes [82].

Les calculs DFT sont effectués avec le code Gaussian 03 [83]. La base choisie est  $6311G^*$  ( $6s3p1d$  sur les oxygènes). La fonctionnelle retenue est B3LYP avec un pourcentage d'échange de Fock variant de 20% à 35%.

Les quatre solutions indépendantes du dimère données ci-dessous ont été calculées pour un pourcentage d'échange de Fock de 20% (Tab : 2.1).

Distributions	Energie	différences d'énergie calculées ( $meV$ )
$\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow$	0	0
$\uparrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow$	$K - 2\frac{t^2}{U}$	413,3
$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$-2\frac{t_a^2}{U} - 2\frac{t_b^2}{U}$	-31,86
$\uparrow\downarrow$ $\downarrow\uparrow$	$2K - 2\frac{t_a^2}{U} - 2\frac{t_b^2}{U}$	855,52

TABLE 2.1: Distributions de spin (site 1 à droite, 2 à gauche, sous-système  $a$  en bas et  $b$  en haut), expressions de l'énergie au second ordre de perturbation et différences d'énergie UDFT pour un dimère de  $O_2$ .

A partir des trois différences d'énergie, il est possible d'extraire la valeur de l'intégrale d'échange direct intra-moléculaire  $K$  ( $K = 443,7meV$ ) et l'intégrale d'échange inter-sites  $J$  ( $J = 15,9meV$ ). En appliquant la *méthode A*, on constate que le couplage magnétique est essentiellement dû à la délocalisation dans le plan ( $\frac{t^2}{U} = 15,2meV$ ). L'intégrale de saut

entre les orbitales ayant un recouvrement  $\pi$  étant beaucoup plus faible, la quantité  $\frac{t_b^2}{U}$  est de seulement  $0,75meV$  dans le sous-système  $b$ . A partir de ces quantités, on peut estimer la valeur de  $B_{12} = \frac{t_a^2}{U} - \frac{t_b^2}{U} = 14,4meV$  (très proche de la valeur de  $J$ ). La valeur de  $\lambda$  est également petite ( $0,33meV$ ). Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles obtenues dans le cas d'un trimère de  $O_2$ . On dispose alors de six solutions, dont les énergies relatives sont reportées dans le tableau ci-dessous pour un pourcentage d'échange de Fock de 20% (Tab : 2.2).

Distributions	Energie	différences d'énergie calculées (meV)
$\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow$	0	0
$\uparrow\uparrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow$	$K - 4\frac{t_a^2}{U}$	379,07
$\uparrow\downarrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow$	$-4\frac{t_a^2}{U} - 4\frac{t_b^2}{U}$	-63,47
$\downarrow\uparrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow\uparrow$	$-2\frac{t_a^2}{U} - 2\frac{t_b^2}{U}$	-31,91
$\uparrow\downarrow\uparrow$ $\downarrow\downarrow\uparrow$	$K - 2\frac{t_a^2}{U} - 4\frac{t_b^2}{U}$	414,98
$\uparrow\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow\downarrow$	$3K - 4\frac{t_a^2}{U} - 4\frac{t_b^2}{U}$	1263,57

TABLE 2.2: Distributions de spin (site 1 à droite, 2 au centre, 3 à gauche, sous-système  $a$  en bas et  $b$  en haut), expressions de l'énergie au second ordre de perturbation et différences d'énergie UDFT pour un trimère de  $O_2$ .

Les valeurs des interactions effectives sont en accord avec celles obtenues à partir du dimère ( $K = 442,3meV$  et  $J = 15,9meV$ ). Le couplage magnétique dominant est toujours  $\frac{t_a^2}{U} = 15,8meV$ . Les valeurs de  $B$  et de  $\lambda$  restent proches de celles extraites précédemment ( $B = 15,8meV$  et  $\lambda = 0,42meV$ ).

Comme montré dans le tableau suivant (Tab : 2.3), l'augmentation du paramètre d'échange de Fock diminue le couplage anti-ferromagnétique. L'intégrale intra-moléculaire  $K$  est peu affectée, tandis que tous les autres couplages inter-moléculaires considérés diminuent (facteur 0,8).

système	méthode	%HF	$J$	$K$	$\frac{t_a^2}{U}$	$\frac{t_b^2}{U}$	$B$	$\lambda$
Dimère	UDFT	20	15,93	444	15,18	0,73	14,43	0,33
		35	12,61	461	12,12	0,49	11,63	0,21
	DDCI		9,25	534				0,10
Trimère	UDFT	20	15,87	442	15,82	0,05	15,77	0,42
		35	12,57	461	12,45	0,12	12,33	0,24

TABLE 2.3: Comparaison des valeurs des interactions magnétiques dans le dimère et trimère de  $O_2$  obtenues à partir de calculs UDFT pour différents % d'échange de Fock dans B3LYP et à partir de calculs DDCI (énergies en  $meV$ ).

Comme aucune donnée expérimentale n'est disponible pour ces systèmes modèles, nous avons comparé les résultats DFT aux résultats WFT. La valeur de  $K$  est un peu plus grande que celle extraite des calculs DFT ( $534meV$ ). A partir des énergies calculées, on obtient une valeur de  $J$  de  $9,25meV$  et un  $\lambda$  de  $0,1meV$ . Ces valeurs sont inférieures (de 25%) à celles obtenues pour un paramètre d'échange de Fock fixé à 35% bien qu'elles ne diffèrent que de quelques  $meV$ . Si le comportement est linéaire un pourcentage d'échange de Fock de 50% devrait permettre de retrouver des valeurs très proches de celles déterminées à partir des calculs WFT. Cependant un tel pourcentage d'échange de Fock ne semble pas très réaliste.

### 2.3.2.5 Evaluations de l'amplitude des interactions dans des clusters de $La_2NiO_4$

Le  $La_2NiO_4$  est un matériau qui présente des propriétés électroniques et magnétiques intéressantes telles qu'un ordre anti-ferromagnétique et une transition métal-semiconducteur à haute température [84]. Il se présente sous la forme de feuillets  $LaNiO_3$  de structure de type pérovskite séparés les uns des autres par des couches de  $LaO$ . Les  $Ni^{2+}(d^8)$ , au centre d'octaèdres distordus, forment des plans de spin  $S = 1$ , ces plans n'étant quasiment pas couplés entre eux.

Les interactions électroniques entre les métaux ont été extraites à partir de calcul WFT et DFT sur un dimère ( $[Ni_2O_{11}]^{18-}$ ) et un trimère ( $[Ni_3O_{16}]^{26-}$ ). Pour reproduire l'exclusion de Pauli et les principaux effets électrostatiques du champ de Madelung, les fragments de  $[Ni_2O_{11}]^{18-}$  et  $[Ni_3O_{16}]^{26-}$  du cristal de  $La_2NiO_4$  sont entourés de  $La$  et de  $Ni$  décrits par un potentiel ionique total (TIP) et plongés dans un bain adapté de charges ponctuelles.

Pour représenter un TIP de  $La$  et de  $Ni$  en DFT, la charge formelle des atomes doit être prise en compte dans la charge totale du cluster et les orbitales de valence ne sont pas déclarées. Un ECP modélise les électrons et une charge ponctuelle reproduit la charge de l'atome. Les charges ponctuelles utilisées sont extraites de calculs *ab initio* puis adaptées à la symétrie.

Dans le cas du dimère, les calculs WFT sont effectués en utilisant la méthode DDCI [57] avec un CAS [4,4] et [6,5] (en introduisant l'orbitale  $2p(\sigma)$  de l'oxygène pontant ainsi que les deux électrons qu'elle porte) à partir du jeu d'OM obtenu pour l'état quintuplet. Des

*Ab Initio Model Potential* (AIMP) ont été utilisés pour modéliser les électrons de cœur des oxygènes et les électrons  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  des nickels. Une base  $4s3p1d$  décrit [82] les électrons de valence de l'oxygène pontant dans les fragments de nickelates. Les bases choisies pour les électrons de valence des autres oxygènes et ceux des nickels sont respectivement  $3s2p$  et  $5s4p3d$ .

Les calculs DFT de  $[Ni_2O_{11}]^{18-}$  sont obtenus avec le code Gaussian 03 [83]. Les ECP du *La* et du *Ni* sont ceux utilisés Ref. [85]. La base est  $6311G^*$  pour tous les atomes ( $9s5p3d1f$  sur les nickels et  $6s3p1d$  sur les oxygènes). La fonctionnelle retenue est B3LYP.

Les orbitales magnétiques du  $La_2NiO_4$  ayant une contribution de l'oxygène pontant sont représentées ci-dessous (Fig : 2.3.5). On constate que la participation de l'orbitale de l'oxygène est plus importante dans le sous-système *a* que dans le *b*. Ici encore, l'intégrale de saut diffère entre les deux sous-systèmes, permettant de s'attendre à ce que  $|t_a| > |t_b|$ .

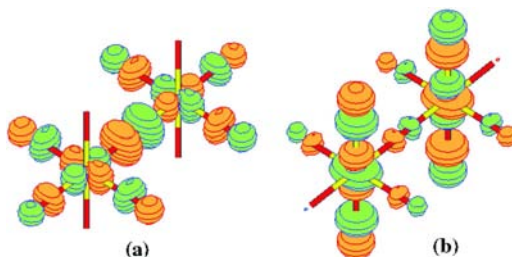


FIGURE 2.3.5: Orbitales magnétiques de symétrie *u* optimisées pour le déterminant  $M_s = 2$  du fragment  $[Ni_2O_{11}]^{18-}$  en UDFT.

Différentes valeurs d'échange de Fock (comprises entre 20% et 35% Fig. 2.3.6) ont été considérées lors de l'extraction des paramètres magnétiques de ce système à partir de calculs DFT (Tab : 2.4).

%HF	K (monomère)	K (dimère)
20	678.84	678,70
28	738.45	739,45

TABLE 2.4: Influence du pourcentage d'échange de Fock exact dans la fonctionnelle B3LYP sur l'intégrale d'échange intra-site *K* dans un monomère et un dimère de  $La_2NiO_4$  (les énergies sont en *meV*).

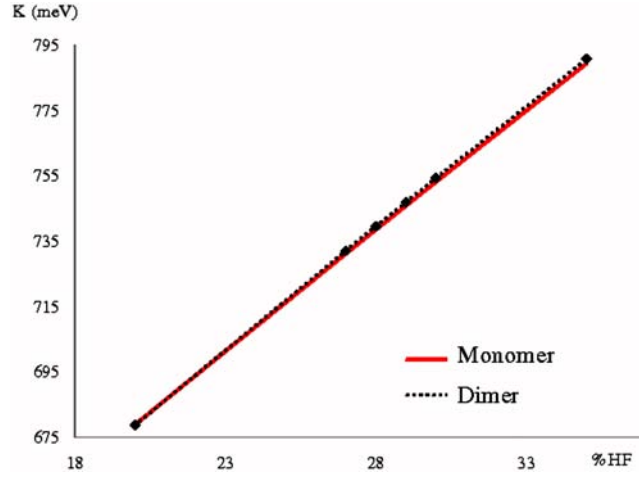


FIGURE 2.3.6: Valeurs de l'intégrale d'échange monocentrique  $K$  en fonction du pourcentage d'échange de Fock exact dans la fonctionnelle B3LYP. Valeurs calculées dans le cas du monomère et du dimère de  $La_2NiO_4$  [1].

La transférabilité de  $K$  entre le monomère et le dimère est pratiquement parfaite. Pour la suite, la valeur issue du dimère sera utilisée. Les différents paramètres du système ont également été extraits à partir des trois méthodes définies précédemment (Tab : 2.5).

Méthode A									
	%HF	$J$	$\frac{t_a^2}{U}$	$\frac{t_b^2}{U}$	$B$	$\lambda$			
UDFT	20	38,31	37,59	0,73	36,86	1,46			
	28	29,81	29,36	0,45	28,91	0,83			
Méthode B									
	%HF	$J$	$\frac{t_a^2}{U}$	$\frac{t_b^2}{U}$	$B$	$\lambda$	$t_a$	$t_b$	$U$
UDFT	20	38,31	29,83	8,48	21,36	0,13	-313,32	-167,02	3290,68
	28	29,81	23,24	6,57	16,68	0,08	-286,87	-152,48	3540,49
Méthode C									
	%HF	$J$	$\frac{t_a^2}{U}$	$\frac{t_b^2}{U}$	$B$	$\lambda$	$t_a$	$t_b$	$U$
UDFT	20	39,47	29,89	9,58	20,31	0,03	-314,84	-178,21	3316,11
	28	30,73	23,28	7,45	15,84	0,02	-288,06	-162,89	3563,69
DDCI [4,4] [26]		26,00				0,70			
DDCI [6,5] [26]		29,52				0,80			
Exp. [86]		30,00							

TABLE 2.5: Valeurs des interactions ( $J$ ,  $\frac{t_a^2}{U}$ ,  $\frac{t_b^2}{U}$ ,  $B$ ,  $\lambda$ ,  $t_a$ ,  $t_b$ ,  $U$ ) dans un dimère de  $La_2NiO_4$  calculées pour deux pourcentages d'échange de Fock dans la fonctionnelle B3LYP. L'extraction est faite à partir des méthodes A, B et C (valeurs en  $meV$ ).

Les calculs variationnels effectués avec un petit espace actif (CAS[4,4]) sous-estiment

légèrement la valeur de  $J$  ( $J = 26\text{meV}$  comparé à  $J_{exp} = 30\text{meV}$ ) et donnent une valeur de  $\lambda = 0,7\text{meV}$ . Dans le cas du grand CAS (CAS[6,5]), on obtient, au niveau DDCl, une valeur de  $J$  très proche de la valeur expérimentale ( $29,5\text{meV}$ ) et une valeur de  $\lambda$  de  $0,8\text{meV}$ . Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues en DFT pour un échange de Fock de 28%. Pour les trois méthodes, la valeur de  $J$  est du même ordre de grandeur pour un pourcentage d'échange de Fock donné (Fig : 2.3.7).

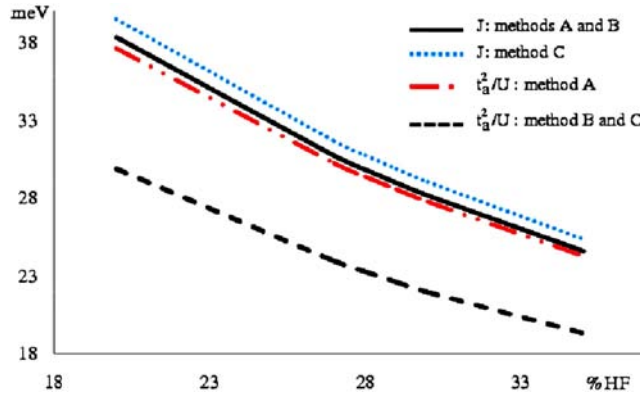


FIGURE 2.3.7: Valeurs de  $J$  et de  $\frac{t_a^2}{U}$ , pour un dimère de  $La_2NiO_4$ , extraites à partir des méthodes  $A$ ,  $B$  et  $C$  en fonction du pourcentage d'échange de Fock exact dans la fonctionnelle B3LYP [1].

Dans le cas de systèmes de spin  $s = \frac{1}{2}$  composés d'ions de cuivre  $d^9$ , le pourcentage permettant d'obtenir les meilleures valeurs lors de calculs DFT (périodique et moléculaire) est de 33%. Ce résultat met en évidence la non-universalité du pourcentage d'échange de Fock permettant de retrouver la valeur expérimentale du couplage magnétique.

Bien que la valeur de  $J$  reste inchangée, les contributions constituant le couplage anti-ferromagnétique sont dépendantes de la méthode utilisée. La méthode  $A$  suggère que le couplage ait exclusivement lieu entre les orbitales du plan (sous-système  $a$ ). Lors de la variation du pourcentage d'échange de Fock (20 à 35%), le ratio  $\frac{t_a^2}{t_b^2}$  passe de 50 à 80. Dans le cadre des méthodes  $B$  et  $C$ , ce rapport est nettement plus petit (entre 3 et 3,5). De plus, il est beaucoup moins sensible au pourcentage d'échange utilisé. Comme la valeur de  $B$  est gouvernée par la différence entre  $t_a$  et  $t_b$ , elle est nettement plus grande dans la première méthode utilisée ( $B \approx J$ ) que dans les deux autres où  $\frac{B}{J}$  avoisine  $\frac{1}{2}$ . En conséquence, l'amplitude de l'intégrale d'échange biquadratique  $\lambda_{i,j} = \frac{B_{ij}^2}{K} - \frac{J_{ij}^2}{4K}$  (Fig : 2.3.8), devient négligeable dans les méthodes  $B$  et  $C$ .



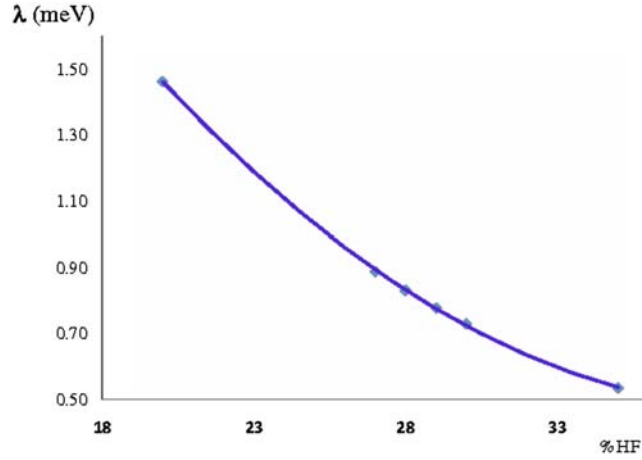


FIGURE 2.3.8: Valeurs de l'intégrale d'échange biquadratique  $\lambda$ , pour un dimère de  $La_2NiO_4$ , extraites à partir de la *méthode A* en fonction du pourcentage d'échange de Fock exact dans la fonctionnelle B3LYP [1].

En observant la variation du terme biquadratique en fonction du pourcentage d'échange de Fock, on constate que le rapport  $\frac{J_{35\%HF}}{J_{20\%HF}} = 0,64$  tandis que le rapport  $\frac{\lambda_{35\%HF}}{\lambda_{20\%HF}} = 0,37$ .  $\lambda$  est donc beaucoup plus sensible à la variation de ce pourcentage que ne l'est  $J$  dans la *méthode A*. Comme attendu lors du développement analytique (Eq : 2.3.26), la variation de  $\lambda$  est environ le carré de la variation de  $J$ . Une remarque similaire a été formulée pour l'opérateur à quatre corps dans les plaquettes de spin  $s = \frac{1}{2}$  [24, 76, 79]. Les *méthodes B* et *C* donnent une estimation de la répulsion sur-site effective  $U$ , sa valeur variant linéairement de 3,3 à 3,8eV pour un pourcentage d'échange de Fock passant de 20 à 35%.

Les résultats des trois méthodes diffèrent par le rapport des intégrales de saut calculées pour chaque sous-système. La principale différence entre la *méthode A* et les *méthodes B* et *C* est l'utilisation de la solution couche fermée dans les deux dernières.

Pour les systèmes de spins  $s = 1$ , les calculs DFT en symétrie brisée de dimères sont habituellement limités aux solutions de  $M_s$  maximum ( $M_s = 2$ ) et minimum ( $M_s = 0$ ). Cette différence d'énergie ne donne accès qu'à l'intégrale d'échange inter-site d'un hamiltonien de Heisenberg. Les trois méthodes proposées dans ce travail permettent de retrouver l'amplitude de  $J$  expérimentale (et DDCI) pour un même pourcentage d'échange de Fock (28%). L'ordre de grandeur des déviations portées par le terme biquadratique et l'opérateur à trois corps n'est pas accessible avec cette pratique.

Mon étude montre que les solutions à symétrie brisée peuvent fournir les informations nécessaires au calcul de ces déviations. Trois méthodes ont été proposées. Toutes utilisent les solutions  $M_s = 1$ . Malheureusement, seule une solution de ce  $M_s$  a pu être calculée en raison de la délocalisation électronique préférentielle du sous-système  $a$ . Les solutions à symétrie brisée permettent d'accéder à l'amplitude des couplages magnétiques et aux déviations au comportement Heisenberg dans les systèmes de spin  $s = 1$ . Les résultats DFT présentent une

dépendance au paramètre d'échange de Fock. Une valeur de 28% semble fournir un bon ordre de grandeur pour les interactions calculées (la valeur par défaut n'est, ici, pas adaptée).

La *méthode A* permet d'avoir une bonne estimation du terme biquadratique et du terme à trois corps à partir de l'intégrale d'échange  $K$  calculée à partir du monomère et transposée au dimère. Cependant, seules les quantités  $\frac{t_a^2}{U}$  et  $\frac{t_b^2}{U}$  sont accessibles;  $t_a$ ,  $t_b$  et  $U$  ne pouvant être estimées indépendamment par manque de solutions.

On a cherché à aller plus loin dans les deux méthodes suivantes en considérant une solution supplémentaire (solution couches fermées) afin d'accéder aux amplitudes de  $t_a$ ,  $t_b$  et  $U$ . Cependant, le problème est compliqué et les extractions ne confirment pas le rapport  $\frac{t_a}{t_b}$  obtenu à partir de la *méthode A*. L'origine de ce désaccord peut être attribuée à la polarisation de spin. En effet, la polarisation de spin des orbitales moléculaires doublement occupées n'est pas prise en compte lors de la projection des résultats DFT *tous-électrons* sur les solutions correspondantes du hamiltonien de Hubbard (limité aux orbitales magnétiques). L'impact de  $E_{sp}$  est loin d'être négligeable.

La *méthode A* semble donc être la plus adaptée à l'étude de systèmes purement magnétiques.

## 2.4 Extraction des interactions de systèmes magnétiques dopés à partir d'un hamiltonien de Hubbard

Le travail qui suit porte sur l'extraction des paramètres de double échange. Ce phénomène apparait dans les composés à valence mixte possédant plusieurs couches ouvertes par centre. Il a été l'objet de nombreuses modélisations de complexités variées [62, 63, 64, 27, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Deux populations d'électrons cohabitent :

1. les électrons délocalisés occupent préférentiellement les orbitales locales ayant un fort recouvrement et sont caractérisés par une intégrale de saut inter-site.
2. les électrons localisés occupent préférentiellement les orbitales locales ayant de faibles recouvrements entre elles. Ils interagissent par couplage magnétique inter-site, souvent anti-ferromagnétique.

L'amplitude de l'intégrale de saut gouverne le couplage magnétique entre sites qui est généralement ferromagnétique.

### 2.4.1 Modélisation du phénomène de double échange par un hamiltonien de Hubbard

Afin de définir des orbitales magnétiques adaptées, considérons le cas présenté précédemment de deux sites équivalents portant chacun deux électrons dans deux orbitales. Dans un complexe réel, des orbitales couches fermées sont présentes mais seuls les électrons et les orbitales magnétiques sont traités ici. L'état fondamental de ces ions métalliques est triplet, en accord avec la règle de Hund. Supposons les sites équivalents par symétrie et qu'un élément de symétrie permette de distinguer les orbitales magnétiques locales. On a donc des orbitales

$a_1$  et  $b_1$  sur le centre 1,  $a_2$  et  $b_2$  sur le centre 2 . Ces orbitales sont orthogonales et la fonction d'onde mono-déterminantale de l'état quintuplet est :

$${}^{(2)}\phi_g = |a_1 b_1 a_2 b_2| = |g_a u_a g_b u_b| \quad (2.4.1)$$

où l'exposant de  ${}^{(2)}\phi_g$  indique le  $m_s$  du déterminant.

$$g_a = \frac{(a_1 - a_2)}{\sqrt{2}} \quad (2.4.2)$$

$$u_a = \frac{(a_1 + a_2)}{\sqrt{2}} \quad (2.4.3)$$

Les mêmes expressions peuvent être établies pour les OM de symétrie  $b$ . Les combinaisons de phase dépendent de la nature des orbitales atomiques. Comme l'exemple numérique concerne les orbitales magnétiques atomiques 2p, l'OM *gerade* est la combinaison en opposition de phase (Fig : 2.4.1).

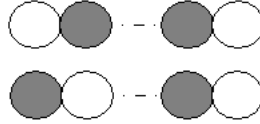


FIGURE 2.4.1: Exemple d'OM *gerade* (en haut) et *ungerade* (en bas) dans le cas d'orbitales atomiques 2p de deux sites cristallographiquement équivalents (symétrie a).

Comme vu précédemment, ces systèmes magnétiques possèdent autant d'électrons que d'orbitales atomiques et peuvent être décrits par un hamiltonien de spin.

On se place maintenant dans le cas où l'on arrache un électron au système. Le complexe bi-métallique est alors un système à valence mixte présentant un mécanisme de double échange. Le hamiltonien de double échange peut être dérivé analytiquement à partir d'un hamiltonien de Hubbard généralisé.

Dans le cas d'un centre portant deux électrons, l'énergie biélectronique du triplet fondamental est prise comme le zéro des énergies biélectroniques mono-centriques. Le triplet a trois composantes ( $m_s = 1, 0, -1$ ) qui sont respectivement  $a_1 b_1$ ,  $\frac{(a_1 \bar{b}_1 - b_1 \bar{a}_1)}{\sqrt{2}}$  et  $\bar{a}_1 \bar{b}_1$ . Le singulet excité couches ouvertes est :

$$S = \frac{(a_1 \bar{b}_1 + b_1 \bar{a}_1)}{\sqrt{2}} \quad (2.4.4)$$

Son énergie biélectronique est positive, située à  $2K$  du zéro d'énergie.

Si les deux électrons occupent la même orbitale,  $a_1 \bar{a}_1$  ou  $b_1 \bar{b}_1$ , l'énergie biélectronique est égale à  $3K$ . Cette égalité est basée sur la dégénérescence entre les deux plus bas singulets d'un atome ( $\frac{|a_1 \bar{b}_1| + |b_1 \bar{a}_1|}{\sqrt{2}}$  et  $\frac{|a_1 \bar{a}_1| - |b_1 \bar{b}_1|}{\sqrt{2}}$ ), qui apparaît lorsque les orbitales  $a$  et  $b$  sont de même nature.

On peut établir les éléments de matrice dans le cas mono-déterminantale de trois électrons dans quatre orbitales. Si les trois électrons magnétiques sont localisés sur un site, l'énergie

biélectronique sur-site est fixée à  $U$ . Les déterminants de  $m_s = \frac{3}{2}$  avec un trou localisé dans les orbitales de symétrie  $a$  sont :

$$\binom{3}{2}\phi_2^a = |a_1b_1b_2| \quad (2.4.5)$$

$$\binom{3}{2}\phi_1^a = |b_1a_2b_2| \quad (2.4.6)$$

où les indices 1 et 2 désignent le centre portant le trou. Leur énergie monoélectronique est  $\varepsilon_a + 2\varepsilon_b$ . Les déterminants de  $m_s = \frac{3}{2}$  avec un trou localisé dans les orbitales de symétrie  $b$  sont :

$$\binom{3}{2}\phi_2^b = |a_1b_1a_2| \quad (2.4.7)$$

$$\binom{3}{2}\phi_1^b = |a_1a_2b_2| \quad (2.4.8)$$

et possèdent une énergie mono-électronique de  $2\varepsilon_a + \varepsilon_b$ . On considèrera pour la suite de l'étude que  $\varepsilon_a = \varepsilon_b = \varepsilon$ . Les quatre déterminants de  $m_s = \frac{3}{2}$  ont donc une énergie égale à  $3\varepsilon$  qui sera prise comme référence (zéro d'énergie).

Pour des raisons de symétrie, il n'y a pas d'interaction entre les états où le nombre d'électrons dans le sous-système  $a$  est impair et ceux où leur nombre est pair.

Dans le sous-espace  $m_s = \frac{1}{2}$ , les énergies des déterminants à trois couches ouvertes avec le trou localisé sur le sous-système  $a$  sont :

$$E(|a_1b_1\bar{b}_2|) = E(|\bar{b}_1a_2b_2|) = 0 \quad (2.4.9)$$

$$E(|a_1\bar{b}_1b_2|) = E(|\bar{a}_1b_1b_2|) = E(b_1a_2\bar{b}_2) = E(b_1\bar{a}_2b_2) = K \quad (2.4.10)$$

Celle des déterminants à une couche ouverte est :

$$E(|a_1b_2\bar{b}_2|) = E(|b_1\bar{b}_1a_2|) = 3K \quad (2.4.11)$$

Des expressions similaires sont obtenues pour une localisation du trou dans le sous-système  $b$ .

Contrairement aux cas purement magnétiques, l'utilisation de solutions à symétrie brisée est ici problématique. Les solutions peuvent différer par leur configuration spatiale, leur spin et leur polarisation de charge. L'extraction des interactions du modèle à partir des solutions symétrie-adaptée ou symétrie brisée devra être prudente.

Dans le sous-espace  $m_s = \frac{3}{2}$ , les valeurs propres sont aisément obtenues. Si le trou est localisé dans le sous-système  $a$ , les deux déterminants,  $|a_1b_1b_2|$  et  $|b_1a_2b_2|$ , interagissent par une intégrale de saut  $t_a$ . Leurs états propres et énergies propres sont :

$$\binom{3}{2}\Psi_{ag} = |u_a g_b u_b| = \frac{(|a_1b_1b_2| + |b_1a_2b_2|)}{\sqrt{2}} \quad (2.4.12)$$

$$E_{\bar{a}g}^{\frac{3}{2}} = +t_a \quad (2.4.13)$$

$${}^{(\frac{3}{2})}\Psi_{au} = |g_a g_b u_b| = \frac{(|a_1 b_1 b_2| - |b_1 a_2 b_2|)}{\sqrt{2}} \quad (2.4.14)$$

$$E_{\bar{a}u}^{\frac{3}{2}} = -t_a \quad (2.4.15)$$

Les composantes  $m_s = \frac{1}{2}$  des quartets ont les mêmes énergies que les composantes  $m_s = \frac{3}{2}$ .

Il est important de noter que ces fonctions d'ondes peuvent être écrites comme des déterminants uniques si le jeu d'OM est délocalisé (adapté à la symétrie), le déterminant  $|b_1 b_2|$  est identique au produit  $g_b u_b$ .

La situation est plus délicate pour les états doublets développés à partir des déterminants exprimés précédemment. Ces derniers interagissent, soit par l'intégrale d'échange monocentrique, soit par les intégrales de saut. En considérant les combinaisons symétriques de ces déterminants, la taille de la matrice hamiltonienne est 4. Les solutions analytiques ne sont pas aisément accessibles.

Dans le régime de double échange, l'intégrale de saut  $t_b$  est inférieure à  $t_a$  et très inférieure à  $K$  et  $U$ . Cela signifie que deux électrons dans le sous-système  $b$  sont fortement corrélés et que leur distribution est dominée par les formes neutres  $|b_1 \bar{b}_2|$  et  $|\bar{b}_1 b_2|$ , les formes ioniques  $|b_1 \bar{b}_1|$  et  $|\bar{b}_2 \bar{b}_2|$  n'intervenant que comme des perturbations. La dérivation la plus rigoureuse [62, 63] obtenue au second ordre de perturbation conduit à l'expression des énergies propres suivante :

$$E_{\bar{a}u}^{\frac{1}{2}} = K - \sqrt{K^2 + t_a(t_a - K)} - \frac{3}{4}t_b^2 \left( \frac{1}{2K} + \frac{1}{U} \right) \quad (2.4.16)$$

$$E_{\bar{a}g}^{\frac{1}{2}} = K - \sqrt{K^2 + t_a(t_a + K)} - \frac{3}{4}t_b^2 \left( \frac{1}{2K} + \frac{1}{U} \right) \quad (2.4.17)$$

Cette dérivation peut être généralisée [62, 63, 64, 27, 44] aux situations où les centres possèdent plus de deux orbitales magnétiques. Les expressions ci-dessus traitent l'effet de la délocalisation du trou, y compris dans le cas des états non-Hund localement excités (ici le singulet), et l'effet de la faible délocalisation dans le sous-système  $b$ . Ces équations conduisent à une meilleure description du spectre que celle obtenue par Zener [45], Anderson et Hasegawa [46] (qui prend en compte l'effet des états non-Hund) ou que celle issue de l'hamiltonien modèle proposé par Girerd et al. [47, 48, 49, 50] qui définit l'énergie des doublets comme :

$$E_g^{\frac{1}{2}} = -\frac{t_a^2}{2} - \frac{3J_b}{2} \quad (2.4.18)$$

$$E_u^{\frac{1}{2}} = \frac{t_a^2}{2} - \frac{3J_b}{2} \quad (2.4.19)$$

avec  $J_b$  l'intégrale d'échange entre deux électrons du sous-système  $b$  :

$$J_b = \frac{t_b^2}{2} \left( \frac{1}{2K} + \frac{1}{U} \right) \quad (2.4.20)$$

Si  $t_a$  est petit devant  $K$ , un développement des termes en  $\frac{t_a}{K}$  dans les équations 2.4.16 et 2.4.17 conduit aux expressions de Girerd.

### 2.4.2 Extraction à partir de solutions multi-déterminantales

Il est possible d'extraire directement les paramètres d'interactions du système à partir du hamiltonien de Hubbard. Si l'on considère les déterminants avec le trou dans le sous-système  $a$ , la matrice hamiltonienne dans le sous-espace  $m_s = \frac{1}{2}$  s'écrit :

$$\left( \begin{array}{cccccc|cccc} |a_1 b_1 \bar{b}_2\rangle & |a_2 \bar{b}_1 b_2\rangle & |a_1 \bar{b}_1 b_2\rangle & |\bar{a}_1 b_1 b_2\rangle & |a_2 b_1 \bar{b}_2\rangle & |\bar{a}_2 b_1 b_2\rangle & |a_1 b_1 \bar{b}_1\rangle & |a_1 b_2 \bar{b}_2\rangle & |a_2 b_1 \bar{b}_1\rangle & |a_2 b_2 \bar{b}_2\rangle \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t_a & 0 & t_b & t_b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t_b & -t_b \\ 0 & t_a & K & -K & 0 & 0 & -t_b & -t_b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -K & K & 0 & t_a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t_a & 0 & 0 & 0 & K & -K & 0 & 0 & t_b & t_b \\ 0 & 0 & 0 & t_a & -K & K & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline t_b & 0 & -t_b & 0 & 0 & 0 & U & 0 & t_a & 0 \\ t_b & 0 & -t_b & 0 & 0 & 0 & 0 & 2K & 0 & t_a \\ 0 & -t_b & 0 & 0 & t_b & 0 & t_a & 0 & 2K & 0 \\ 0 & -t_b & 0 & 0 & t_b & 0 & 0 & t_a & 0 & U \end{array} \right) \quad (2.4.21)$$

Les électrons du sous-système doublement occupé étant fortement corrélés, il est possible de se restreindre à un hamiltonien de double échange dont la matrice s'écrit au second ordre de perturbation comme suit :

$$\left( \begin{array}{cccccc} |a_1 b_1 \bar{b}_2\rangle & |a_2 \bar{b}_1 b_2\rangle & |a_1 \bar{b}_1 b_2\rangle & |\bar{a}_1 b_1 b_2\rangle & |a_2 b_1 \bar{b}_2\rangle & |\bar{a}_2 b_1 b_2\rangle \\ -J_b & 0 & J_b & 0 & t_a & 0 \\ 0 & -J_b & t_a & 0 & J_b & 0 \\ J_b & t_a & K - J_b & -K & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -K & K & 0 & t_a \\ t_a & J_b & 0 & 0 & K - J_b & -K \\ 0 & 0 & 0 & t_a & -K & K \end{array} \right) \quad (2.4.22)$$

où,

$$J_b = -\frac{t_b^2}{U} - \frac{t_b^2}{2K} \quad (2.4.23)$$

Les valeurs propres de cette matrice sont obtenues par diagonalisation à l'aide de Mathematica et identifiées aux énergies des états :

$$E_{au}^{\frac{3}{2}} = -t_a \quad (2.4.24)$$

$$E_{ag}^{\frac{1}{2}} = -\frac{t_a}{2} + \frac{3}{2}J_b - \frac{3}{8}\frac{t_a^2}{K} \quad (2.4.25)$$

$$E_{au}^{\frac{1}{2}} = \frac{t_a}{2} + \frac{3}{2}J_b - \frac{3}{8}\frac{t_a^2}{K} \quad (2.4.26)$$

$$E_{ag}^{\frac{3}{2}} = t_a \quad (2.4.27)$$

Le calcul de l'énergie des différents états fournit un jeu de 4 équations à 3 inconnues. Les mêmes expressions ne peuvent être considérées dans la famille avec un trou dans  $b$ , des éléments de l'espace modèle se couplant par  $t_b$  et l'espace perturbateur interagissant avec l'espace modèle par  $t_a$  avec  $t_a \gg t_b$ .

L'intégrale de saut  $t_a$  est immédiatement accessible avec l'énergie des quartets, de même que l'intégrale de saut  $t_b$  dans la seconde famille. L'intégrale de saut  $t_b$  étant très faible, on peut négliger  $J_b$  dans la détermination du  $K$  :

$$K \simeq -\frac{6}{8}\frac{t_a^2}{E_{ag}^{\frac{1}{2}} + E_{au}^{\frac{1}{2}}} \quad (2.4.28)$$

Et, les mécanismes dominants étant ceux de Zener et de Anderson et Hazegawa (et non ceux de Girerd-Papaefthymiou), il est possible d'estimer la valeur de  $J_b$  en négligeant le terme en  $\frac{t_b^2}{U}$  :

$$J_b = -\frac{t_b^2}{2K} \quad (2.4.29)$$

La spécificité des systèmes à double échange réside dans leur ordre énergétique. Dans la plupart des cas, l'état fondamental et l'état le plus haut en énergie ont la plus haute multiplicité de spin, les états de multiplicité de spin inférieure s'intercalent dans cet intervalle. Dans notre cas, si  $|t_a| > 3J_b$ , l'ordre énergétique attendu est :

$$E_{au}^{\frac{3}{2}} < E_{ag}^{\frac{1}{2}} < E_{au}^{\frac{1}{2}} < E_{ag}^{\frac{3}{2}}$$

Ce spectre énergétique contraste avec l'ordre énergétique attendu dans un schéma de remplissage privilégié des OM les plus basses en énergie, conduisant à un doublet fondamental.

Il existe des solutions similaires pour la famille d'états dont le trou est localisé dans les orbitales de symétrie  $b$ . Mais, si  $|t_a| \gg |t_b|$ , alors  $t_b$  est plus petit que  $J_a$ , et les états doublets peuvent se placer à des énergies inférieures à celles des quartets :

$$E_{bg}^{\frac{1}{2}} < E_{bu}^{\frac{1}{2}} < E_{bu}^{\frac{3}{2}} < E_{bg}^{\frac{3}{2}}$$

Comme expliqué dans le modèle moléculaire ionique  $N_2^+$  [87], un ordre énergétique intermédiaire peut apparaître.

### 2.4.3 Extraction à partir de solutions mono-déterminantales

Voici la représentation électronique des déterminants symétrie-adaptée avec un trou dans le sous-système  $a$ , ainsi que l'expression analytique de leur énergie :

(1) $\begin{array}{c} g_a \uparrow \\ u_b \uparrow \\ g_b \uparrow \\ u_a \text{---} \end{array}$	(2) $\begin{array}{c} g_a \text{---} \\ u_b \uparrow \\ g_b \uparrow \\ u_a \uparrow \end{array}$	(3) $\begin{array}{c} g_a \downarrow \\ u_b \uparrow \\ g_b \uparrow \\ u_a \text{---} \end{array}$	(4) $\begin{array}{c} g_a \text{---} \\ u_b \uparrow \\ g_b \uparrow \\ u_a \downarrow \end{array}$	(5) $\begin{array}{c} g_a \uparrow \\ u_b \uparrow \\ g_b \downarrow \\ u_a \text{---} \end{array}$	(6) $\begin{array}{c} g_a \uparrow \\ u_b \downarrow \\ g_b \uparrow \\ u_a \text{---} \end{array}$	(7) $\begin{array}{c} g_a \text{---} \\ u_b \uparrow \\ g_b \downarrow \\ u_a \uparrow \end{array}$	(8) $\begin{array}{c} g_a \text{---} \\ u_b \downarrow \\ g_b \uparrow \\ u_a \uparrow \end{array}$
$E_{au}^1 = -t_a$ $E_{ag}^2 = t_a$		$E_{au}^3 = -t_a + K$ $E_{ag}^4 = t_a + K$		$E_{au}^5 = -t_a + \frac{1}{4}(3K + U)$ $E_{au}^6 = -t_a + \frac{1}{4}(3K + U)$		$E_{ag}^7 = t_a + \frac{1}{4}(3K + U)$ $E_{ag}^8 = t_a + \frac{1}{4}(3K + U)$	
(9) $\begin{array}{c} g_a \uparrow\downarrow \\ u_a \text{---} \\ g_b \text{---} \\ u_a \uparrow \end{array}$	(10) $\begin{array}{c} g_a \uparrow \\ u_a \text{---} \\ g_b \text{---} \\ u_a \uparrow\downarrow \end{array}$	(11) $\begin{array}{c} g_a \text{---} \\ u_b \text{---} \\ g_b \uparrow\downarrow \\ u_a \uparrow \end{array}$	(12) $\begin{array}{c} g_a \uparrow \\ u_b \text{---} \\ g_b \uparrow\downarrow \\ u_a \text{---} \end{array}$	(13) $\begin{array}{c} g_a \text{---} \\ u_b \uparrow\downarrow \\ g_b \text{---} \\ u_a \uparrow \end{array}$	(14) $\begin{array}{c} g_a \uparrow \\ u_b \uparrow\downarrow \\ g_b \text{---} \\ u_a \text{---} \end{array}$		
$E_{au}^9 = -t_a + U$ $E_{ag}^{10} = t_a + U$		$E_{au}^{11} = t_a + 2t_b + \frac{1}{4}(3K + U)$ $E_{ag}^{12} = -t_a + 2t_b + \frac{1}{4}(3K + U)$		$E_{au}^{13} = t_a - 2t_b + \frac{1}{4}(3K + U)$ $E_{ag}^{14} = -t_a - 2t_b + \frac{1}{4}(3K + U)$			

L'exposant de ces énergies fait référence au numéro des distributions électroniques représentées ci-dessus. Dans ces expressions, le zéro d'énergie est fixé comme la moyenne énergétique des deux quartets de symétrie  $A$  ( $E_{au}^1$  et  $E_{ag}^2$ ). Les déterminants 3 et 4, qui ne sont pas fonction propre de  $S^2$ , ont une énergie bien plus haute que l'état propre doublet, l'intégrale d'échange  $K$  étant positive. Les déterminants possédant deux électrons dans la même orbitale  $b$  sont fonction propre de  $S^2$ , mais leur énergie est très haute car ils impliquent des composantes ioniques d'énergie  $U$ . Aucune de ces solutions ne peut être assimilée au doublet désiré. Il n'est pas possible d'identifier l'énergie d'un unique déterminant adapté à la symétrie de  $m_s = \frac{1}{2}$  à celle des doublets du bas du spectre en raison du caractère multi-référentiel de ces valeurs propres.

#### 2.4.4 Solutions mono-déterminantales à symétrie d'espace brisée.

Considérons le déterminant suivant,

$$\left(\frac{1}{2}\right)\phi_{a_1} = |a_1 b_1 \bar{b}_2| \quad (2.4.30)$$

Il est constitué du produit d'un triplet local sur le site 1 et du doublet fondamental sur le site 2. Les orbitales, optimisées pour l'état de spin maximum, sont fortement localisées. L'énergie de ce déterminant, qui est égale à zéro étant donné la définition du zéro d'énergie, est plus basse que celle des déterminants symétrie-adaptée 3 à 14 définis précédemment si  $K > |t_a|$  puisqu'il satisfait la règle de Hund sur le site 1. Les déterminants  $m_s = \frac{1}{2}$  de basse énergie ayant une symétrie d'espace brisée peuvent être obtenus dans ces systèmes corrélés à partir d'une optimisation orbitalaire. L'optimisation des orbitales introduit une délocalisation inter-site dans les orbitales moléculaires de symétries A et B. Si la distribution de spin et la structure spatiale optimisées n'ont pas de symétrie droite-gauche, les indices  $g$  et  $u$ , référant au centre de symétrie, ne sont plus pertinents.

Une solution mono-déterminantale à symétrie brisée peut s'écrire :



$$\left(\frac{1}{2}\right)\phi'_{a_1} = \left|a'_1 b'_1 \bar{b}'_2\right| \quad (2.4.31)$$

où les orbitales moléculaires ont un coefficient plus important sur un des sites, et une queue de délocalisation optimisée sur l'autre.

$$a'_1 = a_1 \cos\varphi + a_2 \sin\varphi \quad (2.4.32)$$

$$b'_1 = b_1 \cos\theta + b_2 \sin\theta \quad (2.4.33)$$

$$b'_2 = b_2 \cos\chi + b_1 \sin\chi \quad (2.4.34)$$

Les trois angles sont petits et différents. La délocalisation entre les orbitales de symétrie B n'a pas de raison d'être identique pour les spins  $\alpha$  et  $\beta$ . Il est possible d'exprimer l'énergie de  $\left(\frac{1}{2}\right)\phi'_{a_1}$  comme une fonction de ces angles et de minimiser cette énergie en respectant ces trois angles. Il en résulte un jeu de trois équations couplées :

$$\tan 2\varphi = \frac{2t_a}{K(\sin^2\theta - \sin^2\chi) + (U - 2K)(\cos^2\chi - \sin^2\theta)} \quad (2.4.35)$$

$$\tan 2\theta = \frac{2t_b}{K(\sin^2\varphi - \sin^2\chi) + (U - K)(\cos^2\chi - \sin^2\varphi)} \quad (2.4.36)$$

$$\tan 2\chi = \frac{2t_b}{K(\sin^2\theta - \sin^2\varphi) + U(\cos^2\varphi - \sin^2\theta)} \quad (2.4.37)$$

Dans le régime de double échange, les rapports  $\frac{K}{|t|}$  et  $\frac{U}{|t|}$  sont grands devant 1. Il est possible de déterminer analytiquement l'énergie des solutions à symétrie brisée  $\left(\frac{1}{2}\right)\phi'_{a_1}$  au second ordre de perturbation. En partant de  $\left(\frac{1}{2}\right)\phi_{a_1}$ , la délocalisation du spin  $\alpha$  de symétrie A donne une correction énergétique du second ordre égale à  $-\frac{t_a^2}{K}$ , la délocalisation dans le sous espace  $b$  stabilise de  $-\frac{t_b^2}{3K}$  dans le cas d'un électron  $\alpha$  et de  $-\frac{t_b^2}{U}$  pour le spin  $\beta$ . Les énergies des solutions à symétrie d'espace brisée sont :

$$E'_a = -\frac{t_a^2}{K} - \frac{t_b^2}{3K} - \frac{t_b^2}{U} \quad (2.4.38)$$

La brisure de symétrie apparait lorsque :

$$K - t_a > -\frac{t_a^2}{K} - \frac{t_b^2}{3K} - \frac{t_b^2}{U} \quad (2.4.39)$$

Ce qui est toujours le cas quand  $K > |t_a|$ . Les autres solutions à symétrie brisée, possédant un trou dans le sous-système  $b$ , ont une énergie :

$$E'_b = -\frac{t_b^2}{K} - \frac{t_a^2}{3K} - \frac{t_a^2}{U} \quad (2.4.40)$$

L'instabilité intrinsèque des solutions symétrie adaptée a d'importantes conséquences :

1. Il n'est pas possible d'avoir un accès direct à l'énergie exacte des doublets à partir des solutions à symétrie brisée.

2. Dans le cas d'une étude de déformations géométriques passant par des structures non-symétriques, les seules solutions pouvant être calculées à partir d'une approche de type champ moyen sont toujours celles à symétrie brisée. En effet, la considération des solutions symétrie-adaptée au point symétrique conduirait à une discontinuité des courbes d'énergie potentielle.

Dans le cas du problème à trois électrons dans quatre orbitales, les intégrales du hamiltonien de Hubbard peuvent être extraites à partir des énergies mono-déterminantales symétrie adaptée. Celles des deux solutions  $(\frac{3}{2})\phi_{au}$  et  $(\frac{3}{2})\phi_{ag}$  donnent une évaluation de l'intégrale de saut  $t_a$  :

$$-t_a = \frac{E_{au}^{\frac{3}{2}} - E_{ag}^{\frac{3}{2}}}{2} \quad (2.4.41)$$

De même, l'intégrale de saut  $t_b$  peut être extraite à partir de l'énergie des quartets de symétrie B, en prenant comme énergie de référence la moyenne entre les deux quartets :

$$E_0 = \frac{E_{au}^{\frac{3}{2}} + E_{ag}^{\frac{3}{2}}}{2} \quad (2.4.42)$$

L'intégrale d'échange sur-site  $K$  est extraite à partir du déterminant  $m_s = \frac{1}{2}$  le plus bas en énergie (déterminant n°3), qui possède trois OM simplement occupées.

$$K = E_{au}^3 + t_a \quad (2.4.43)$$

Les déterminants  $m_s = \frac{1}{2}$  ayant une double occupation de l'OM  $g_b$  permettent l'extraction de l'intégrale de répulsion sur-site U.

$$U = 4(E_{au}^{11} - E_0) - 4t_a - 8t_b - 3K \quad (2.4.44)$$

Finalement, le spectre énergétique peut être modélisé à partir de ces quatre quantités. L'amplitude de ces interactions peut être obtenue à partir des énergies d'autres solutions. Seule l'énergie de  $E_{au}^1$  est obligatoire pour fixer  $K$ . La cohérence de l'extraction peut être vérifiée par comparaison aux valeurs obtenues à partir de diverses solutions.

Cependant, l'utilisation de solutions dans un formalisme *unrestricted* introduit de la polarisation de spin<sup>3</sup> et la localisation de charge dans les solutions à symétrie d'espace brisée introduit de la polarisation de charge<sup>4</sup>.

### 2.4.5 Polarisation de spin

Comme le nombre d'électrons  $\alpha$  est différent du nombre d'électrons  $\beta$  dans les orbitales magnétiques d'un système à double échange, cela induit un champ d'échange avec les électrons de cœur, polarisant différemment les OM de cœur en  $\alpha$  et en  $\beta$ .

3. phénomène non présent dans un formalisme *restricted*

4. ce phénomène est présent en *unrestricted* comme en *restricted* mais les solutions RDFT à symétrie d'espace brisée n'ont pas pu être obtenues lors de l'application au cas de  $(NH)_2^+$

La polarisation de spin est plus importante pour les solutions  $m_s = \frac{3}{2}$  que pour celles de  $m_s = \frac{1}{2}$ . Nous allons déterminer ici la différence de polarisation entre ces deux déterminants de spin.

La polarisation de spin étant un phénomène essentiellement local, le premier pas consiste à évaluer la polarisation d'un centre magnétique portant un électron célibataire. Si l'on considère un déterminant exprimé dans des orbitales localisées  $(a_1, b_1, a_2, b_2)$  et possédant un électron dans l'orbitale  $b_1$ , la polarisation des orbitales de cœur  $\sigma$  due à une mono-excitation  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  stabilise son énergie de :

$$E_{sp} = \frac{\sum_{\sigma, \sigma^*} \langle \sigma | K_{b_1} | \sigma^* \rangle \langle \sigma^* | K_{b_1} | \sigma \rangle}{\varepsilon_{\sigma} - \varepsilon_{\sigma^*}} \quad (2.4.45)$$

où  $K_{b_1}$  est l'opérateur d'échange de l'orbitales magnétiques  $b_1$  avec les orbitales de cœur de même symétrie. Pour les déterminants ayant deux électrons  $\alpha$  célibataires dans les orbitales  $a_1$  et  $b_1$  et en supposant  $\langle \sigma | K_{a_1} | \sigma^* \rangle = \langle \sigma | K_{b_1} | \sigma^* \rangle$ , la contribution de la polarisation de spin est deux fois la quantité précédente (si la polarisation est nulle dans le cas de deux spins anti-parallèles).

Si l'on considère le déterminant  $\binom{3}{2} \phi'_{a_1} = |a'_1 b'_1 b'_2|$ , l'optimisation de ses orbitales en symétrie-adaptée conduit à la solution :

$$\binom{3}{2} \phi'_{ag} = |u'_a g'_b u'_b| \quad (2.4.46)$$

Les intégrales d'échange  $K_{u'_a}$ ,  $K_{g'_b}$  et  $K_{u'_b}$  sont définies comme suit :

$$K_{u'_a} = \frac{K_{a_1} + K_{a_2}}{2} \quad (2.4.47)$$

$$K_{g'_b} + K_{u'_b} = K_{b_1} + K_{b_2} \quad (2.4.48)$$

La polarisation de spin, calculée au second ordre de perturbation, implique deux opérateurs d'échange mono-centriques  $\frac{3K}{2}$  (un sur chaque site) polarisant les OM de leur site respectif.

$$E_{sp}^{\frac{3}{2}} = \frac{\sum_{\sigma_1, \sigma_1^*} \langle \sigma_1 | \frac{3K_1}{2} | \sigma_1^* \rangle \langle \sigma_1^* | \frac{3K_1}{2} | \sigma_1 \rangle}{\varepsilon_{\sigma_1} - \varepsilon_{\sigma_1^*}} + \frac{\sum_{\sigma_2, \sigma_2^*} \langle \sigma_2 | \frac{3K_2}{2} | \sigma_2^* \rangle \langle \sigma_2^* | \frac{3K_2}{2} | \sigma_2 \rangle}{\varepsilon_{\sigma_2} - \varepsilon_{\sigma_2^*}} = \frac{9E_{sp}}{2} \quad (2.4.49)$$

L'opérateur d'échange mono-centrique étant  $\frac{K}{2}$ , toutes les solutions de  $m_s = \frac{1}{2}$  induisent une polarisation de spin :

$$E_{sp}^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} E_{sp} \quad (2.4.50)$$

Apparaît ici la différence entre un système à double échange et un système purement magnétique. Dans les systèmes purement magnétiques, les solutions UDFT, communément utilisées pour l'extraction de l'intégrale d'échange magnétique, ont la même polarisation de spin, résultant du produit des états haut spin locaux (qui ont le même nombre d'électrons sur chaque site). En revanche, dans les systèmes à double échange, la polarisation de spin diffère dans

les multiples solutions calculées et son évaluation est nécessaire à une extraction rigoureuse des interactions du modèle à partir de calculs de type *unrestricted*.

#### 2.4.6 Polarisation de charge

Ce problème est connu dans le cas des systèmes à valence mixte. La localisation de la charge sur un site induit une polarisation de charge statique des électrons de cœur. Dans le cas symétrie-adaptée de deux centres magnétiques portant chacun un électron célibataire ( $M^{\frac{1}{2}} \cdots M^{\frac{1}{2}}$ ), la distribution de charge des OM inactives est optimisée dans un champ constitué d'une distribution de charge moyenne. Ces OM ne sont plus optimales dans le cas d'une distribution  $M^1 \cdots M^0$ . En effet, si le trou est localisé sur un site, le bénéfice énergétique de sa délocalisation sur l'autre site est perdu (surestimation énergétique). Cependant, le calcul auto-cohérent relaxe les OM inactives sous l'effet du champ électrostatique et abaisse l'énergie de la solution. Les OM inactives tendent à se rapprocher du centre chargé positivement, s'éloignant du centre neutre. Un calcul champ-moyen variationnel UHF, qui ne conserve pas la symétrie droite-gauche des OM, conduit à ce type de solutions à symétrie d'espace brisée avec une localisation de charge. Ce phénomène apparaît dès que l'intégrale de saut entre les deux orbitales magnétiques atomiques est suffisamment petite par rapport à la stabilisation énergétique apportée par la polarisation de charge des électrons de cœur. Le traitement mono-déterminantal de système à double échange rencontre le même problème de brisure de symétrie de la charge dans le complexe lorsque l'intégrale de saut devient suffisamment petite. Le même phénomène se produit pour les états de haute multiplicité de spin. La polarisation de charge interdit donc d'identifier un déterminant à un état propre.

Par conséquent, une possible localisation spatiale de la charge et du spin dans un calcul mono-déterminantal en champ moyen peut être induite par la polarisation de charge et de spin des électrons inactifs, ce qui rend l'extraction du spectre difficile. Il faut également noter que, si les solutions UHF polarisées peuvent être aisément calculées, ces mêmes solutions restent délocalisées en UDFT pour de nombreux systèmes en raison de l'erreur de self-interaction [88]. Ce défaut, se manifestant par une stabilisation artificielle des états délocalisés dans les systèmes à valence mixte ayant une grande distance inter-atomique, affecte les systèmes à double échange [89]. Etant donné que cette erreur concerne les OM couches ouvertes, elle agit différemment sur les déterminants impliquant trois électrons célibataires ( $m_s = \frac{3}{2}$ ) et ceux possédant un seul électron célibataire ( $m_s = \frac{1}{2}$ ). Leur différence d'énergie est faussée, ajoutant un problème à l'extraction DFT des interactions dans les systèmes à double échange.

L'estimation des écarts énergétiques dans ces systèmes à partir d'un calcul variationnel mono-déterminantal est possible uniquement si la géométrie du système possède une symétrie droite-gauche et si les OM conservent cette symétrie.

Seuls les déterminants symétrie-adaptée de plus haute multiplicité de spin peuvent être identifiés à un état propre. Leur différence d'énergie permet d'accéder à l'intégrale de saut du sous-système présentant la plus forte délocalisation ( $t_a$ ). Contrairement au cas de systèmes purement magnétiques, les solutions de Noodleman<sup>5</sup> ne peuvent être définies. C'est certaine-

---

5. solutions symétrie-brisée avec localisation du trou sur un des centres

ment l'inconvénient majeur de l'utilisation de calcul UDFT pour déterminer les paramètres de l'hamiltonien modèle de Girerd [90, 91, 92]. Le choix du déterminant  $m_s = \frac{1}{2}$  n'est pas évident. Il peut conduire à des valeurs incohérentes de  $J$  et  $t_a$ .

La détermination des paramètres de double échange est nécessaire à la modélisation du spectre de basse énergie. L'énergie des états de faible multiplicité de spin est évaluée à partir des interactions du hamiltonien modèle de Hubbard. L'extraction de ces interactions est possible en considérant les énergies mono-déterminantales, mais difficile compte-tenu des différences de polarisation et des erreurs de self-interaction.

Même dans les cas symétriques, la polarisation de spin des solutions UHF et UDFT soulève des problèmes méthodologiques. L'utilisation de solutions couches ouvertes d'espace restreint (symétrie d'espace gauche-droite) simplifierait la tâche. Malheureusement, il n'est pas toujours possible de calculer plusieurs solutions couches ouvertes de petit  $m_s$  (ici  $m_s = \frac{1}{2}$ ) avec les codes usuels. Une solution pour accéder à l'énergie de polarisation serait d'effectuer des calculs sous contraintes. Cela permettrait de l'estimer numériquement et de pouvoir affiner l'extraction des différents paramètres magnétiques.

#### 2.4.7 Evaluations de l'amplitude des interactions dans le cas modèle de $[NH]_2^+$

Cette étude vise à estimer la capacité de calculs UDFT et RDFT à fournir une estimation raisonnable du spectre de basse énergie du système. La méthodologie établie est mise en œuvre sur un dimère cationique de  $NH$  (système modèle présentant du double échange à grande distance). L'état fondamental de la molécule  $NH$  est triplet, avec deux électrons dans deux orbitales magnétiques  $2p$  orthogonales à l'axe  $NH$ . La géométrie du dimère en position *trans* est plane, les liaisons  $NH$  étant orthogonales à l'axe  $z$  (axe  $N-N$ ). Dans cette géométrie, les orbitales magnétiques appartenant au plan ont un recouvrement plus large que celles perpendiculaires au plan. L'interaction des premières (précédemment  $a_1$  et  $a_2$ ) conduit à deux OM de type  $\sigma$  (labellisées  $g_a$  et  $u_a$  en raison du centre d'inversion) et à une intégrale de saut  $t_a$  positive. Les secondes forment deux OM de type  $\pi$  appelées  $g_b$  et  $u_b$  (Fig : 2.4.2) et l'intégrale de saut  $t_b$  est négative ( $|t_a| \gg |t_b|$ ). Deux familles d'états (la famille A avec le trou positionné dans les  $\sigma$  et la famille B avec le trou placé dans les  $\pi$ ) sont calculées. Afin de se placer dans le régime de double échange, la distance  $N-N$  considérée par la suite est de  $5\text{\AA}$ .

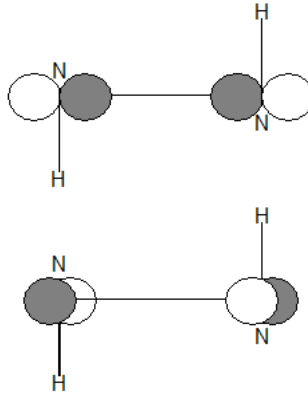


FIGURE 2.4.2: Orbitales magnétiques du système  $[NH_2]^+$  ( $g_a$  en haut et  $g_b$  en bas).

Il est important de noter que, compte tenu du centre d'inversion et de la nature des orbitales magnétiques des azotes (2p), l'intégrale de saut de la famille A et celle de la famille B seront de signes opposés. Les interactions du système ont été extraites à partir de calcul DFT puis comparées aux amplitudes obtenues à partir de calculs WFT.

Pour l'extraction DFT, différents codes ont été utilisés, tous ne permettant pas d'obtenir les solutions désirées. Les calculs RDFT ont été effectués en utilisant le code Molpro [93] et les calculs UDFT avec les codes Molpro, MOLCAS [9] et Gaussian [94]. La fonctionnelle retenue est toujours B3LYP, bien qu'elle diffère selon le code utilisé (la fonctionnelle de Gaussian différant de celle de Molpro et MOLCAS). Les bases employées sont des cc-pvdz (Double *Zêta* plus Polarisation) avec Molpro et Gaussian. Celles utilisées pour les calculs UDFT MOLCAS et DDCI sont des ANO-RCC (3s2p1d sur les N et 2s sur les H).

Avant d'extraire les valeurs des interactions du hamiltonien de Hubbard, l'amplitude de la polarisation de spin doit être évaluée. Cette amplitude est donnée par la différence d'énergie entre un calcul RDFT (sans polarisation de spin) et UDFT (avec polarisation de spin) pour un déterminant donné. Ces calculs ont été effectués avec Molpro, MOLCAS ne permettant pas les calcul RDFT et la fonctionnelle de Gaussian étant différente. Les extractions à partir des déterminants  $m_s = \frac{3}{2}$  (déterminants n°1 et n°2) fournissent la même valeur de  $E_{sp} = -11,4meV$  (cette valeur est utilisée par la suite pour la détermination de l'intégrale d'échange mono-centrique  $K$ ). L'amplitude de l'intégrale de saut  $t_a$  a également été extraite à partir des solutions qui ont pu être calculées (Fig : 2.4.3).

	RDFT	UDFT
$t_a$	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>2</p> <p><math>g_a</math> —</p> <p><math>u_b</math> ↑</p> <p><math>g_b</math> ↑</p> <p><math>u_a</math> ↑</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>1</p> <p><math>g_a</math> ↑</p> <p><math>u_b</math> ↑</p> <p><math>g_b</math> ↑</p> <p><math>u_a</math> —</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">7.55 meV</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>2</p> <p><math>g_a</math> —</p> <p><math>u_b</math> ↑</p> <p><math>g_b</math> ↑</p> <p><math>u_a</math> ↑</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>1</p> <p><math>g_a</math> ↑</p> <p><math>u_b</math> ↑</p> <p><math>g_b</math> ↑</p> <p><math>u_a</math> —</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">7.6 meV</p>

FIGURE 2.4.3: Extraction de l'amplitude de l'intégrale de saut  $t_a$  à partir de différents déterminants en RDFT et UDFT avec Molpro ( $t_a$  donné par la différence d'énergie entre deux déterminants).

On constate que la polarisation de spin n'a pas d'effet sur  $t_a$ , l'amplitude de l'intégrale de saut avoisinant  $7,6meV$  en UDFT et en RDFT.

Molpro ne permettant pas de calculer en UDFT l'énergie de déterminants dont le  $m_s$  n'est pas maximum, des calculs MOLCAS ont été effectués. Les intégrales de saut  $t_a$  et  $t_b$  peuvent être extraites de plusieurs équations, dépendant des  $m_s$  des solutions obtenues en UDFT. A partir de la différence d'énergie entre les déterminants (1) et (3), égale à  $K - 4E_{sp}$ , il est possible de tirer l'amplitude de l'intégrale d'échange mono-centrique,  $K = 604meV$  (Fig : 2.4.4).

$t_a$	<p>2 1</p> <p>13.9 meV</p>	<p>11 12</p> <p>14.3 meV</p>	<p>13 14</p> <p>14.1 meV</p>	<p>4 3</p> <p>15.8 meV</p>	<p>8 6</p> <p>14.3 meV</p>
$t_b$	<p>11 13</p> <p>-1.6 meV</p>	<p>11 13</p> <p>-1.4 meV</p>	<p>13 11</p> <p>-1.6 meV</p>		
$K$	<p>1 3</p> <p>606 meV</p>	<p>2 4</p> <p>602 meV</p>	<p>3 1</p> <p>604 meV</p>	<p>3 1</p> <p>605 meV</p>	
$U$	<p>2 7</p> <p>11eV</p>				

FIGURE 2.4.4: Extraction des intégrales de saut  $t_a$  et  $t_b$  ainsi que de l'intégrale d'échange mono-centrique  $K$  et que l'énergie de répulsion sur site  $U$  à partir de calculs UDFT réalisés avec MOLCAS.

Les valeurs de  $t_a$ ,  $t_b$  et  $K$  restent stables quelles que soient les solutions utilisées pour l'extraction. L'écart entre les amplitudes de  $t_a$  obtenues à partir de calculs Molpro et MOLCAS s'explique par la différence entre les bases utilisées. L'énergie de répulsion sur site peut également être extraite :  $U = 11eV$ .

Le spectre exact des deux familles d'états peut être calculé à partir des éléments de matrice obtenus du hamiltonien de Hubbard (Tab : 2.6). Les valeurs des intégrales de saut utilisées sont,  $t_a = 13,9meV$  (extraction issue des solutions  $m_s = \frac{3}{2}$ ) et  $t_b = -1,5meV$ .



Famille A				Famille B			
$E_{\bar{a}u}^{\frac{3}{2}}$	$E_{\bar{a}g}^{\frac{1}{2}}$	$E_{\bar{a}u}^{\frac{1}{2}}$	$E_{\bar{a}g}^{\frac{3}{2}}$	$E_{\bar{b}u}^{\frac{3}{2}}$	$E_{\bar{b}g}^{\frac{1}{2}}$	$E_{\bar{b}u}^{\frac{1}{2}}$	$E_{\bar{b}g}^{\frac{3}{2}}$
-13,9	-7,1	6,8	13,9	-1,5	-0,9	0,6	1,5

TABLE 2.6: Spectre énergétique (en meV) des familles A et B calculé à partir des interactions extraites du hamiltonien de Hubbard (la valeur moyenne des quartets est fixée comme zéro d'énergie dans les deux familles).

La position relative des deux familles d'états (différence d'énergie entre la valeur moyenne des quartets de chaque famille) peut être calculée à partir des déterminants  $m_s = \frac{3}{2}$  dont le trou est, soit dans les OM  $\sigma$ , soit dans les  $\pi$ . Dans une vision mono-électronique, cette différence d'énergie, de  $0,03meV$ , peut être écrite comme suit :

$$\Delta E_{A-B} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{g_b} + \varepsilon_{u_b} - \varepsilon_{g_a} - \varepsilon_{u_a}) \quad (2.4.51)$$

Les deux interactions du modèle de double échange, l'intégrale de saut et le couplage magnétique, ont été calculées pour les deux familles (Tab : 2.7).

Famille A		Famille B	
$t_a$	$J_a$	$t_b$	$J_b$
13,9	0,178	-1,5	0,0021

TABLE 2.7: Amplitudes (en meV) des interactions de double échange calculées à partir du hamiltonien de Hubbard pour les deux familles d'états.

La différence d'amplitude entre les deux couplages magnétiques ( $J_a$  et  $J_b$ ) est conforme à ce qui est attendu,  $J_b$  est gouverné par la faible délocalisation présente dans les OM  $\pi$  et  $J_a$  par la forte délocalisation du système  $\sigma$ . On note cependant que, contrairement au cas de  $N_2^+$ , le quartet reste fondamental dans la famille B [87]. Les interactions étant tirées du hamiltonien de Hubbard généralisé, aucune supposition n'est faite lors de la détermination des interactions de double échange. Contrairement à ce qui a été observé dans plusieurs études précédentes, le spectre obtenu vérifie les écarts énergétiques du modèle de Girerd Papaefthymiou. Compte tenu de la petitesse de  $J_b$ , le spectre de la famille A est assimilable au spectre de double échange de Zener.

Les amplitudes de ces interactions varient en fonction du pourcentage d'échange de Fock considéré lors des calculs DFT. Afin d'estimer l'impact de ce paramètre, des calculs DFT Gaussian ont été effectués pour un pourcentage de 20, 25 et 30%. Pour un pourcentage d'échange de Fock exact de 20%, les valeurs obtenues sont reportées Fig. 2.4.5.

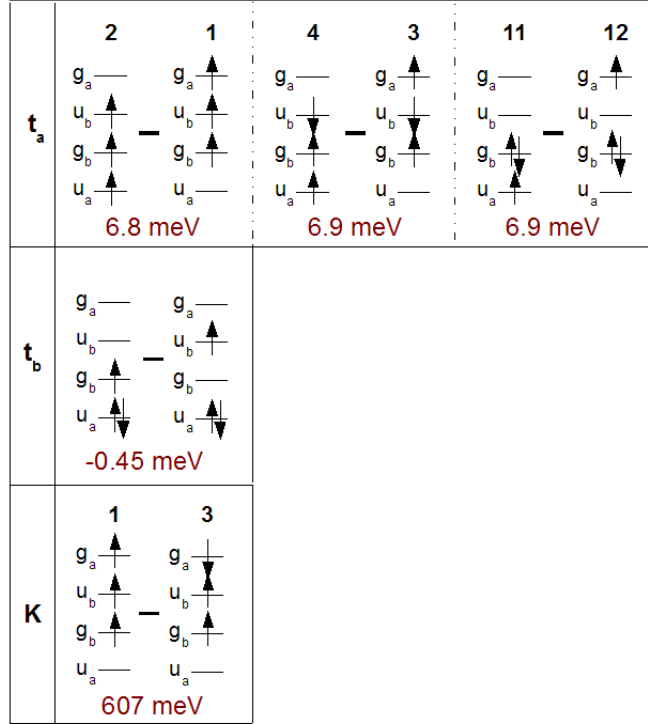


FIGURE 2.4.5: Extraction des intégrales de saut  $t_a$  et  $t_b$  ainsi que de l'intégrale d'échange mono-centrique  $K$  à partir de calculs UDFT réalisés avec Gaussian.

Les amplitudes diffèrent de celles tirées des calculs MOLCAS (bases et fonctionnelle différentes) mais Gaussian permet de modifier aisément le pourcentage de Fock (Tab : 2.8).

%HF	$t_a$	$t_b$	K	U
20	6,79	-0,5	607	10700
25	5,2	-0,45	913	14700
30	5,05	-0,45	974	16600

TABLE 2.8: Valeurs (en meV) des paramètres du hamiltonien de Hubbard en fonction du pourcentage d'échange de Fock exact considéré dans les calculs UDFT.

L'amplitude de l'intégrale de saut diminue et les valeurs de U et K augmentent avec l'accroissement du pourcentage d'échange. Cette tendance reproduit les résultats connus sur les constantes de dimères magnétiques [61, 65, 25, 66]. L'augmentation du pourcentage d'échange de Fock exact induit donc une diminution des couplages magnétiques pour les deux familles dans un système à double échange. Comme  $J$  et  $t$  diminuent, la largeur du spectre de double échange est réduite. Le spectre énergétique déterminé est donc extrêmement sensible au pourcentage considéré.

Il est également important de noter la dépendance des valeurs extraites au code utilisé.

En effet, l'amplitude des intégrales de saut est réduite de moitié lorsqu'on passe de MOLCAS à Gaussian, cette différence étant due aux variations des paramètres d'échange-corrélation de B3LYP dans les deux codes. De nombreux tests ont été effectués pour établir la fiabilité de la fonctionnelle densité dans ces systèmes.

Les intégrales de saut  $t_a$  et  $t_b$ , l'intégrale d'échange sur site  $K$  et l'intégrale d'échange  $J$  ont également été extraites des spectres de basse énergie des deux familles obtenus à partir de calcul DDCI (Tab : 2.9).

	Famille A	Famille B
$Q_u$	0	0
$D_g$	10,7	-1,4
$D_u$	32,6	-3,8
$Q_g$	43,9	-4,6

TABLE 2.9: Spectre de basse énergie dans les deux familles (énergies en  $meV$ )

En utilisant le spectre ci-dessus, les différentes interactions du système ont pu être estimées (Tab : 2.10) à partir des expressions analytiques établies précédemment (2.4.24 à 2.4.29).

	Famille A		Famille B
$t_a$	21,95		
$J_b$	0,0044	$t_b$	-2,30
$K$	602,25		

TABLE 2.10: Extraction des intégrales de saut  $t_a$  et  $t_b$ , de l'intégrale d'échange sur site  $K$  ainsi que des intégrales d'échange  $J_a$  et  $J_b$  à partir du spectre de basse énergie DDCI pour les deux familles (énergies en  $meV$ ).

A cette distance ( $5\text{\AA}$ ), les calculs *ab initio* DDCI donnent des intégrales de saut  $t_a = 21,95meV$  et  $t_b = -2,30meV$  (soit deux fois la valeur obtenue à partir de calculs UDFT MOLCAS). L'amplitude de  $J$  ne peut être estimée que dans le cas de la famille  $b$  ( $J_b = 0,0044$ ) et présente également un facteur deux par rapport à la valeur obtenue en UDFT MOLCAS ( $J_b = 0,0022$ ). Et la valeur de l'intégrale d'échange mono-centrique  $K$  obtenue à partir de calcul DDCI pour la famille A ( $K = 602$ ) est identique à la valeur UDFT MOLCAS.

Cette étude méthodologique souligne, tout d'abord, l'impossibilité d'attribuer l'énergie d'un déterminant DFT  $m_s = \frac{1}{2}$  à un état doublet. Elle établit une méthode d'extraction rigoureuse, à partir de calculs DFT, des intégrales de saut, de l'intégrale d'échange monocentrique et de  $U$  dans le cas de systèmes à double échange. L'application de cette méthode sur un système modèle de  $[NH]_2^+$  et la comparaison des amplitudes extraites à celles obtenues à partir de calculs WFT a permis de valider sa pertinence.

## 2.5 Conclusion

Le calcul des propriétés de matériaux magnétiques, particulièrement en chimie de coordination, est un réel défi pour les théoriciens. La quasi-dégénérescence des états de basse énergie et le caractère multi-référentiel ou multi-couches ouvertes de ces systèmes génèrent des difficultés méthodologiques spécifiques. En principe, des méthodes *ab initio* explicitement corrélées sont requises pour les décrire correctement. Lorsqu'il est possible de les utiliser, elles fournissent des résultats précis [95, 25, 66, 61, 65, 43, 27, 96, 24, 62, 63, 64, 44] mais leur coût calculatoire est souvent un facteur limitant, particulièrement pour les méthodes variationnelles. Dans ce contexte, l'utilisation d'outils DFT est tentante. Ce travail présente une possible utilisation des énergies mono-déterminantales (énergies KS-DFT) pour déterminer le spectre de basse énergie de composés à double échange. Ces systèmes sont des composés à valence mixte, et on peut espérer que les calculs UDFT donnent d'aussi bons résultats que ceux obtenus pour les ions magnétiques à homo-valence.

Cette méthode permet d'envisager l'étude de matériaux de grande taille. Les énergies calculées pour les déterminants de différents  $m_s$  pourront être aisément exploitées. Une estimation fondée des différents couplages peut être obtenue si l'on prend en compte le fait que les solutions de  $|m_s| < |m_s|_{max}$  ne sont pas fonctions propres de  $S^2$  et si l'on corrige les énergies des solutions présentant une contamination de spin. L'accord quantitatif avec l'expérience dépend de la fonctionnelle utilisée et particulièrement de son pourcentage d'échange de Fock [77] (des valeurs empiriques de ce paramètre ont été proposées). Cette méthode n'a pas seulement été utilisée pour extraire les couplages magnétiques entre deux sites adjacents, mais également pour extraire l'opérateur à quatre corps entre des sites magnétiques de  $m_s = \frac{1}{2}$  [77]. Le terme biquadratique et l'opérateur à trois corps peuvent être évalués dans des systèmes de spin  $s = 1$  [1].

La principale conclusion de ce travail est qu'il n'est pas possible, dans les systèmes magnétiques, d'assimiler les énergies mono-déterminantales aux énergies diagonales de certaines fonctions sur lesquelles le hamiltonien modèle est supposé être défini [90, 91, 92]. Les solutions mono-déterminantales de plus grand  $|m_s|$  fournissent la valeur de l'intégrale de saut. Les énergies des états de basse multiplicité de spin ne sont pas accessibles directement. Plusieurs de ces solutions sont nécessaires pour évaluer l'amplitude des interactions de double échange. Des relations analytiques entre les différentes interactions du système ont été établies. En raison de la généralité du hamiltonien de Hubbard, le spectre ainsi obtenu prend en compte l'effet des états non-Hund ou des formes ioniques. Par conséquent, les déviations aux modèles de Zener [45], Anderson-Hazegawa [46] ou encore Girerd-Papaefthymiou [47, 48, 49, 50] peuvent être évaluées. Il est cependant nécessaire de paramétrer, au préalable, le pourcentage d'échange par un calcul WFT.

Cette analyse a été faite sur des dimères à valence mixte de spin  $s = 1$ . Elle pourrait être étendue à des trimères (afin d'établir un éventuel opérateur à trois corps existant dans les systèmes homo-valent de spin  $s = \frac{1}{2}$ ), ainsi qu'à des systèmes de spin supérieur à 1.

Ce travail, novateur et essentiellement méthodologique, souligne, d'une part, l'importance de travailler avec des OM symétrie-adaptée bien que la polarisation de charge et la polari-

sation de spin déstabilisent ces solutions symétrie-adaptée par rapport à celles localisées. Cependant, cette difficulté est souvent atténuée en DFT, les solutions mono-déterminantales symétrie-adaptée étant souvent plus stables que les solutions localisées. Cet effet, dû à l'erreur de *self-interaction*, est artificiel. Cette erreur, concernant principalement les OM simplement occupées, ajoute une difficulté supplémentaire à l'utilisation de calculs DFT pour ce type de problème.

Il est important de noter que la méthode que je propose dans cette thèse est générale. Afin d'éviter les problèmes intrinsèques à la DFT (tels que le choix de la fonctionnelle ou l'erreur de *self-interaction*), la même stratégie pourrait être utilisée pour une extraction à partir de calculs PSR (*Projected Single Reference configuration interaction*) [97]. Cette méthode utilise le hamiltonien électronique exact pour déterminer les interactions hamiltonien effectif. Elle tire partie du fait que les différences entre les termes diagonaux du hamiltonien effectif suffisent à définir les termes extra-diagonaux dans un problème purement magnétique. Si les vecteurs de l'espace modèle sont de simples déterminants, le calcul d'une IC simples et doubles depuis un de ces déterminants, excluant les autres déterminants de l'espace modèle, donne le terme diagonal du hamiltonien effectif relatif à ce déterminant. Actuellement en cours de développement, la méthode PSR pourrait permettre de résoudre les problèmes d'explosion du CAS dans les systèmes magnétiques, en réduisant drastiquement le nombre de déterminants considérés dans l'étape CAS-DDCI. Dans le cas de systèmes à double échange, il faut déterminer des termes extra-diagonaux et concevoir une généralisation de cette méthode en considérant les couples de déterminants en interaction.

## Chapitre 3

# Etude théorique de complexes monométalliques à transition de spin présentant un effet LIESST

«Ce n'est pas la lumière qui manque à notre regard, c'est notre regard qui manque de lumière. »

Gustave Thibon

En 1931, Cambi met en évidence un phénomène de bistabilité dans une série de complexes de  $Fe^{3+}$  [98]-[101]. C'est la première fois qu'une Transition de Spin (**TS**) est observée. La TS correspond à un changement d'état de spin du centre métallique accompagné d'une élongation des distances métal-ligands [102]-[104] qui entraîne un changement des propriétés magnétiques du système, de sa couleur, de son volume et de son moment dipolaire électrique. La TS peut être induite par variation de la température, de la pression, l'application d'un champ magnétique ou encore d'une irradiation lumineuse [105, 106, 107]. On parle de composés à transition de spin (*Spin CrossOver*, **SCO**) et plus spécifiquement de composés à effet **LIESST** (*Light Induced Spin State Trapping*) dans le cas où la transition est photo-induite. La photo-commutation de tels complexes, observée pour la première fois en 1982 par J. Mc Garvey [108], implique une relaxation non radiative depuis des états excités intermédiaires [107],[109]-[118]. Les composés concernés possèdent généralement un centre métallique appartenant à la première série des métaux de transition dont la configuration électronique varie de  $3d^4$  à  $3d^7$ .

Dans le cas d'un complexe octaédrique, la dégénérescence des cinq orbitales  $d$  est levée en deux niveaux (Fig : 3.0.1) :  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$ , essentiellement non-liantes) et  $e_g$  ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  antiliantes).

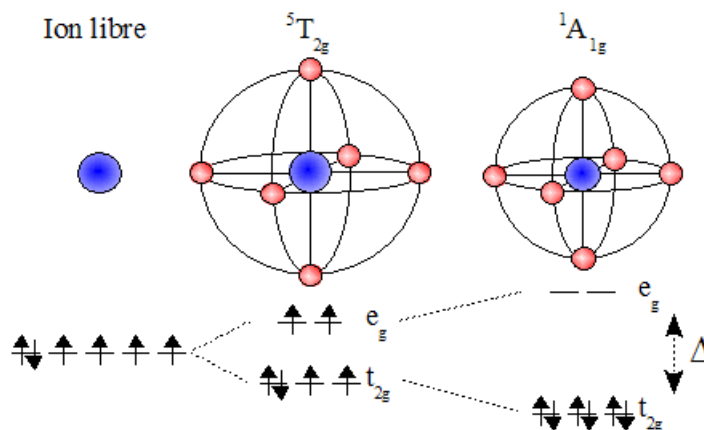


FIGURE 3.0.1: Levée de dégénérescence et occupation orbitale en fonction du champ de ligands dans le cas d'un complexe de  $Fe^{2+}$  octaédrique.

L'écart énergétique  $\Delta$  entre les  $t_{2g}$  et les  $e_g$  est imposé par le champ de ligands. L'état fondamental du composé est déterminé par une compétition entre l'intégrale d'échange intra-atomique  $K$  (sur le fer) et la force du champ de ligands :

▷ un fort champ de ligands implique un état fondamental du système bas spin (**BS**), diamagnétique dans le cas du  $Fe^{2+}$  (susceptibilité magnétique négative) ;

▷ un faible champ de ligands permet aux électrons de satisfaire la règle de Hund, l'état fondamental est alors haut spin (**HS**) paramagnétique ;

▷ pour des champs intermédiaires, les états HS et BS sont proches en énergie et le complexe peut présenter une transition de spin entre ces deux états sous l'effet de perturbations extérieures.

Si l'on considère les courbes d'énergie potentielle d'un complexe isolé de  $Fe^{2+}$  (Fig : 3.0.2), il faut que la différence d'énergie entre le fond de puits du singulet et celui du quintuplet ( $\Delta E^0$ ) soit positive (singulet fondamental) pour qu'une transition de spin ait lieu. Il faut également que cette différence d'énergie soit suffisamment faible pour que la barrière entre les deux états soit accessible par peuplement des niveaux vibrationnels. L'énergie des niveaux vibrationnels est définie comme suit :

$$E_k = \sum_i \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_i$$

où  $k$  est l'état considéré,  $n$  un niveau de vibration et  $\nu_i$  la fréquence des différents modes propres  $i$ . La dilatation-contraction de la sphère de coordination est le mode déterminant dans la TS puisque c'est le plus affecté. La constante de force associée est donc plus faible dans l'état haut spin que dans l'état bas spin, la densité de niveaux vibrationnels est plus importante dans le quintuplet que dans le singulet.

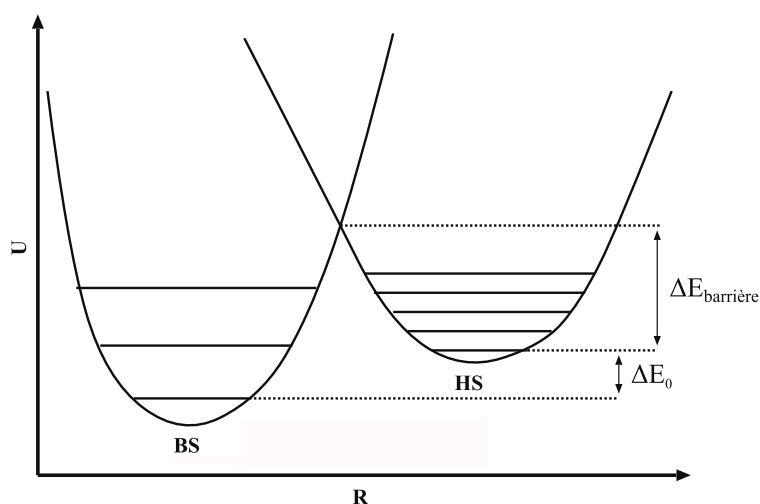


FIGURE 3.0.2: Courbes de potentiel des états BS et HS en fonction de la distance métal-ligands.

Lors de la transition de spin, un transfert électronique s'opère entre les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  (Fig : 3.0.2). Etant donné le caractère anti-liant de ces dernières, leur peuplement s'accompagne d'un élargissement de la sphère de coordination noté  $R$  (augmentation des distances métal-ligand), principale modification de la géométrie interne des complexes à TS. Dans le cas des complexes possédant un centre métallique de  $Fe^{2+}$ , la variation des distances métal-ligand au cours de la transition est de l'ordre de 10% (  $1,9 - 2,0 \text{ \AA}$  dans l'état bas spin et  $2,1 - 2,2 \text{ \AA}$  dans l'état haut spin).

Parmi les différents stimuli permettant d'induire la transition de spin, le plus utilisé est la variation de température. Si l'on considère la transition thermique d'un cristal, l'observable pertinente est la différence d'enthalpie libre de Gibbs  $\Delta G$  entre les deux états :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$$

où  $\Delta H$  est la variation de l'enthalpie entre les deux états,  $\Delta U$  la variation de l'énergie interne du système,  $P$  la pression et  $\Delta P$  sa variation,  $V$  le volume et  $\Delta V$  sa variation,  $T$  la température et  $\Delta S$  la variation d'entropie.

L'entropie joue donc un rôle majeur dans ce processus : avec l'augmentation de la température, le terme entropique  $-T\Delta S$  favorise l'état haut spin qui possède un plus grand nombre de composantes  $m_s$  (cinq fois dégénéré) et une densité de niveaux vibrationnels plus importante. Si l'état haut spin est fondamental à température nulle, il n'y a pas de conversion de spin possible. Dans le cas où l'on a bien un composé bistable, avec l'état bas spin le plus bas en énergie à basse température (**BT**), on observe donc trois domaines (Fig : 3.0.3) :



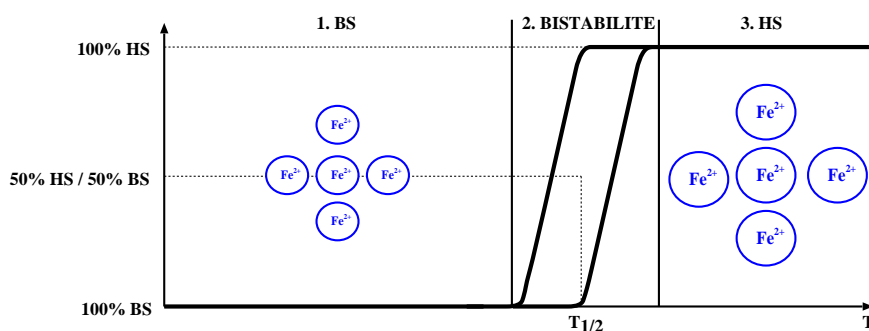


FIGURE 3.0.3: Pourcentage de complexes haut spin en fonction de la température dans un cristal à transition de spin présentant une hystérèse.

1. A basse température,  $-T\Delta S$  est négligeable. L'état BS est le plus bas en énergie (Fig : 3.0.4).
2. Pour  $T = T_{\frac{1}{2}}$ , température de transition thermique,  $\Delta G = 0$  (Fig : 3.0.4). On est dans un domaine de bistabilité avec, dans certains cas, présence d'une hystérèse : l'état du cristal dépend de son état initial (effet mémoire).
3. A haute température (**HT**), le composé a transité de l'état BS vers l'état HS (Fig : 3.0.4). Le terme entropique  $-T\Delta S$  favorise l'état haut spin qui devient l'état le plus bas en énergie (pour  $T > T_{\frac{1}{2}}$ ,  $|G_{HS}| > |G_{BS}|$ ).

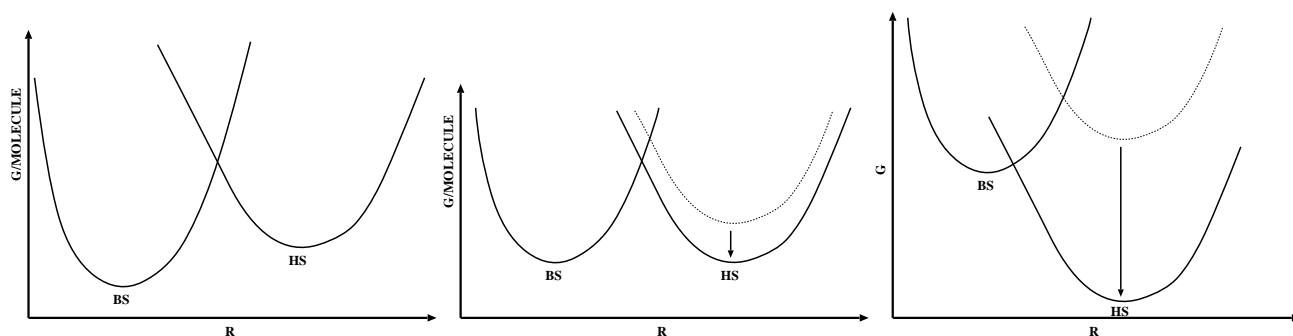


FIGURE 3.0.4: Courbes des états BS et HS d'un composé bistable avant transition thermique (à gauche), au voisinage de  $T_{\frac{1}{2}}$  (au centre) et après transition thermique (à droite). L'enthalpie libre des états du bas du spectre est représentée en fonction de la distance métal-ligand.

La transition de spin peut être graduelle, abrupte ou encore abrupte avec hystérèse (transition de phase du premier ordre). C'est évidemment le dernier cas, qui fait apparaître une zone de bistabilité, qui est le plus intéressant d'un point de vue des applications potentielles.

Dans le cas de composés à effet LIESST, le graphique, représentant le pourcentage de complexes HS en fonction de la température, fait apparaître un domaine supplémentaire à basse température, en dessous de la température dite de photo-inscription  $T(LIESST)$ . La température LIESST est inférieure à  $T_{\frac{1}{2}}$  et varie d'un composé à l'autre (Fig : 3.0.5).

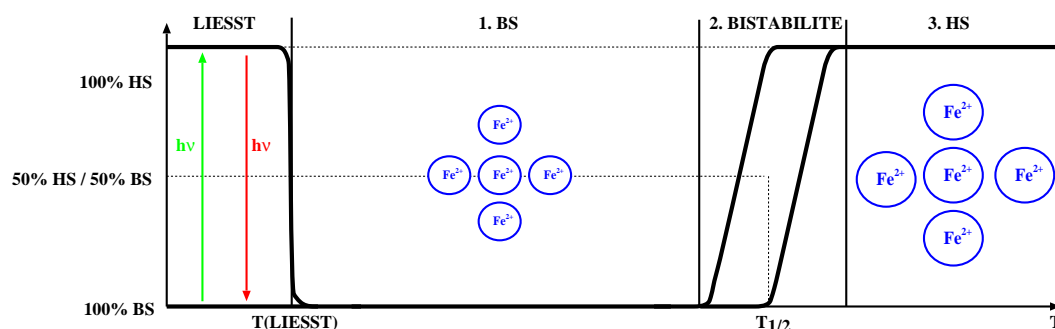


FIGURE 3.0.5: Pourcentage de complexes haut spin en fonction de la température dans un composé à transition de spin présentant un effet LIESST.

Dans ce domaine, l'état fondamental BS et l'état métastable HS ont des fonds de puits distincts, proches en énergie. La hauteur de la barrière entre ces deux états est suffisante pour qu'au-dessous de  $T(LIESST)$  le composé reste piégé dans l'état HS après photo-excitation. S'il est chauffé au-delà de  $T(LIESST)$ , le système passe la barrière entre l'état métastable et l'état fondamental.

Au-dessous de  $T(LIESST)$ , la durée de vie de l'état métastable peut être importante (jusqu'à une dizaine de jours), le système finissant par relaxer vers son état fondamental par effet tunnel.

Si le phénomène LIESST a été maintes fois observé par les expérimentateurs, il reste mal compris et le mécanisme électronique qu'emprunte le système pour passer de l'état BS à l'état HS reste à déterminer. Le processus de relaxation est non émissif. Il est souvent illustré comme représenté figure 3.0.6 dans le cas d'un complexe de  $Fe(II)$ .

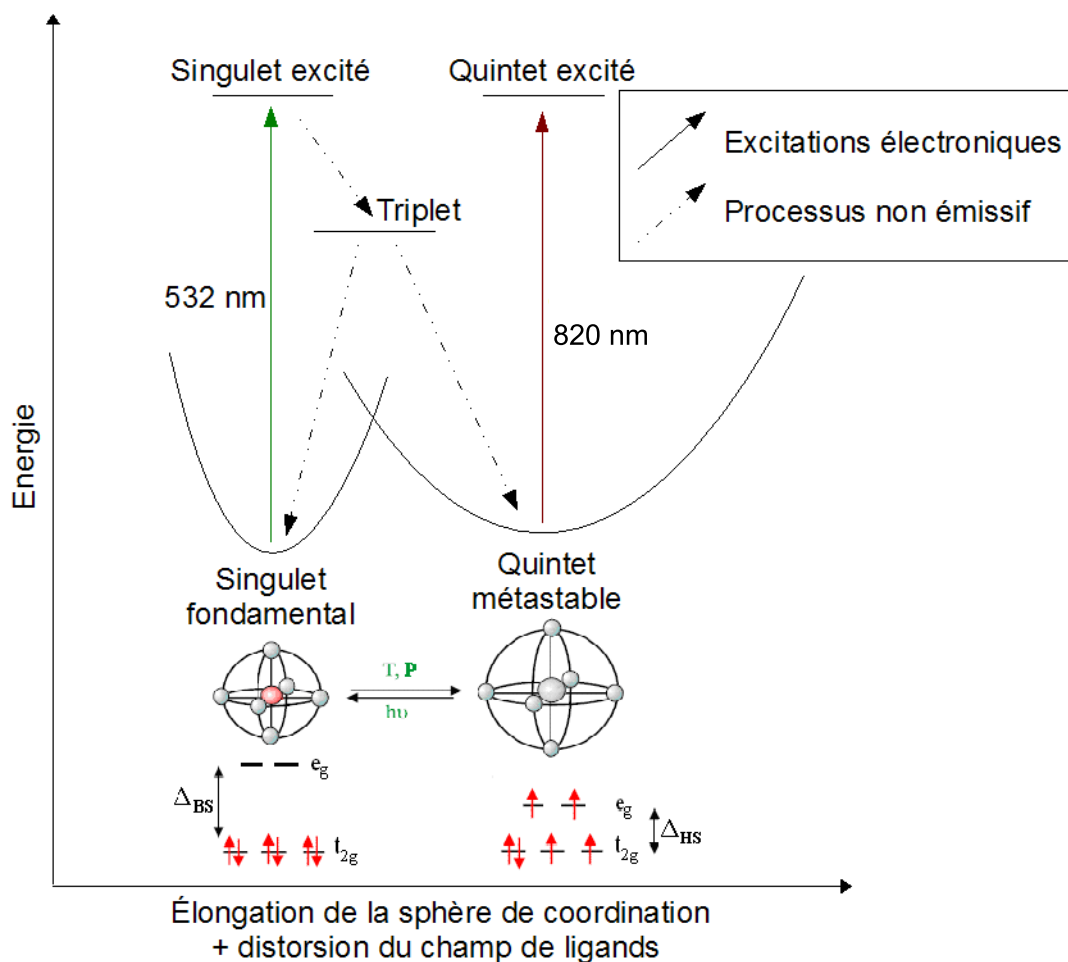


FIGURE 3.0.6: Illustration d'un mécanisme LIESST dans le cas d'un complexe de  $Fe^{2+}$ . Il permet de passer par photo-excitation d'un état bas spin diamagnétique à un état haut spin. Au cours de la transition, la sphère de coordination s'élargit et s'écarte de la structure octaédrique.

Initialement dans son état fondamental (singulet couche fermée diamagnétique), le complexe passe par un singulet excité lors de l'irradiation. Il relaxe de cet état vers le quintuplet métastable (paramagnétique) par un processus en  $n$  étapes impliquant probablement un état triplet. Au cours de la transition, la sphère de coordination s'élargit et s'écarte de la structure octaédrique.

Le mécanisme LIESST est réversible. Une irradiation à  $820nm$  permet de faire transiter le système de l'état quintuplet vers le singulet fondamental (*reverse LIESST*)[119].

Le travail qui suit vise, dans un premier temps, à rationaliser la dépendance de la température dite de photo-inscription  $T(LIESST)$  aux caractéristiques géométriques des complexes par le biais d'une étude de composés modèles. La seconde partie explore certains chemins de relaxation de différents composés à effet LIESST afin de comprendre les différents mécanismes à l'œuvre lors de la transition de spin photo-induite.

### 3.1 Rationalisation de la dépendance de $T(LIESST)$ au champ de ligands.

Compte tenu de l'intérêt technologique potentiel que présentent ces systèmes, le premier travail des expérimentateurs a été de constituer une banque de données des différents composés présentant un effet LIESST. Cela nécessitait de pouvoir caractériser un grand nombre de systèmes et donc de définir un paramètre permettant de quantifier rapidement leurs propriétés (durée de vie de l'état HS après photo excitation). Ayant constaté que les composés retournaient à leur état fondamental pour une certaine température, Jean-François Létard a décidé de caractériser ces composés par cette température  $T(LIESST)$ . Elle est notée ainsi et non  $T_{LIESST}$  car il s'agit d'une donnée cinétique (dépendant de la vitesse de chauffe :  $v_{utilisée} = 0,3K.min^{-1}$ ) et non thermodynamique [120]. Cette température étant, *a priori*, reliée à la hauteur de la barrière depuis l'état HS, elle représente un bon indicateur de la stabilité de cet état. N'oublions pas, cependant, que la durée de vie de l'état HS dépend également de la largeur de la barrière, le système pouvant transiter par effet tunnel.

Aujourd'hui, la plus haute température LIESST connue est située autour de  $130K$  – encore trop basse pour permettre une application quotidienne des propriétés de photo-commutation de ces composés. Afin de pouvoir améliorer les caractéristiques de ces systèmes, les expérimentateurs se sont intéressés aux paramètres pouvant gouverner la température LIESST. Après avoir synthétisé et caractérisé plusieurs familles de composés, l'équipe de JF Létard a constaté que la température LIESST croît avec la denticité des ligands. De plus, ils ont mis en évidence une relation entre la température LIESST et la température de transition thermique [121] :

$$T(LIESST) = -0,3T_{\frac{1}{2}} + T_0$$

$T_0$  dépendant de la denticité des ligands. Dans cette représentation ( $T(LIESST)$  en fonction de  $T_{\frac{1}{2}}$ ), chaque famille de composés s'aligne sur une droite, les droites des différentes familles étant parallèles entre elles (Fig : 3.1.1).

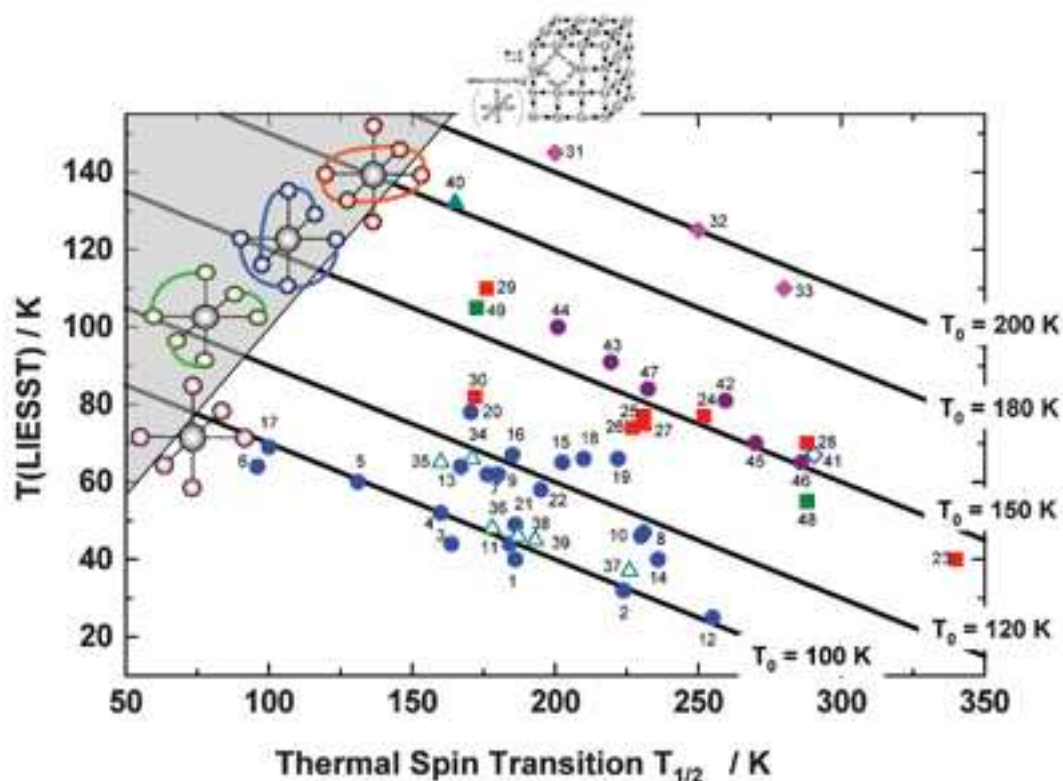


FIGURE 3.1.1: Représentation de la température LIESST en fonction de la température de transition thermique pour différentes familles de composés. Ce graphe est tiré de l'article [121].

Il a également été mis en évidence une relation entre  $T(LIESST)$  et un paramètre  $\Delta\Theta = \Theta_{HS} - \Theta_{BS}$  (Fig : 3.1.3) au sein d'une même famille ( $FeL_2(NCS)_2$ ),  $\Theta$  décrivant l'écart à l'octaèdre de la structure à la géométrie d'équilibre BS ou HS d'un composé (écart principalement dû à la nature des ligands).

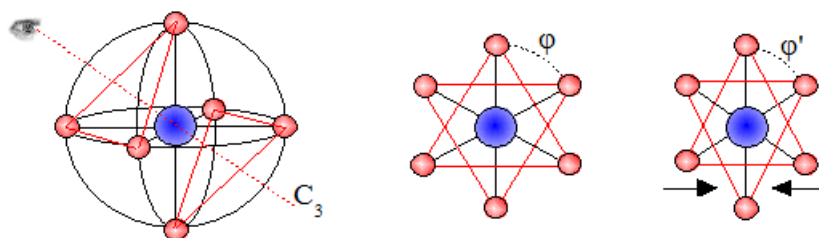


FIGURE 3.1.2: Définition du paramètre de distorsion

Ce paramètre  $\Theta$  est défini à partir des angles  $X - \widehat{M} - X$  avec  $M$  le centre métallique et  $X$  ses six premiers voisins (Fig : 3.1.2). Si l'on considère un système octaédrique  $MX_6$  en se plaçant selon un des quatre axes  $C_3$ , il est possible de définir un angle  $\varphi$  par projection

de  $X - \widehat{M} - X$  selon un des plans perpendiculaires à l'axe  $C_3$  considéré (Fig : 3.1.2). Dans le cas de l'octaèdre, chaque angle  $\varphi = 60^\circ$ . On peut donc définir un paramètre de distorsion  $\Theta$  :

$$\Theta = \sum_i^{24} |60^\circ - \varphi_i|$$

où  $i$  couvre les six angles  $\varphi$  pour chacune des quatre projections possibles (quatre axes  $C_3$ ).

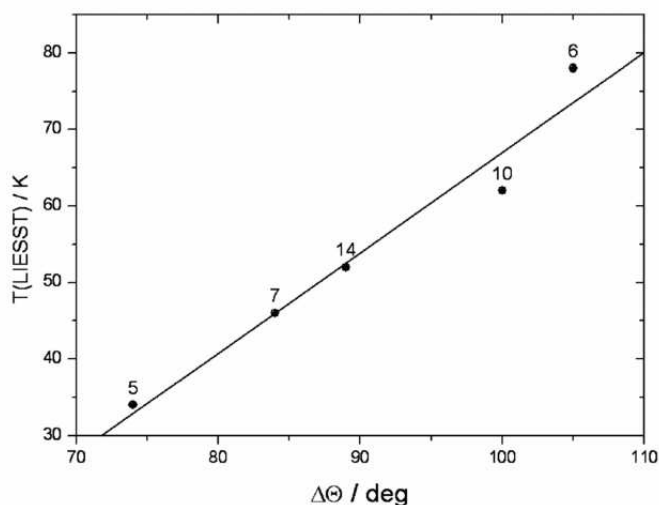


FIGURE 3.1.3: Température LIESST de composés réels de type  $FeL_2(NCS)_2$  (avec  $L$  un ligand bidenté) en fonction de  $\Delta\Theta = \Theta_{HS} - \Theta_{BS}$  (5 :  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2] - II$ ; 6 :  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2] - I$ ; 7 :  $[Fe(PM - AzA)_2(NCS)_2]$ ; 10 :  $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ ; 14 :  $[Fe(tap)_2(NCS)_2]CH_3CN$ ). Ce graphe est tiré de l'article [122].

L'identification des facteurs structuraux susceptibles de gouverner l'amplitude de  $T(LIESST)$  pourrait aider à la synthèse de nouveaux composés présentant une température LIESST plus élevée. Le but de mon étude est de proposer une rationalisation de la dépendance de  $T(LIESST)$ ,  $T_{\frac{1}{2}}$  et  $T_0$  aux paramètres structuraux, par l'analyse des courbes de potentiel théoriques des états BS et HS d'un composé modèle soumis à des déformations géométriques judicieusement choisies. Ce travail est réalisé à partir de calculs WFT trop lourds pour envisager le traitement d'un cristal dans son ensemble. Cette approche soulève la question suivante : est-il possible de décrire le mécanisme LIESST à l'échelle moléculaire ?

Des expériences de dilution ont été menées afin de distinguer le rôle des effets collectifs et moléculaires dans les mécanismes de transition (Fig : 3.1.4) [123]-[125]. Des centres métalliques de complexes de  $Fe^{2+}$  ont été remplacés en différentes proportions par des  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  dans un cristal. Ces impuretés ont un rayon similaire aux complexes HS de  $Fe^{2+}$ , possèdent la même charge et ne transitent pas. Lorsque la concentration des complexes de  $Fe^{2+}$  est suffisamment faible, on peut les considérer comme indépendants (non

coopératifs) et plongés dans un environnement de structure haut spin. Les expérimentateurs ont caractérisé les températures  $T_{\frac{1}{2}}$ ,  $T(LIESST)$  ainsi que la largeur du cycle d'hystérèse pour différentes dilutions. Plus faible est la proportion de complexe du  $Fe^{2+}$ , plus basse est la température de transition thermique, ce phénomène étant accompagné d'une diminution (voire disparition) du cycle d'hystérésis. En revanche, quelle que soit la dilution,  $T(LIESST)$  reste pratiquement inchangée. Il semble donc que les effets coopératifs gouvernent la transition thermique mais que  $T(LIESST)$  soit essentiellement régie par des effets purement moléculaires.

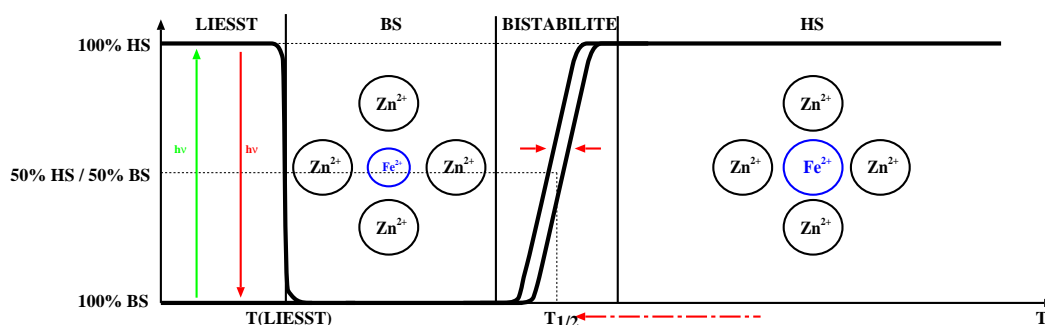


FIGURE 3.1.4: Dilution d'un cristal de complexes LIESST en remplaçant les centres de  $Fe^{2+}$  par des  $Zn^{2+}$ .

La température LIESST peut être rattachée à la barrière entre le fond de puits de l'état haut spin et le point de croisement entre l'état fondamental et l'état métastable comme illustré dans la figure 3.1.5. En effet, un composé LIESST piégé, à  $T = 0K$ , dans l'état haut spin se trouve initialement sur le premier niveau vibrationnel. Lorsque la température croît, le système peuple les niveaux vibrationnels de l'état haut spin jusqu'à passer la barrière entre l'état BS et l'état HS pour  $T = T(LIESST)$ . Comme ce phénomène a lieu à basse température, le facteur entropique est trop faible pour que l'état HS soit l'état énergétiquement favorable. Le composé bascule dans son état fondamental BS. Il est important de noter que le couplage spin-orbite contribue à diminuer la hauteur de la barrière.

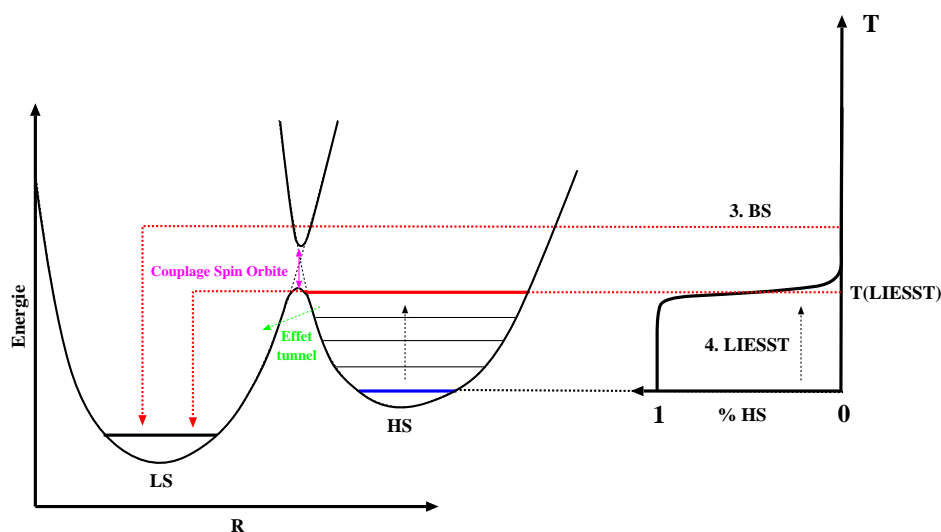


FIGURE 3.1.5: Courbes de potentiel d'un composé à effet LIESST initialement dans un état haut spin.

Si la détermination de la température LIESST semble fort complexe en raison de tous les facteurs susceptibles de jouer un rôle, l'étude théorique des corrélations entre structures et variations de  $T(\text{LIESST})$  est en revanche possible. Il s'agit maintenant de choisir une méthode adaptée et de bâtir un composé modèle permettant d'étudier l'effet de la déformation sur ses courbes de potentiel. Avant de nous lancer dans l'inspection des corrélations structures-propriétés, nous devons identifier le niveau de méthodologie que requiert une telle étude.

### 3.1.1 Etude méthodologique *via* des ligands modèles monodentes

Déterminer les propriétés d'un complexe réel, à partir de calculs théoriques, présente des difficultés telles que le grand nombre d'atomes à traiter (impliquant un nombre important de degrés de liberté) ou la dépendance des résultats à la méthode et aux bases utilisées. Afin de s'affranchir d'une partie de ces contraintes, des ligands modèles, reproduisant les principales interactions, sont substitués aux ligands réels et seules les principales déformations à l'œuvre dans les composés à effet LIESST sont modélisées.

Le premier modèle choisi est extrêmement simple ; il ne sert qu'à la paramétrisation de la méthode. Comme la majorité des complexes réels, il est constitué d'un centre de  $Fe^{2+}$ . Six ligands  $NCH$ , les plus petits ligands possédant une liaison  $N \equiv C$  et une paire libre  $\sigma$  portée par l'azote (caractéristiques des composés à effet LIESST), forment un environnement octaédrique autour du métal.

Les courbes de potentiel ont été calculées à partir de calculs CASSCF et CASPT2 pour différentes distances  $Fe-N$  (Fig : 3.1.6 et 3.1.7). L'espace actif est constitué des six électrons  $d$  du fer et de dix orbitales (cinq orbitales  $d$  ainsi que cinq orbitales  $d'$  dédiées à la corrélation et permettant d'améliorer la description de la fonction d'onde CASSCF et d'obtenir de meilleures énergies au niveau CASPT2).



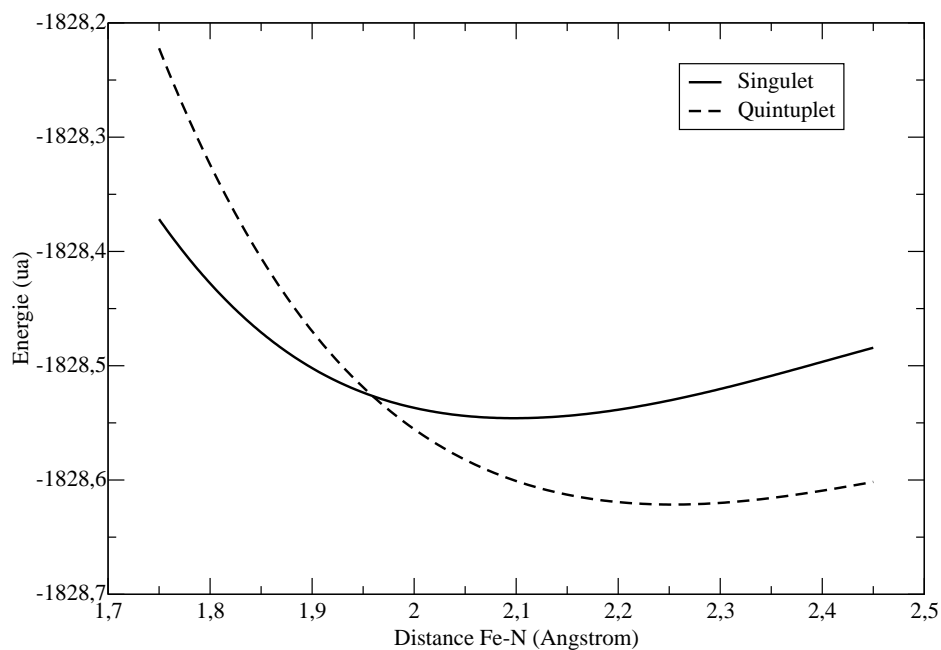


FIGURE 3.1.6: Courbes de potentiel de basse énergie du  $[Fe(NCH)_6]^{2+}$  réalisées à partir de calculs CASSCF (CAS[6,10]).

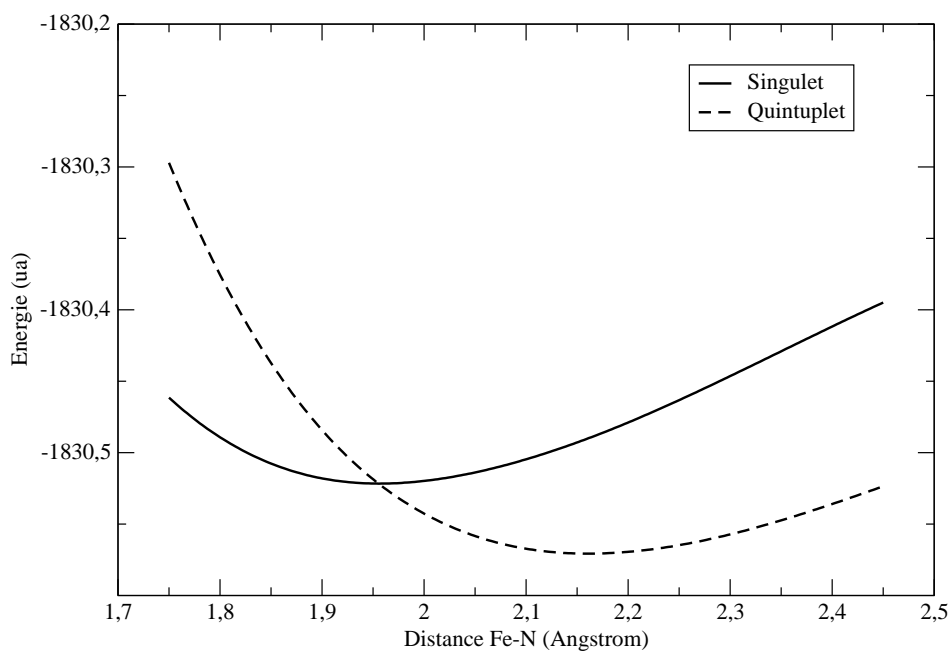


FIGURE 3.1.7: Courbes de potentiel de basse énergie du  $[Fe(NCH)_6]^{2+}$  réalisées à partir de calculs CASPT2 (CAS[6,10]).

La corrélation électronique joue un rôle majeur dans les composés de  $Fe^{2+}$ . Responsable

d'une forte stabilisation du singulet par rapport au quintuplet et d'une contraction des distances Fe-N aux géométries des fonds de puits (les spectres verticaux ne sont, en revanche, que peu affectés), il est essentiel de la prendre en compte précisément lors de l'étude de ce type de systèmes. La suite de l'étude sera donc réalisée à partir de calculs CASPT2.

Afin d'estimer la dépendance du spectre énergétique de l'état fondamental et de l'état métastable aux bases utilisées (Fig : 3.1.8), différents jeux ont été considérés (des bases de qualité équivalente pour tous les atomes permettent de minimiser l'erreur de superposition de base) :

- ▷ Base 1 :  $Fe (4s3p2d1f)$ ;  $N$  et  $C (3s2p1d)$ ;  $H (2s)$
- ▷ Base 2 :  $Fe (5s4p3d2f1g)$ ;  $N$  et  $C (4s3p2d1f)$ ;  $H (2s1p)$
- ▷ Base 3 :  $Fe (6s5p4d3f2g1h)$ ;  $N$  et  $C (5s4p3d2f1g)$ ;  $H (3s2p1d)$

La coordonnée est ici définie comme une élévation de la première sphère de coordination (distances  $Fe - N$ ). Les distances intra-ligands sont gelées à des valeurs réalistes ( $d_{N-C} = 1,15\text{Å}$  et  $d_{C-H} = 1,07\text{Å}$ ).

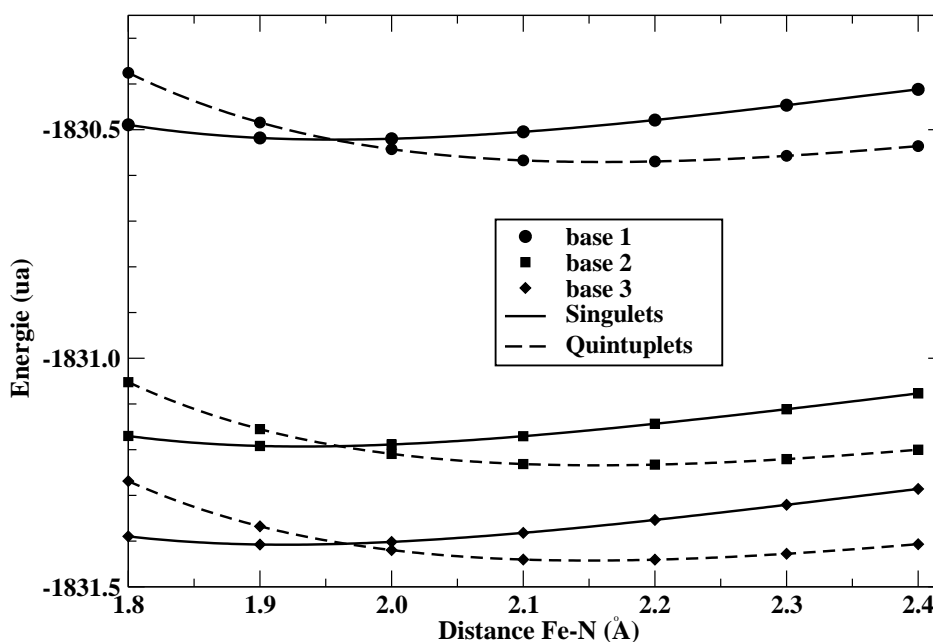


FIGURE 3.1.8: Courbes de potentiel CASPT2 de l'état fondamental et métastable du  $[Fe(NCH)_6]^{2+}$  pour trois jeux de bases différents (**Base 1** :  $Fe (4s3p2d1f)$ ,  $N$  et  $C (3s2p1d)$ ,  $H (2s)$ ; **Base 2** :  $Fe (5s4p3d2f1g)$ ,  $N$  et  $C (4s3p2d1f)$ ,  $H (2s1p)$ ; **Base 3** :  $Fe (6s5p4d3f2g1h)$ ;  $N$  et  $C (5s4p3d2f1g)$ ;  $H (3s2p1d)$ ).

L'enrichissement des bases stabilise énergétiquement le singulet par rapport au quintuplet et affecte peu les courbures et les géométries de fonds de puits ( $\sim 1,9\text{Å}$  pour le singulet et  $\sim 2,2\text{Å}$  pour le quintuplet).

	$\Delta E_{SQ}$ à 1,9Å	$\Delta E_{SQ}$ à 2,2Å	$\Delta E_0$
Base 1	1065	-2320	-1400
Base 2	1320	-2115	-1110
Base 3	1460	-2000	-900

TABLE 3.1: Différences d'énergie singulet-quintuplet à la géométrie d'équilibre du singulet (1,9Å), du quintuplet (2,2Å) et différence d'énergie adiabatique entre les deux fonds de puits ( $\Delta E_0$ ) pour les différentes bases considérées (énergie en *meV*).

Des calculs antérieurs [126] ont montré que la Base 3 produisait de bons résultats. Etant donné le coût calculatoire important que représenterait une étude complète réalisée avec une telle base, nous nous sommes limités à l'utilisation de la Base 2 qui semble être un bon compromis.

Un paramètre important de la méthode CASPT2 est l'IPEA (*Ionization Potential Electron Affinity*) qui correspond à une correction du hamiltonien d'ordre zéro utilisé (IPEA fixé à zéro dans les spectres précédents).

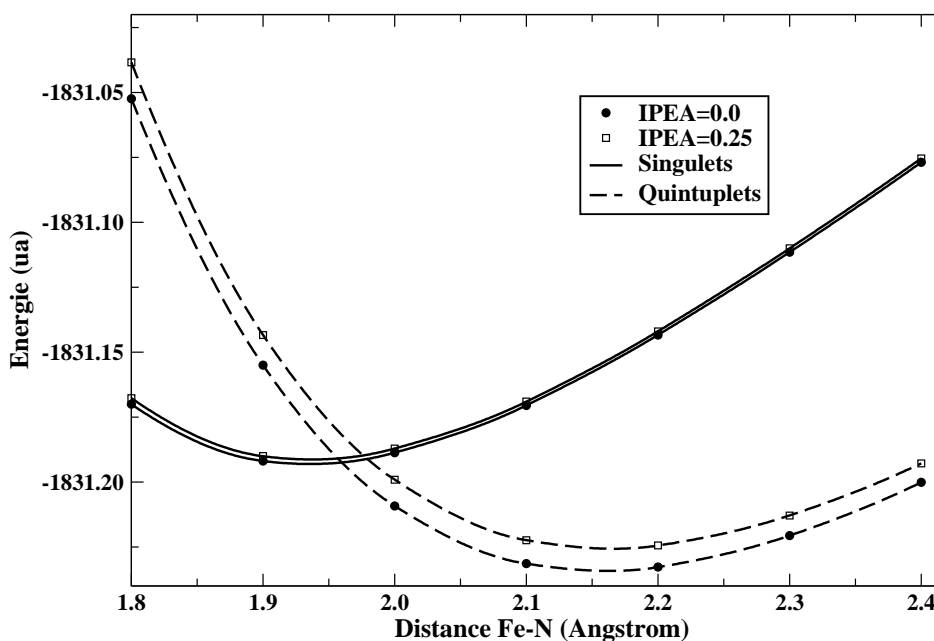


FIGURE 3.1.9: Courbes de potentiel CASPT2 (Base 2) de l'état fondamental et métastable du  $[Fe(NCH)_6]^{2+}$  pour un IPEA 0 et de 0,25 (valeur par défaut dans CASPT2).

Ce paramètre n'affectant que les couches ouvertes (Fig : 3.1.9), on observe une déstabilisation du quintuplet avec l'augmentation de l'IPEA. Le singulet couches fermées étant inchangé, le point de croisement singulet-quintuplet se déplace vers des distances  $Fe - N$  plus importantes lorsque l'IPEA croît. Les courbures et les géométries de fonds de puits des deux états restent identiques. La valeur par défaut (0,25) sera retenue pour la suite.

Un aspect important des calculs CASSCF/CASPT2 sur des systèmes magnétiques concerne la nature des orbitales du CAS. En effet, afin d'obtenir des résultats CASPT2 corrects, il est nécessaire de "doubler" l'espace actif, à savoir utiliser 10 OM actives pour décrire les 6 électrons des 5 OM  $3d$  du fer, soit un CAS[6,10]. Chaque OM  $3d$  se voit attribué une OM  $d'$  qui permet une meilleure description, dès le niveau CASSCF, de la corrélation électronique. Chaque OM  $d'$  ressemble à "son" OM  $3d$  mais elle est plus diffuse et présente un noeud radial. Même si l'occupation de ces OM  $d'$  reste très faible, les corrections apportées aux fonctions d'onde par rapport à celles qui seraient obtenues sur un CAS[6,5] sont suffisantes pour que les résultats au niveau CASPT2 soient très fortement affectés. L'ajout de ces OM  $d'$  est donc crucial pour obtenir un spectre de qualité.

Cependant, selon l'état calculé le jeu d'OM  $d'$  peut être difficile à obtenir. Nous ne rencontrons pas de difficultés particulières dans le cas de l'état quintuplet pour lequel la configuration principale de sa fonction d'onde fait apparaître une occupation de deux ou une des cinq orbitales  $3d$  du fer. Lors du calcul CASSCF, le programme converge rapidement vers une solution où les 10 OM de l'espace actif sont les 5 OM  $3d$  du fer plus les 5 OM  $d'$  qui leur correspondent.

Le cas de l'état singulet couches fermées est plus problématique. En effet, la principale configuration de sa fonction d'onde correspond à une double occupation des trois OM pseudo- $t_{2g}$ , laissant vides les 2 OM pseudo- $e_g$ . Lors de l'étape d'optimisation des OM (CASSCF), les 3 OM  $d'$  correspondant aux trois orbitales pseudo- $t_{2g}$  apparaissent sans problème comme OM actives, leur rôle étant clairement défini, à savoir permettre la corrélation radiale des électrons des pseudo- $t_{2g}$ . En revanche, les deux autres OM actives peuvent ne pas être les deux  $d'$  désirées. On peut, par exemple, obtenir un jeu d'OM convergé impliquant comme OM actives la 4s du fer et éventuellement une OM de type 4f. Le problème est qu'alors les états quintuplets et singulets ne sont pas calculés sur un espace actif qui contient la même physique. Au niveau CASSCF, l'effet est faible, quelles que soient les 2 dernières OM actives étant donné qu'elles jouent un rôle très faible pour le singulet. Par contre, au niveau CASPT2, le problème est nettement plus grave (voir 3.1.10).

De plus, comme la composition des OM actives essentiellement couches fermées varie avec les distances et les angles entre le métal et ses voisins, l'entrée d'OM actives non désirées à la place de 2 OM  $d'$  introduit des discontinuités dans la courbe de potentiel CASPT2 du singulet.

Pour résoudre ce problème, il faut que ces OM  $d'$  aient à jouer leur rôle de corrélation d'électrons  $3d$ . Pour cela, nous avons calculé le jeu d'OM moyen (à partir de calculs CASSCF *state average*) optimisé pour le singulet fondamental et des singulets excités de même symétrie pour lesquels les orbitales pseudo- $e_g$  du métal sont occupées. Nous avons pu constater qu'en considérant les quatre premiers singulets excités appartenant à la même représentation irréductible que le singulet fondamental, le jeu d'OM obtenu est très satisfaisant.

Afin d'apprécier la qualité du jeu d'OM ainsi obtenu, nous avons comparé les courbes de potentiel du singulet calculé au niveau CASPT2 avec des OM *state average* et *state specific* dans un cas non problématique. Les résultats présentés sur la figure 3.1.10 montrent

la supériorité du jeu d'OM *state average* : le gain énergétique au fond du puits est environ de  $300\text{meV}$ .

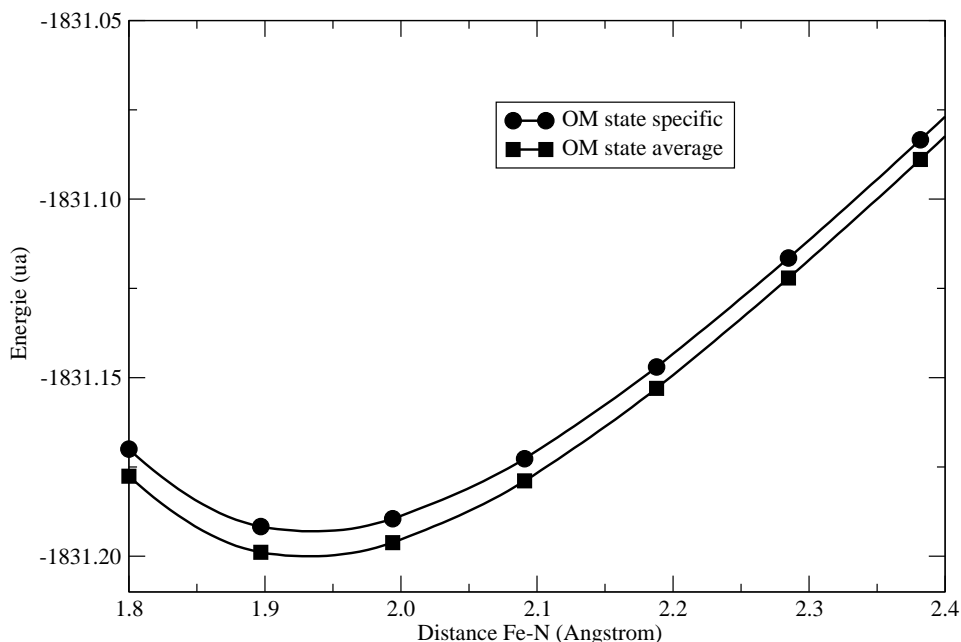


FIGURE 3.1.10: Courbes de potentiel CASPT2 du singulet fondamental du  $[Fe(NCH)_6]^{2+}$  pour deux jeux d'OM : *state specific* et *state average* sur quatre états (Base 2 sans IPEA).

Les composés à effet LIESST sont bistables<sup>1</sup>, avec un état BS plus bas en énergie. Le  $[Fe(NCH)_6]^{2+}$  présente un état HS fondamental interdisant toute transition de spin thermique. Pour étudier l'impact de la déformation sur  $T(LIESST)$ , il est nécessaire de considérer un modèle simple reproduisant les principales caractéristiques des complexes réels. Deux ligands  $\underline{NC}$  ont donc été substitués aux ligands  $NCH$  afin de renforcer le champ de ligands et de déstabiliser les orbitales anti-liantes du centre métallique. Le champ n'étant pas encore assez important, les deux ligands  $\underline{NC}$  ont été retournés, se coordonnant désormais par le carbone ( $\underline{CN}$ ). Le modèle obtenu ne possède plus six azotes en première sphère de coordination (comme la majorité des complexes à effet LIESST) mais présente l'avantage d'être composé d'un petit nombre d'atomes (coût calculatoire limité), d'avoir six ligands monodentes (faciles à manipuler) et surtout possède un singulet fondamental et un quintuplet métastable (à sa géométrie d'équilibre, l'état haut spin est l'état le plus bas en énergie). Ce modèle, pouvant être aisément traité à partir de calculs CASPT2, va donc nous permettre d'étudier l'effet de la déformation sur ses courbes de potentiel. Cette étude, effectuée sur le composé modèle neutre  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  *cis* et *trans*, considère l'impact de déformations pertinentes sur la hauteur de la barrière.

1. Deux puits distincts dans l'hypersurface de potentiel

### 3.1.2 Corrélation structures-propriétés

En 1991, Hauser a mis en évidence que la valeur de  $T_{\frac{1}{2}}$  est reliée à la différence d'énergie adiabatique  $\Delta E^0$  ( $T_{\frac{1}{2}}\Delta S = \Delta E^0$ , où  $\Delta S$  est la différence d'entropie entre l'état HS et l'état BS) [127, 128]. Il faut cependant se rappeler que la température de transition thermique d'un cristal est gouvernée par les effets collectifs, celle-ci diminuant avec la dilution du complexe à transition de spin dans une matrice de composés ne transitant pas. Ainsi la température  $T_{\frac{1}{2}}$  à laquelle peut être reliée  $\Delta E^0$  est celle caractérisée pour un cristal ne présentant pas d'effets coopératifs. De plus,  $\Delta S$  est non seulement liée à la différence de multiplicité de spin des deux états (5 pour le HS, 1 pour le BS) mais aussi à la densité de niveaux vibrationnels de chaque état. La nature du complexe, qui influe sur la courbure des surfaces d'énergie potentielle (*Potential Energy Surface*, **PES**), modifie ces densités. Le terme  $T\Delta S$  n'est donc identique pour tous les complexes que lorsque seul l'état vibrationnel fondamental est peuplé, donc à basse température. La comparaison des valeurs de  $T_{\frac{1}{2}}$  et de  $\Delta E^0$  pour différents complexes n'est donc raisonnable que pour des  $T_{\frac{1}{2}}$  faibles.

$T_{\frac{1}{2}}$  étant aussi lié à  $T(LIESST)$  par la relation phénoménologique  $T(LIESST) = -0,3T_{\frac{1}{2}} + T_0$ , il est possible de corrélérer la valeur de  $\Delta E^0$  à celle de  $T(LIESST)$ , et donc à la hauteur de la barrière depuis l'état HS  $\Delta E_{barrière}$ . Afin de confirmer et rationaliser une telle relation, nous avons mené une étude sur la dépendance de  $\Delta E_{barrière}$  et  $\Delta E^0$  à la structure de composés modèles.

Dans l'étude méthodologique précédente, la surface de potentiel des états HS et BS n'a été étudiée que selon l'élongation isotrope de la sphère de coordination respectant la structure octaédrique du complexe. Les composés réels ont, eux, des ligands différents et sont de symétrie plus basse. Il convient donc d'identifier sur la surface d'énergie potentielle des deux états le déplacement pertinent qui amène d'un fond de puits à l'autre.

Conservant les mêmes ligands modèles, nous avons libéré le complexe de contraintes jusque-là imposées. Dans un premier temps, nous avons considéré des élongations anisotropes des liaisons Fe-ligands en conservant les angles *ligand-Fe-ligand* à  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ . Et, dans un second temps, nous avons considéré des élongations isotropes des liaisons Fe-ligands mais pour des angles ligand-Fe-ligand caractéristiques de ceux qui sont observés dans une famille de composés à effet LIESST.

#### 3.1.2.1 Elongations anisotropes

Le grand nombre de degrés de liberté du  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  ne nous permet pas d'explorer la totalité de l'hypersurface de potentiel. Cependant, les structures intra-ligands étant peu affectées lors de la transition de spin, on peut raisonnablement geler leur géométrie. Ce n'est pas le cas des distances fer-ligand qui gouvernent en grande partie la propriété et sont rarement identiques. Cette première partie s'intéresse donc aux variations de la hauteur de la barrière ( $\Delta E_{barrière}$  Fig. 3.0.2) du  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  en position *cis* et *trans* lorsqu'on explore la surface de potentiel en fonction de deux paramètres indépendants : la distance  $Fe - NCH$  et la distance  $Fe - CN$  (les quatre distances  $Fe - NCH$  restent équivalentes

entre elles, de même que les deux distances  $Fe - CN^-$ ). Tous les atomes des ligands sont placés le long des axes cartésiens.

Pour la suite, nous désignerons par “point selle” de la surface étudiée, le point de croisement entre les deux surfaces le plus bas en énergie, bien que la prise en compte du couplage spin orbite soit nécessaire pour justifier une telle dénomination.

Dans le cas du complexe en position *trans*, les deux fonds de puits sont quasiment dégénérés ( $\Delta E = 20meV$ , le quintuplet étant légèrement plus bas). La hauteur de la barrière (différence d'énergie entre le point selle et le fond de puits du quintuplet) est de  $560meV$ . Le fond de puits du quintuplet se trouve à  $d_{Fe-CN} \simeq 2,10\text{\AA}$  et  $d_{Fe-NCH} = 2,25\text{\AA}$  (Fig : 3.1.11). A la géométrie d'équilibre du singulet, ces distances sont proches de  $1,87\text{\AA}$ , valeurs en accord avec celles obtenues lors d'une optimisation de géométrie en DFT. Le point selle est observé à  $d_{Fe-CN} = d_{Fe-NCH} = 2,03\text{\AA}$ . La structure en ce point est voisine de celle obtenue au point de croisement en suivant la déformation linéaire d'un fond de puits à l'autre.

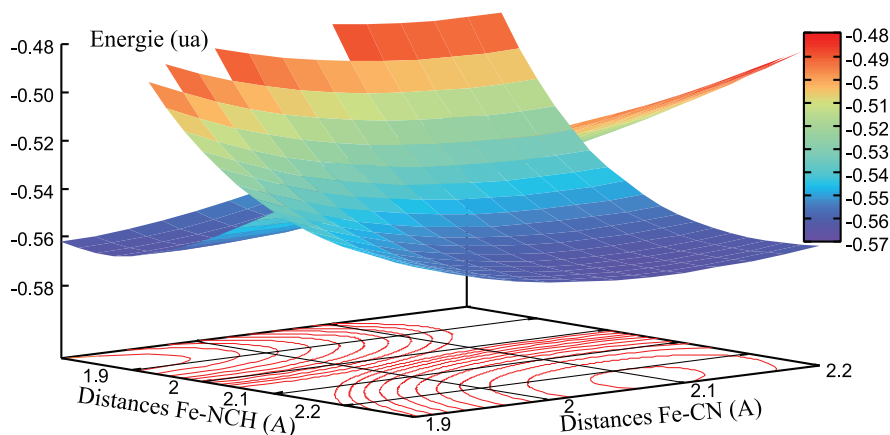


FIGURE 3.1.11: Surfaces de potentiel CASPT2 du  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  en position *trans* (en fonction de  $d_{Fe-NCH}$  et  $d_{Fe-CN}$ , shift énergétique de  $1830ua$ ).

Pour le complexe en position *cis* (Fig : 3.1.12), les distances de première sphère de coordination sont  $d_{Fe-CN} \simeq 2,09\text{\AA}$  et  $d_{Fe-NCH} = 2,23\text{\AA}$  à la géométrie d'équilibre du quintuplet et  $d_{Fe-CN} = d_{Fe-NCH} \simeq 1,87\text{\AA}$  à celle du singulet. Le point selle est situé autour de  $d_{Fe-CN} \simeq 2,00\text{\AA}$  et  $d_{Fe-NCH} = 2,08\text{\AA}$ . Comme pour la conformation *trans*, il est proche de la droite reliant les deux fonds de puits, la géométrie du complexe au point de croisement correspondant à un mélange de 60% de la structure HS et de 40% de la structure BS (si l'on considère une déformation linéaire). Le fond de puits du BS est plus bas que celui du HS ( $90meV$ ) et la hauteur de la barrière est de  $590meV$ .

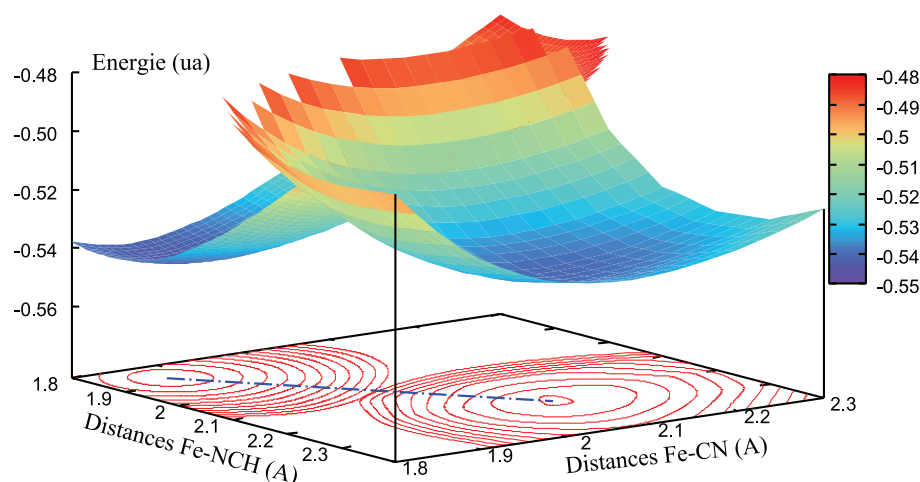


FIGURE 3.1.12: Surfaces de potentiel CASPT2 du  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  en position *cis* (en fonction de  $d_{Fe-NCH}$  et  $d_{Fe-CN}$ , shift énergétique de  $1830ua$ ).

On observe que le composé *cis*, contrairement au *trans*, possède un puits BS plus bas en énergie que le puits HS, caractéristique des composés à effet LIESST. Alors que les distances au fond des puits BS sont identiques pour les deux isomères, l'isomérisation de *trans* vers *cis* s'accompagne d'une légère contraction de la sphère de coordination du HS qui induit une stabilisation appréciable du fond de puits du BS par rapport à celui du HS. En effet, comme illustré sur la figure 3.1.13, le champ de ligands en *cis* est alors plus fort, entraînant une destabilisation globale des deux OM de type  $e_g$  présentant des recouvrements  $\sigma$  avec les ligands, OM peuplées dans HS et vides dans BS. Concernant le point selle, il est considérablement déplacé mais la hauteur de la barrière est peu affectée.

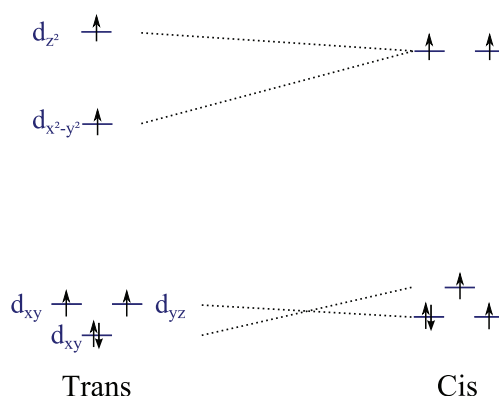


FIGURE 3.1.13: comparaison du diagramme d'OM du  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  en position *trans* (gauche) et *cis* (à droite)

On peut aussi constater que l'isomère *trans* est le plus stable. En effet, les anions  $CN^-$



y sont plus éloignés que dans l'isomère *cis*, entraînant une répulsion électrostatique moindre entre eux. À notre connaissance, il n'existe aucun exemple de complexe réel comprenant six ligands monodentes dont 2 chargés négativement auquel ce résultat pourrait être comparé. Dans le cas de complexes basés sur deux ligands monodentes anioniques et deux ligands bidentes neutres, les anions se mettent en position *cis* autour du fer. Il apparaît donc qu'ici la gêne stérique entre les ligands bidentes l'emporte sur la répulsion électrostatique entre les ligands chargés. Pour la suite de l'étude, le modèle retenu sera celui en position *cis* de façon à reproduire au mieux les complexes réels et à obtenir une différence d'énergie entre les fonds de puits de l'état BS et HS en faveur du singulet.

Enfin, pour améliorer notre exploration des surfaces de potentiel, nous avons évalué l'effet du relâchement d'une contrainte qui n'est pas liée à la symétrie du complexe. En effet, on peut voir que si deux ligands *NCH* sont alignés l'un avec l'autre, les deux autres font face aux ligands  $CN^-$  et font un angle de  $90^\circ$  entre eux (Fig : 3.1.14). Les distances  $d_{Fe-NCH}^{trans}$  du fer aux deux premiers ligands *NCH* et  $d_{Fe-NCH}^{cis}$  du fer aux deux autres ne sont donc pas équivalentes par symétrie.

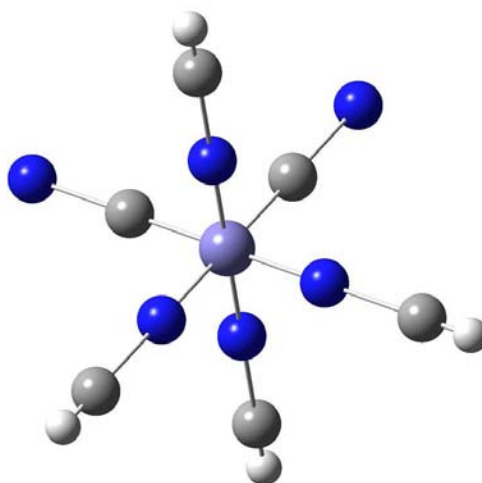


FIGURE 3.1.14:  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  en position *cis*.

Aucune modification appréciable de la géométrie d'équilibre de l'état BS ni du point selle n'est constatée. Seul le fond de puits de l'état HS bénéficie d'une très légère stabilisation ( $4meV$ ), les quatre  $d_{Fe-NCH}$  restant quasiment identiques :  $d_{Fe-NCH}^{cis} = 2,23\text{\AA}$  et  $d_{Fe-NCH}^{trans} = 2,22\text{\AA}$ .

L'étude de l'effet de l'élongation des distances métal-ligand nous permet donc plusieurs conclusions :

- ▷ il est inutile de chercher à introduire deux distances  $d_{Fe-NCH}$  différentes lors de l'étude des surfaces de potentiel ;

- ▷ le point selle est proche du point de croisement des surfaces le long de la coordonnée correspondant à une déformation continue depuis la structure de l'état BS à celle de l'état

HS, et il est donc justifié de ne considérer que cette déformation ;

▷ le fond de puits de l'état HS est plus évasé que celui de l'état BS, ses niveaux vibrationnels sont donc plus proches énergétiquement les uns des autres.

Cependant, l'élargissement, même anisotropes, de la sphère de coordination du métal n'est pas la seule déformation constatée dans les complexes réels. Afin d'identifier les autres déformations importantes, nous avons prêté attention à un composé particulier de la famille des  $Fe(L)_2(NCS)_2$  : le  $Fe(phen)_2(NCS)_2$ , complexe neutre constitué de deux ligands bidentes (phénanthrolines) et deux ligands monodentes chargés négativement en position *cis*.

On constate la même évolution des différentes distances fer-ligand que dans le modèle :

▷ dans l'état BS, toutes les distances métal-ligand ont des valeurs proches ;

▷ dans l'état HS, les longueurs de liaison du fer aux azotes des 2 ligands bidentes sont semblables ( $d_{Fe-NCH}^{cis}$  et  $d_{Fe-NCH}^{trans}$  dans notre modèle) et nettement plus grandes que les liaisons entre le fer et les ligands chargés.

On observe aussi de fortes déformations angulaires qui sont explorées successivement, dans les parties suivantes, sur le  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  en configuration *cis*.

### 3.1.2.2 Rationnalisation de la relation entre $T(LIESST)$ et $T_{\frac{1}{2}}$

La différence d'énergie entre états BS et HS résulte de la compétition entre l'intégrale d'échange intra-atomique  $K$  et l'éclatement énergétique  $\Delta$  entre les orbitales magnétiques, dont l'intensité est dominée par le recouvrement entre les orbitales  $3d$  du fer et les doublets non liant des ligands qui pointent dans leur direction (Fig : 3.1.15). Il convient alors d'évaluer l'effet des déformations structurales qui peuvent affecter ce recouvrement, et donc de prendre en compte, en plus des élongations  $Fe-L$ , l'orientation de la paire libre des ligands. Cette orientation est dictée par la distorsion à l'octaèdre due à l'encombrement stérique dans le cristal, à des interactions inter-ligands mais surtout aux contraintes intra-ligands. Il s'agit donc de reproduire, sur le composé modèle défini, les orientations des paires libres en considérant les déformations de première et seconde sphère de coordination.

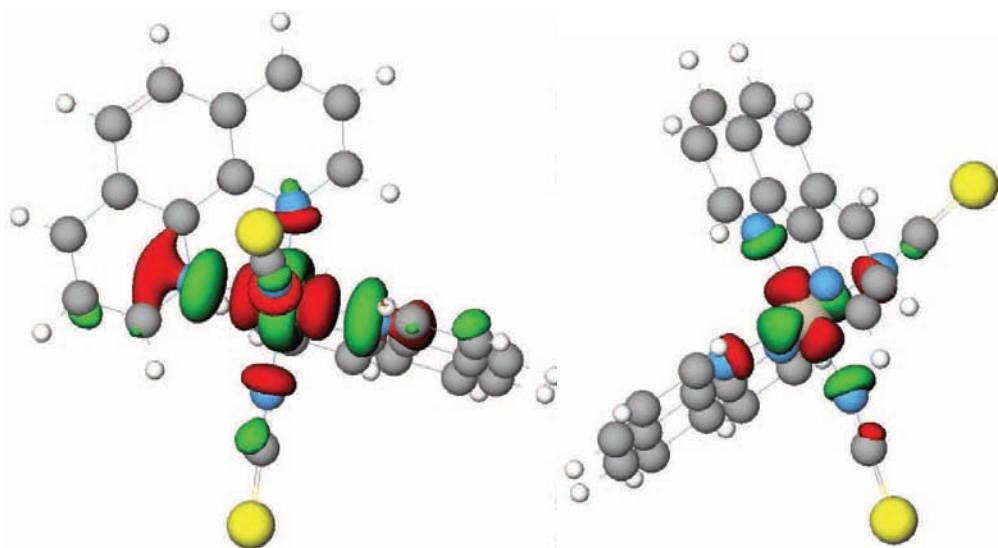


FIGURE 3.1.15: Orbitales de type  $e_g$  du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$ .

**Déformations angulaires de la première sphère de coordination** Comme observé par J.F. Létard, les principales déformations angulaires (par rapport à l'octaèdre) ont lieu en première sphère de coordination. Dans le cas du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  (Fig : 3.1.16), en raison des contraintes imposées par la rigidité du ligand bidenté et par la répulsion électrostatique entre les  $NCS^-$ , la première sphère de coordination du métal présente une forte distorsion. Les autres représentants de la famille des  $Fe(L)_2(NCS)_2$  présentent des déformations similaires mais d'amplitudes différentes.

Les déformations de première sphère de coordination ne sont pas les seules constatées, des composés montrent aussi d'importantes déformations de seconde sphère. Or, la position des atomes de seconde sphère de coordination, imposant la direction du doublet non liant de l'azote qui se coordonne au fer, joue un rôle considérable. L'impact de ces distorsions sur les propriétés des complexes sera étudié dans un second temps.

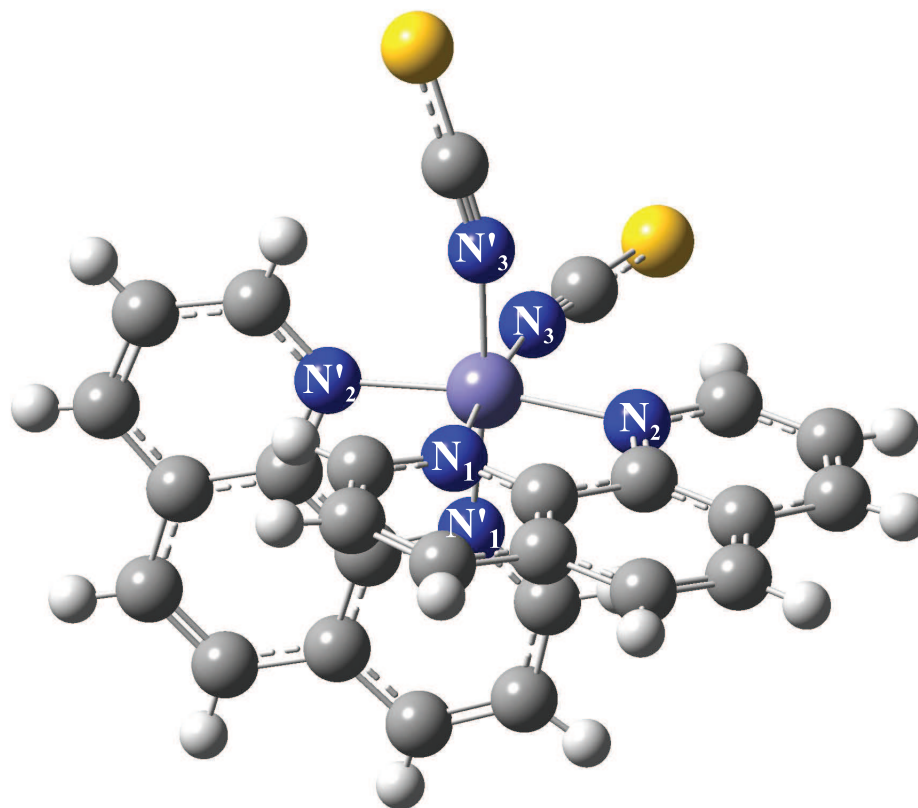


FIGURE 3.1.16: Complexe de  $Fe(phen)_2(NCS)_2$ .

Concernant la sphère de première coordination, on constate qu'au cours de la transition BS-HS des composés de la famille des  $Fe(L)_2(NCS)_2$ , deux liaisons entre le fer et  $L$  restent à  $90^\circ$  l'une de l'autre (concernant les azotes  $N_1$  et  $N'_1$ , opposés aux liaisons  $Fe - NCS^-$ ). Elles sont positionnées en noir sur les axes  $x$  et  $z$  sur le schéma 3.1.17. Le déplacement des azotes  $N_2$  et  $N'_2$  des  $L$  tend à fermer l'angle  $N - \widehat{Fe} - N$  que forme le fer avec les atomes d'un même ligand. Les  $NCS^-$ , chargés, s'écartent l'un de l'autre et suivent le déplacement de la phénanthroline la plus proche ( $N_3$  suit  $N_2$  et  $N'_3$  suit  $N'_2$ ).

Différentes structures du complexe  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  ont été choisies de façon à modéliser la géométrie de la première sphère de coordination des états BS et HS et des structures intermédiaires. Les quatre ligands  $NCH$  (en bleu et en noir sur le schéma) modélisent les phénanthrolines et les deux  $CN^-$  (en rouge) correspondent aux ligands  $NCS^-$ . Un des  $NCH$  de chaque pseudo-phénanthroline ferme l'angle  $N - \widehat{Fe} - N$  en restant dans le plan des 2 ligands (respectivement  $yz$  et  $xy$ ) pour reproduire le caractère bidentate. De même que les  $NCS^-$  dans le  $Fe(phen)_2(NCS)_2$ , les  $CN^-$  suivent les  $NCH$  en conservant un angle  $N - \widehat{Fe} - C$  de  $90$  degrés (Fig : 3.1.18). Le paramètre de distorsion  $\Theta$  défini par JF Létard n'étant pas aisément accessible, le paramètre de déformation de première sphère de coordination que nous considérerons dans nos modèles est l'angle  $\Phi$ , représentant l'écart à

l'octaèdre d'un ligand.

Les structures modèles ont été obtenues en modifiant progressivement les angles  $N - \widehat{Fe} - N$  et  $N - \widehat{Fe} - C$  du modèle comme représenté sur la figure 3.1.17. Afin de pouvoir apprécier l'impact des déformations sur les courbes de potentiel, nous avons appliqué des déformations angulaires plus importantes que celles observées (de  $-5^\circ$  à  $20^\circ$ ). En raison du grand nombre de degrés de liberté, un seul paramètre angulaire  $\Phi$  a été considéré et les distances métal-ligand, évoluant de  $1,8\text{\AA}$  à  $2,4\text{\AA}$ , ont été maintenues identiques entre elles.

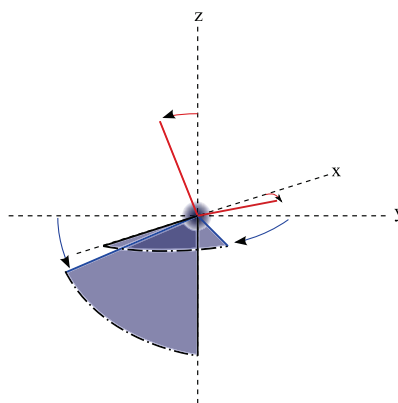


FIGURE 3.1.17: Déformations de première sphère de coordination modélisées.

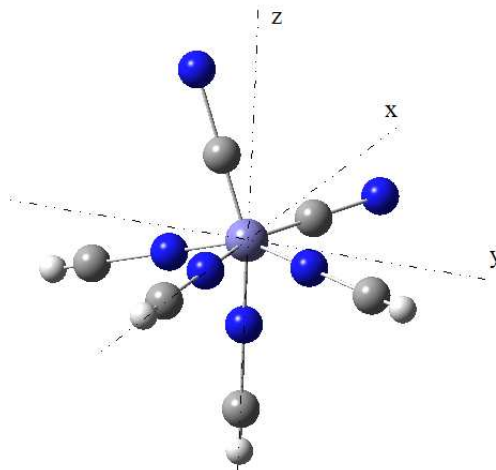


FIGURE 3.1.18:  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  après déformation de la première sphère de coordination.

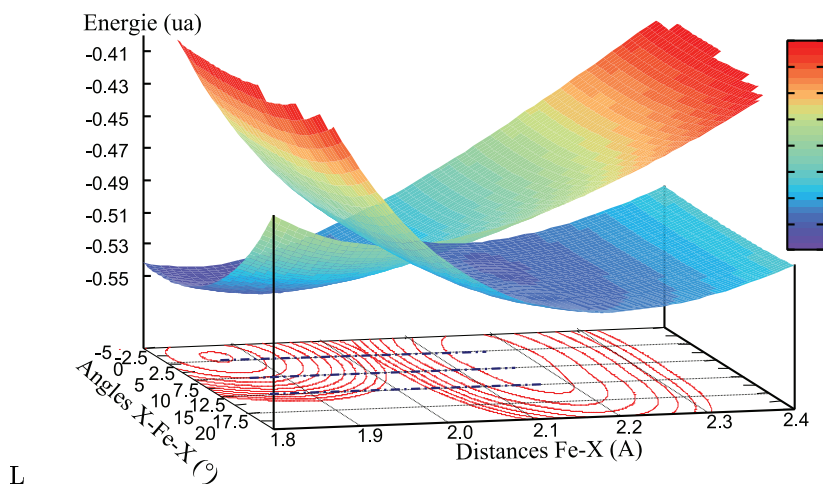


FIGURE 3.1.19: Surfaces de potentiel CASPT2 du  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  (en fonction de la distance Fe-L et de la déformation de première sphère de coordination, shift énergétique de  $1830ua$ ).

Les PES des états BS et HS ont ainsi pu être calculées et représentées sur la figure 3.1.19. Les distances métal-ligands pour la géométrie d'équilibre du singulet et pour celle du quintuplet ( $d_{Fe-X}^{BS} = 1,87\text{Å}$  et  $d_{Fe-X}^{HS} = 2,17\text{Å}$ ) sont les mêmes que sans déformation angulaire. On observe que le fond de puits de l'état HS est beaucoup plus évasé que celui de l'état BS : l'effet de la déformation angulaire est faible sur le quintuplet au voisinage de sa géométrie d'équilibre (son fond de puits est déstabilisé de  $4,5meV$  pour une variation de  $2^\circ$ ), le singulet est en revanche davantage affecté (déstabilisation du fond de puits de  $9meV$  pour une déformation de  $2^\circ$ ). L'impact de cette déformation plus important sur l'énergie du singulet que sur celle du quintuplet permet d'expliquer pourquoi, dans la majorité des composés réels, les angles de première sphère de coordination de l'état BS s'éloignent rarement de plus de  $9^\circ$  (en moyenne par angle) de la structure octaédrique.

L'origine de cette déstabilisation peut être rationalisée par les variations énergétiques des orbitales induites par la déformation (Fig : 3.1.20). L'effet principal est une diminution de l'interaction  $\sigma$  métal-ligand. On a donc une déstabilisation des orbitales liantes occupées à caractère essentiellement ligand et une stabilisation des orbitales anti-liantes de type  $e_g$ . Dans le cas du singulet, ces dernières sont vides. Il en résulte une déstabilisation globale. Quant aux quintuplets, ils bénéficient d'une certaine compensation due à la stabilisation des anti-liantes.

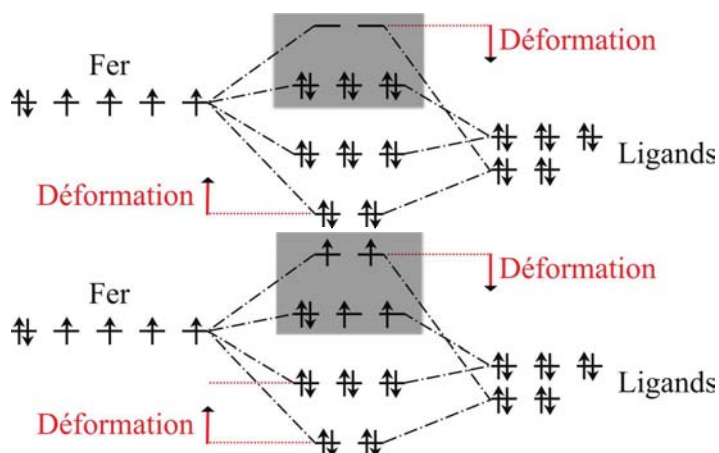


FIGURE 3.1.20: Illustration de la stabilisation et déstabilisation des orbitales moléculaires au cours de la déformation pour le singlet et le quintuplet d'un complexe modèle. Les orbitales à caractère métallique sont encadrées.

On constate, d'autre part, que le point selle est situé sur la droite reliant les deux fonds de puits. Il est donc possible d'étudier l'effet des déformations angulaires en se limitant aux structures géométriques situées sur la droite reliant les deux fonds de puits pour différentes valeurs de  $\Phi$ . Les courbes de potentiel correspondant à  $\Phi = 0^\circ$ ,  $7,5^\circ$  et  $15^\circ$  sont représentées sur la figure 3.1.21.

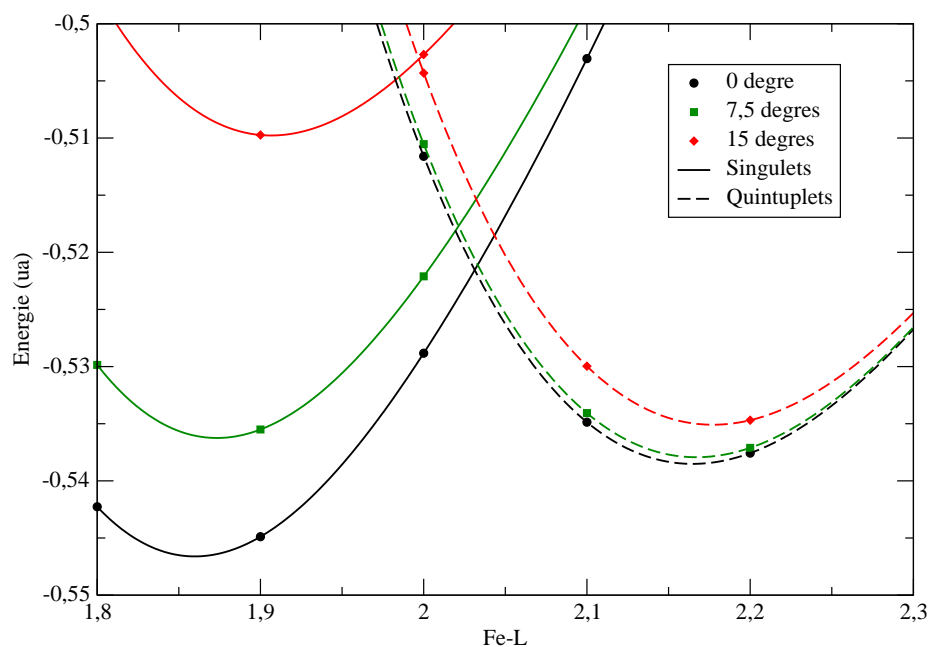


FIGURE 3.1.21: Effet des déformations de première sphère de coordination au niveau CASPT2 sur l'état bas spin et l'état haut spin du  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  pour  $\Phi = 0^\circ$ ;  $7,5^\circ$ ;  $15^\circ$  (shift énergétique de  $1830ua$ ).

La déformation de première sphère de coordination influe donc peu sur l'énergie du fond de puits du quintuplet, beaucoup sur celui du singulet, elle a donc un impact sur la position du point selle et par conséquent sur la hauteur de la barrière. Ainsi,  $\Delta E_{barrière}$  varie linéairement avec  $\Phi$ , passant de  $480\text{meV}$  pour un angle de  $0^\circ$  à  $670\text{meV}$  pour un angle de  $10^\circ$  (Fig : 3.1.22).

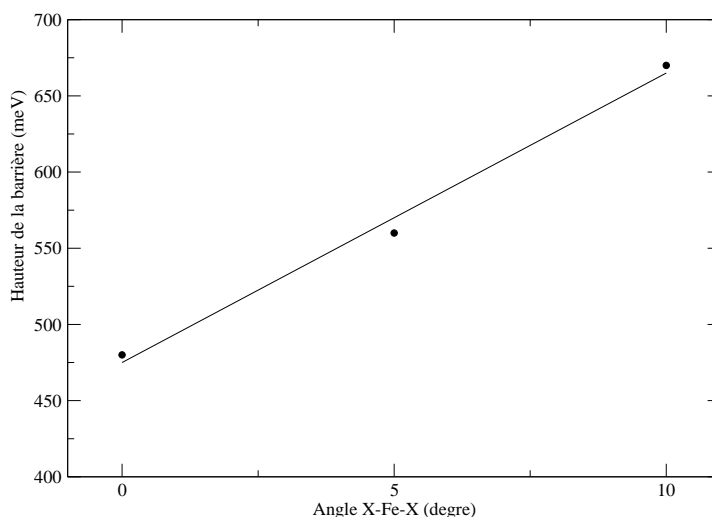


FIGURE 3.1.22: Variation de la hauteur de la barrière en fonction de la déformation de la première sphère de coordination (shift énergétique de  $1830ua$ ).

Cette étude méthodologique permet de mettre en évidence le fait que la déformation à l'octaèdre, déstabilisant principalement l'état BS, déplace le point selle et augmente la hauteur de la barrière. L'augmentation du paramètre de distorsion  $\Theta_{BS}$  (modélisé ici par l'augmentation de l'angle  $\Phi$ ) implique donc un accroissement de la température LIESST.

L'hypothèse de A. Hauser reliant  $T_{\frac{1}{2}}$  à  $\Delta E^0$  permet d'établir une dépendance entre T(LIESST) et  $T_{\frac{1}{2}}$  dans une famille de complexes donnée ( $T_0$  fixé) et d'attribuer cette dépendance à  $\Theta_{BS}$ . Si l'on représente la hauteur de la barrière pour différentes déformations en fonction de la différence d'énergie adiabatique entre les deux fonds de puits (Fig : 3.1.23), on retrouve la pente proposée par J.F. Létard dans son modèle reliant T(LIESST) à  $T_{\frac{1}{2}}$  ( $-0,322$  versus  $-0,3$ ) [122]. La hauteur de la barrière à l'origine ( $534,94\text{meV}$ ) correspondant à  $T_0$  dans la figure 3.1.1 n'a ici aucune signification compte tenu du modèle utilisé (barrière très importante).



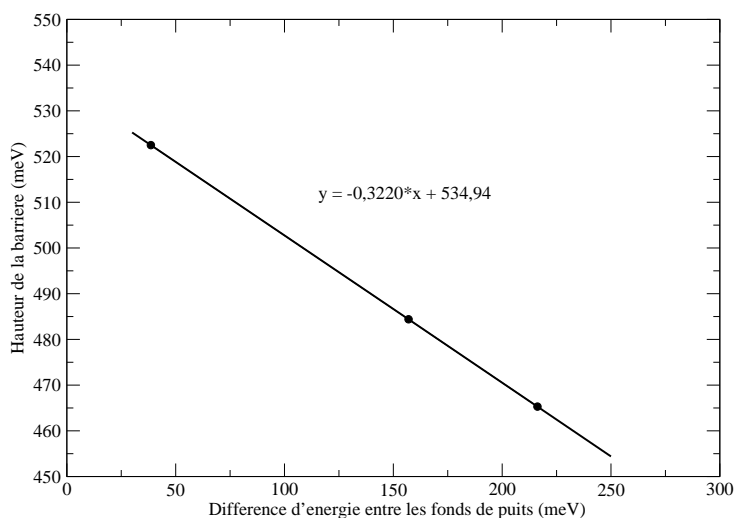


FIGURE 3.1.23: Représentation de la hauteur de la barrière (reliée à  $T(\text{LIESST})$ ) en fonction de la différence d'énergie entre les deux fonds de puits (reliée à  $T_{\frac{1}{2}}$ ).

Il est intéressant de constater que les déformations à l'octaèdre des composés peuvent être également dues à la présence de contre-ions dans le cas de systèmes chargés. Ils sont responsables d'importantes distorsions (interactions intermoléculaires et encombrement stérique) et certains complexes perdent leur propriétés de bistabilité par substitution des contre-ions. Dans le cas du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  le composé transite en présence de  $BF_4^-$  mais reste irrémédiablement HS en présence de  $PF_6^-$ , le quintuplet étant toujours l'état le plus bas en énergie. Il serait intéressant de généraliser le travail que nous venons de présenter à des complexes tridentes en considérant les déformations qui dominent dans ce type de composés. Nous pourrions ainsi comprendre comment la présence d'un contre-ion plutôt qu'un autre autorise ou inhibe la transition de spin.

Dans son étude, J.F. Létard prend uniquement en compte les déformations de première sphère de coordination dans son paramètre  $\Theta$ . Cependant, puisqu'il considère les températures LIESST de systèmes réels, toutes les déformations sont implicitement présentes. Ceci soulève la question à laquelle la section suivante tente de répondre : les déformations de la seconde sphère de coordination influent-elles sur la température LIESST ?

**Déformation affectant la deuxième sphère de coordination** L'orientation de la paire libre de l'azote étant essentiellement imposée par la nature du ligand auquel il appartient, les déformations touchant la seconde sphère de coordination (c'est-à-dire déplaçant les atomes auxquels sont liés ces azotes) modifient l'orientation de la paire libre de l'azote et peuvent fortement affecter les interactions  $\sigma$  entre le métal et les ligands. Il est important de noter que les déformations de seconde sphère, même au sein d'un complexe donné, ne sont pas toutes identiques entre elles et sont affectées par le changement de structure accompagnant la transition de spin. L'amplitude de ces déformations dépend fortement du ligand, varie d'un composé à l'autre et peut être relativement grande (notamment chez certains représentants

de la famille des  $Fe(L)_2(NCS)_2$ . Il faut noter que les interactions (électrostatiques, encombrement stérique) entre les ligands d'un même complexe ou, dans un cristal, entre ligands de complexes voisins, peuvent aussi modifier l'orientation de la paire libre et jouer un rôle appréciable.

Le but de cette partie est d'évaluer les conséquences des déformations de deuxième sphère de coordination sur la forme et la position relative des surfaces de potentiel des état BS et HS au moyen du même complexe modèle  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  que précédemment. Afin de déterminer les déformations pertinentes à imposer au modèle, nous avons étudié en détail le cas du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$ .

Les figures 3.1.16 et 3.1.15 de la section précédente représentent le complexe et les OM anti-liantes métal-ligand. Les figures 3.1.28 et 3.1.29 peuvent aussi aider à visualiser les déformations de seconde sphère et leur évolution avec la transition BS-HS. Les contraintes liées à la nature chimique des ligands induisent de fortes déformations angulaires de la deuxième sphère de coordination du métal. Les paires libres, orientées selon la bissectrice de l'angle  $\widehat{CNC}$  dans les phénantrolines et selon selon l'axe du ligand pour  $NCS^-$ , se recouvrent donc différemment avec les orbitales du métal : dans les structures BS et HS, le doublet non liant des azotes  $N_1$  des phénanthrolines pointe vers le centre métallique ; par contre, en raison de contraintes intra-ligands, la paire libre des deux autres azotes ( $N_2$ ), ne pointe pas vers le centre métallique ; la répulsion électrostatique entre les deux  $NCS^-$  est responsable de l'ouverture de l'angle  $SCN - Fe - NCS$  (modélisés en rouge figure 3.1.24) provoquant une diminution du recouvrement entre la paire libre de l'azote  $sp$  et les orbitales du fer. Le paramètre de déformation de seconde sphère de coordination que nous considérerons dans nos modèles est l'angle  $\varphi$ , représentant l'écart à  $180^\circ$  d'un ligand.

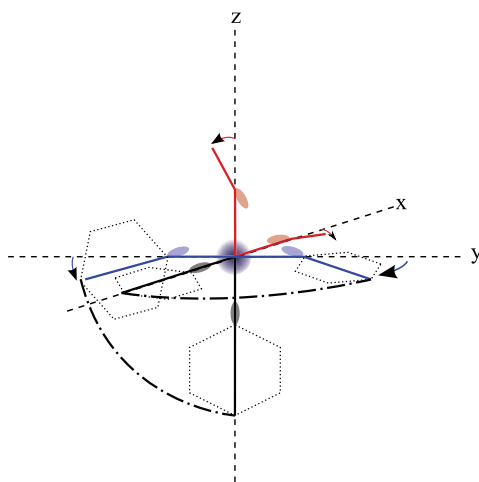


FIGURE 3.1.24: Déformations de seconde sphère de coordination modélisées.

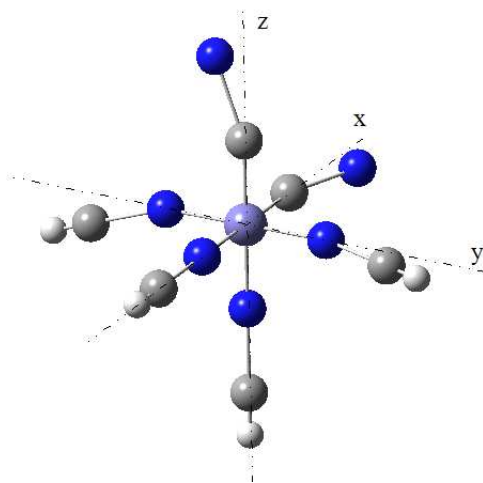


FIGURE 3.1.25:  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  après déformation de la seconde sphère de coordination.

Plusieurs structures du complexe modèle ont donc été construites de façon à reproduire l'orientation des doublets non liants dans le complexe réel (BS et HS). Le doublet non liant des  $NCH$  modélise celui des phénantrolines, les  $CN^-$  modélisant les ligands  $NCS^-$ . Comme précédemment, un seul paramètre angulaire  $\varphi$  est considéré et les distances  $Fe-N$  et  $Fe-C$  restent identiques entre elles. Les courbes de potentiel du singulet et du quintuplet, représentées en fonction de la distance  $Fe-L$  pour trois angles  $\varphi$  (0, 10 et 20 degrés), sont proposées sur la figure 3.1.26.

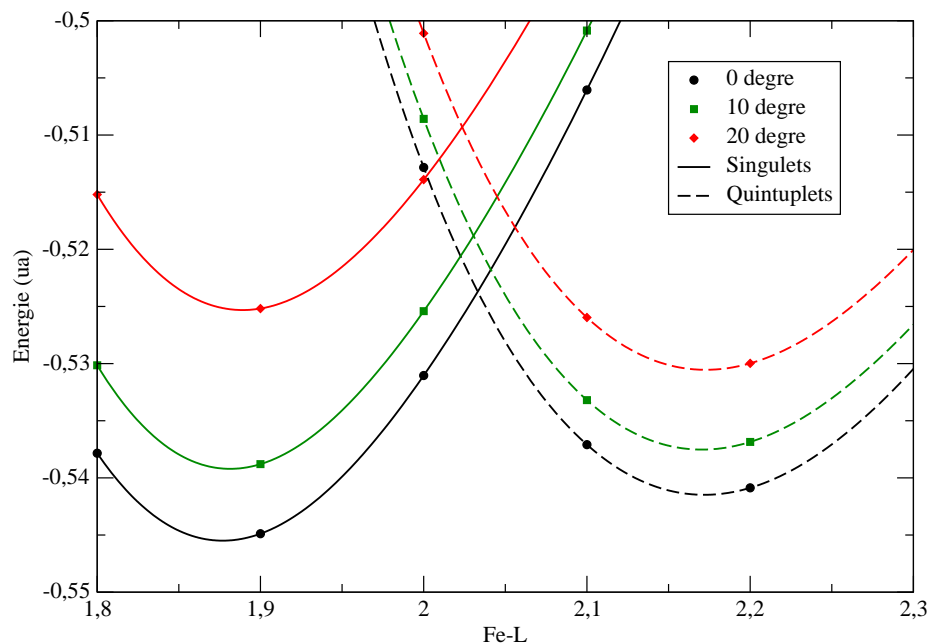


FIGURE 3.1.26: Effet des déformations de seconde sphère de coordination au niveau CASPT2 sur l'état bas spin et l'état haut spin du  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  (shift énergétique de 1830ua).

L'impact énergétique de la déformation sur le singulet est plus faible que celui constaté lors des déformations de première sphère : au fond de puits de l'états BS, pour une déformation de  $10^\circ$  de la deuxième sphère, la déstabilisation du singulet est de  $171\text{meV}$  contre  $471\text{meV}$  pour une déformation  $10^\circ$  de la première sphère.

Alors que l'effet des déformations de première sphère est faible sur l'état HS ( $35\text{meV}$  de déstabilisation au fond du puits pour  $10^\circ$  de déformation), le quintuplet est fortement affecté par la déformation de deuxième sphère ( $108\text{meV}$  pour  $10^\circ$  de déformation de la deuxième sphère au fond du puits).

On retrouve ici les effets des déformations de première sphère de coordination, à savoir une déstabilisation des orbitales  $\sigma$  liante des ligands et une stabilisation des orbitales de type  $e_g$  qui affectent principalement le singulet. Cependant, à cela s'ajoute une interaction stabilisante entre les orbitales des ligands  $CN^-$  et les orbitales de type  $t_{2g}$  du métal. Le singulet, ayant six électrons dans les  $t_{2g}$  - *like*, bénéficie davantage de cette stabilisation que le quintuplet. Il en résulte une forte déstabilisation des états BS et HS avec les déformations touchant la seconde sphère de coordination mais un effet différentiel faible entre les deux états.

Les deux états étant affectés de façon similaire, la hauteur de barrière (Fig : 3.1.27) est peu sensible aux distorsions touchant la seconde sphère de coordination. La différence d'énergie entre le point de croisement et le fond de puits du quintet passe de  $480\text{meV}$  pour un angle de  $0^\circ$  à  $510\text{meV}$  pour un angle de  $10^\circ$  (variation de  $30\text{meV}$ ) soit un impact de la déformation bien moins important en seconde sphère qu'en première sphère de coordination (variation de  $200\text{meV}$  en première sphère).

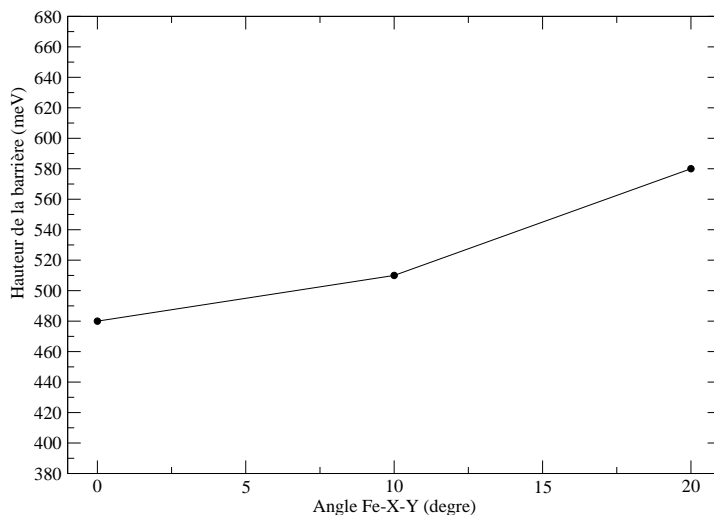


FIGURE 3.1.27: Variation de la hauteur de la barrière en fonction de la déformation de la seconde sphère de coordination.

Nous avons donc montré que les distorsions (par rapport à l'octaèdre) de la première sphère de coordination du métal déstabilisent beaucoup plus fortement l'état BS que l'état

HS alors que les distorsions de deuxième sphère affectent de façon similaire les deux états. L'état HS étant peu affecté par les déformations de première sphère, c'est essentiellement la structure de l'état BS qui gouverne la différence d'énergie de fond de puits.

En conclusion, les déformations de première sphère entraînent simultanément une diminution de la différence d'énergie de fond de puits  $\Delta E^0 = E_{HS} - E_{BS}$  et une augmentation de la hauteur de la barrière depuis l'état HS  $E_{barrière} = E_{selle} - E_{HS}$ .  $T(LIESST)$  étant relié à  $E_{barrière}$  et  $T_{\frac{1}{2}}$  à  $\Delta E^0$ , nous pouvons en déduire que les valeurs de  $T(LIESST)$  et  $T_{\frac{1}{2}}$  sont liées. La représentation de  $E_{barrière}$  en fonction de  $\Delta E^0$  (donc de  $T(LIESST)$  en fonction de  $T_{\frac{1}{2}}$ ) fait apparaître une droite de pente  $-0,32$  (3.1.23), la même que dans la relation empirique  $T(LIESST) = -0,3T_{\frac{1}{2}} + T_0$ .

Le chapitre qui suit s'intéresse aux paramètres structuraux des complexes pouvant expliquer la valeur de  $T_0$  et ses variations d'une famille de composés à l'autre.

### 3.1.2.3 Origine de $T_0$

Si l'écart à l'octaèdre d'un complexe dans son état bas spin influence fortement la température LIESST d'un composé, d'autres facteurs agissent aussi. En effet, certains composés ont des  $T_{\frac{1}{2}}$  proches mais des  $T(LIESST)$  différentes, ils ont donc des différences d'énergie entre fonds de puits similaires mais des hauteurs de barrière différentes. C'est notamment le cas de composés appartenant à différentes familles pour lesquelles, dans la relation  $T(LIESST) = -0,3T_{\frac{1}{2}} + T_0$ , le changement de la denticité des ligands implique un changement du  $T_0$  et donc un  $T(LIESST)$  différent pour un même  $T_{\frac{1}{2}}$ .

Nous avons montré que l'état BS est très sensible aux distorsions de première sphère de coordination  $\Theta_{BS}$  autour de son fond de puits alors que le fond de puits de l'état HS est assez plat quand  $\Theta_{HS}$  varie. Si entre deux complexes  $\Theta_{BS}$  varie,  $\Delta E^0$  et donc  $T_{\frac{1}{2}}$  varient aussi. Ainsi, c'est  $\Theta_{HS}$  qui correspond à la principale déformation permettant d'expliquer que deux composés aient une même  $T_{\frac{1}{2}}$  pour différentes  $T(LIESST)$ .

Posons  $\Delta\Theta = \Theta_{HS} - \Theta_{BS}$  la variation de la déformation observée au cours de la transition BS vers HS. La valeur de  $\Delta\Theta$  serait donc responsable de la valeur de  $T_0$ . Nous verrons par la suite qu'il serait nécessaire de nuancer ces propos, l'attribution de  $T_0$  à une denticité particulière n'étant pas évidente.

La caractérisation des déformations observées lors de la transition BS-HS pour différents complexes de différentes familles est donc nécessaire. Ces déformations dépendent fortement de la nature des ligands. Un système possédant des ligands monodentes neutres est angulairement peu distordu (en première sphère de coordination) au cours de la transition. En revanche, dans le cas de ligands multi-dentes, ces distorsions augmentent avec leur denticité lors de l'élargissement de la sphère de coordination.

Concernant la famille des  $Fe(L)_2(NCS)_2$ , la variation de l'angle  $\Phi$  est due, d'une part, à la rigidité du ligand bidente (au cours de la transition, les distances Fe-L s'allongent entraînant une fermeture de l'angle  $N - \widehat{Fe} - N$ ) et d'autre part à la charge des  $NCS^-$  qui se repoussent entre eux et s'approchent du ligand  $L$  le plus proche quand augmentent des distances  $Fe - L$ . Ces phénomènes sont illustrés sur la figure 3.1.28) dans le cas du  $Fe(Phen)_2(NCS)_2$  où l'on

peut constater que l'azote  $N_1$  de chaque phénantroline n'est que peu affecté par la déformation. Les déformations de seconde sphère de coordination y sont également représentées. Le doublet non liant de l'azote  $N_1$  pointe vers le métal ( $\varphi_{BS} \sim 0^\circ$ ) tandis que la paire libre de  $N_2$  fait un angle  $\varphi'_{BS}$  non nul avec le métal à la géométrie BS. Lors de la transition, l'angle  $\varphi$  diminue et s'annule dans la structure HS ( $\varphi_{HS} \sim \varphi'_{HS} \sim 0^\circ$ ). Les distorsions affectant les  $NCS^-$  sont similaires à celles concernant l'azote  $N_2$  : accroissement de l'écart à l'octaèdre en première sphère et diminution de l'angle  $\varphi$ .

Les déformations induites par la seconde sphère de coordination et leurs variations au cours de la transition dépendent cependant énormément du complexe considéré et chaque cas particulier devrait être considéré. Au sein de la famille des  $Fe(L)_2(NCS)_2$ , la substitution d'un ligand bidenté par un autre modifie ces déformations (modification des contraintes intraligand) mais également le comportement des  $NCS^-$  (sans doute à cause des interactions entre ligands de complexes voisins). Il est donc difficile de généraliser leur comportement et de prédire leur sens d'évolution. Pour une déformation bien identifiée, il est en revanche possible de suivre l'évolution de la barrière au cours de la transition et donc de prédire comment cette déformation influe sur  $T(LIESST)$ .

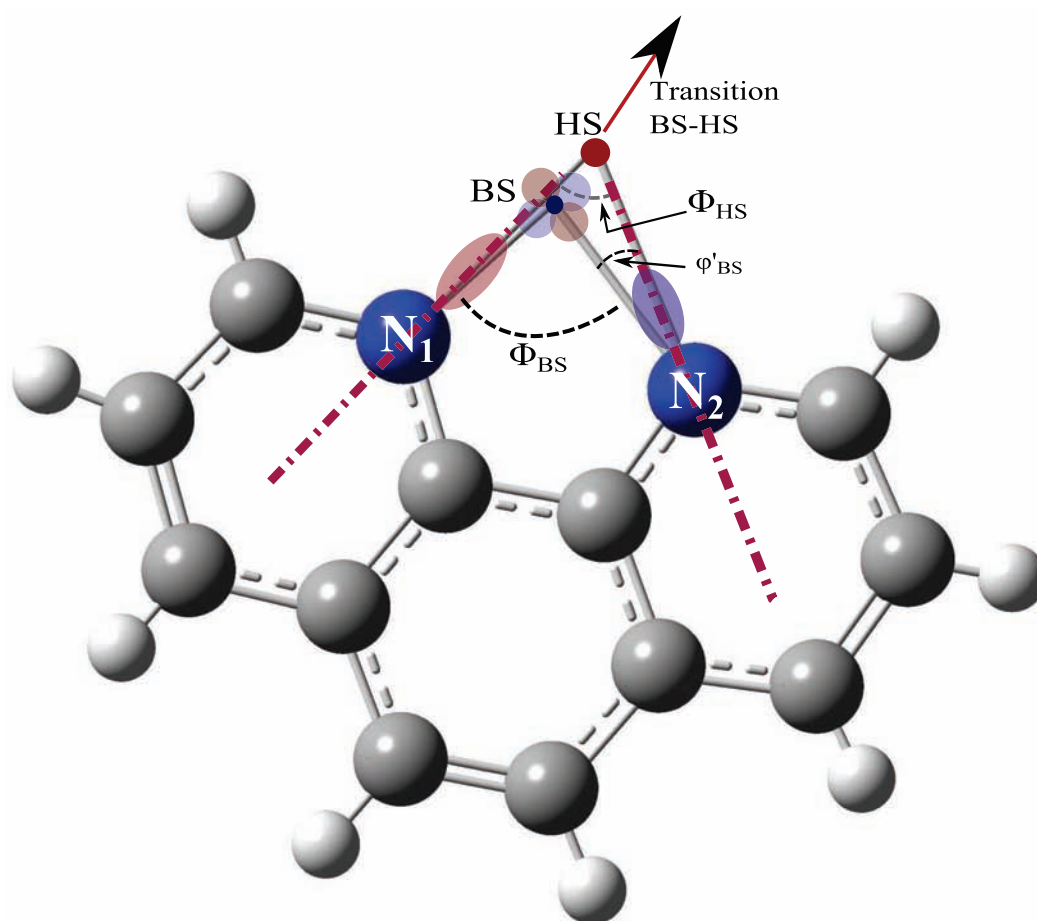


FIGURE 3.1.28: Exemple de déformations de première et seconde sphère au cours de la transition de spin dans le cas d'un ligand bidente (phénanthroline).  $\Phi_{BS}$  l'angle  $N - \widehat{Fe} - N$  à la géométrie d'équilibre du singulet,  $\Phi_{HS}$  à celle du quintuplet et  $\varphi'_{BS}$  l'angle du doublet non liant avec le métal dans la structure BS.

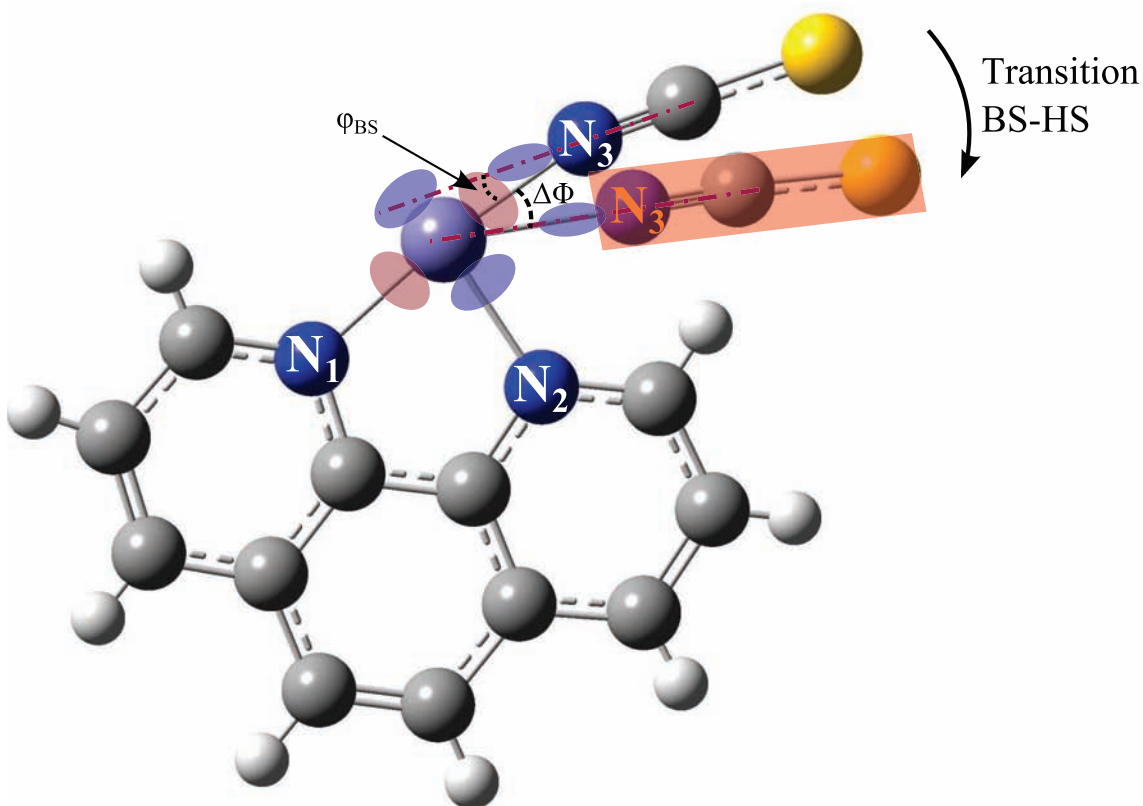


FIGURE 3.1.29: Exemple de déformations de première et seconde sphère au cours de la transition de spin dans le cas d'un ligand monodente NCS dans un composé de la famille des  $Fe(L)_2(NCS)_2$  (ici  $Fe(Phen)_2(NCS)_2$ ).  $\Delta\Phi$  est la variation de l'angle  $N-Fe-N$  entre la structure à la géométrie d'équilibre du singulet et celle à la géométrie d'équilibre du quintuplet.  $\varphi'_{BS}$  représente l'angle du doublet non liant de l'azote avec le métal dans la structure BS.

**Déformations angulaires de la première sphère de coordination au cours de la transition** Bien qu'*a priori* la corrélation entre  $\Delta\Theta$  et  $T_0$  dût être mise en évidence par une étude sur des composés présentant des ligands de denticité différente, nous avons voulu évaluer l'effet de  $\Delta\Theta$  au sein d'une même famille. En effet, dans le cas des composés de type  $Fe(L)_2(NCS)_2$ , la nature du ligand  $L$  induit d'importants changements de la valeur de  $\Delta\Theta$  dus à la position relative des ligands bidentes entre eux mais aussi à la position des  $NCS^-$  [122].

L'effet de la variation des distorsions de première sphère au cours de la transition de spin est étudié à partir du complexe modèle  $Fe(NCH)_4(CN)_2$ . Contrairement à ce qui a été présenté précédemment (courbes de potentiel pour une déformation angulaire identique des structures BS et HS), nous considérons ici, comme observés dans les composés réels, une variation des déformations angulaires entre les états BS et HS. La figure 3.1.30 représente les courbes de potentiel des deux états selon la coordonnée reliant les deux fonds de puits dans



le cas où la sphère de coordination au fond de puits de l'état BS est octaédrique et que la structure du fond de puits HS connaît des distorsions de plus en plus importantes. Les énergies ont été tracées en fonction de  $\Delta\Phi$  (écart à  $90^\circ$  de tous les angles  $\widehat{ligand - Fe - ligand}$ ) plutôt que  $\Delta\Theta$  plus compliqué à déterminer, ces deux angles étant dépendants l'un de l'autre.

On constate que la hauteur de la barrière augmente avec  $\Delta\Phi$ . En effet, l'énergie des fonds de puits varie peu (la déformation angulaire à la géométrie d'équilibre du singulet étant fixée et le fond de puits HS étant peu sensible aux déformations) alors que la courbure de l'état BS est considérablement affectée (passage d'une structure BS octaédrique à une structure HS où  $\Phi$  a augmenté). Cela induit une augmentation de l'énergie du point selle avec  $\Delta\Phi$  et explique l'accroissement de la hauteur de la barrière.

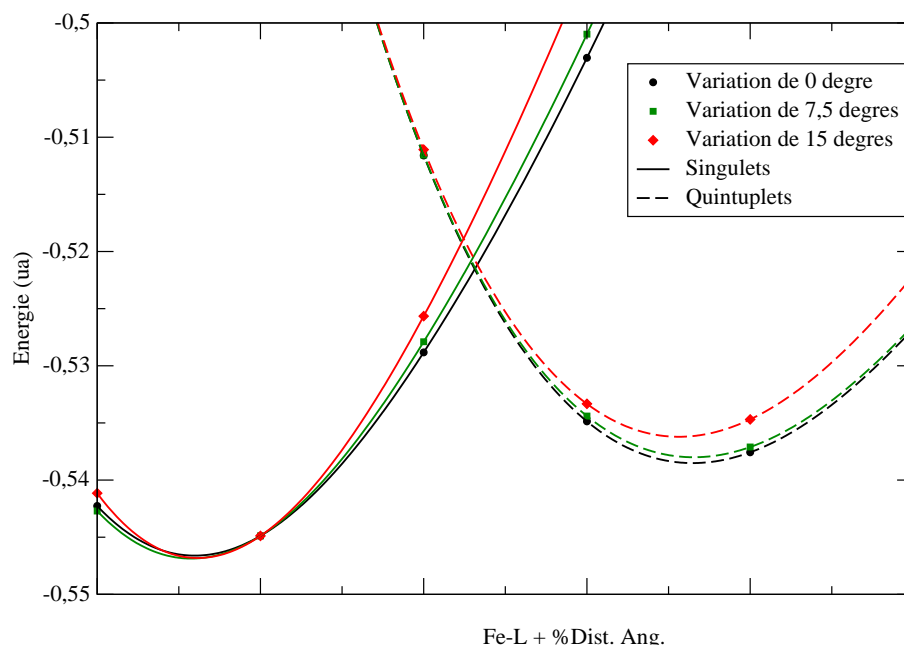


FIGURE 3.1.30: Effet des déformations de première sphère de coordination au niveau CASPT2 sur l'état bas spin et l'état haut spin du  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  pour une variation de déformation entre la géométrie d'équilibre du singulet et celle du quintuplet  $\Delta\Phi = 0^\circ; 7,5^\circ; 15^\circ$  (déformation à la géométrie d'équilibre du singulet fixée à 0, shift énergétique de  $1830ua$ ).

La figure 3.1.31 représente la variation de la hauteur de la barrière (en kelvin) en fonction de la variation d'un angle moyen  $\langle\Delta\Phi\rangle$  ( $\langle\Delta\Phi\rangle = \frac{\sum_{i=1}^{12} \Delta\Phi_i}{12}$ ). Notons une intrigante coïncidence : la pente obtenue est très proche de celle de la courbe réalisée par Létard si l'on ramène  $\Delta\Theta$  à la variation moyenne par angle (pente de 20).

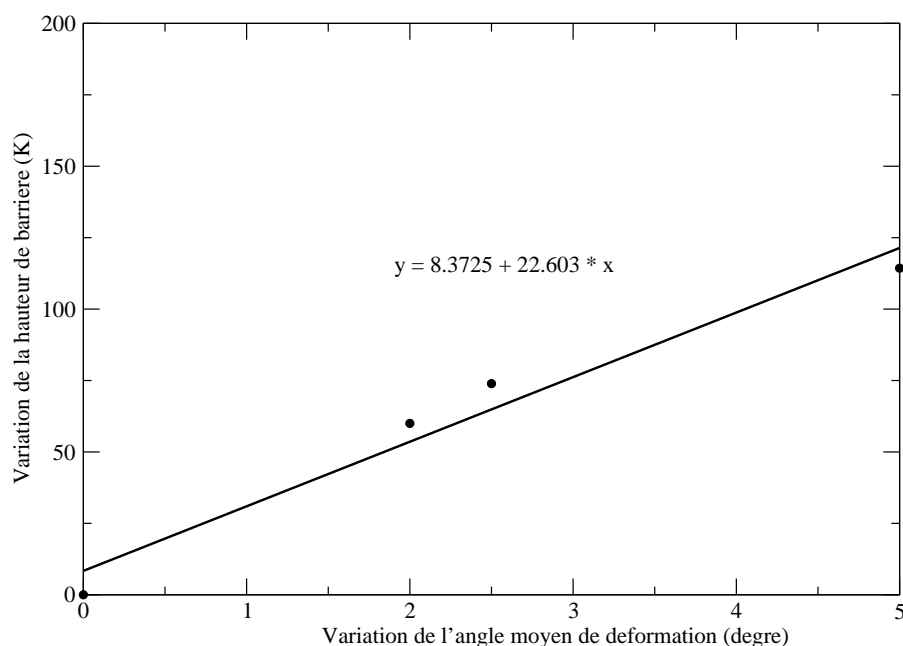


FIGURE 3.1.31: Variation de la hauteur de la barriere dans le modèle en kelvin en fonction de la variation d'un angle moyen  $\langle \Delta\Phi \rangle$  en degré.

La variation structurale au cours de la transition ( $\Delta\Theta$ ) n'entraîne pas de modification majeure de  $\Delta E^0$  (et donc de  $T_{\frac{1}{2}}$ ) mais modifie la hauteur de la barrière, soit  $T$  (LIESST). D'après la relation  $T(LIESST) = -0,3.T_{\frac{1}{2}} + T_0$ , cela signifie que  $\Delta\Theta$  est relié à  $T_0$ .

#### Influence des modifications de la seconde sphère de coordination sur la transition

Comme expliqué précédemment, l'effet des variations des déformations de la seconde sphère de coordination est extrêmement compliqué,  $\Delta\varphi$  pouvant contribuer à accroître ou abaisser la barrière selon l'orientation de la paire libre des azotes et les variations du recouvrement avec les orbitales métalliques entre l'état BS et HS. Cependant, on peut constater que si  $\varphi$  diminue au cours de la transition du bas spin vers le haut spin (comme dans le  $Fe(Phen)_2(NCS)_2$ ), la hauteur de la barrière augmente et  $\Delta E^0$  diminue. Ce cas est illustré sur la figure 3.1.32 dans le cadre de déformations exagérées de façon à rendre visible l'effet des déformations sur les courbes de potentiel. En revanche, si  $\varphi$  augmente ou que sa variation entraîne une diminution du recouvrement entre la paire libre des azotes et les orbitales métalliques lors de la commutation,  $\Delta E_{barrière}$  diminue et  $\Delta E^0$  augmente.

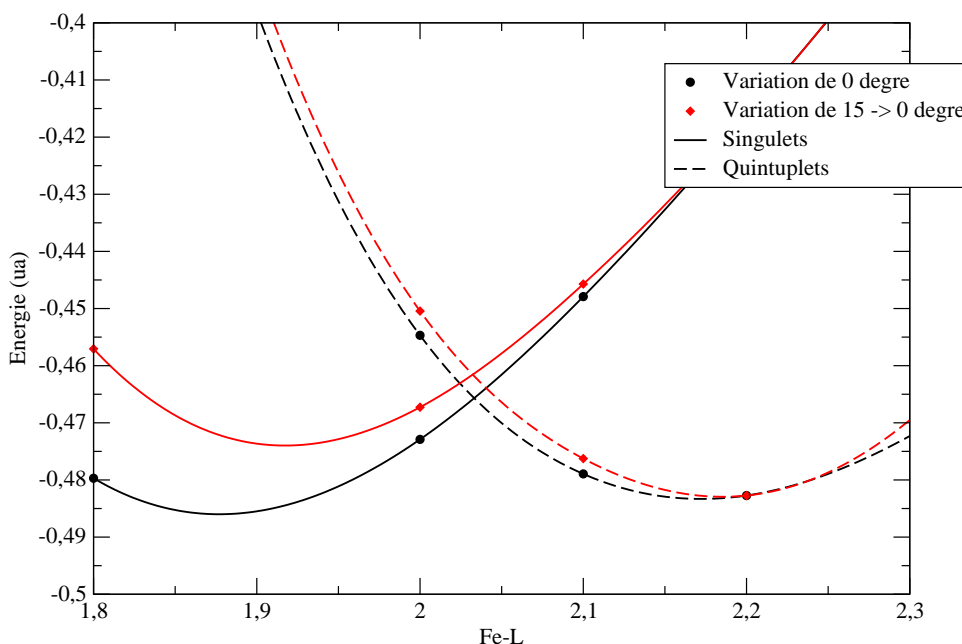


FIGURE 3.1.32: Effet des déformations de première sphère de coordination au niveau CASPT2 sur l'état bas spin et l'état haut spin du  $Fe(NCH)_4(CN)_2$  pour une variation de déformation entre la géométrie d'équilibre du singulet et celle du quintuplet  $\Delta\varphi = 0^\circ; 15^\circ$  (déformation à la géométrie d'équilibre du quintuplet fixée à 0, shift énergétique de 1830ua).

Nous avons mis en évidence la dépendance de la température LIESST aux distorsions du complexe et tout particulièrement aux déformations de la première sphère de coordination (élongations et déformations angulaires). Cependant l'objectif premier est l'étude de la température LIESST de composés réels et tout particulièrement celle des complexes de la famille des  $Fe(L)_2(NCS)_2$  à partir de calculs *ab initio*. Cela n'est pas possible avec le modèle constitué de ligands monodentes défini précédemment, adapté pour une rationalisation de la relation  $T(LIESST)$ -déformations, mais trop approximatif quand il s'agit d'apporter une description précise des complexes. Nous avons donc construit un nouveau modèle permettant de prendre en compte très précisément les interactions fer-ligands des composés étudiés par les expérimentateurs [122].

### 3.1.3 Modélisation de complexes de la famille des $Fe(L)_2(NCS)_2$

Ce nouveau modèle, beaucoup plus réaliste, est constitué d'un centre de  $Fe^{2+}$ , de deux ligands bidentes  $N_2C_4H_6$  et de deux ligands monodentes  $NCS^-$ . Il est représenté sur la figure 3.1.33. Le ligand bidente a été construit en conservant les N liés au métal et les C auxquels ils sont liés et en substituant les liaisons des C au reste du ligand réel par des liaisons C-H. Les azotes sont alors dans le même état d'hybridation ( $sp^2$ ) que dans le complexe réel. La position des atomes dans le complexe modèle est tirée des structures expérimentales HS et BS du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$ .

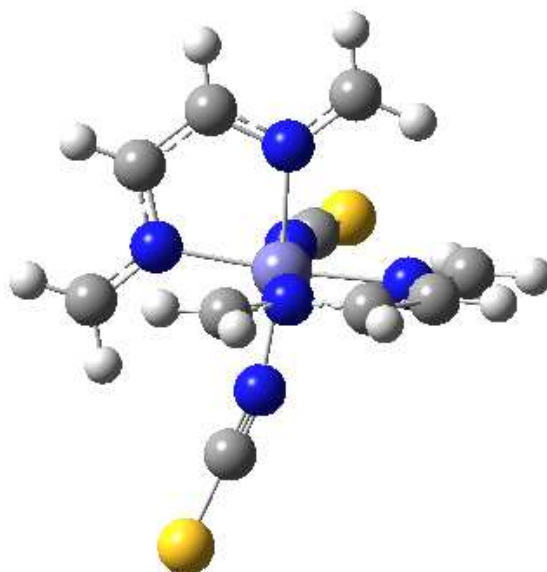


FIGURE 3.1.33: Composé modèle  $Fe(N_2C_4H_6)_2(NCS)_2$

Afin de tester la validité de notre modèle à reproduire les propriétés de complexes réels, nous avons choisi de comparer ses courbes de potentiel à celles du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$ , composé de la famille des  $Fe(L)_2(NCS)_2$  dont le nombre d'atomes est assez petit pour permettre l'étude du complexe entier au niveau CASPT2 avec des bases atomiques suffisamment riches (Base 3). Deux espaces actifs ont été utilisés, le premier considérant les six électrons  $3d$  et dix OM (CAS[6,10]), le second, *a priori* plus précis, considérant aussi les électrons des OM  $\sigma$  liantes Fe-N (CAS[10,12]). La coordonnée  $Q$  est toujours la déformation linéaire de la structure expérimentale BS à la structure expérimentale HS (structures expérimentales basse température du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$ , [129]), choix corroboré par l'étude sur les déformations (position du point de croisement sur cette coordonnée de réaction). Les courbes correspondantes sont données sur les figures 3.1.34, 3.1.35, 3.1.36 et 3.1.37.

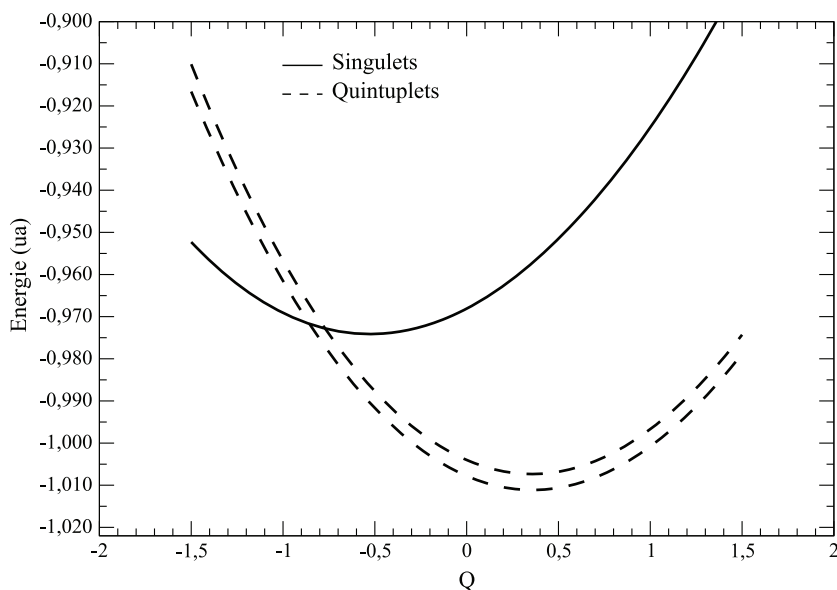


FIGURE 3.1.34: Courbes de potentiel CASPT2 de l'état fondamental et des deux premiers quintuplets du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  (IPEA=0,25 ; CAS[6,10]). La variable  $Q$  caractérise une déformation linéaire de la structure expérimentale BS (-1) à celle HS (1) (shift énergétique de 1830ua).

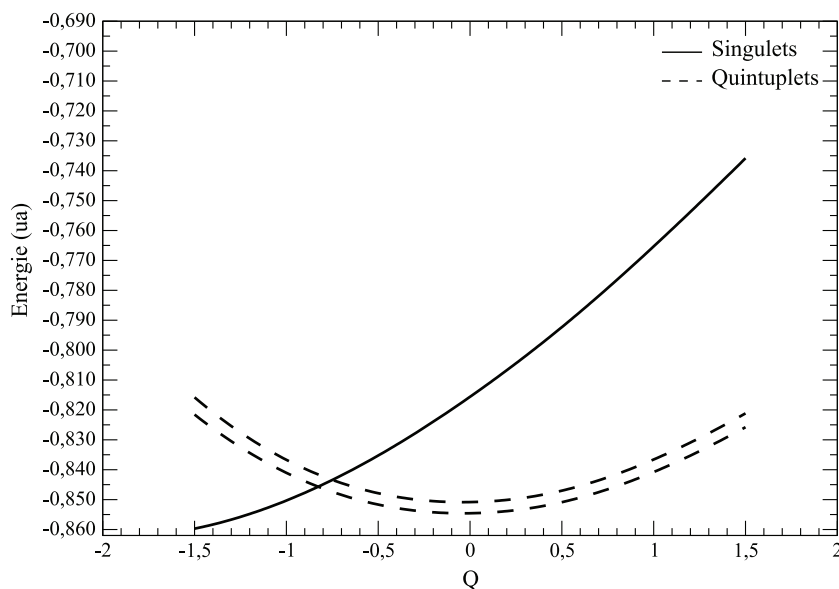


FIGURE 3.1.35: Courbes de potentiel CASPT2 de l'état fondamental et des deux premiers quintuplets du composé modèle  $Fe(N_2C_4H_6)_2(NCS)_2$  (IPEA=0,25 ; CAS[6,10]).  $Q$  caractérise une déformation linéaire de la structure BS (-1) à celle HS (1) (shift énergétique de 1830ua).

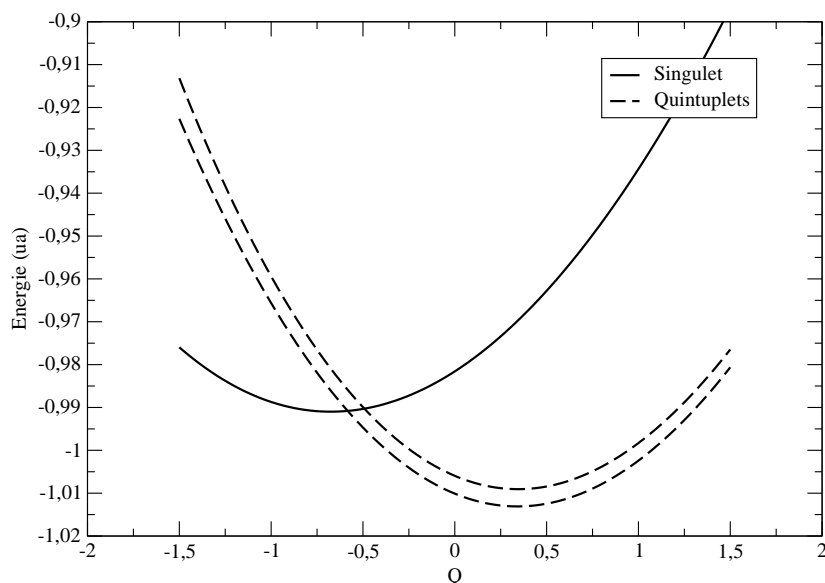


FIGURE 3.1.36: Courbes de potentiel CASPT2 de l'état fondamental et des deux premiers quintuplets du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  (IPEA=0,25 ; CAS[10,12]).  $Q$  caractérise une déformation linéaire de la structure expérimentale BS (-1) à celle HS (1) (shift énergétique de 1830ua).

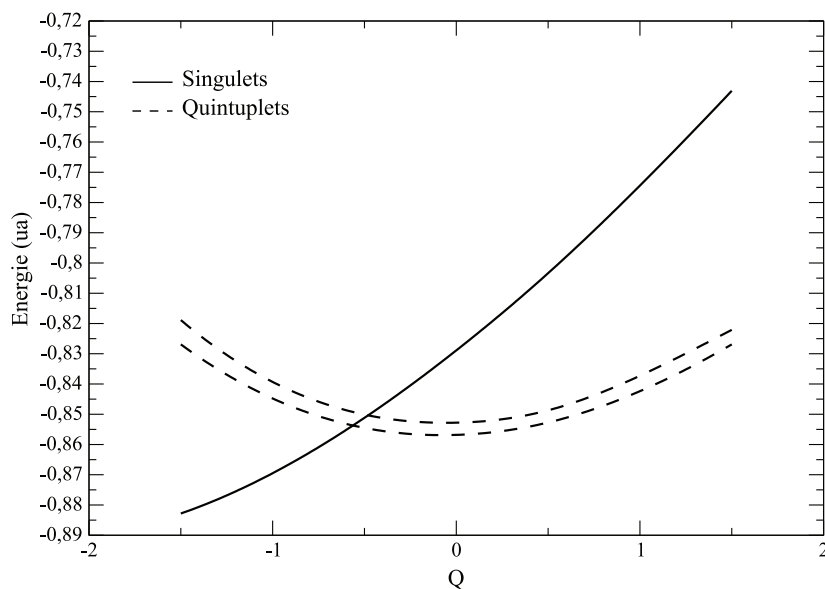


FIGURE 3.1.37: Courbes de potentiel CASPT2 de l'état fondamental et des deux premiers quintuplets du composé modèle  $Fe(N_2C_4H_6)_2(NCS)_2$  (IPEA=0,25 ; CAS[10,12]).  $Q$  caractérise une déformation linéaire de la structure BS (-1) à celle HS (1) (shift énergétique de 1830ua).

Les courbes de potentiel du modèle semblent ne correspondre en rien aux courbes du

complexe réel. On peut cependant noter que le spectre énergétique vertical (écart énergétique singulet-quintuplet pour une structure donnée) du composé modèle est très proche de celui du complexe réel (Tab : 3.2 et 3.3). Ce spectre, gouverné par les interactions métal-ligands, étant correctement reproduit, nous pouvons espérer que notre modèle prend en compte précisément ces interactions et que les différences proviennent de la mauvaise description des interactions intra-ligands (au sein des pseudo phénanthrolines) et inter-ligands .

	Structure BS (-1)	Structure intermédiaire (0)	Structure HS (1)
Modèle	250meV	-1060meV	-2050meV
$Fe(phen)_2(NCS)_2$	210meV	-1080meV	-2060meV

TABLE 3.2: Différences d'énergie CASPT2 (CAS[6,10]) entre le singulet fondamental et le premier quintuplet à différentes géométries dans le cas du complexe réel et du modèle.

	Structure BS (-1)	Structure intermédiaire (0)	Structure HS (1)
Modèle	670meV	-760meV	-1850meV
$Fe(phen)_2(NCS)_2$	630meV	-775meV	-1850meV

TABLE 3.3: Différences d'énergie CASPT2 (CAS[10,12]) entre le singulet fondamental et le premier quintuplet à différentes géométries dans le cas du complexe réel et du modèle.

Il a donc été nécessaire d'identifier les défaillances de notre modèle et d'apporter les corrections adaptées. Il convient de substituer aux interactions intra et inter-ligands mal calculées avec le modèle, les interactions exactes du complexe réel. La méthode employée à cet effet est la suivante (schématisée sur la figure 3.1.38) :

▷ calcul de l'énergie  $E_{ligand\ modèle}$  du complexe *modèle* pour lequel le  $Fe^{2+}$  a été remplacé par une charge ponctuelle 2+ entourée d'une TIP permettant d'éviter une polarisation excessive des électrons vers la charge (calcul uniquement des interactions inter et intra-ligands du complexe modèle en tenant compte des effets électrostatiques liés à la charge du métal) ;

▷ calcul de l'énergie  $E_{ligand\ réel}$  du complexe réel pour lequel le  $Fe^{2+}$  a été remplacé par une charge ponctuelle 2+ entourée d'une TIP (le seul calcul à effectuer est celui des interactions inter et intra-ligands du complexe réel en tenant compte des effets électrostatiques liés à la charge du métal) ;

▷ la correction est ensuite calculée ainsi :  $E_{corrigée} = E_{modèle} - E_{ligand\ modèle} + E_{ligand\ réel}$ , où  $E_{modèle}$  est l'énergie du complexe modèle (avec  $Fe^{2+}$  traité explicitement) avant correction.

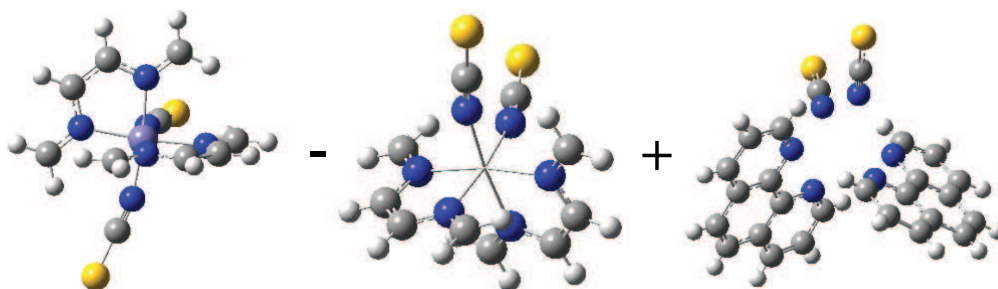


FIGURE 3.1.38: Correction permettant la prise en compte des interactions inter et intra ligands du complexe réel ( $E_{corrigée} = E_{modèle} - E_{ligand\ modèle} + E_{ligand\ réel}$ ).

Les courbes de potentiel du composé modèle après correction sont présentées sur la figure 3.1.39. On peut voir que les courbes de potentiel sont strictement identiques, même en énergies absolues, à celles du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$ , les courbes d'énergie potentielle se superposant parfaitement.

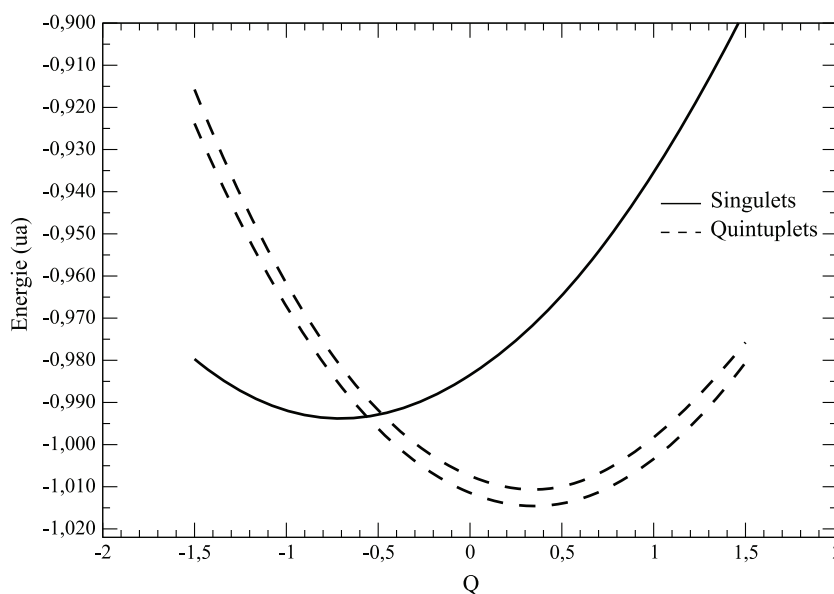


FIGURE 3.1.39: Courbes de potentiel CASPT2 après correction de l'état fondamental et des deux premiers quintuplets du composé modèle  $Fe(N_2C_4H_6)_2(NCS)_2$  (IPEA=0,25; CAS[10,12]; structures BT).  $Q$  caractérise une déformation linéaire de la structure BS (-1) à la celle HS (1) (shift énergétique de 1830ua).

La validité du modèle a finalement été testée sur le composé  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  (structures expérimentales basse température [131]) pouvant lui aussi être traité entièrement au niveau CASPT2. Compte tenu de l'important temps de calcul nécessaire pour établir les courbes de potentiel du complexe réel, les calculs n'ont été effectués que sur deux structures. Les résultats sont présentés sur la figure 3.1.40. Les valeurs obtenues à partir du modèle



(en apportant la correction adaptée) fournissent ici aussi les énergies exactes du complexe complet.

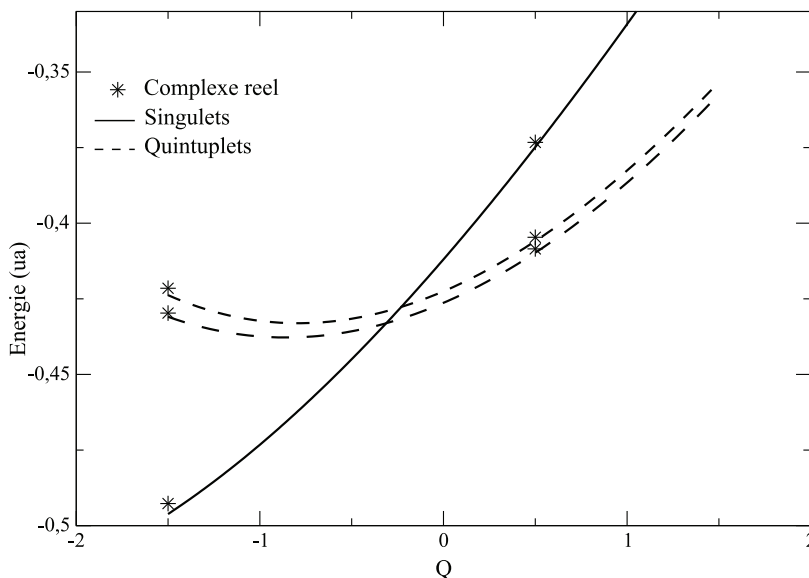


FIGURE 3.1.40: Courbes de potentiel CASPT2 après correction de l'état fondamental et des deux premiers quintuplets du composé modèle  $Fe(N_2C_4H_6)_2(NCSe)_2$  (IPEA=0,25; CAS[10,12]) et énergies du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  à deux géométries.  $Q$  caractérise une déformation linéaire de la structure BS (-1) à la celle HS (1) (shift énergétique de 1830ua).

Cependant, nous pouvons constater que les courbes de potentiel sont aberrantes : le puits BS du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  est beaucoup plus haut que celui du HS ; le fond de puits HS du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  est inclus dans le puits BS. Après de nombreuses tentatives infructueuses de correction (enrichissement des bases atomiques, modification du nombre d'états pris en compte pour obtenir les OM *state average* du singulet, élargissement de l'espace actif), nous nous sommes aperçus du mauvais positionnement des hydrogènes dans les structures cristallographiques (distances C-H beaucoup trop courtes).

Afin d'évaluer l'impact du positionnement des hydrogènes, des structures cristallographiques haute température du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  pour lesquelles les distances C-H sont raisonnables ont été considérées (100K pour l'état BS et  $\sim 300$ K pour l'état HS [130]). Les résultats obtenus à partir de ces structures sur le système complet attestent une fois encore de la très grande précision de notre modèle (3.1.41 et 3.1.42). Les courbes de potentiel présentent une faible différence d'énergie entre fonds de puits bien que l'état HS soit le plus bas en énergie. L'augmentation de la valeur de l'IPEA (réalisée uniquement sur le modèle) montre que l'on peut aisément rétablir l'ordre énergétique ( $\Delta E^0 > 0$ ).

Les distances C-H sont donc bien à l'origine du mauvais positionnement des fonds de puits des courbes de potentiel précédentes.

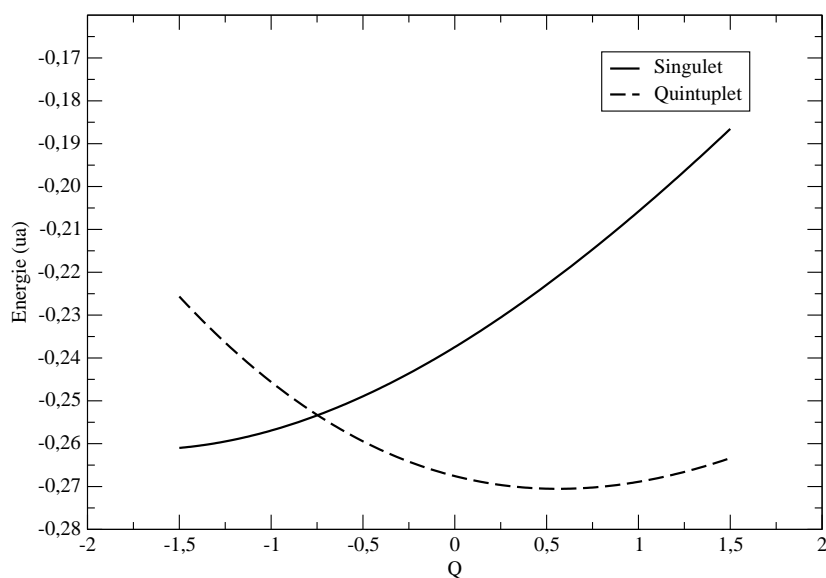


FIGURE 3.1.41: Courbes de potentiel CASPT2 de l'état fondamental et du premier quintuplet du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  (IPEA=0,25; CAS[10,12]; structures HT).  $Q$  caractérise une déformation linéaire de la structure expérimentale BS (-1) à celle HS (1) (shift énergétique de  $1830ua$ ).

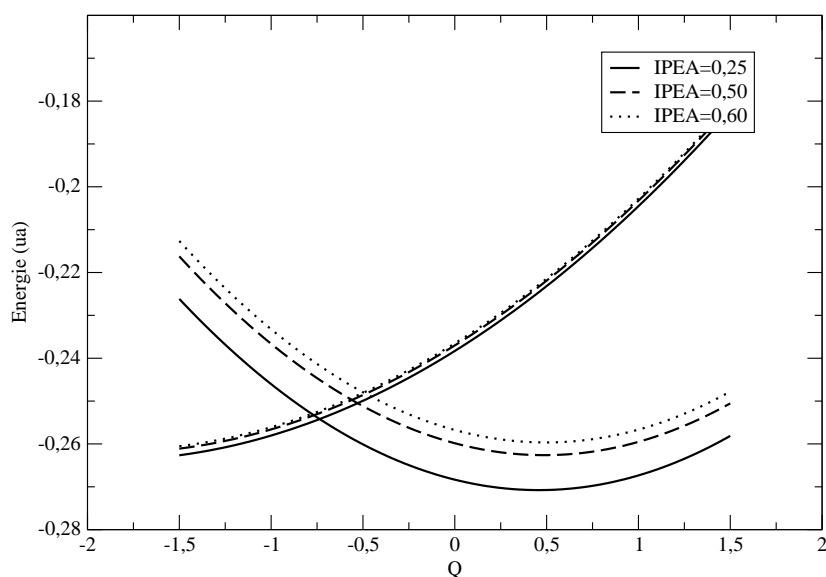


FIGURE 3.1.42: Courbes de potentiel CASPT2 après correction de l'état fondamental et du premier quintuplet du composé modèle  $Fe(N_2C_4H_6)_2(NCS)_2$  (IPEA=0,25-0,5-0,6; CAS[10,12]) en fonction d'une déformation linéaire entre les structure BS (-1) et HS (1) (shift énergétique de  $1830ua$ ).

Il est donc nécessaire d'optimiser la position des hydrogènes dans les structures BT précé-

dentes. L'optimisation a été réalisée (DFT-B3LYP, en maintenant fixe la position de tous les autres atomes) pour les structures BS et HS du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  et du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$ . Les courbes obtenues à partir du modèle, présentées sur les figures 3.1.43 et 3.1.44, sont beaucoup plus réalistes ( $\Delta E^0$  très faible), même si le fond de puits BS du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  est légèrement au-dessus du HS. L'effet produit par l'amélioration des bases (voir étude méthodologique) ou par l'augmentation de la valeur de l'IPEA laisse penser qu'un ordre énergétique correct pourrait être retrouvé. On note également que les géométries d'équilibre des deux états sont décalées vers des distances  $Fe - N$  plus courtes que celles déterminées expérimentalement.

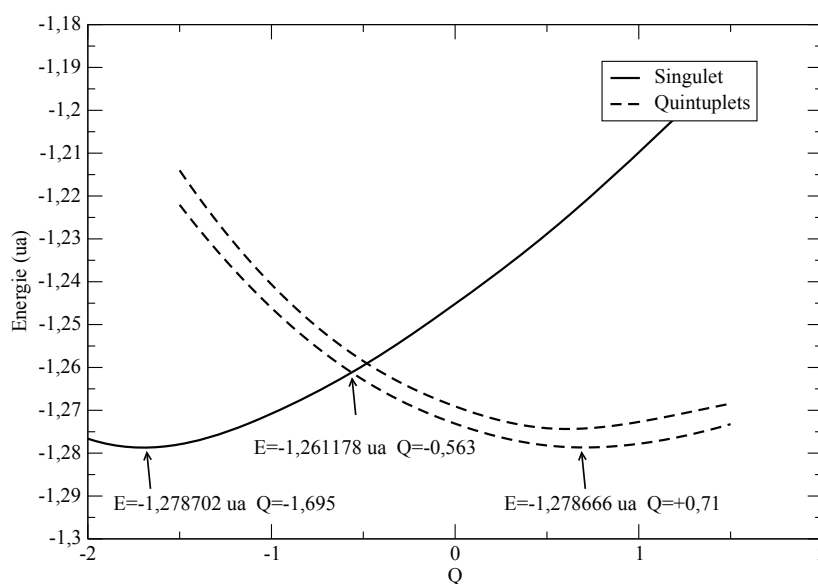


FIGURE 3.1.43: Courbes de potentiel CASPT2 après correction de l'état fondamental et des deux premiers quintuplets du composé modèle  $Fe(N_2C_4H_6)_2(NCS)_2$  (IPEA=0,25; CAS[10,12]) à partir des structures BT du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  (dont les positions des hydrogènes ont été optimisées).  $Q$  caractérise une déformation linéaire de la structure BS (-1) à la celle HS (1) (shift énergétique de 1830ua).

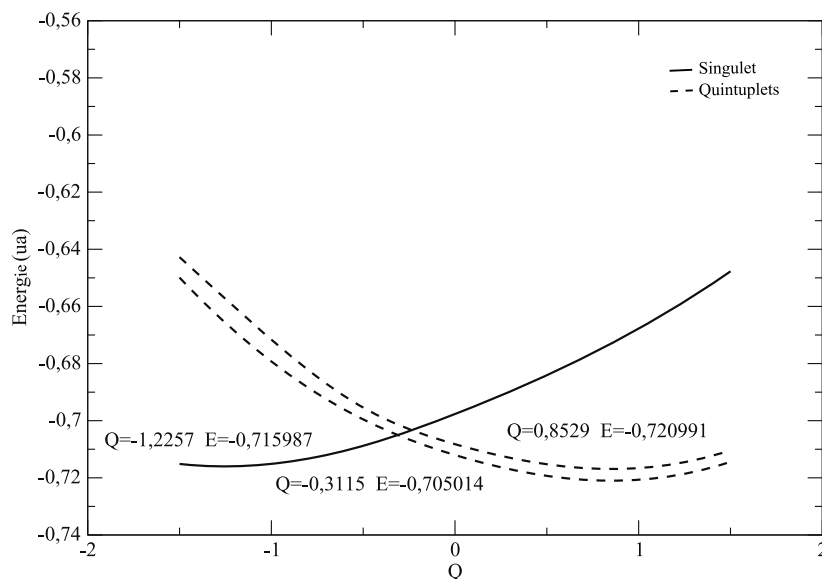


FIGURE 3.1.44: Courbes de potentiel CASPT2 après correction de l'état fondamental et des deux premiers quintuplets du composé modèle  $Fe(N_2C_4H_6)_2(NCSe)_2$  (IPEA=0,25; CAS[10,12]) à partir des structures BT du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  (dont les positions des hydrogènes ont été optimisées).  $Q$  caractérise une déformation linéaire de la structure BS (-1) à la celle HS (1) (shift énergétique de 1830ua).

Les valeurs de  $\Delta E_{barrière}$  et  $\Delta E^0$  qui peuvent être extraites de ces calculs ne permettent pas de retrouver la relation expérimentale entre  $T(LIESST)$  et  $T_{\frac{1}{2}}$ . Des bases atomiques plus riches sont nécessaires pour obtenir des résultats suffisamment précis pour espérer corroborer la relation phénoménologique  $T(LIESST) = -0,3.T_{\frac{1}{2}} + T_0$ .

L'intérêt du modèle et de la méthode proposés vient du gain considérable de temps de calcul nécessaire par rapport à l'étude du complexe entier. En effet, l'étape dans laquelle le  $Fe^{2+}$  est traité explicitement nécessite des calculs de type CASPT2 sur un espace actif CAS[10,12]. Elle est prohibitive lorsque le nombre d'atomes est important. Dans notre modèle, ce nombre est très limité et les deux calculs supplémentaires apportant les corrections nécessaires sont eux très peu coûteux (de type MP2, le fer étant remplacé par une charge, il n'y a pas de couches ouvertes).

Nous avons donc défini un modèle qui permet une étude précise à un coût réduit de complexes du type  $Fe(L)_2(NCS)_2$  et autorise des calculs utilisant des bases d'OA extrêmement riches. Ce travail ouvre donc la voie à une étude systématique des représentants de cette famille qui permettra d'obtenir des courbes de potentiel suffisamment précises pour corroborer la relation empirique entre  $T(LIESST)$  et  $T_{\frac{1}{2}}$ . La modélisation du  $Fe(PM - Bia)_2(NCS)_2$  et  $Fe(PM - Aza)_2(NCS)_2$  est en cours.

De plus, la méthode proposée autorise l'étude de composés d'autres familles, le modèle pouvant être facilement adapté à des complexes monodentes ou tridentes. Cela devrait permettre de confirmer les premiers résultats présentés précédemment et de mettre en évidence

la relation entre  $T_0$  et la densité des ligands.

Au-delà des calculs que nous avons effectués sur des complexes isolés, il serait intéressant d'apporter les lumières de la chimie quantique sur l'importance des interactions inter-complexes et sur leurs effets sur la hauteur de la barrière et les différences d'énergie entre les fonds de puits. En effet, dès 1985, Hauser introduit l'idée que le cristal peut être vu comme un réseau, chaque centre étant couplé aux autres par des interactions élastiques[132]. Ces interactions sont stabilisantes et augmentent avec la diminution de la sphère de coordination des complexes (diminution de la distance inter-complexe). L'état énergétiquement favorisé est donc le singulet. Il définit une pression image, force appliquée sur chaque complexe par ses voisins, qui augmente avec le pourcentage de centres bas spin dans le cristal. Plus le pourcentage de complexes BS dans le cristal est important, plus la pression image augmente et plus le singulet est stabilisé par rapport au quintuplet. La différence d'énergie adiabatique entre le singulet et le quintuplet dépend donc de l'environnement. Ainsi, les effets électrostatiques ou les forces de Van der Waals peuvent contribuer à stabiliser principalement le singulet [107, 133] et permettre de retrouver un état bas spin fondamental. Une étude est en cours pour prendre en considération les interactions complexe-complexe afin d'affiner le modèle construit.

### 3.2 Exploration DFT et WFT des mécanismes électroniques microscopiques à l'œuvre lors de la transition de spin photo-induite

Les propriétés photo-physiques des composés à effet LIESST suscitent l'engouement de la communauté des chimistes et physiciens expérimentateurs depuis plusieurs années en raison du grand nombre d'applications technologiques envisageables. Mais, si les expériences permettent de caractériser ces composés (structures cristallographiques,  $T(LIESST)$ ,  $T_{\frac{1}{2}}$ , cycle d'hystérésis,...), peu d'outils donnent accès aux mécanismes de la transition. Afin de déterminer la nature probable des états impliqués, il est nécessaire de croiser les résultats de diverses expériences : les spectres d'absorption donnent l'énergie du ou des états atteints lors de la photo-excitation, les expériences pompe-sonde donnent des indications sur la structure du complexe dans les étapes intermédiaires impliquées lors de la cascade de relaxation et la vitesse à laquelle se font les transitions. Cependant, la plupart des composés présentent une forêt d'états dans la région d'irradiation et la durée de vie des états excités est trop courte pour permettre aux expériences de sonder l'ensemble de la cascade de façon très précise.

Diverses hypothèses ont été avancées. En 1991 Hauser propose un mécanisme de relaxation impliquant les transitions d-d permises (entre états singulets) dans le  $[Fe(ptz)_6]^{2+}$ . Il montre aussi l'importance du rôle d'états triplets MC par une irradiation directe dans la zone de transition interdite depuis le singulet fondamental vers ces états (Fig : 3.2.1)[112]. Plus tard, ce même auteur montrera aussi l'implication d'états MLCT [134].

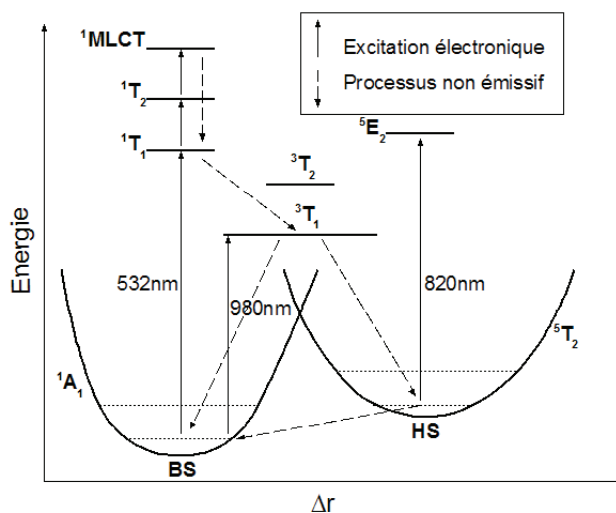


FIGURE 3.2.1: Proposition d'A. Hauser d'un mécanisme de transitions électroniques métal-métal pour l'effet LIESST. Ce graphe est tiré de l'article [112].

De son côté M. Chergui propose en 2007 un processus LIESST sollicitant un singulet MLCT lors de la photo-excitation ( $^1MLCT \rightarrow ^3MLCT \rightarrow ^3T \rightarrow ^5T$ ) [135]. En 2009, il élimine la participation des triplets MC et avance un nouveau chemin de relaxation, très court,  $^1MLCT \rightarrow ^3MLCT \rightarrow ^5T$ , compatible avec les 150fs que dure le passage BS-HS [136]. Il implique le passage du triplet MLCT directement vers le quintuplet métastable, qui nécessite *simultanément* un couplage spin-orbite et le transfert d'un électron du ligand vers le métal. (Fig : 3.2.2). Son argumentaire s'appuie sur le résultat d'expériences pompe-sonde femtoseconde (pompe à 400nm, sonde dans le domaine des rayons X) sur le  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  dans l'eau.

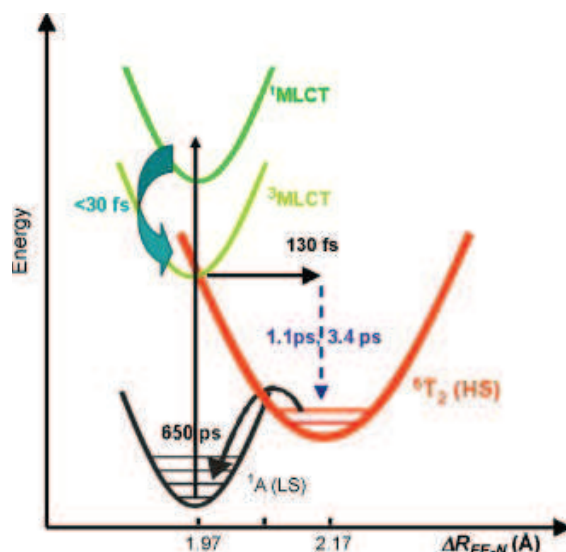


FIGURE 3.2.2: Proposition de M. Chergui d'un mécanisme de transitions électroniques métal-ligands pour l'effet LIESST. Ce graphe est tiré de l'article [137].

Hauser a rapporté que le coefficient d'extinction au maximum d'absorption des bandes MLCT est tellement grand que la pénétration des photons à cette longueur d'onde est inférieure au  $\mu m$ . Ainsi, un cristal de  $[Fe(pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  irradié à  $23K$  dans ces conditions ( $514,5nm$ ) se brise en une fine poudre. Il est donc impératif d'utiliser une longueur d'onde qui corresponde à la queue de la bande d'absorption MLCT. C'est pourquoi les lasers de  $\lambda = 532nm$  sont habituellement utilisés.

Un des gros avantages des calculs de chimie théorique est qu'ils fournissent des fonctions d'onde qui permettent de connaître sans ambiguïté la nature des états calculés (multiplicité de spin, états à MC ou MLCT). Le problème reside dans l'effort de calcul qui devient extrêmement important quand il s'agit d'atteindre une précision permettant de comparer ces calculs aux résultats expérimentaux. Le travail présenté considère les spectres énergétiques les plus précis possibles (DFT, TDDFT et WFT) de différents composés et s'emploie à déterminer la nature des états impliqués dans le mécanisme de transition.

Au-delà du coût de chaque calcul, une des difficultés de l'étude du mécanisme LIESST est la dimension de l'hypersurface de potentiel qui interdit de la sonder entièrement et nécessite alors la définition d'une coordonnée pertinente  $Q$  entre la structure de l'état BS et celle de l'état HS. Cette coordonnée doit prendre en compte l'élargissement  $\Delta r$  de la sphère de coordination mais également les modifications des angles entre les ligands et le métal ainsi que les déformations internes des ligands qui l'accompagnent. Pour la suite,  $Q$  est définie comme la déformation linéaire de la structure Bas Spin (BS) à celle Haut Spin (HS). Il est cependant envisageable de suivre la géométrie des états excités, ce qui devrait être fait pour aller au-delà de ce que nous présentons ici.

L'approche développée dans ce chapitre consiste à optimiser en DFT la structure de l'état fondamental du système et à calculer, en TDDFT, son spectre d'absorption en ce point ainsi

que les spectres énergétiques verticaux pour différentes géométries placées sur la coordonnée  $Q$ . Le but est d'identifier les états susceptibles d'être atteints lors de la photo-excitation et de proposer des voies de désexcitation possibles vers l'état HS. Des calculs WFT sur les structures cristallographiques sont aussi présentés dans le cas du dernier complexe étudié.

### 3.2.1 Etude spectroscopique du $[Fe(bpy)_3]^{2+}$

Le complexe  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  est constitué d'un  $Fe^{2+}$  entouré de trois ligands bidentes bipyridines. Dans son état fondamental (singulet couches fermées), il est de symétrie  $D_3$ . C'est un représentant très étudié et relativement bien connu de la famille des composés à effet LIESST. Les résultats de notre étude théorique pourront être confrontés aux nombreux résultats publiés. La différence d'énergie entre les fonds de puits des états BS et HS ( $6000cm^{-1}$ ) étant beaucoup plus grande que pour les autres composés à transition de spin ( $100 - 1000cm^{-1}$ ), la transition BS-HS ne peut être obtenue thermiquement. A très basse température, le temps pendant lequel le système peut rester piégé dans son état HS est de l'ordre de la microseconde alors qu'il peut atteindre plus de dix heures pour d'autres complexes.

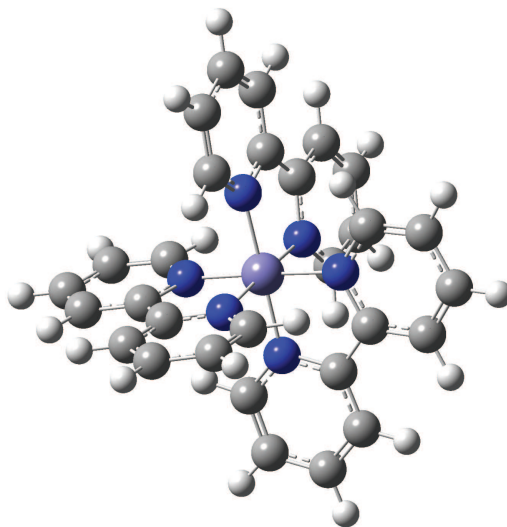


FIGURE 3.2.3: Complexe de  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ .

La proposition de mécanismes à l'oeuvre dans  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  s'appuie souvent sur des analogies entre ce complexe et le  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (le  $Ru^{2+}$  est  $d^6$  comme le  $Fe^{2+}$ ).  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  peut aussi être photoexcité depuis son état fondamental à couches fermées, mais il ne présente pas d'effet LIESST. Par contre, il fluoresce et phosphoresce fortement à partir d'états MLCT. Ces états MLCT, plus bas en énergie dans la région Franck-Condon que les états MC, sont bien caractérisés expérimentalement et théoriquement [138]. Dans le cas du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ , le paquet d'onde emprunte essentiellement des voies de désexcitation non radiatives.



### 3.2.1.1 Choix d'une méthode

La première étape consiste à choisir une méthode qui reproduise, au mieux, différents résultats théoriques et expérimentaux existants : distances de première sphère de coordination (distances Fe-N) et différence d'énergie adiabatique entre le fond de puits de l'état fondamental et celui de l'état métastable. Ce choix porte principalement sur la qualité de la base et la nature de la fonctionnelle de la DFT.

Il faut noter que, les calculs DFT et TDDFT ne permettant pas l'étude d'un cristal (temps de calcul prohibitif), un seul complexe  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  est considéré. De plus, si l'effet d'un solvant peut être pris en compte (voir plus loin), la structure du complexe ne peut être optimisée que pour le complexe isolé.

Les bases utilisées sont de qualité *triple zêta* plus polarisation. Un ECP (*effective core potential* modélisant les effets des électrons de cœur) est placé sur le fer.

Les différences d'énergie  $\Delta E_{SQ}$  entre le fond de puits les états BS et HS (Tableau 3.5) ainsi que les distances fer-azote (Tab : 3.6) obtenues avec différentes fonctionnelles sont comparées à celles issues d'un calcul CASPT2 (CAS[10,12]) ainsi qu'aux valeurs expérimentales [126].

Energies (meV)	ACM	MPWB1K	PBE0	B3LYP	CASPT2	expérience
$\Delta E_{SQ}$	-160	-753	-405	-35	572	430-740

TABLE 3.5: Différences d'énergies adiabatiques ( $E_Q - E_S$  au fond de leur puits respectif).

$\langle \text{distances } Fe - N \rangle ()$	ACM	MPWB1K	PBE0	B3LYP	CASPT2	expérimental
$d_{Fe-N}$ du Singulet	2,00	2,01	2,00	2,03	1,92	1,97
$d_{Fe-N}$ du Quintuplet	2,21	2,19	2,20	2,22	2,14	2,20

TABLE 3.6: Distances moyennes Fe-N du singulet et du quintuplet à l'équilibre.

Toutes les fonctionnelles reproduisent convenablement le rayon de la première sphère de coordination. Elles ont cependant tendance à légèrement le surestimer, contrairement aux calculs CASPT2 qui prédisent des distances métal-ligands trop courtes. Concernant  $\Delta E_{SQ}$ , B3LYP est la fonctionnelle qui donne la valeur la plus raisonnable, élément crucial pour l'étude que nous souhaitons réaliser. C'est donc cette fonctionnelle qui sera utilisée dans la suite de l'étude.

L'utilisation de calculs DFT introduit un autre problème : le comportement en  $\frac{1}{r}$  du potentiel à grande distance. En effet, cette méthode considère une densité électronique et fait appel à des potentiels d'échange-corrélation approximatifs  $V_{xc}$  qui tendent trop rapidement vers zéro avec  $r$  et altèrent la forme du puits de potentiel. De plus, en TDDFT, ceci conduit à une surestimation de l'énergie des états excités. Pour y remédier, une correction asymptotique, correction de Casida-Salahub, peut être utilisée [140]. Son effet, faible mais non négligeable, est indiqué dans le tableau (Tab : 3.7) .

Effet de la correction CS sur les transitions d-d et MLCT (meV)	Singulet	Triplet
Première transition d-d	-60	-88
Première transition MLCT	-65	-50

TABLE 3.7: Différence d'énergie entre les calculs effectués avec et sans la correction de Casida-Salahub (CS) pour les premières transitions d-d et MLCT à partir du singulet fondamental optimisé ( $\Delta E(\text{meV}) = E_{\text{avec CS}} - E_{\text{sans CS}}$ ).

Tous les calculs TDDFT présentés dans ce mémoire ont donc utilisé la fonctionnelle B3LYP et ont considéré la correction de Casida-Salahub. Ils ont été effectués avec le code NwChem qui permet des calculs DFT et TDDFT d'états à couches fermées comme d'états à couches ouvertes, point fondamental pour notre étude.

### 3.2.1.2 Caractérisation du singulet photo-excité

La géométrie du complexe *isolé* est optimisée en  $D_3$  pour l'état fondamental BS. Il est possible, lors de calculs DFT et TDDFT, de prendre en compte les principaux effets d'un solvant afin de se rapprocher des conditions expérimentales. Le caractère polaire de l'environnement est modélisé par un continuum lors des calculs. Le solvant interagit avec le composé et modifie les énergies orbitales et d'excitation. Notons que la géométrie du complexe ne peut être optimisée en présence de solvant, source d'approximations qu'il faut garder à l'esprit.

Afin de se rapprocher des conditions expérimentales dans lesquelles le spectre a été obtenu, nous avons calculé le spectre  $[Fe(\text{bpy})_3]^{2+}$  dans de l'eau. Avant de rentrer dans le détail, nous pouvons, grâce à nos calculs, d'ores et déjà, conclure quant au faible effet du solvant sur le  $[Fe(\text{bpy})_3]^{2+}$  qui n'est que quantitatif : la forme des orbitales est très peu affectée par la prise en considération du solvant qui provoque cependant l'inversion de l'ordre énergétique d'orbitales quasi-dégénérées (deux orbitales  $a_1$  passent sous les  $e_g$  - *like*, voir les figures 3.2.4 et 3.2.5), modifiant ainsi légèrement le spectre énergétique vertical (Fig : 3.2.6 et 3.2.7) ; les excitations, depuis les orbitales pseudo- $t_{2g}$  vers les orbitales pseudo- $e_g$  sont légèrement déstabilisées (une quarantaine de  $\text{meV}$ ) par la prise en compte du solvant, alors que les excitations vers les ligands bénéficient, comme attendu, d'une stabilisation du même ordre de grandeur.

Avec ou sans prise en compte des effets du solvant, les trois orbitales occupées les plus hautes en énergie sont des orbitales pseudo- $t_{2g}$ , principalement portées par les  $3d$  du fer et ont un caractère essentiellement non-liant, la première orbitale virtuelle est une  $\pi^*$  des bipyridines, le gap HOMO-LUMO est d'environ  $4\text{eV}$  et les orbitales pseudo- $e_g$ , essentiellement anti-liantes, sont bien plus hautes en énergie ( $2,2\text{eV}$  au dessus de la LUMO).

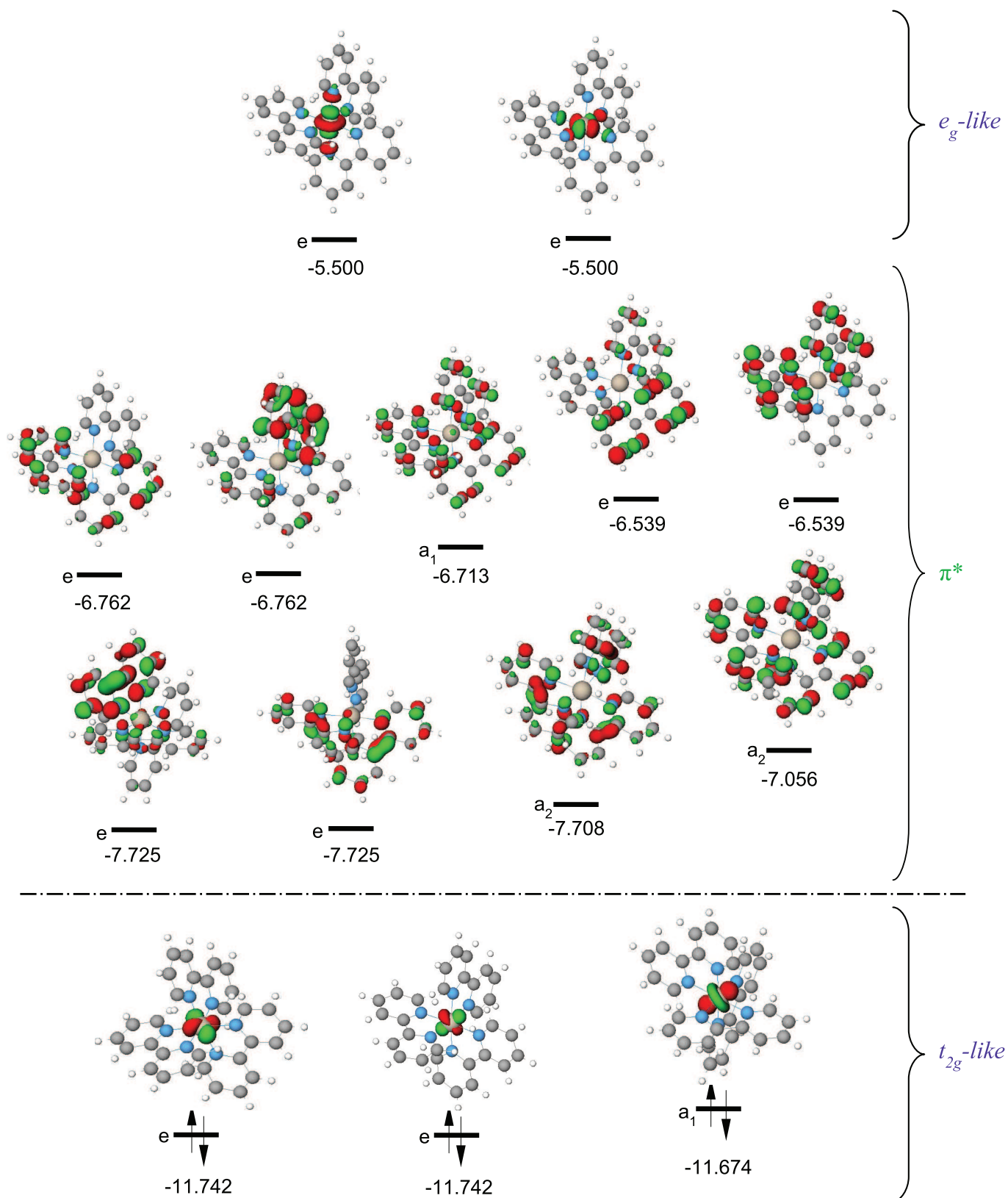


FIGURE 3.2.4: Diagramme d'orbitales moléculaires du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  en symétrie  $D_3$  sans solvant (énergies des orbitales en eV).

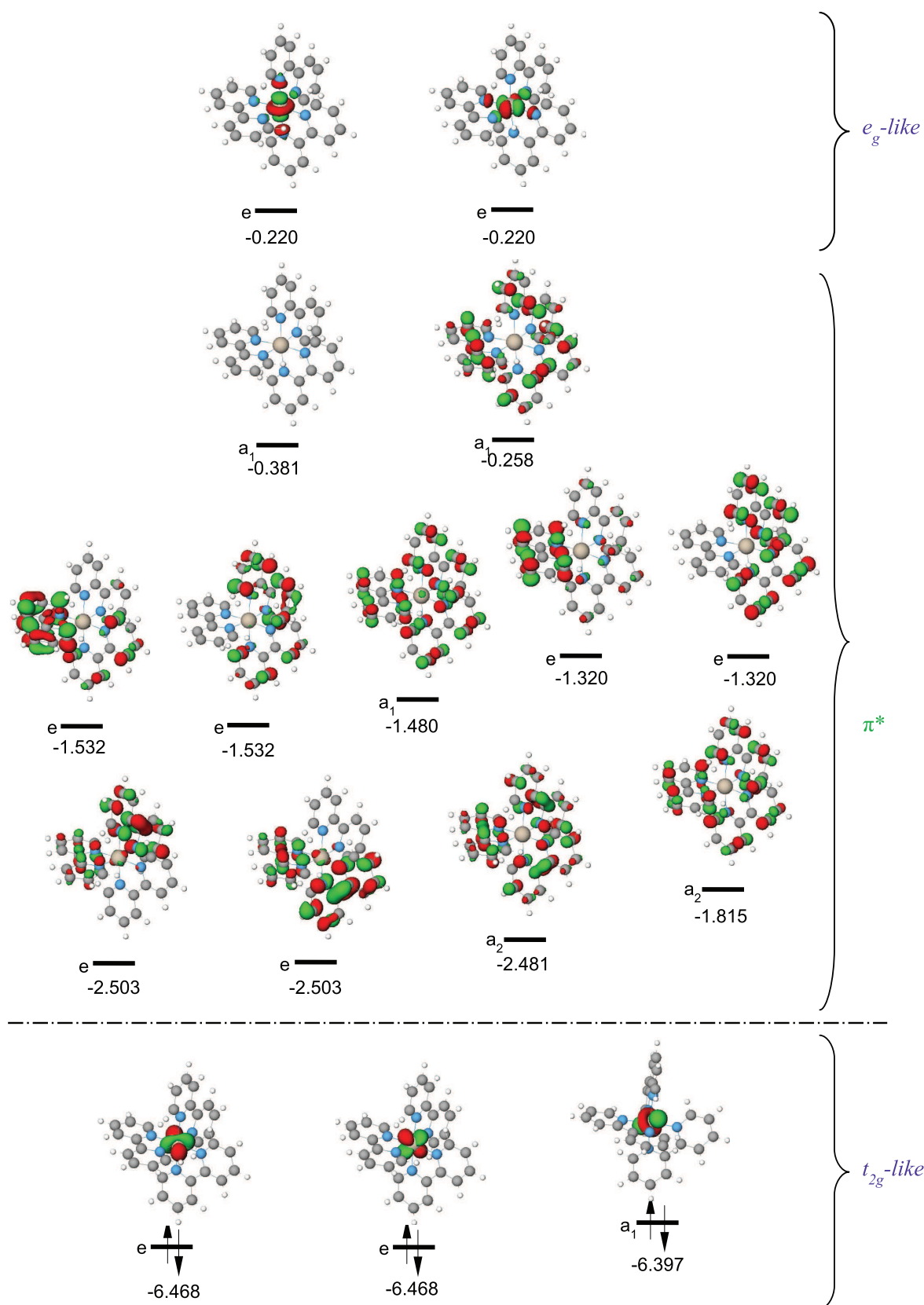


FIGURE 3.2.5: Diagramme d'orbitales moléculaires du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  en symétrie  $D_3$  dans l'eau (énergie DFT des orbitales en eV).

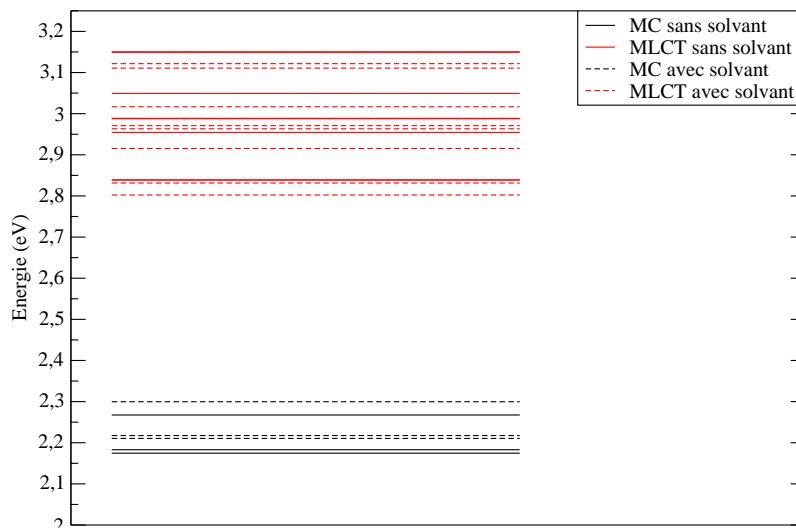


FIGURE 3.2.6: Spectre énergétique vertical TDDFT des singulets les plus bas en énergie, avec et sans solvant (eau), à partir du singulet fondamental optimisé (zéro d'énergie).

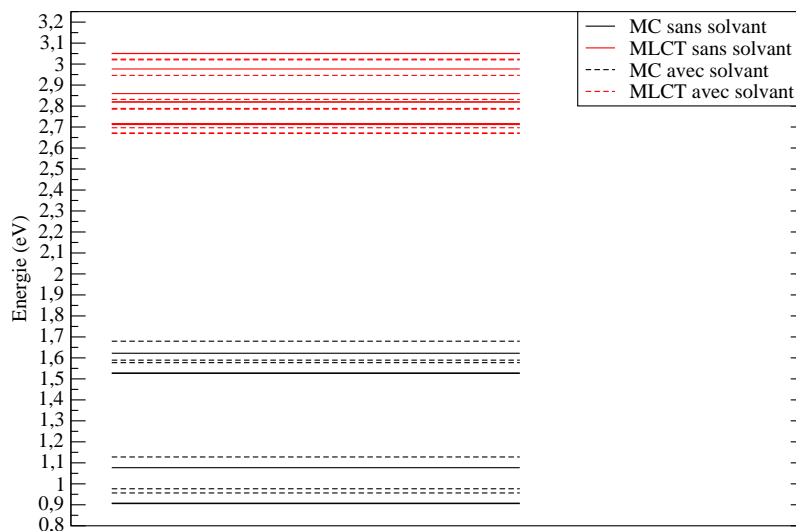


FIGURE 3.2.7: Spectre énergétique vertical TDDFT des triplets les plus bas en énergie, avec et sans solvant (eau), à partir du singulet fondamental optimisé (zéro d'énergie).

Le spectre d'absorption depuis l'état fondamental BS de  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  en présence d'eau (Fig : 3.2.9) a été calculé en TDDFT pour les états d'énergie inférieure à 5,2eV (240nm). Il permet de retrouver la forme générale du spectre expérimental (Fig :3.2.8) [141], bien que l'on constate une surestimation de l'énergie des transitions (surestimation présente aussi, mais dans une moindre mesure, dans des calculs CASPT2, cf. Fig : 3.2.10 [142]) et d'assigner

la nature des excitations observées. Afin d'accorder nos résultats au spectre expérimental, un abaissement de tous les états excités par rapport au fondamental de  $0,4 - 0,5eV$  (pour des énergies totales de l'ordre de  $2,5 - 3,0eV$ ) est donc nécessaire. Cette erreur pourrait être attribuée à une prise en compte trop simpliste des effets du solvant, il est cependant intéressant de noter que les spectres théoriques obtenus avec exactement la même méthode sur le  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  [138, 139] sont bien plus proches des valeurs expérimentales.

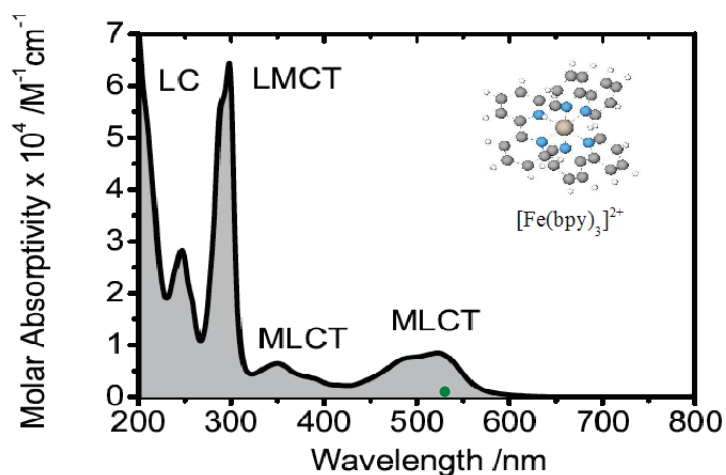


FIGURE 3.2.8: Spectre expérimental de  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  dans l'eau. L'énergie de photo-excitation est représentée par le cercle vert ( $532nm$ ). Ce graphe est tiré de la thèse [141].

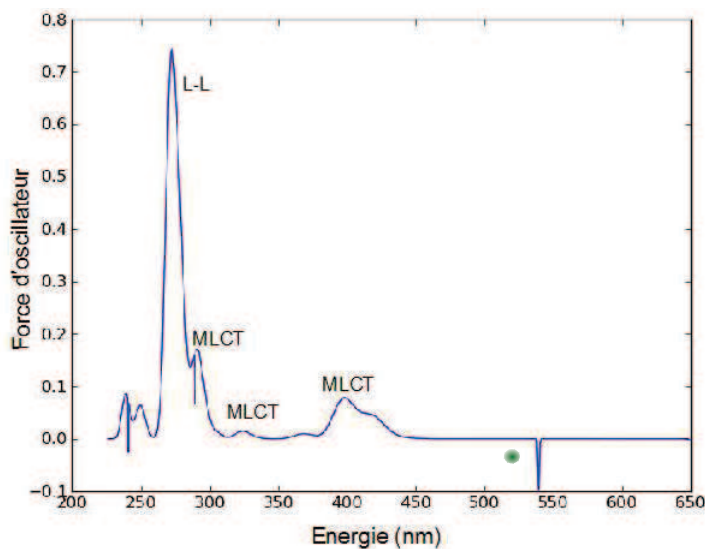


FIGURE 3.2.9: Spectre théorique de  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  dans l'eau réalisé à partir d'un calcul TDDFT en  $C_1$  à la géométrie optimisée en  $D_3$  du singulet fondamental. L'énergie de photo-excitation est représentée par le cercle vert ( $532nm$ ).

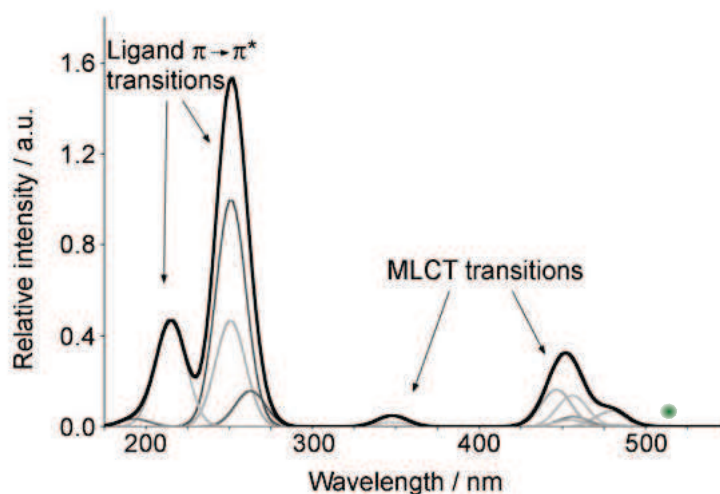


FIGURE 3.2.10: Spectre d'absorption CASPT2 du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  dans l'eau. L'énergie de photo-excitation est représentée par le cercle vert ( $532nm$ ). Ce graphe est tiré de l'article [142].

Les excitations calculées entre  $300$  et  $500nm$  résultent principalement de transferts de charge du métal vers le ligand (MLCT). La bande autour de  $300nm$  est attribuée par les expérimentateurs, selon nous à tort, à des transferts de charge du ligand vers le métal (LMCT) alors que nous observons à cette même longueur d'onde des excitations MLCT. Nos calculs montrent bien des excitations LMCT dans cette gamme d'énergie mais elles présentent des forces d'oscillateur quasiment nulles. Les transitions de haute énergie observées en deçà de  $300nm$  peuvent être attribuées à des excitations  $\pi - \pi^*$  des ligands (excitations *ligand centered*, LC).

Nos résultats laissent penser que dans les expériences pompe-sonde de Chergui, pour laquelle la photo-excitation est obtenue par des photons de  $400nm$ , les états MLCT atteints sont ceux qui apparaissent entre  $300nm$  et  $330nm$  dans notre spectre et autour de  $350nm$  dans le spectre expérimental et non ceux impliqués lors d'une photo-excitation à  $532nm$ .

Ainsi, même si nos calculs ne reproduisent pas précisément les intensités des pics d'absorption et souffrent d'un léger décalage énergétique, l'accord avec l'expérience est raisonnable, les forces d'oscillateurs les plus importantes sont bien celles des transitions LC et les différentes bandes MLCT sont clairement identifiables. Pour la suite, nous considérerons donc le décalage énergétique qui ramènerait en coïncidence notre spectre avec le spectre expérimental.

Les états calculés dans la zone habituelle d'irradiation sont les suivants (une description plus détaillée, décomposition des HOMO et LUMO et fonctions d'onde des états excités, permettant de mieux comprendre la nature des excitations est donnée en annexe A.1.1 et A.1.2) :

▷ des excitations entre les orbitales pseudo- $t_{2g}$  et les orbitales pseudo- $e_g$  ("metal centered", MC) apparaissent à  $565nm$  et  $540nm$  (2,2 et 2,3 eV) mais présentent de très faibles forces

d'oscillateur ;

- ▷ deux états MLCT existent autour de  $2,8eV$  ( $445nm$ ) mais n'absorbent pas non plus ;
- ▷ la bande autour de  $400nm$  est essentiellement due à deux transitions MLCT (singulet 1 et 2 pour la suite de l'étude), chacune doublement dégénérée, qui absorbent à  $419$  et  $399nm$  (soit  $2,96$  et  $2,8eV$ ) et présentent des forces d'oscillateurs importantes ;
- ▷ une transition vers un état qui présente un fort mélange entre configurations résultant d'excitations MC et MLCT, est calculée à  $3,16eV$  et n'a qu'une force d'oscillateur très faible ;
- ▷ deux transitions MC se situent à  $369nm$  et  $355nm$  (soit  $3,4$  et  $3,5eV$ ) mais n'absorbent pas depuis l'état fondamental.

Après photoexcitation, la cascade de relaxation induisant la transition LIESST doit conduire le complexe vers son état métastable HS (5 électrons célibataires sur le fer). Il est donc nécessaire :

1. de ramener sur le centre métallique l'électron excité vers les ligands ;
2. de changer de multiplicité de spin (de singulet à quintuplet) par couplage spin-orbite.

Selon Chergui, ce processus se produit en une seule fois. Vu la complexité du processus, le passage par au moins une étape intermédiaire semblerait plus probable mais la vitesse du passage de l'état singulet photoexcité au quintuplet métastable ( $150fs$ ) indiquerait plutôt un mécanisme en peu d'étapes. L'éclairage de calculs de chimie théorique serait ici particulièrement bienvenu. Cependant, la complexité et la durée des calculs nécessaires pour cette étude ne nous ont pas permis d'aller jusqu'au bout du chemin de relaxation. Nous avons cependant cherché à caractériser les premières étapes du processus. Le but a donc été, dans un premier temps, d'identifier parmi les états singulets excités celui ou ceux qui sont susceptibles d'être les initiateurs du processus LIESST.

### 3.2.1.3 Premières étapes du mécanisme de relaxation

Cette partie porte sur l'étude des premières étapes susceptibles d'initier la transition LIESST. Pour être retenu comme potentiel candidat depuis lequel s'amorce la transition, un état singulet excité doit présenter les caractéristiques suivantes :

1. l'énergie de la transition (par rapport au singulet fondamental) doit être compatible avec l'énergie des photons utilisés dans les expériences ;
2. la transition depuis l'état fondamental vers cet état doit présenter une force d'oscillateur importante ;
3. le singulet excité doit pouvoir se coupler avec un ou plusieurs états, *a priori* triplet, pour amener le système vers l'état HS.

L'étude de la section précédente montre que les deux singulets doublement dégénérés situés à  $419$  et  $399nm$  satisfont aux 2 premiers critères. Il convient maintenant d'identifier les triplets avec lesquels ils peuvent présenter un couplage conséquent dont l'amplitude sera estimée.

Selon Chergui, le passage depuis l'état singulet vers l'état triplet intermédiaire est extrêmement rapide ( $30fs$  après photoexcitation). On peut donc supposer que le système n'a pas



le temps de changer de géométrie de façon quantitative, ce qui justifie d'étudier le couplage à la géométrie du singulet fondamental.

Le spectre des états triplets a donc été obtenu en TDDFT pour la géométrie optimisée de l'état BS. Il est donné sur la figure 3.2.11. Ces transitions (dont la force d'oscillateur depuis le singulet fondamental est strictement nulle) sont représentées comme ayant des forces d'oscillateur négatives. On peut voir qu'un grand nombre d'états triplets (tous de type MLCT) ont des énergies proches de celles des singulets 1 et 2 (419 et 399nm).

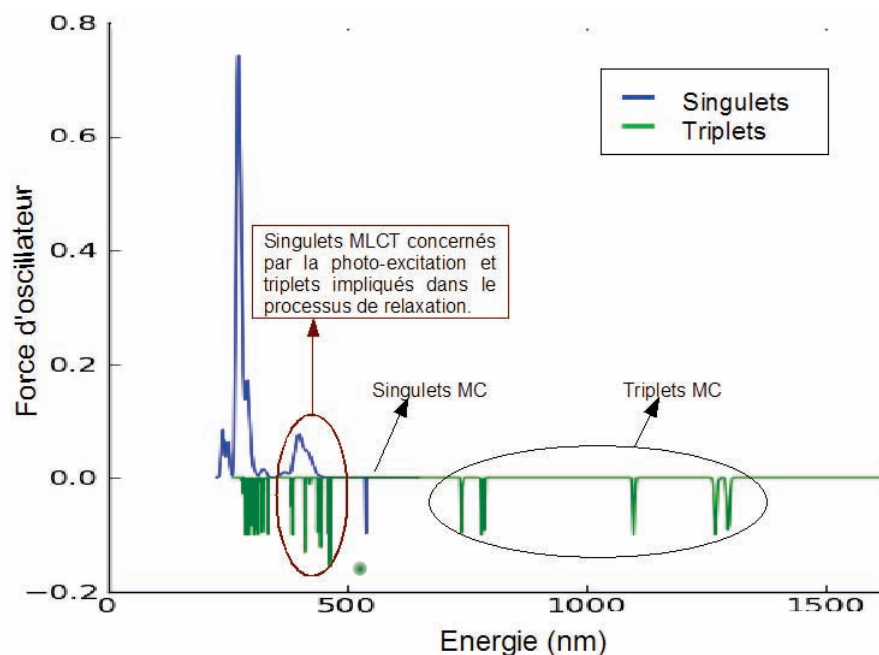


FIGURE 3.2.11: Spectre d'absorption TDDFT du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  dans l'eau à partir de singulet fondamental optimisé (en bleu) et position énergétique des différents triplets (en vert). Les valeurs en dessous de zéro n'ont pas de signification physique mais permettent simplement de positionner l'énergie des différents états sur le spectre.

Si on exclut les triplets peu favorables, *a priori*, à une transition depuis les deux singulets identifiés car trop éloignés énergétiquement d'eux, il reste quatre triplets (appelés triplets 1, 2, 3, 4) qui peuvent participer au mécanisme. Leurs fonctions d'ondes sont données en annexe A.1.3. La différence d'énergie entre ces états singulets et triplets est indiquée dans le tableau 3.8.

Différence d'énergie Singulet-Triplet (meV)	Triplet 1	Triplet 2	Triplet 3	Triplet 4
Singulet 1	170	130	20	-60
Singulet 2	320	280	170	90

TABLE 3.8: Différences d'énergie entre les singulets MLCT identifiés et les triplets MLCT pouvant permettre une désexcitation vers le quintet métastable. La valeur négative signifie que le triplet 4 est plus haut en énergie que le singulet 1 à la géométrie du fondamental.

La transition entre deux états de multiplicité de spin différente (ici singulet→triplet) nécessite un couplage Spin-Orbite (SO). Le hamiltonien de couplage SO est le suivant :

$$\hat{H}_{SO} = \sum_i \left( \zeta_i \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \right) = \sum_i \zeta_i \left( \frac{1}{2} (\hat{l}_i^+ \cdot \hat{s}_i^- + \hat{l}_i^- \cdot \hat{s}_i^+) + \hat{l}_i^z \cdot \hat{s}_i^z \right)$$

avec  $\zeta$  la constante de couplage spin orbite monoélectronique,  $\hat{l}$  l'opérateur du moment cinétique orbitalaire,  $\hat{s}$  l'opérateur du moment cinétique de spin et  $i$  parcourt l'ensemble des électrons.

$\zeta$  est quasi nulle sur les ligands, le couplage SO ne peut donc prendre de valeurs conséquentes qu'entre électrons du fer. La valeur de  $\zeta$  du métal à considérer devrait être celle du  $Fe^{3+}$ , compte tenu de la nature des états impliqués lors des couplages SO (un électron du fer ayant été excité vers les ligands). Cependant, le  $Fe^{3+}$  possède des orbitales  $d$  à demi remplies ce qui rend difficile l'extraction d'information en spectroscopie sur l'ion libre. La constante SO  $\zeta$  utilisée par la suite lors des couplages entre états MLCT sera donc celle du  $Fe^{2+}$ .

La décomposition des orbitales  $d$  en fonction des harmoniques sphériques  $Y_l^m$  est donnée ci-dessous :

$$d_{z^2} = Y_2^0$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2})$$

$$d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1})$$

$$d_{xz} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1})$$

$$d_{xy} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2})$$

Il est alors possible de déduire, du résultat de l'application de l'opérateur  $H_{SO}$  sur les harmoniques sphériques, son application aux spin-orbitales  $d$  et de là les termes de couplage SO entre elles (Tableau 3.9).

$\hat{H}_{SO}$	$ d_{z^2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ d_{x^2-y^2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ d_{yz}, \frac{1}{2}\rangle$	$ d_{xz}, \frac{1}{2}\rangle$	$ d_{xy}, \frac{1}{2}\rangle$	$ d_{z^2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ d_{x^2-y^2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ d_{yz}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ d_{xz}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ d_{xy}, -\frac{1}{2}\rangle$
$\langle d_{z^2}, \frac{1}{2} $	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{i\sqrt{3}}{2}\zeta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\zeta$	0
$\langle d_{x^2-y^2}, \frac{1}{2} $	0	0	0	0	$-i\zeta$	0	0	$\frac{i}{2}\zeta$	$\frac{1}{2}\zeta$	0
$\langle d_{yz}, \frac{1}{2} $	0	0	0	$\frac{i}{2}\zeta$	0	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}\zeta$	$-\frac{i}{2}\zeta$	0	0	$-\frac{1}{2}\zeta$
$\langle d_{xz}, \frac{1}{2} $	0	0	$-\frac{i}{2}\zeta$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}\zeta$	$-\frac{1}{2}\zeta$	0	0	$\frac{i}{2}\zeta$
$\langle d_{xy}, \frac{1}{2} $	0	$i\zeta$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}\zeta$	$-\frac{i}{2}\zeta$	0
$\langle d_{z^2}, -\frac{1}{2} $	0	0	$\frac{i\sqrt{3}}{2}\zeta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\zeta$	0	0	0	0	0	0
$\langle d_{x^2-y^2}, -\frac{1}{2} $	0	0	$\frac{i}{2}\zeta$	$-\frac{1}{2}\zeta$	0	0	0	0	0	$i\zeta$
$\langle d_{yz}, -\frac{1}{2} $	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}\zeta$	$-\frac{i}{2}\zeta$	0	0	$\frac{1}{2}\zeta$	0	0	0	$-\frac{i}{2}\zeta$	0
$\langle d_{xz}, -\frac{1}{2} $	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\zeta$	$\frac{1}{2}\zeta$	0	0	$\frac{i}{2}\zeta$	0	0	$\frac{i}{2}\zeta$	0	0
$\langle d_{xy}, -\frac{1}{2} $	0	0	$-\frac{i}{2}\zeta$	$-\frac{i}{2}\zeta$	0	0	$-i\zeta$	0	0	0

 TABLE 3.9: Matrice d'interaction entre les spin-orbitales  $d$  par couplage SO.

Les singulets MLCT du spectre intervenant dans le mécanisme de photo-excitation et susceptibles de se coupler aux triplets sont essentiellement portés par des mono-excitations (depuis le fondamental) des trois OM pseudo- $t_{2g}$  (notées  $\phi_a$ ,  $\phi_b$ ,  $\phi_c$  dans les calculs pour simplifier) vers les trois OM  $\pi^*$  des ligands les plus basses en énergie (LUMO, LUMO+1, LUMO+2, respectivement notée  $\phi_k$ ,  $\phi_l$ ,  $\phi_m$ ). Afin de proposer un ou des chemins probables de désexcitation vers l'état quintuplet, il est nécessaire de déterminer le couplage SO entre ces états singulets et les états triplets pouvant être sollicités lors de la relaxation. Une estimation de l'amplitude du terme d'interaction peut être donnée à partir de la fonction d'onde de ces états et de la décomposition des OM (avec lesquelles ces calculs sont effectués) dans la base des OA.

Dans la mesure où le couplage SO n'agit quasiment que sur le fer, seules les spin-orbitales dont la partie spatiale présente une contribution importante des OA du métal sont concernées, et seule la projection de ces OM sur ces OA peut être considérée. Les projections des OM  $\phi_a$ ,  $\phi_b$  et  $\phi_c$  sur les OA  $3d$  du fer sont :

$$\phi_a = -0,62.d_{x^2-y^2} - 0,33.d_{xz} + 0,33.d_{yz} \quad (3.2.1)$$

$$\phi_b = -0,62.d_{xy} - 0,33.d_{xz} - 0,33.d_{yz} \quad (3.2.2)$$

$$\phi_c = -0,79.d_{z^2} \quad (3.2.3)$$

D'après le tableau 3.9 on peut établir l'action de  $\hat{H}_{SO}$  sur les déterminants  $|\varphi_a\rangle$ ,  $|\bar{\varphi}_a\rangle$ ,  $|\varphi_b\rangle$ ,  $|\bar{\varphi}_b\rangle$ ,  $|\varphi_c\rangle$  et  $|\bar{\varphi}_c\rangle$ .

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SO} |\varphi_a\rangle &= \zeta [-0,620i |d_{xy}\rangle - 0,165i |d_{xz}\rangle - 0,165i |d_{yz}\rangle + 0,286(i-1) |\bar{d}_{z^2}\rangle + 0,165(i-1) |\bar{d}_{xy}\rangle \\ &\quad + 0,165(i+1) |\bar{d}_{x^2-y^2}\rangle - 0,310 |\bar{d}_{xz}\rangle + 0,310i |\bar{d}_{yz}\rangle] \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SO} |\bar{\varphi}_a\rangle &= \zeta [-0,620i |\bar{d}_{xy}\rangle + 0,165i |\bar{d}_{xz}\rangle + 0,165i |\bar{d}_{yz}\rangle + 0,286(i+1) |d_{z^2}\rangle + 0,165(i+1) |d_{xy}\rangle \\ &\quad + 0,165(i-1) |d_{x^2-y^2}\rangle + 0,310 |d_{xz}\rangle + 0,310i |d_{yz}\rangle] \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SO} |\varphi_b\rangle &= \zeta [+0,620i |d_{x^2-y^2}\rangle + 0,165i |d_{xz}\rangle - 0,165i |d_{yz}\rangle - 0,286(i+1) |\bar{d}_{z^2}\rangle + 0,165(i+1) |\bar{d}_{xy}\rangle \\ &\quad - 0,165(i-1) |\bar{d}_{x^2-y^2}\rangle - 0,310i |\bar{d}_{xz}\rangle - 0,310 |\bar{d}_{yz}\rangle] \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SO} |\bar{\varphi}_b\rangle &= \zeta [-0,620i |\bar{d}_{x^2-y^2}\rangle - 0,165i |\bar{d}_{xz}\rangle + 0,165i |\bar{d}_{yz}\rangle - 0,286(i-1) |d_{z^2}\rangle + 0,165(i-1) |d_{xy}\rangle \\ &\quad - 0,165(i+1) |d_{x^2-y^2}\rangle - 0,310i |d_{xz}\rangle + 0,310 |d_{yz}\rangle] \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

$$\hat{H}_{SO} |\varphi_c\rangle = \zeta [+0,684 |\bar{d}_{xz}\rangle + 0,684i |\bar{d}_{yz}\rangle] \quad (3.2.8)$$

$$\hat{H}_{SO} |\bar{\varphi}_c\rangle = \zeta [-0,684 |d_{xz}\rangle + 0,684i |d_{yz}\rangle] \quad (3.2.9)$$

Les termes de couplage SO entre les spin-orbitales basées sur les OM des ligands ( $\phi_k$ ,  $\phi_l$ ,  $\phi_m$ ) étant quasiment nuls, ils seront négligés par la suite. L'opérateur  $H_{SO}$  appliqué au déterminant  $|\varphi_a\varphi_k\rangle$ ,  $|\varphi_a\bar{\varphi}_k\rangle$ ,  $|\bar{\varphi}_a\varphi_k\rangle$ ,  $|\bar{\varphi}_a\bar{\varphi}_k\rangle$  donne alors :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SO} |\varphi_a\varphi_k\rangle &= \zeta [-0,620i |d_{xy}\varphi_k\rangle - 0,165i |d_{xz}\varphi_k\rangle - 0,165i |d_{yz}\varphi_k\rangle + 0,286(i-1) |\bar{d}_{z^2}\varphi_k\rangle \\ &\quad + 0,165(i-1) |\bar{d}_{xy}\varphi_k\rangle + 0,165(i+1) |\bar{d}_{x^2-y^2}\varphi_k\rangle \\ &\quad - 0,310 |\bar{d}_{xz}\varphi_k\rangle + 0,310i |\bar{d}_{yz}\varphi_k\rangle] \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SO} |\varphi_a\bar{\varphi}_k\rangle &= \zeta [-0,620i |d_{xy}\bar{\varphi}_k\rangle - 0,165i |d_{xz}\bar{\varphi}_k\rangle - 0,165i |d_{yz}\bar{\varphi}_k\rangle + 0,286(i-1) |\bar{d}_{z^2}\bar{\varphi}_k\rangle \\ &\quad + 0,165(i-1) |\bar{d}_{xy}\bar{\varphi}_k\rangle + 0,165(i+1) |\bar{d}_{x^2-y^2}\bar{\varphi}_k\rangle \\ &\quad - 0,310 |\bar{d}_{xz}\bar{\varphi}_k\rangle + 0,310i |\bar{d}_{yz}\bar{\varphi}_k\rangle] \end{aligned} \quad (3.2.11)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SO} |\bar{\varphi}_a\varphi_k\rangle &= \zeta [-0,620i |\bar{d}_{xy}\varphi_k\rangle + 0,165i |\bar{d}_{xz}\varphi_k\rangle + 0,165i |\bar{d}_{yz}\varphi_k\rangle + 0,286(i+1) |d_{z^2}\varphi_k\rangle \\ &\quad + 0,165(i+1) |d_{xy}\varphi_k\rangle + 0,165(i-1) |d_{x^2-y^2}\varphi_k\rangle \\ &\quad + 0,310 |d_{xz}\varphi_k\rangle + 0,310i |d_{yz}\varphi_k\rangle] \end{aligned} \quad (3.2.12)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SO} |\bar{\varphi}_a\bar{\varphi}_k\rangle &= \zeta [-0,620i |\bar{d}_{xy}\bar{\varphi}_k\rangle + 0,165i |\bar{d}_{xz}\bar{\varphi}_k\rangle + 0,165i |\bar{d}_{yz}\bar{\varphi}_k\rangle + 0,286(i+1) |d_{z^2}\bar{\varphi}_k\rangle \\ &\quad + 0,165(i+1) |d_{xy}\bar{\varphi}_k\rangle + 0,165(i-1) |d_{x^2-y^2}\bar{\varphi}_k\rangle \\ &\quad + 0,310 |d_{xz}\bar{\varphi}_k\rangle + 0,310i |d_{yz}\bar{\varphi}_k\rangle] \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

Il est possible, par combinaison, d'obtenir à partir de ces équations le résultat de l'application de l'opérateur SO sur les configurations singulet ( $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_a\bar{\varphi}_k\rangle - |\bar{\varphi}_a\varphi_k\rangle)$ ) et triplet ( $|\varphi_a\varphi_k\rangle$ ;  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_a\bar{\varphi}_k\rangle + |\bar{\varphi}_a\varphi_k\rangle)$ ;  $|\bar{\varphi}_a\bar{\varphi}_k\rangle$ ). Les équations équivalentes sont établies pour les autres configurations basées sur des occupations différentes des OM sollicitées lors des excitations.

La détermination de l'intensité du couplage SO entre un état singulet et un état triplet nécessite, *a priori*, le calcul des termes de couplage entre toutes les configurations de chacun des états. Cependant, des simplifications conséquentes sont possibles. On peut en effet prévoir, sans passer par un calcul long et fastidieux, que le fait de négliger le couplage SO ailleurs que sur le fer entraîne l'absence de couplage entre des déterminants n'ayant pas la même occupation (même nombre d'électrons de même spin) des OM  $\phi_k$ ,  $\phi_l$  et  $\phi_m$ . En effet, quelles que soient les OM métalliques  $\phi_x$  et  $\phi_y$  portant l'électron célibataire, on a :

$$\langle\varphi_x\varphi_k|\hat{H}_{SO}|\varphi_y\varphi_l\rangle = \langle\varphi_x\varphi_l|\hat{H}_{SO}|\varphi_y\varphi_m\rangle = \langle\varphi_x\varphi_k|\hat{H}_{SO}|\varphi_y\varphi_m\rangle = 0 \quad (3.2.14)$$

et,

$$\langle\varphi_x\varphi_k|\hat{H}_{SO}|\varphi_y\bar{\varphi}_k\rangle = \langle\varphi_x\varphi_l|\hat{H}_{SO}|\varphi_y\bar{\varphi}_l\rangle = \langle\varphi_x\varphi_m|\hat{H}_{SO}|\varphi_y\bar{\varphi}_m\rangle = 0 \quad (3.2.15)$$

De plus, d'après les équations 3.2.7 à 3.2.9, on peut voir que les termes  $\langle\varphi_a|\hat{H}_{SO}|\varphi_a\rangle$ ,  $\langle\bar{\varphi}_a|\hat{H}_{SO}|\bar{\varphi}_a\rangle$ ,  $\langle\varphi_b|\hat{H}_{SO}|\varphi_b\rangle$ ,  $\langle\bar{\varphi}_b|\hat{H}_{SO}|\bar{\varphi}_b\rangle$ ,  $\langle\varphi_c|\hat{H}_{SO}|\varphi_c\rangle$  et  $\langle\bar{\varphi}_c|\hat{H}_{SO}|\bar{\varphi}_c\rangle$  sont nuls. Les seuls termes non nuls sont donc  $\langle\varphi_x\varphi_p|\hat{H}_{SO}|\varphi_y\varphi_p\rangle$  où  $\phi_x$  et  $\phi_y$  sont deux OM métalliques différentes et  $\phi_p$  une OM portée par les ligands.

Il est possible de proposer plusieurs triplets pouvant être sollicités lors de la relaxation. Ces derniers doivent donc être situés dans la même gamme énergétique et avoir une même occupation des ligands que les singulets MLCT identifiés précédemment. Enfin, les singulets et les triplets doivent avoir une configuration spatiale différente sur le centre métallique pour permettre un couplage SO.

Les détails du calcul du couplage SO entre tous les singulets et tous les triplets sont donnés en annexe A.1.3. Ils montrent que le couplage du singulet 1 (doublement dégénéré) est important uniquement avec le triplet 1 (doublement dégénéré) et que le seul couplage important du singulet 2 (doublement dégénéré) se fait avec le triplet 4 (doublement dégénéré). Le couplage SO entre états singulets est toujours nul, ce qui n'est pas forcément le cas entre états triplets. Nous avons donc aussi calculé le couplage SO entre les deux composantes du triplet 1 et entre les deux composantes du triplet 4. Les matrices correspondantes sont données dans les tableaux 3.10 et 3.11. Les éléments diagonaux, correspondants aux énergies des états avant couplage SO, sont issus des calculs TDDFT et la diagonalisation de ces matrices permet d'obtenir les fonction d'onde et énergie des états issus du couplage SO.

$\hat{H}_{SO}$	$ ^{E_1}S_1\rangle$	$ ^{E_2}S_1\rangle$	$ ^{E_1}T_1^+\rangle$	$ ^{E_1}T_1^0\rangle$	$ ^{E_1}T_1^-\rangle$	$ ^{E_2}T_1^+\rangle$	$ ^{E_2}T_1^0\rangle$	$ ^{E_2}T_1^-\rangle$
$\langle^{E_1}S_1 $	2,96	0	$-0,0913(i+1)\zeta$	0	$0,0913(i-1)\zeta$	$0,2133(i-1)\zeta$	$-0,3104i\zeta$	$-0,2133(i+1)\zeta$
$\langle^{E_2}S_1 $	0	2,96	$0,2017(i-1)\zeta$	$-0,3556i\zeta$	$-0,2017(i+1)\zeta$	$-0,0532(i+1)\zeta$	0	$0,0532(i-1)\zeta$
$\langle^{E_1}T_1^+ $	$0,0913(i-1)\zeta$	$-0,2017(i+1)\zeta$	2,78	0	0	$0,3170i\zeta$	$0,1027(i-1)\zeta$	0
$\langle^{E_1}T_1^0 $	0	$0,3556i\zeta$	0	2,78	0	$0,1027(i+1)\zeta$	0	$0,1027(i-1)\zeta$
$\langle^{E_1}T_1^- $	$-0,0913(i+1)\zeta$	$0,2017(i-1)\zeta$	0	0	2,78	0	$0,1027(i+1)\zeta$	$0,3170i\zeta$
$\langle^{E_2}T_1^+ $	$-0,2133(i+1)\zeta$	$0,0532(i-1)\zeta$	$-0,3170i\zeta$	$-0,1027(i-1)\zeta$	0	2,78	0	0
$\langle^{E_2}T_1^0 $	$0,3104i\zeta$	0	$-0,1027(i+1)\zeta$	0	$-0,1027(i-1)\zeta$	0	2,78	0
$\langle^{E_2}T_1^- $	$0,2133(i-1)\zeta$	$-0,0532(i+1)\zeta$	0	$-0,1027(i+1)\zeta$	$-0,3170i\zeta$	0	0	2,78

TABLE 3.10: Matrice d'interaction entre le singulet 1 et le triplet 1 avec  $\zeta = 0,05eV$ .

$\hat{H}_{SO}$	$ ^{E_1}S_2\rangle$	$ ^{E_2}S_2\rangle$	$ ^{E_1}T_4^+\rangle$	$ ^{E_1}T_4^0\rangle$	$ ^{E_1}T_4^-\rangle$	$ ^{E_2}T_4^+\rangle$	$ ^{E_2}T_4^0\rangle$	$ ^{E_2}T_4^-\rangle$
$\langle^{E_1}S_2 $	3, 11	0	0	0	0	0, 1224(i - 1) $\zeta$	-0, 4175i $\zeta$	-0, 1224(i + 1) $\zeta$
$\langle^{E_2}S_2 $	0	3, 11	0, 1301(i - 1) $\zeta$	-0, 4437i $\zeta$	-0, 1301(i + 1) $\zeta$	0	0	0
$\langle^{E_1}T_4^+ $	-0, 1224(i + 1) $\zeta$	-0, 1301(i + 1) $\zeta$	3, 02	0	0	-0, 4143i $\zeta$	-0, 1215(i - 1) $\zeta$	0
$\langle^{E_1}T_4^0 $	0, 4175i $\zeta$	0, 4437i $\zeta$	0	3, 02	0	-0, 1215(i + 1) $\zeta$	0	-0, 1215(i - 1) $\zeta$
$\langle^{E_1}T_4^- $	0, 1224(i - 1) $\zeta$	0, 1301(i - 1) $\zeta$	0	0	3, 02	0	-0, 1215(i + 1) $\zeta$	-0, 4143i $\zeta$
$\langle^{E_2}T_4^+ $	-0, 1224(i + 1) $\zeta$	0	0, 4143i $\zeta$	0, 1215(i - 1) $\zeta$	0	3, 02	0	0
$\langle^{E_2}T_4^0 $	0, 4575i $\zeta$	0	0, 1215(i + 1) $\zeta$	0	0, 1215(i - 1) $\zeta$	0	3, 02	0
$\langle^{E_2}T_4^- $	0, 1224(i - 1) $\zeta$	0	0	0, 1215(i + 1) $\zeta$	0, 4143i $\zeta$	0	0	3, 02

TABLE 3.11: Matrice d'interaction entre le singulet 2 et le triplet 4 avec  $\zeta = 0, 05eV$ .

La première matrice donne 2 états à caractère essentiellement singulet (97,5% singulet et 2,5% triplet) dont les énergies sont quasiment celles du singulet avant couplage SO (2,964eV, soit une déstabilisation de 4meV), et six états essentiellement triplet entre 2,799eV et 2,757eV.

Dans le cas du couplage entre le singulet 2 et le triplet 4, de plus forts mélanges sont observés, la décomposition des états les plus hauts faisant apparaître des poids de 92,5% et 94% sur les singulets et de 7,5% et 6% sur les états triplet pour une énergie de 3,117eV (3,11eV avant couplage SO). Les six états essentiellement triplet ont une énergie comprise entre 3,041eV et 2,992eV.

Il faut noter que les mélanges qui viennent d'être calculés l'ont été pour la géométrie de l'état fondamental BS. Il est cependant intéressant de sonder la surface de potentiel autour de ce point pour savoir comment la relaxation modifie les couplages SO et si les conclusions que nous avons faites dans la région Franck-Condon conservent leur pertinence. Il conviendrait donc de suivre la surface de potentiel de chacun des 2 singulets susceptibles d'être atteints lors de la photoexcitation et de calculer leur couplage SO avec tous les triplets. Une telle étude est particulièrement difficile à cause de la proximité énergétique entre états singulets excités et du fait qu'ils sont toujours plus hauts en énergie que les états excités MC. Le même problème a été rencontré quand nous avons cherché à suivre la surface de potentiel des états triplets MLCT. Il est important d'insister ici sur la différence entre le cas du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  et celui du  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  dont les états triplets MC sont *au-dessus* des états triplets MLCT et pour lequel le suivi de cette surface de potentiel a été effectué.

Une alternative a été de calculer le spectre TDDFT des états singulets et triplets le long de la coordonnée  $Q$  définie comme la déformation linéaire entre les structures optimisées BS et HS. Les fonds de puits (selon cette coordonnée) des états singulets MLCT en compétition pour la photoexcitation ont été trouvés. Les spectres n'ont pu être obtenus que pour des structures correspondant à moins de 20% de déformations de la structure BS vers la structure HS car plus on s'éloigne de la géométrie du fondamental et plus le mélange entre les différents états devient important (Figure 3.2.12, 3.2.13 et 3.2.14). Ceci peut s'expliquer par le fait que la corrélation est décrite comme une correction en TDDFT. Ainsi, lorsque la corrélation électronique joue un rôle déterminant dans la description d'un état, la TDDFT n'est plus adaptée. Le même problème se pose avec la correction de Casida-Salahub lorsque cette correction modifie l'énergie d'une orbitale d'une grandeur de l'ordre de la différence d'énergie avec les autres orbitales.



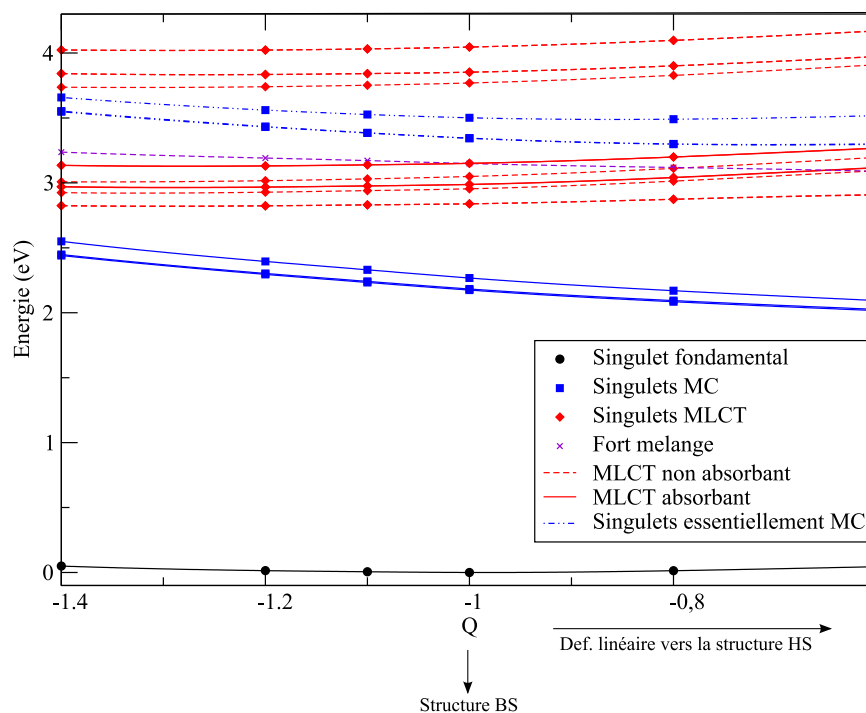


FIGURE 3.2.12: Spectre énergétique TDDFT des singulets du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  le long de  $Q$  considérant l'élongation de la sphère de coordination et la distorsion du champ de ligands (0 étant la géométrie du singulet fondamental optimisée, 1 une déformation linéaire de 10% en direction de la géométrie d'équilibre du quintuplet métastable, 2 correspondant à 20% et -1 et -2 une contraction de 10% et 20% au-delà de la géométrie du fondamental sur cette coordonnée de réaction). En noir le singulet couches fermées (fixé comme étant le zéro d'énergie), en bleu les singulets monoexcités MC (en continu : peuplement de la  $\sigma^*$  la plus basse en énergie; en pointillé peuplement de la seconde  $\sigma^*$ ). En rouge continu, les singulets MLCT absorbants et en pointillé les non absorbants. En violet des singulets présentant un fort mélange (essentiellement MC et MLCT).

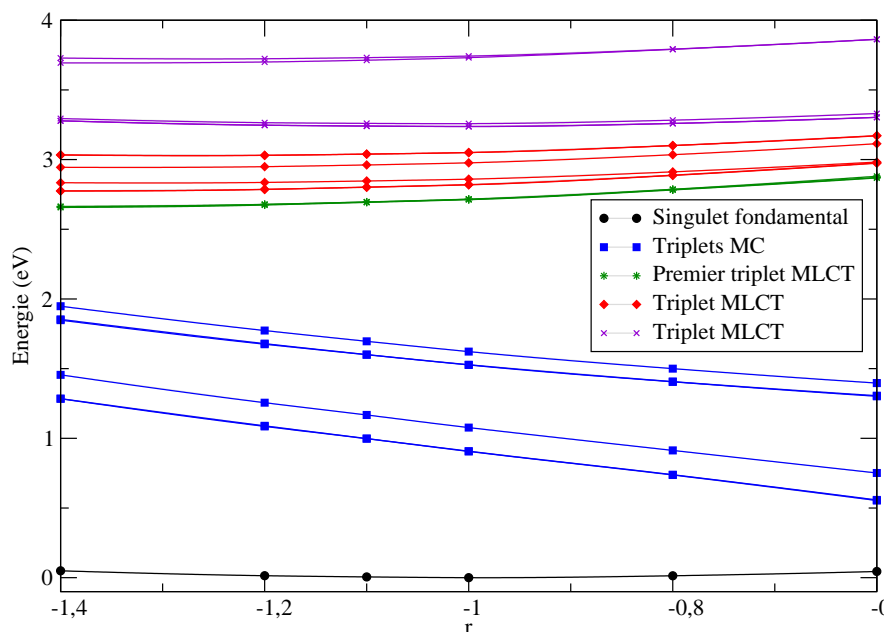


FIGURE 3.2.13: Spectre énergétique TDDFT des triplets du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  le long de Q considérant l'élongation de la sphère de coordination et la distorsion du champ de ligands (0 étant la géométrie du singulet fondamental optimisée, 1 une déformation linéaire de 10% en direction de la géométrie d'équilibre du quintuplet métastable, 2 correspondant à 20% et -1 et -2 une contraction de 10% et 20% au-delà de la géométrie du fondamental sur cette coordonnée de réaction). En noir le singulet couches fermées (fixé comme étant le zéro d'énergie), en bleu les six triplets MC monoexcités, en vert le premier triplet MLCT ayant la même occupation orbitalaire que le premier singulet MLCT, en rouge les triplets MLCT pouvant permettre une relaxation depuis les singulets MLCT photo-excités et en violet des triplets ne participant pas au mécanisme LIESST (trop haut en énergie).

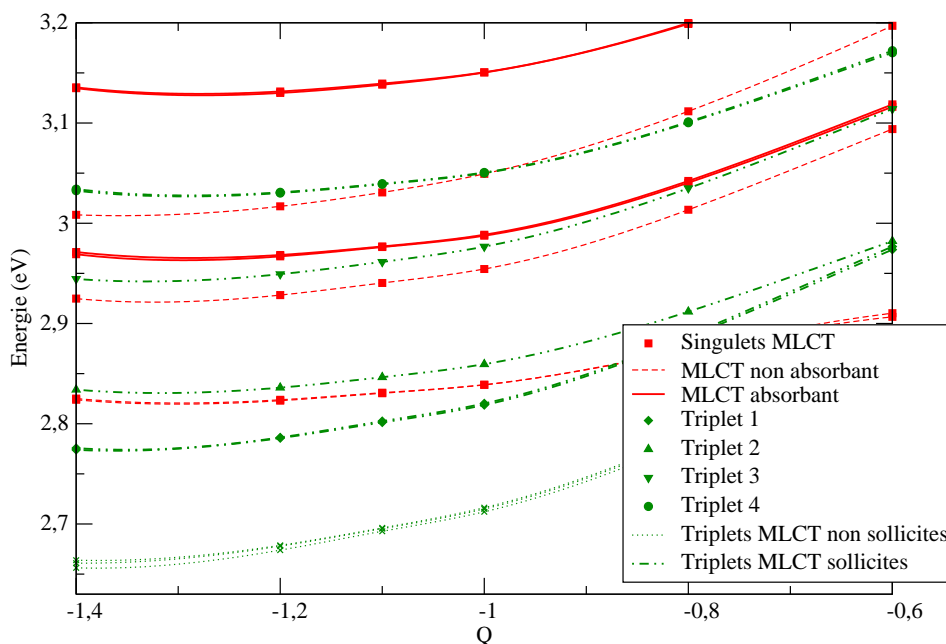


FIGURE 3.2.14: Spectre énergétique TDDFT des singulets et des triplets MLCT du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  dans la gamme énergétique de photo-excitation (le singulet fondamental étant pris comme zéro d'énergie). En rouge les singulets, les traits pleins correspondent aux états susceptibles d'absorber, et en vert les différents triplets .

Il est possible de dégager certaines tendances de ces courbes de potentiel et des fonctions d'onde :

- ▷ il apparait clairement que les singulets MC ne participent pas au mécanisme car ils sont extrêmement peu absorbants et trop bas en énergie par rapport à l'énergie d'excitation de  $532nm$ . Comme attendu, ces états correspondant à la promotion d'un électron d'une orbitale  $t_{2g}$  vers une  $e_g$  par rapport à l'état fondamental, présentent un fond de puits nettement décalé vers des distances Fe-ligands plus grandes ;

- ▷ pour les états singulets et triplets MLCT, le fer ayant perdu un électron au profit des ligands (une orbitale pseudo  $t_{2g}$  est dépeuplée au bénéfice d'une  $\pi^*$  des bipyridines d'où passage d'un  $Fe^{2+}$  à un  $Fe^{3+}$ ), on constate que la distance moyenne Fe-N à la géométrie d'équilibre est inférieure à celle du fondamental ;

- ▷ on constate également qu'en s'approchant du fond de puits des singulets MLCT, l'écart énergétique augmente entre les 2 singulets (ceux vers lesquels la force d'oscillateur depuis l'état fondamental est importante) et les triplets (ceux pour lesquels nous avons, pour la structure BS, évalué un faible couplage SO). Ainsi, le mélange entre ces états, que nous avons négligé, doit diminuer ;

- ▷ les états singulets et triplets pour lesquels nous avons trouvé un couplage important ont des courbes de potentiel parallèles (leurs fonctions d'onde présentent en effet essentiellement la même partie spatiale) (Figure 3.2.14). De plus, la fonction d'onde de ces états ne varie pas considérablement avec  $Q$ .

Nous pouvons donc raisonnablement supposer que les conclusions établies à la structure BS restent valides autour de cette structure.

Ainsi, parmi tous les chemins de relaxation possibles, notre étude identifie le démarrage des deux chemins les plus probables. Le plus probable est, selon nos calculs, celui impliquant, après photo-excitation, le singulet 2 qui se désexcite vers le triplet 4 par couplage SO. Cependant, il est important de noter que l'intensité des couplages calculés dépend fortement de la qualité du calcul des états excités. En effet, à titre d'exemple dans le cas du mélange entre le singulet 1 et le triplet 1, pour une différence d'énergie singulet-triplet avant couplage deux fois plus petite, on obtient 10% de mélange au lieu de 2,5%.

Ainsi, même si nos conclusions nous semblent s'appuyer sur des calculs satisfaisants, une étude WFT, établissant plus précisément les courbes de potentiel et l'intensité des couplages SO, serait nécessaire pour venir les confirmer. Malheureusement, une telle étude demande des calculs utilisant de grandes bases d'OA, basés sur des espaces actifs incluant les orbitales du fer et des ligands et ce pour de nombreuses géométries afin d'explorer l'hyper-surface de potentiel. Cependant, un calcul WFT des couplages SO à la géométrie optimisée du singulet fondamental est en cours (CASPT2 + RASSI-SO pour le calcul du couplage SO).

Une solution aurait été d'optimiser en TDDFT les différents états identifiés de façon à positionner leur géométrie d'équilibre dans l'hyper-surface mais, contrairement au  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ , les états MLCT du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  sont au dessus des états MC dans la région Franck-Condon. De plus, les premiers états MLCT impliqués dans la cascade de relaxation non radiative ne sont pas ceux du bas du spectre (les premières transitions MLCT n'absorbant pas). Le nombre de racines et la densité d'états ne permettent pas de déterminer le spectre énergétique à la géométrie d'équilibre des états suspectés d'être impliqués. Cependant, l'optimisation TDDFT en cours du triplet MLCT le plus bas en énergie, qui correspondrait au triplet responsable de la phosphorescence dans le  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ , devrait fournir une information sur le spectre énergétique à sa géométrie d'équilibre.

Néanmoins, nous avons montré que cette étude permet de proposer plusieurs chemins de relaxation impliquant dans un premier cas le singulet 1 et le triplet 1 (Fig : 3.2.15) et, dans un second, le singulet 2 et le triplet 4 (Fig : 3.2.16). Il est important de noter que déterminer l'ensemble de la cascade de relaxation est extrêmement complexe compte tenu de la multitude de voies de désexcitation envisageable.

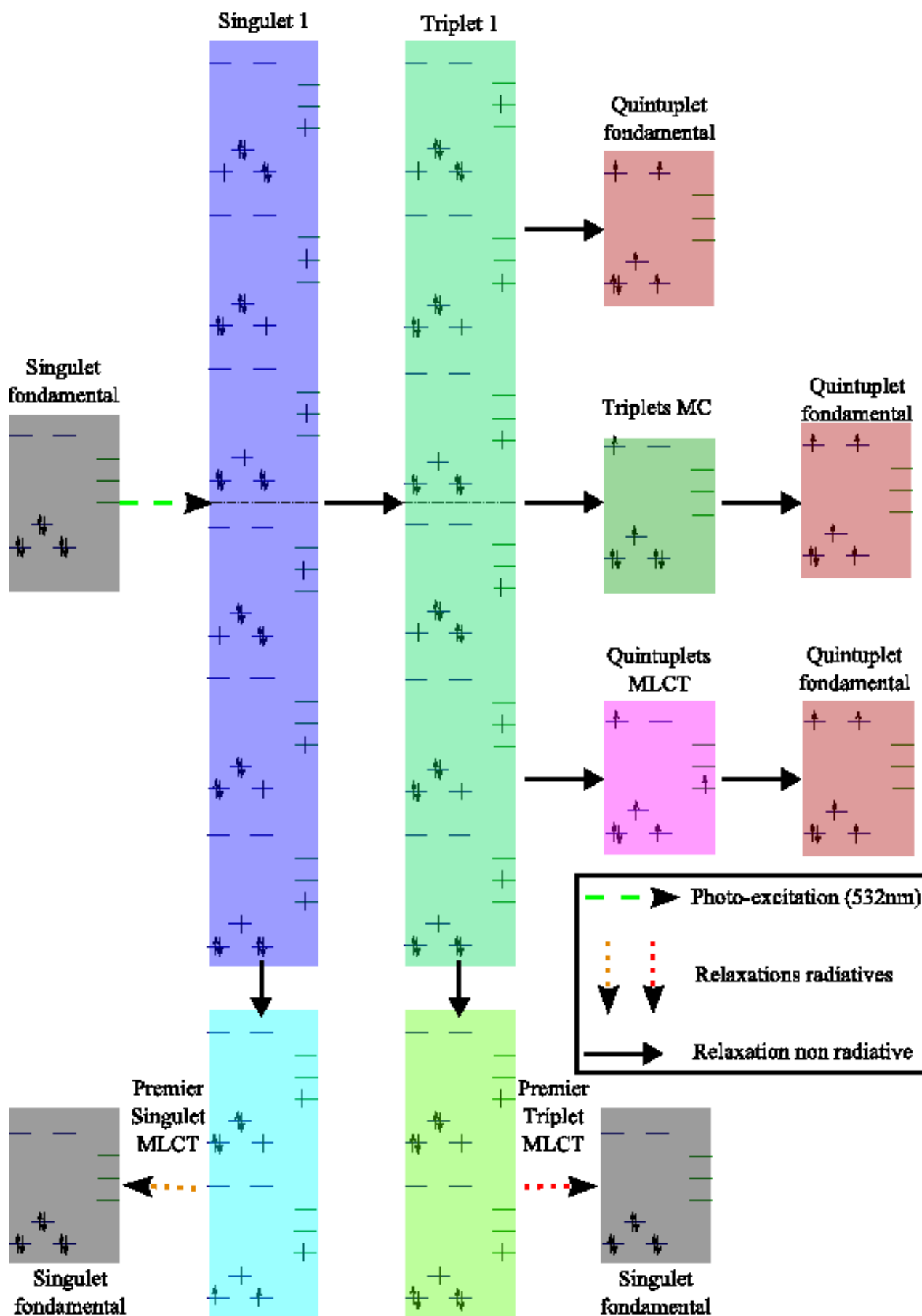


FIGURE 3.2.15: Mécanismes LIESST du impliquants le singulet 1 et le triplet 1.

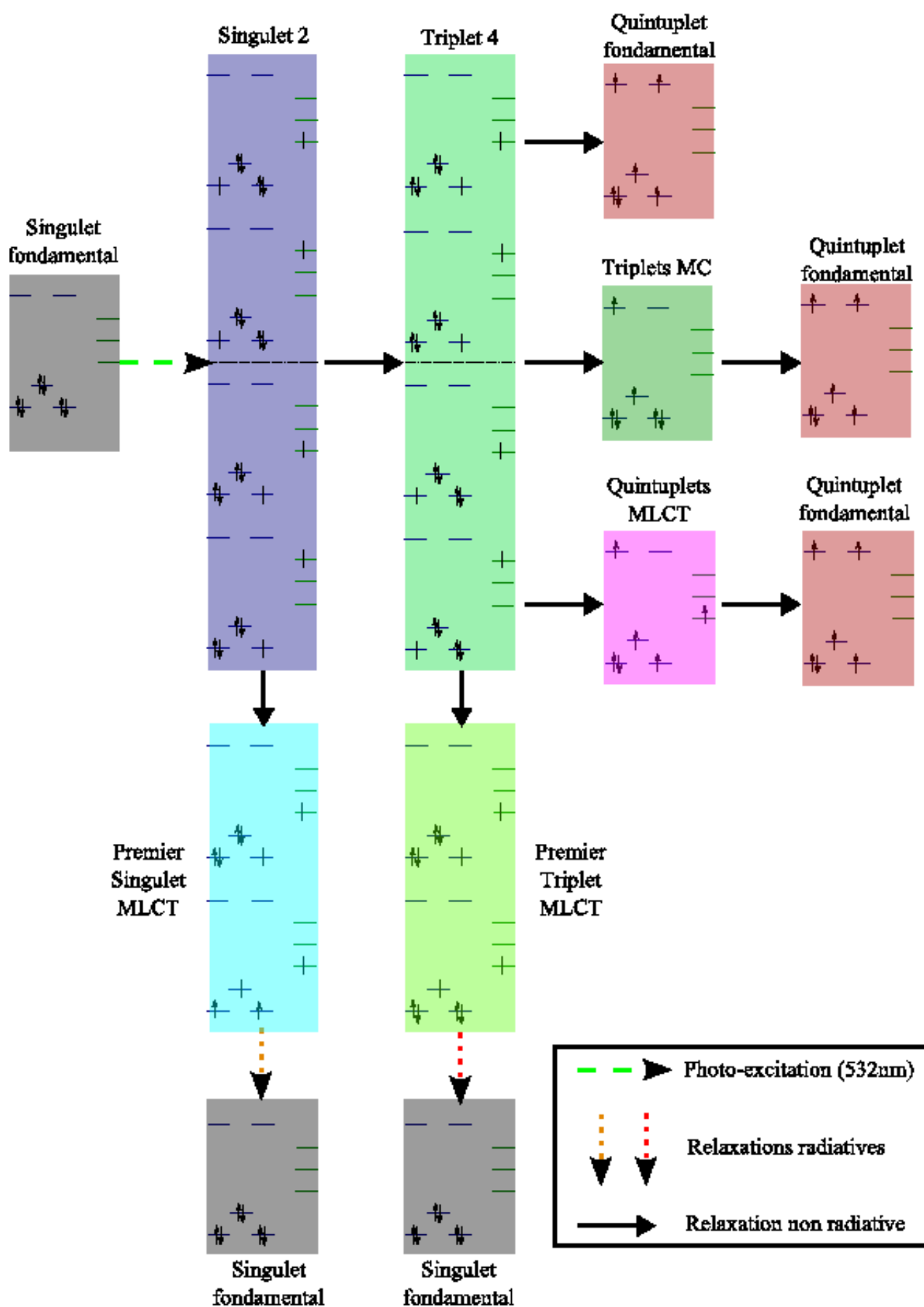


FIGURE 3.2.16: Mécanismes LIESST du impliquants le singlet 2 et le triplet 4.

### 3.2.1.4 Etude de la structure HS

La durée de vie extrêmement faible de l'état HS photo-induit du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  même à très basse température (quelques microsecondes) n'a pas permis la détermination du Reverse-LIESST. Il nous a cependant paru intéressant d'étudier l'état HS (qui peut être obtenu à température ambiante) afin de déterminer son spectre. Le traitement théorique de l'état HS est plus délicat à partir de calculs en DFT et TDDFT car il comporte quatre couches ouvertes sur le centre métallique. Ainsi, son spectre d'absorption n'a pas pu être calculé dans les mêmes conditions que dans le cas de l'état BS. Les bases et la fonctionnelle restent identiques mais le code utilisé est ORCA. Il ne s'agit plus d'un spectre TDDFT mais TDA, sans correction de Casida Salahub et sans solvant. Ce calcul, bien qu'*a priori* moins précis, cherche à nous permettre de déterminer la nature des états accessibles lors de l'irradiation à  $820nm$ .

Dans l'état HS, le  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  perd son axe  $C_3$  à la géométrie d'équilibre du quintuplet fondamental, il n'y a plus de dégénérescence orbitalaire. La structure HS a été optimisée en UDFT. Les jeux d'orbitales obtenus en *alpha* et en *bêta* diffèrent, la polarisation n'étant pas la même (5 électrons *alpha* et 1 électron *bêta*) (Fig : 3.2.18). Le spectre d'absorption présenté sur la figure 3.2.17 a été obtenu pour cette géométrie optimisée.

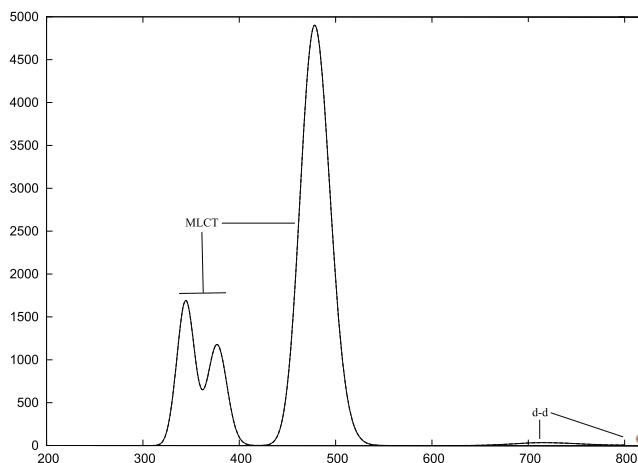


FIGURE 3.2.17: Spectre d'absorption TDA du quintuplet métastable à sa géométrie d'équilibre optimisée en DFT. L'énergie de photo-excitation est représentée par le cercle rouge ( $820nm$ ).

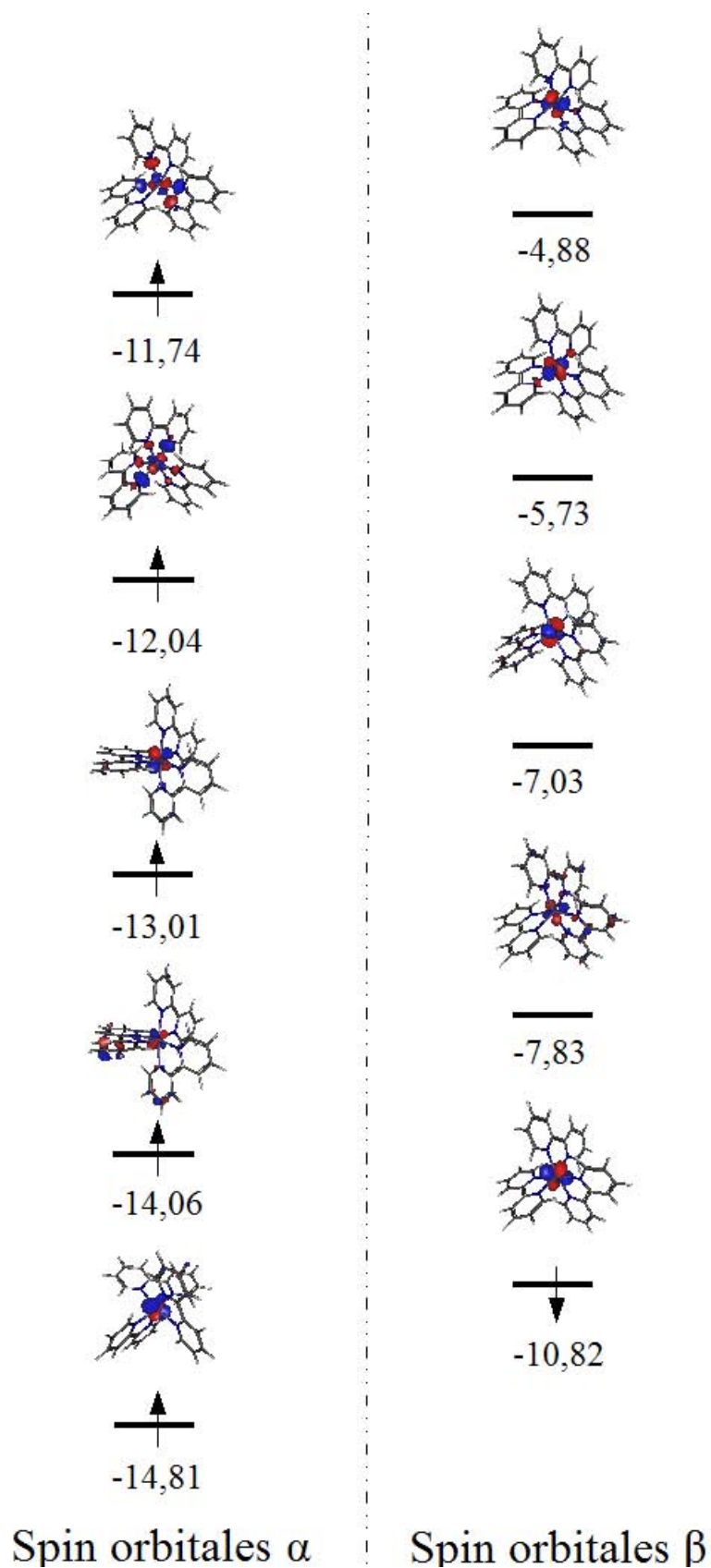


FIGURE 3.2.18: Occupation des orbitales du fer en *alpha* et en *bêta* du quintuplet métastable (énergie des orbitales DFT en *meV*).



Des schémas détaillés des excitations apparaissant dans le spectre sont donnés en annexe A.1.4.

Il est intéressant de noter que l'ensemble du bas du spectre est composé d'excitations de l'électron  $\beta$  depuis une orbitale pseudo- $t_{2g}$ , le premier quintuplet ayant une contribution importante sur une excitation d'un des électrons  $\alpha$  n'apparaissant qu'à 3,34eV du quintuplet métastable.

Les deux premiers quintuplets excités (quintuplet 1 et 2), essentiellement MC (excitation d'une pseudo- $t_{2g}$  vers une autre pseudo- $t_{2g}$ ), sont très proches en énergie (160meV et 180meV du quintuplet métastable, soit 7758nm et 6896nm) et ne présentent pas de force d'oscillateur depuis l'état fondamental. Ils n'apparaissent pas sur le spectre.

Deux quintuplets MC apparaissent à 1,45eV, soit 850nm (quintuplet 3) et 1,73eV, soit 720nm (triplet 4), c'est-à-dire près des 820nm du laser couramment utilisé pour induire le mécanisme *reverse*-LIESST. Ils sont essentiellement mono-déterminantaux et correspondent, par rapport au quintuplet le plus bas, à une excitation de l'électron  $\beta$  de la  $t_{2g}$  du fer vers l'orbitale pseudo- $e_g$  la plus basse en énergie pour le premier et à une excitation de l'électron  $\beta$  de la  $t_{2g}$  du fer vers l'orbitale pseudo- $e_g$  la plus haute en énergie pour le second. Les transitions présentent une force d'oscillateur non nulle bien que très faible,  $4.10^{-5}$  pour le quintuplet 3 et  $2,3.10^{-4}$  pour le quintuplet 4. Ces deux états sont ceux qui ont le plus de chance d'être atteints lors de l'irradiation.

Les transitions qui présentent les forces d'oscillateur les plus importantes impliquent trois MLCT beaucoup plus hauts en énergie, entre 470 et 480nm. Elles sont inaccessibles lors de l'irradiation à 820nm mais sont placées dans la même gamme énergétique que les transitions MLCT entre singulets identifiées à la géométrie du singulet fondamental. Ceci s'explique par le fait que ces transitions correspondent dans les deux cas à des excitations entre une pseudo- $t_{2g}$  et l'une des trois OM  $\pi^*$  des ligands les plus basses en énergie. Or, les pseudo- $t_{2g}$ , essentiellement non liantes, comme les  $\pi^*$  sont peu affectées par les modifications structurales qui accompagnent la transition BS-HS. Il est donc normal que l'on retrouve ces excitations à des énergies similaires pour les deux structures.

Ce point semble indiquer qu'il pourrait exister une compétition entre les mécanismes LIESST et *reverse*-LIESST lors de l'irradiation à 532nm. Ainsi, si cette longueur d'onde peut permettre à des complexes dans l'état BS de transiter vers l'état HS, elle pourrait induire la transition inverse de complexes qui auraient déjà atteint l'état HS. La confirmation de cette proposition nécessite cependant de vérifier si les états quintuplets MLCT à 470 et 480nm sont des initiateurs possibles d'un mécanisme *reverse*-LIESST, à savoir s'ils se couplent avec des états triplets qui ramèneraient le système vers la structure BS.

### 3.2.2 Etude des complexes $Fe(phen)_2(NCS)_2$ et $Fe(phen)_2(NCSe)_2$

Afin de compléter notre étude des complexes à effet LIESST, nous avons appliqué la même méthodologie aux complexes neutres  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  et  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$ . Ils sont constitués d'un ion fer(II) plongé dans le champ de ligands exercé par les 6 azotes de deux ligands phénanthrolines bidentes et de deux anions monodentes  $NCS^-$  ou  $NCSe^-$

selon le cas. Ils sont de symétrie  $C_2$  dans leur état fondamental BS. Le  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  affiche un  $T_{1/2}$  de 176K pour une boucle d'hystérèse dont la largeur ne dépasse pas 1K et un T(LIESST) de 62K. Pour le  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$ ,  $T_{1/2} = 232K$  (largeur d'hystérèse de 2K) et  $T(LIESST) = 75K$ .

### 3.2.2.1 Singulet photo-excité et triplets impliqués lors du mécanisme LIESST dans $Fe(phen)_2(NCS)_2$

La géométrie du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  a été optimisée pour l'état BS. Le diagramme orbitalaire obtenu est donné figure 3.2.19. Contrairement au cas précédent, les plus hautes orbitales occupées dans l'état fondamental ne sont plus les non-liantes du fer mais des OM basées essentiellement sur les  $\pi$  des ligands  $NCS^-$  et présentent une légère interaction antiliante avec le métal. La décomposition de ces OM dans la base des OA  $3d$  du fer est donnée en annexe. Le spectre d'absorption expérimental [143] et le spectre TDDFT calculé sans solvant sont présentés sur les figures 3.2.20 et 3.2.21.

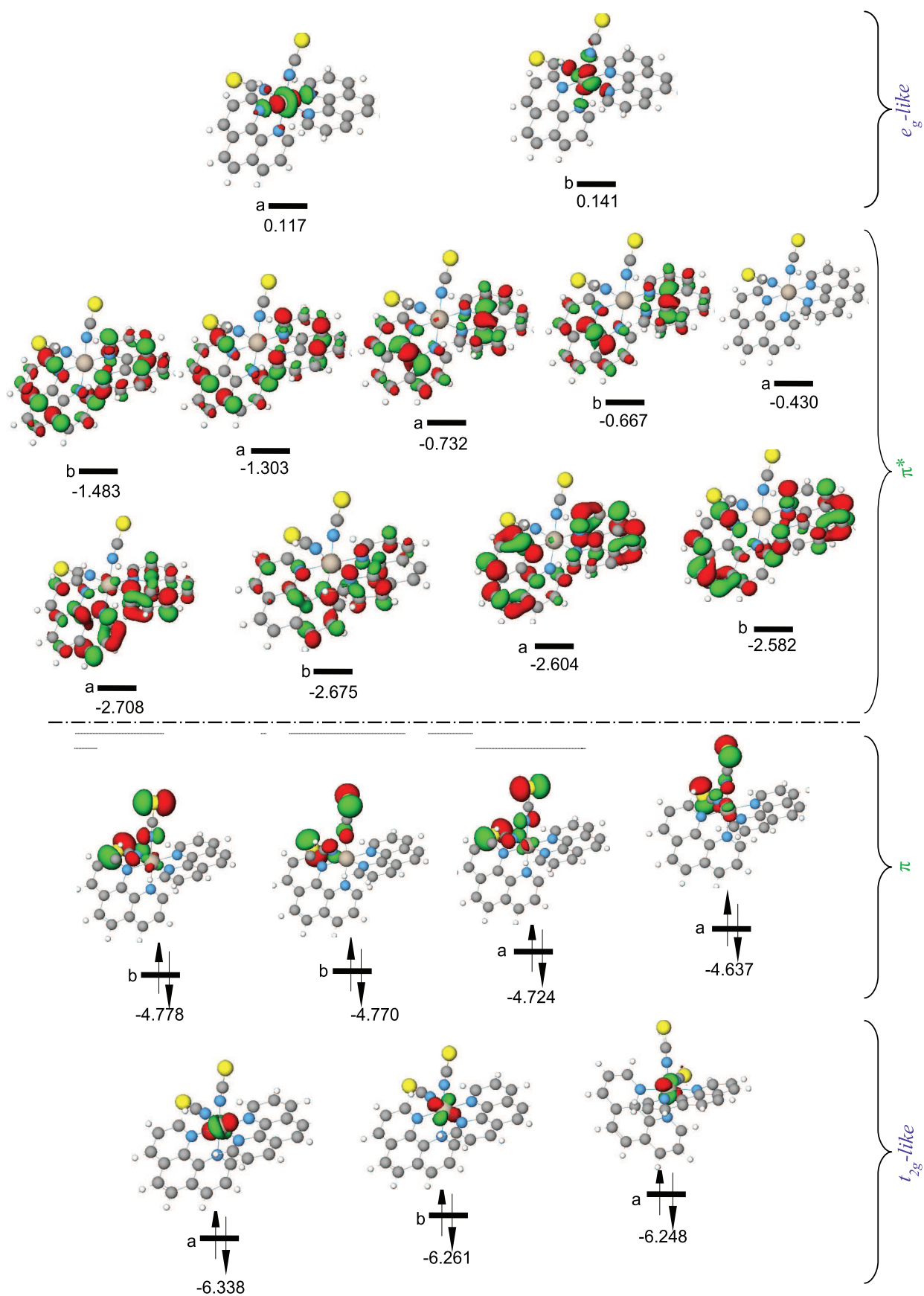


FIGURE 3.2.19: Diagramme d'orbitales moléculaires du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  dans le cas du singlet fondamental  $C_2$  optimisé en DFT sans solvant.

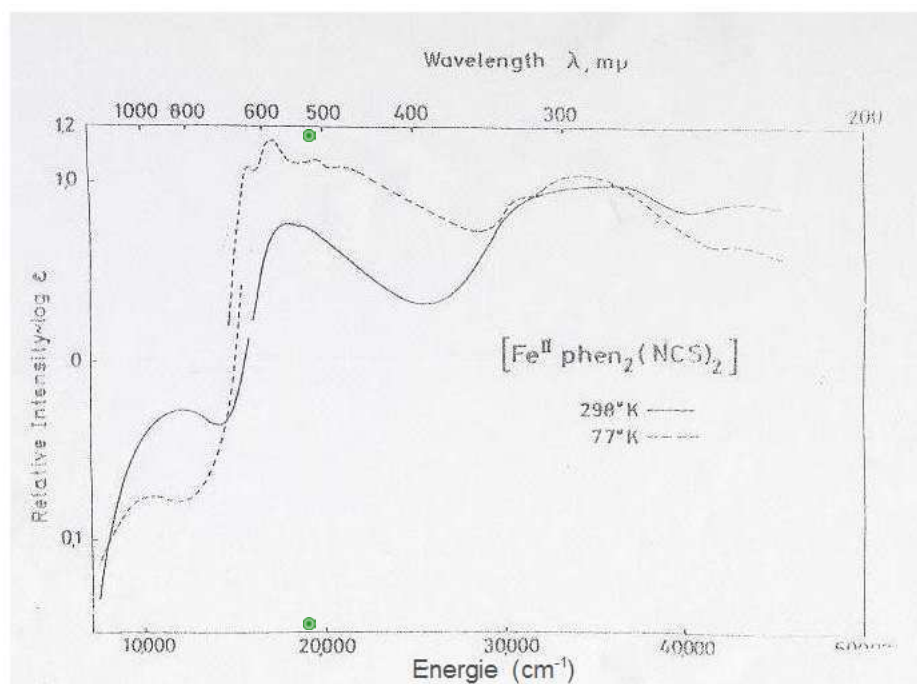


FIGURE 3.2.20: Spectre expérimental de  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  sans solvant en  $nm$  (en haut) et en  $cm^{-1}$  réalisé à 77K (en pointillés) et à 298K (en trait plein). L'énergie de photo-excitation est représentée par le cercle vert ( $532nm$ ). Ce graphe est tiré de l'article [143].

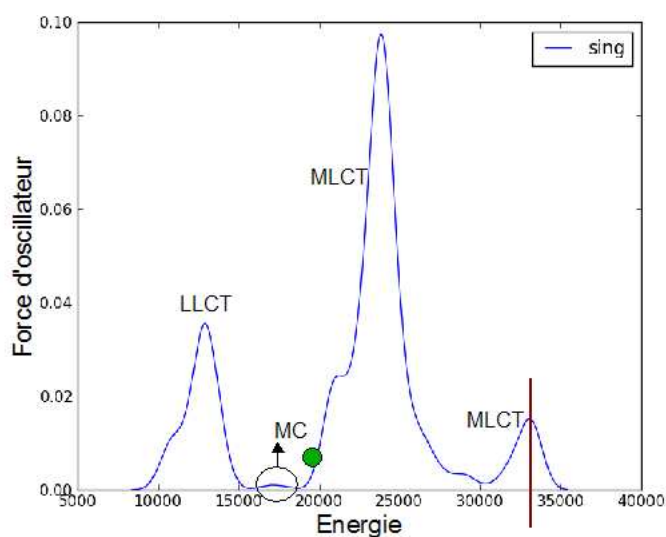


FIGURE 3.2.21: Spectre théorique de  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  (en  $cm^{-1}$ ) réalisé à partir d'un calcul TDDFT à la géométrie optimisée du singulet fondamental. L'énergie de photo-excitation est représentée par le cercle vert ( $532nm$ ).

Le spectre calculé permet de retrouver les principales caractéristiques du spectre expérimental et nous permet d'identifier la nature des transitions. La première bande d'absorption, entre 1000 et 660nm et ( $10000$  et  $15000cm^{-1}$ ), correspond à des LLCT des  $NCS^-$  vers les phénanthrolines (Fig : A.2.2). La bande principale, placée entre 500 et 330nm ( $20000$  et  $30000cm^{-1}$ ), et celle en-deçà de 330nm (au-delà de  $30000cm^{-1}$ ) sont principalement constituées de MLCT. La bande la plus haute en énergie n'est pas intégralement reproduite car le spectre théorique est effectué sur un nombre fini de racines, la dernière racine calculée étant à 4,1eV du fondamental ( $33000cm^{-1}$  soit 300nm).

Les transitions d-d, qui occupent le bas du spectre du complexe étudié dans la section précédente, apparaissent ici beaucoup plus hautes en énergie (600nm,  $17000cm^{-1}$ , 2,1eV), elles ont des forces d'oscillateur très faibles et sont situées entre les bandes LLCT et MLCT d'intense absorption.

Parmi tous les singulets excités dont l'énergie est compatible avec l'énergie des photons utilisés lors de la photo-excitation, nous avons identifié cinq singulets MLCT qui présentent des forces d'oscillateur importantes lors de la transition depuis l'état fondamental (une description détaillée est donnée en annexe A.2.1) :

▷ le premier (singulet 1) est à 2,6eV (477nm). La transition depuis le singulet fondamental présente une force d'oscillateur de 0,017. Il est caractérisé par le transfert d'une charge de l'orbitale non liante de symétrie  $b$  du fer vers la LUMO portée par les phénanthrolines (Fig : A.2.3) ;

▷ le deuxième(singulet 2) est à 2,79eV (445nm), sa force d'oscillateur depuis le singulet fondamental est de 0,014. Le singulet 2 est principalement porté par deux configurations (Fig : A.2.4) ;

▷ le troisième (singulet 3) est situé à 2,91eV (427nm), sa force d'oscillateur depuis le singulet fondamental est de 0,016. Bien qu'il possède une contribution non négligeable des LLCT, il est essentiellement porté par l'excitation d'un électron du métal vers les phénanthrolines (Fig : A.2.5) ;

▷ le quatrième (singulet 4) est à 2,97eV (418nm), sa force d'oscillateur depuis le singulet fondamental est aussi de 0,016. Il est porté par une excitation de l'orbitale pseudo- $t_{2g}$  la plus haute en énergie vers les phénanthrolines (Fig : A.2.6) ;

▷ le dernier (singulet 5) est à 3,04eV (408nm), sa force d'oscillateur depuis le singulet fondamental est de 0,012 (Fig : A.2.7).

Dans la même gamme énergétique, on trouve deux états LMCT ( $NCS^- \rightarrow Fe$  à 3.06 et 3.26eV soit 406 et 381nm) qui n'absorbent pas et une transition LLCT (à 2,93eV soit 424nm) qui, elle, présente une force d'oscillateur importante mais ne participe pas à la transition de spin photo-induite.

Afin de hiérarchiser les 5 MLCT candidats, nous avons, pour la même structure, calculé le spectre des triplets. Il est donné figure 3.2.22.

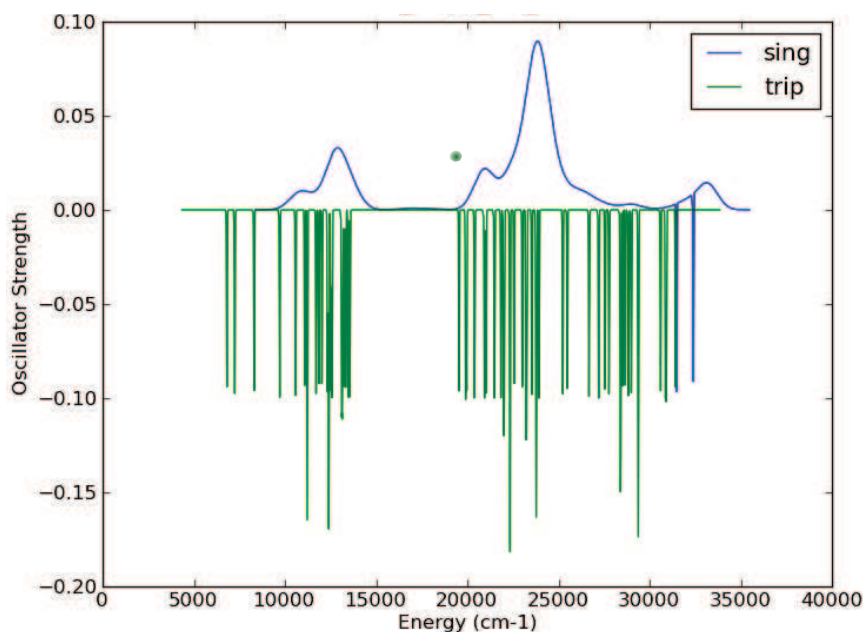


FIGURE 3.2.22: Spectre d'absorption TDDFT du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  à partir du singulet fondamental optimisé et position énergétique des triplets. L'énergie de photo-excitation est représentée par le cercle vert (532nm).

Les premiers triplets sont situés entre  $0,8eV$  (1550nm) et  $1,1eV$  (1128nm), soit entre  $6000$  et  $9000cm^{-1}$ . Ces états MC (les électrons célibataires de ces états sont exclusivement portés par le fer) sont très bas en énergie, loin des singulets MC. Suivent, entre  $1,24eV$  (1000nm) et  $1,74eV$  (713nm) soit entre  $10000$  et  $14000cm^{-1}$ , les triplets LLCT (NCS-phénanthrolines) constitués des mêmes excitations que les  $^1LLCT$  détaillés juste au-dessus.

Treize triplets MLCT apparaissent au-dessus de  $2,42eV$  (593nm soit  $11450cm^{-1}$ ). Ne sont détaillés ci-dessous que les six triplets qui ont les couplages SO les plus importants avec les singulets MLCT photo-excités identifiés plus tôt (pour plus de détail, voir annexe A.1.3) :

▷ le premier (triplet 1) est à  $2,60eV$  du fondamental (477nm) soit à la même énergie que le singulet 1 (Fig :A.2.9) ;

▷ les deux suivants (triplets 2 et 3), quasi dégénérés ( $E_{S_2} - E_{T_{2,3}} = 20meV$ ), sont à  $2,77eV$  (448nm). Ils sont proches en énergie du singulet 2 avec qui ils présentent un couplage SO important (Fig : A.2.11 et A.2.13) ;

▷ le triplet 4, le plus proche en énergie du singulet 3 ( $E_{S_3} - E_{T_4} = 30meV$ ) est situé à  $2,88eV$  (431nm) (Fig : A.2.15) ;

▷ les deux derniers (triplets 5 et 6), à  $2,94eV$  (422nm)  $2,97eV$  (418nm) et sont proches en énergie du singulet 4 (Fig : A.2.17 et A.2.20).

Le mécanisme de transition le plus probable implique le singulet 4 et les triplets 5 et 6. En effet, ce singulet, bien que haut en énergie (418nm), est le plus absorbant et ses couplages avec ces triplets sont importants (voir les intensités des couplages reportées en annexe A.1.3). La matrice d'interaction entre ces états a été calculée comme expliqué précédemment :

$\hat{H}_{SO}$	$ S_4\rangle$	$ T_5^+\rangle$	$ T_5^0\rangle$	$ T_5^-\rangle$	$ T_6^+\rangle$	$ T_6^0\rangle$	$ T_6^-\rangle$
$\langle S_4 $	2,97	$(0,1147i + 0,1887)\zeta$	0	$(-0,1147i + 0,1887)\zeta$	0	$-0.1516i\zeta$	0
$\langle T_5^+ $	$(-0,1147i + 0,1887)\zeta$	2,94	0	0	0	$(-0.0110i - 0.0689)\zeta$	0
$\langle T_5^0 $	0	0	2,94	0	$(-0.0110i + 0.0689)\zeta$	0	$(-0.0110i - 0.0689)\zeta$
$\langle T_5^- $	$(0,1147i + 0,1887)\zeta$	0	0	2,94	0	$(-0.0110i + 0.0689)\zeta$	0
$\langle T_6^+ $	0	0	$(0.0110i + 0.0689)\zeta$	0	2.97	0	0
$\langle T_6^0 $	$-0.1516i\zeta$	$(0.0110i - 0.0689)\zeta$	0	$(0.0110i + 0.0689)\zeta$	0	2.97	0
$\langle T_6^- $	0	0	$(0.0110i - 0.0689)\zeta$	0	0	0	2.97

TABLE 3.12: Matrice d'interaction entre le singulet 4 et le triplet 5 avec  $\zeta = 0,05eV$ .

Les énergies des différents états après couplage sont peu affectées. On obtient, après diagonalisation un état essentiellement singulet à  $2,982eV$  du fondamental et six états essentiellement triplets ( $2,971eV$ ,  $2,970eV$ ,  $2,965eV$ ,  $2,940eV$ ,  $2,939eV$  et  $2,933eV$ ). L'état principalement singulet a une participation de 42% des triplets (32% du triplet 6 et 10% du triplet 5). Ces états singulets et triplets semblent donc être ceux impliqués dans la transition BS-HS photo-induite.

Cependant, comme dans le cas du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ , l'intensité des mélanges entre états de multiplicité différente dépend fortement de la précision du spectre énergétique vertical. Il semble donc un peu excessif de complètement écarter la possibilité de participation des autres singulets et triplets sans qu'une étude WFT précise n'ait été conduite.

### 3.2.2.2 Singulet photo-excité et triplets impliqués lors de la transition LIESST du $Fe(phen)_2(NCSe)_2$

Le diagramme d'orbitale moléculaire du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  est très proche de celui du composé précédent. Il est de symétrie  $C_2$  dans son état bas spin et les HOMO sont portées par les séléniums (Fig : 3.2.23).



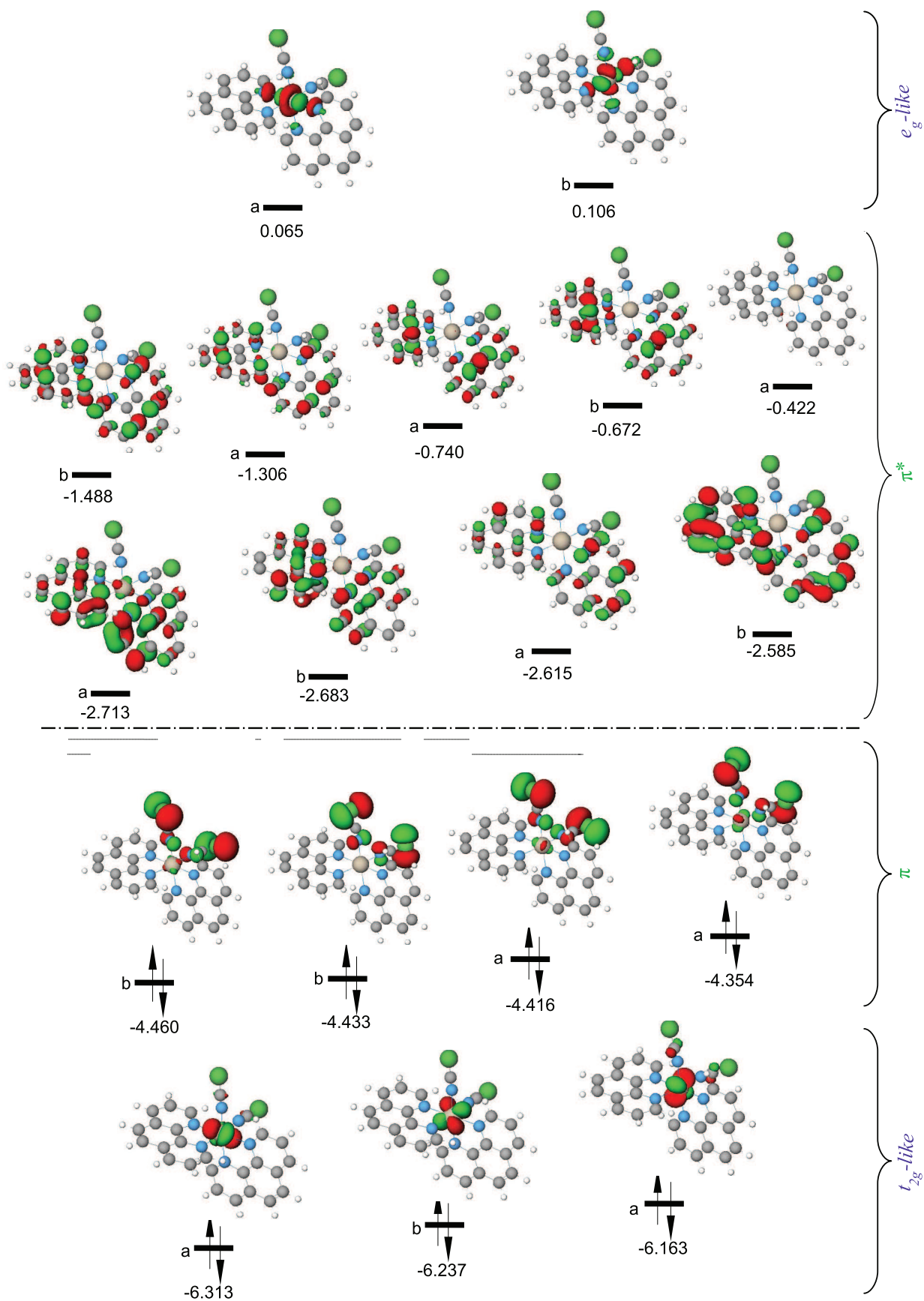


FIGURE 3.2.23: Diagramme d'orbitales moléculaires du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  en symétrie  $C_2$  sans solvant.

La présence des séléniums ne bouleverse pas le spectre d'absorption (Fig : 3.2.24), très ressemblant à celui du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  et les orbitales impliquées dans les transitions sont de même nature dans les deux complexes. Les transitions  $NCSe^-$ -Phénanthrolines occupent le bas du spectre entre 1,06 (1171nm) et 1,40eV (887nm) soit entre  $8540cm^{-1}$  et  $11279cm^{-1}$ . Les singulets MC suivent, situés entre 2,07 (603nm) et 2,19eV (567nm) soit entre  $16677cm^{-1}$  et  $17644cm^{-1}$ . Leur force d'oscillateur est trop faible et ils sont trop bas en énergie pour entrer en concurrence avec les MLCT dans le mécanisme de photo-commutation.

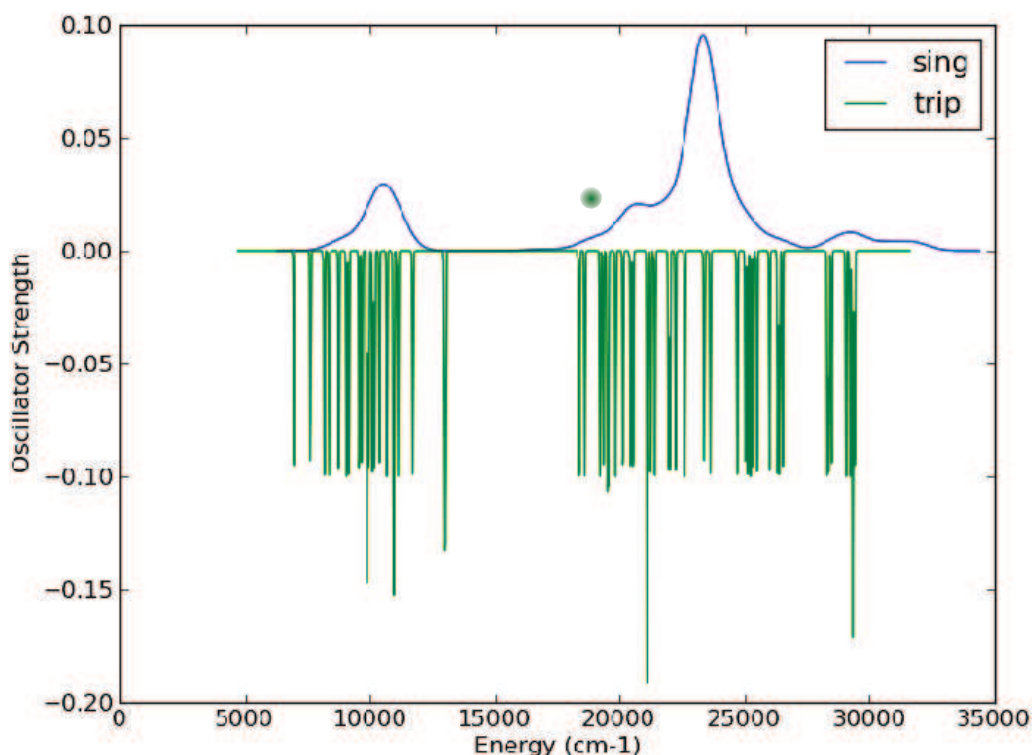


FIGURE 3.2.24: Spectre d'absorption TDDFT du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  à partir du singulet fondamental optimisé et spectre énergétique vertical des triplets. L'énergie de photo-excitation est représentée par le cercle vert (532nm).

Cinq singulets MLCT présentent une absorption importante dans la zone d'irradiation (une description détaillée est donnée en annexe A.3.1) :

▷ les deux premiers (identiques à ceux identifiés dans le  $Fe(phen)_2(NCS)_2$ ) sont à 2,53eV (491nm) (singulet 1, force d'oscillateur = 0,013) et 2,73eV (455nm) (singulet 2, force d'oscillateur = 0,015) (Fig : A.3.2 et A.3.3) ;

▷ le troisième (singulet 3) et le quatrième (singulet 4) sont quasiment dégénérés et se situent respectivement à 2,88 et 2,89eV du fondamental (431 et 429nm). Les forces d'oscillateur sont respectivement de 0,065 et 0,017 (Fig : A.3.4 et A.3.5) ;

▷ le dernier (singulet 5) est essentiellement mono-configurationnel. Il est situé à 3,00eV du fondamental (414nm, force d'oscillateur : 0,016 ; Fig : A.3.6).

Douze triplets MLCT ont des énergies proches de celles de ces cinq singulets. Ne sont détaillés que les trois triplets les plus à même de permettre une relaxation depuis les singulets MLCT absorbants (annexe A.3.2) :

▷ le premier (triplet 1), situé à  $1,45eV$  ( $507nm$ ), est le seul plus bas en énergie que le singulet 1 ( $E_{S_1} - E_{T_1} = 20meV$ ) et présentant avec lui un couplage SO (Fig : A.3.8) ;

▷ le triplet 2 est situé à  $2,73eV$  du fondamental soit à la même énergie que le singulet 2 (Fig : A.3.10) ;

▷ le triplet 3 (Fig : A.3.12) est le dernier triplet MLCT pouvant permettre une relaxation à partir des singulets identifiés précédemment. Il est situé à  $2,88eV$  du fondamental, soit à la même énergie que le singulet 3.

D'après nos calculs (voir détails en annexe), le mécanisme de transition le plus probable implique le singulet 3 puis le triplet 3. Ces deux états sont situés à la même énergie ( $431nm$ ), ce singulet est de loin le plus absorbant et le couplage entre ces deux états est le plus important. La matrice d'interaction est la suivante :

$\hat{H}_{SO}$	$ S_3\rangle$	$ T_3^+\rangle$	$ T_3^0\rangle$	$ T_3^-\rangle$
$\langle S_3 $	2,88	$(0,0804i + 0,1911)\zeta$	0	$(-0,0804i + 0,1911)\zeta$
$\langle T_3^+ $	$(-0,0804i + 0,1911)\zeta$	2,88	0	0
$\langle T_3^0 $	0	0	2,88	0
$\langle T_3^- $	$(0,0804i + 0,1911)\zeta$	0	0	2,88

TABLE 3.13: Matrice d'interaction entre le singulet 4 et le triplet 5 avec  $\zeta = 0,05eV$ .

Les énergies des différents états après couplage sont peu affectées. On obtient, après diagonalisation, deux états essentiellement triplet à  $2,88eV$  du fondamental et deux états 50% singulet 50% triplet à  $2,895eV$  et  $2.865eV$  du fondamental. L'important mélange semble confirmer l'implication de ces états dans le mécanisme de transition. Cependant, comme précédemment, le mélange entre les états présentant un couplage dépend de leur écart énergétique et d'autres chemins de relaxation restent possibles.

### 3.2.3 Le cas de $[Fe(bpp)_2]^{2+}$

Après l'étude de complexes basés exclusivement sur des ligands bidentés ( $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ ) ou sur des ligands bidentés et des ligands monodentés ( $Fe(phen)_2(NCS)_2$  et  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$ ), complexes chargés ou neutres, nous avons poursuivi notre recherche en étudiant le complexe  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ . Il est basé sur un fer(II) et deux ligands bipyrazolpyridines tridentés.

Il transite par voie thermique à  $260K$ , cette transition présentant une boucle d'hystérésis de  $3K$ . Les cristaux de  $[Fe(bpy)_3][BF_4]$  présentent un effet LIESST au-dessous de  $81K$  [144][145][146]-[152]. Le même complexe cristallisé avec du  $PF_6^-$ , du  $CIO_4^-$ , du  $SbF_6^-$ , ou du  $I_3^-$  ne présente par contre ni transition thermique ni effet LIESST et reste dans son état HS entre  $5K$  et  $300K$ . Il est intéressant de noter que la structure HS des composés qui ne transitent pas est beaucoup plus déformée (par rapport à l'octaèdre) que celle du  $[Fe(bpy)_3][BF_4]$ .

### 3.2.3.1 Singulet photo-excité et triplets impliqués lors du mécanisme LIESST du $[Fe(bpp)_2]^{2+}$

La géométrie du singulet fondamental du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  a été optimisée sans solvant en DFT dans le groupe ponctuel de symétrie  $C_{2v}$ . L'effet du solvant sur le spectre a ensuite été étudié.

En présence d'acétonitrile ( $C_2H_3N$ ), les calculs TDDFT mettent en évidence une légère déstabilisation des états MC (premier singulet excité MC déstabilisé de  $30meV$ ) et, contrairement à ce qui est attendu, des états MLCT (premier singulet MLCT déstabilisé de  $30meV$ ). En effet, l'interaction entre le moment dipolaire des états MLCT et le solvant devrait stabiliser ces états. Ce phénomène pourrait éventuellement s'expliquer par le fait que la géométrie n'est pas optimisée en présence du solvant.

Le diagramme d'orbitales moléculaires met en évidence la levée de dégénérescence orbitale. Les trois orbitales de type pseudo- $t_{2g}$  sont de symétries différentes (respectivement  $b_2$ ,  $b_1$ ,  $a_2$ ) et les deux plus basses en énergie sont accidentellement dégénérées (Fig : 3.2.25).

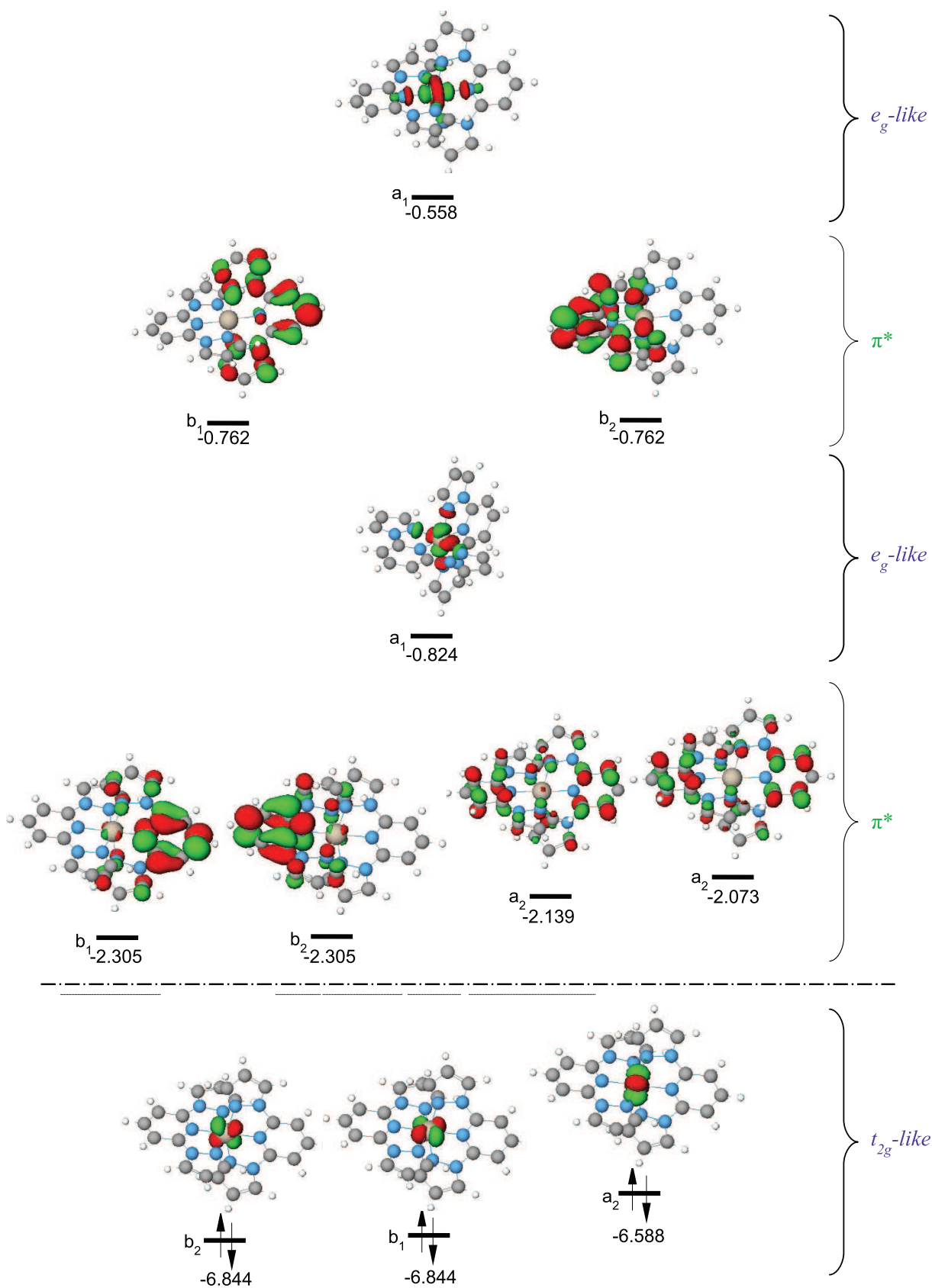


FIGURE 3.2.25: Diagramme d'orbitales moléculaires du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  en symétrie  $C_{2v}$  dans l'acétonitrile.

Le spectre expérimental du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  dans l'acétonitrile a été réalisé par l'équipe de A. Bousseksou au Laboratoire de Chimie de Coordination (Fig : 3.2.26). Contrairement aux composés étudiés précédemment, ce spectre ne présente pas de bande MLCT au voisinage de  $532nm$ .

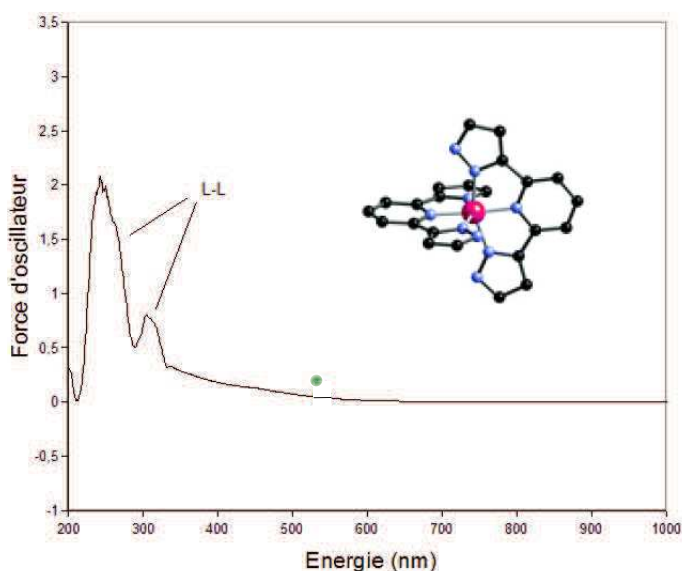


FIGURE 3.2.26: Spectre expérimental du  $[Fe(bpp)_2][BF_4]_2$  dans l'acétonitrile. L'énergie de photo-excitation est représentée par le cercle vert ( $532nm$ ).

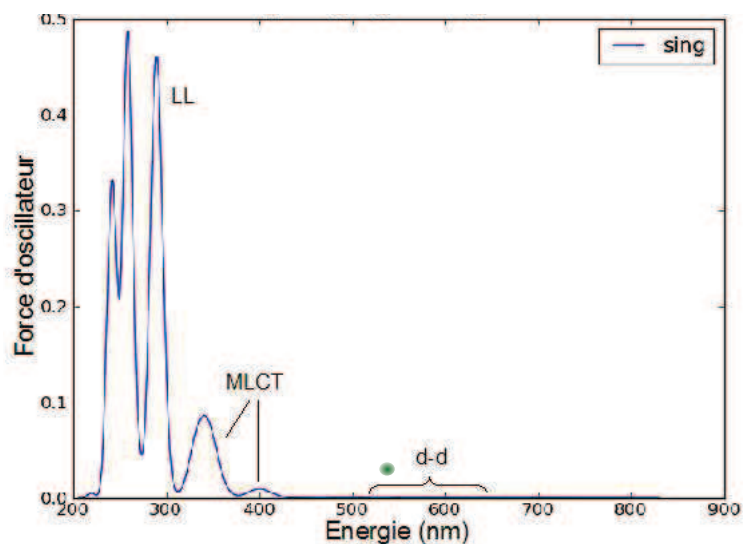


FIGURE 3.2.27: Spectre théorique du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  dans l'acétonitrile réalisé à partir d'un calcul TDDFT à la géométrie optimisée du singulet fondamental. L'énergie de photo-excitation est représentée par le cercle vert ( $532nm$ ).

Le spectre TDDFT (Fig : 3.2.27), calculé à partir du singulet fondamental (Fig : A.4.1), reproduit correctement les principales caractéristiques du spectre expérimental. Les transitions en-dessous de  $300nm$ , dont la force d'oscillateur est très élevée, sont dues à des LLCT. Deux transitions MLCT, dont la force d'oscillateur est très faible, apparaissent à  $3,12eV$  ( $398nm$ ) et  $3,13eV$  du fondamental ( $396nm$ ) alors que la principale bande MLCT (celle qui absorbe le plus intensément) est autour de  $350nm$  (soit  $3,55eV$ ). Ces deux derniers états MLCT sont très éloignés de la zone accessible par photo-excitation laser à  $532nm$ .

Nous avons donc choisi de considérer les deux premiers, bien que peu absorbants, comme possible candidats (détails en annexe A.4.1) :

▷ le premier (singlet 1,  $398nm$ , force d'oscillateur = 0,005) est porté par trois excitations. Les deux premières sont des excitations d-d de l'orbitale  $t_{2g}$  la plus basse en énergie vers les orbitales de type  $e_g$ , la troisième est un transfert électronique métal-ligands HOMO vers LUMO+1 (Fig : A.4.2) ;

▷ le second (singlet 2,  $396nm$ , force d'oscillateur = 0,005) est également caractérisé par trois excitations. Les deux premières sont des excitations d-d de l'orbitale  $t_{2g}$  de symétrie  $b_1$  vers les orbitales de type  $e_g$  ; la troisième est un transfert électronique métal-ligands HOMO-LUMO (Fig : A.4.3).

Le spectre énergétique théorique des triplets à la géométrie du singulet fondamental à été calculé et placé en rapport avec le spectre d'absorption des singulets afin de déterminer les différentes voies de désexcitations envisageables (Fig : 3.2.28).

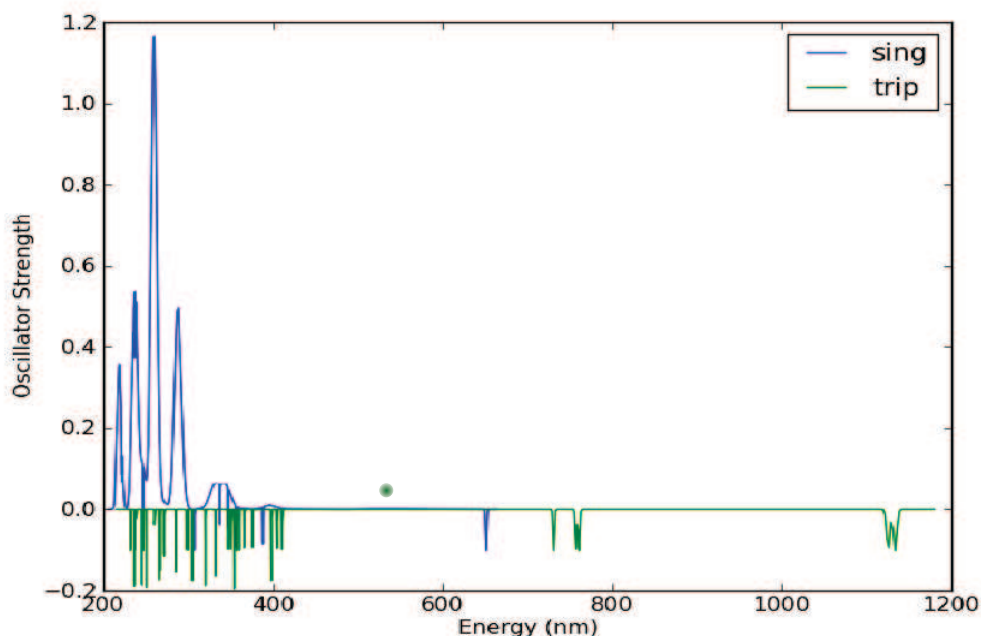


FIGURE 3.2.28: Spectre d'absorption TDDFT du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  dans l'acétonitrile à partir du singulet fondamental optimisé et spectre énergétique vertical des triplets. L'énergie de photo-excitation est représentée par le cercle vert ( $532nm$ ).

Seuls deux triplets MLCT sont susceptibles de se coupler par SO aux singulets précédents (annexe A.4.2) :

▷ le premier triplet (triplet 1) est situé à  $3,02eV$  du fondamental. Il est principalement porté par deux déterminants (cf. Fig : A.4.5) ;

▷ le second (triplet 2) est porté par une combinaison différente des mêmes excitations. Il est situé à  $3,06eV$  (Fig : A.4.8).

Les couplages singulet-triplet sont extrêmement faibles et les triplets ne sont pas couplés entre eux (cf. annexe). De plus, les singulets sont loin de l'énergie de photo-excitation et très peu absorbants. Il semble extrêmement peu probable que le processus LIESST implique ces états. Il est donc nécessaire d'envisager un autre mécanisme plus réaliste, à savoir un passage par des singulets MC du bas du spectre. En effet, bien que nos calculs indiquent que les forces d'oscillateur associées aux transitions depuis l'état fondamental vers ces états sont très faibles, ils montrent aussi qu'elles ont exactement ( $530nm - 653nm$ ) l'énergie des photons utilisés ( $532nm$ ). Expérimentalement, le temps d'irradiation nécessaire à la transition BS-HS d'une part importante des sites est long, il se peut donc que l'excitation concerne des états qui présentent de faibles forces d'oscillateur depuis l'état fondamental, en accord avec nos calculs.

Un mécanisme impliquant des états photo-induits MC a donc été étudié par une approche de type WFT. En effet, si dans le cas d'états MLCT il est nécessaire d'inclure les OM  $\pi^*$  dans l'espace actif de calculs CASPT2 (en plus des 10 orbitales d et d'), ce n'est pas le cas pour l'étude des états MC. La complexité des calculs nécessaires à la discussion d'une éventuelle implication des singulets MC dans le mécanisme LIESST est alors nettement réduite.

### 3.2.3.2 Etude WFT du spectre énergétique de $[Fe(bpp)_2]^{2+}$

Le travail qui suit s'attache à identifier et analyser la nature des différents états dans le but de déterminer un mécanisme de relaxation via les états MC du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  [153].

Une étude *ab initio* du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  est réalisée à partir de calculs CASPT2 en utilisant les structures cristallographiques HS et BS du  $[Fe(bpy)_3][BF_4]$ . Les six électrons de valence du fer sont placés dans un espace actif de dix orbitales (les cinq orbitales d du fer et cinq orbitales d' dédiées à la corrélation) [155]. Un ECP décrit les 12 électrons de cœur du fer ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ) et les  $1s^2$  des azotes et des carbones des ligands bipyrazolopyridines. Les bases utilisées sont : ( $3s3p3d$ ) pour le fer, ( $2s3p1d$ ) pour les azotes, ( $2s2p$ ) pour les carbones et ( $1s$ ) pour les hydrogènes [82]. Ces bases sont suffisantes pour reproduire avec précision le spectre vertical. Cependant, une étude a montré qu'il est nécessaire d'employer de larges bases pour reproduire correctement la différence d'énergie entre le fond de puits du singulet fondamental et celui du quintuplet métastable en vue d'obtenir un composé bistable [126]. La décomposition de Cholesky n'étant pas implantée dans MOLCAS au moment des calculs, une telle étude ne pouvait être envisageable. Pour approcher au mieux cette différence d'énergie, un IPEA de 0,5 est utilisé. L'étude présentée est qualitative et s'intéresse au processus de relaxation dans les états excités. Le point important est donc d'estimer correctement les énergies d'excitation afin de reproduire les courbures et les croisements entre états. L'écart expérimental entre le



quintuplet métastable (à sa géométrie d'équilibre) et le premier quintuplet excité ayant une des orbitales anti-liantes du fer doublement occupée est de  $1,29eV$  (à  $298K$  dans une solution de  $MeCN$ ) [145] contre  $1,2eV$  pour notre calcul *ab initio*. Afin de mesurer l'effet de la base sur les fonds de puits sur ce composé, les géométries de l'état BS et HS ont été optimisées en DFT avec B3LYP, fonctionnelle qui donne le meilleur accord avec l'expérience[156, 157], pour différentes bases et comparées à l'expérience (Tab : 3.14).

bases	$\langle d_{Fe-N} \rangle$ état BS ( )	$\langle d_{Fe-N} \rangle$ état HS ( )
STO-3G	1,857	2,089
6-31G	1,967	2,175
AugccpVTZ	1,993	2,203
Expérience [145]	1,953	2,165

TABLE 3.14: Distances moyennes Fe-N expérimentales et optimisées en DFT dans le singulet fondamental et le quintuplet métastable.

Ces valeurs mettent en évidence la forte dépendance de la géométrie du complexe à la base utilisée lors des calculs DFT [158].

La distance moyenne fer-azote augmente avec la croissance de la base et cet effet peut être attribué à l'erreur de superposition de base (BSSE). Cette erreur a été prise en compte avec une méthode de contreponds afin de placer correctement les fonds de puits des courbes d'énergie potentielle du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ . Sans correction, les distances moyennes  $Fe - N$  sont trop courtes ( $1,89\text{\AA}$  pour le singulet et  $2,06\text{\AA}$  pour le quintuplet). Avec correction, les positions des géométries d'équilibre des différents états sont très proches des valeurs expérimentales mais le quintuplet devient l'état fondamental ( $\Delta E_{S-Q}^{adiab} = 0,27eV$ ). Cependant, cette erreur ne modifie pas les éventuels processus de relaxation (les croisements étant bien décrits). L'utilisation de grandes bases joue en faveur du singulet et devrait rétablir l'ordre énergétique entre le singulet couches fermées et le quintuplet métastable.

De plus, la différence d'énergie entre ces deux états à plusieurs géométries est probablement plus sensible à l'environnement de la molécule dans un matériau qu'à la base utilisée, et ce, particulièrement, pour des systèmes coopératifs. En effet, la nature de l'état fondamental peut changer en fonction du contre-ion utilisé. Les effets du  $BF_4^-$  sur la géométrie ont été pris en compte de façon implicite, les calculs étant effectués à partir des structures expérimentales [145, 159]. Néanmoins, dans la structure HS, les distances ligands-contre-ions sont réduites compte tenu de l'élongation des distances  $Fe - N$ . Dans l'état BS la distance N(pyridine)-B est environ de  $4,63\text{\AA}$  contre  $4,45\text{\AA}$  dans l'état HS. A la géométrie d'équilibre du quintuplet, la répulsion électrostatique entre la charge négative des  $BF_4^-$  et les électrons  $\pi$  du système des ligands est donc plus importantes. Ces deux effets vont contribuer à déstabiliser le fond de puits de l'état HS. Les données expérimentales dépendent également de la phase du composé lors de l'étude (liquide ou solide) et du solvant utilisé.

Notons cependant que les effets électrostatiques des  $BF_4^-$  (modélisés par des charges ponctuelles) affectent peu les énergies de transitions verticales (variation de 2,75% de l'énergie

de transition singulet-quintuplet à la géométrie BS). Aussi, cette étude faite à l'aide de calculs CASPT2 réalisés sur un complexe isolé devrait donner une description assez réaliste des différents états.

Pour suivre ces états, il faut définir une coordonnée raisonnable. Lors de la transition de spin, le composé peuple les orbitales anti-liantes du fer. Ceci provoque un élargissement de la sphère de coordination. La variation des distances étant la déformation dominante, les courbes de potentiel sont habituellement tracées en fonction de ce seul paramètre. Cependant, l'encombrement stérique dans le cristal et la contrainte introduite par la dilatation dans les ligands de denticité élevée induisent une distorsion du champ de ligands [160][161]. Au cours de la transition le  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  quitte la symétrie de son état fondamental. Afin de prendre en compte la déformation du champ de ligands, la coordonnée ne doit pas se limiter aux distances  $Fe - N$ . Elle est donc définie comme une homothétie de la structure expérimentale BS à la structure expérimentale HS afin de ne négliger aucun effet structural (Fig : 3.2.29) [162].

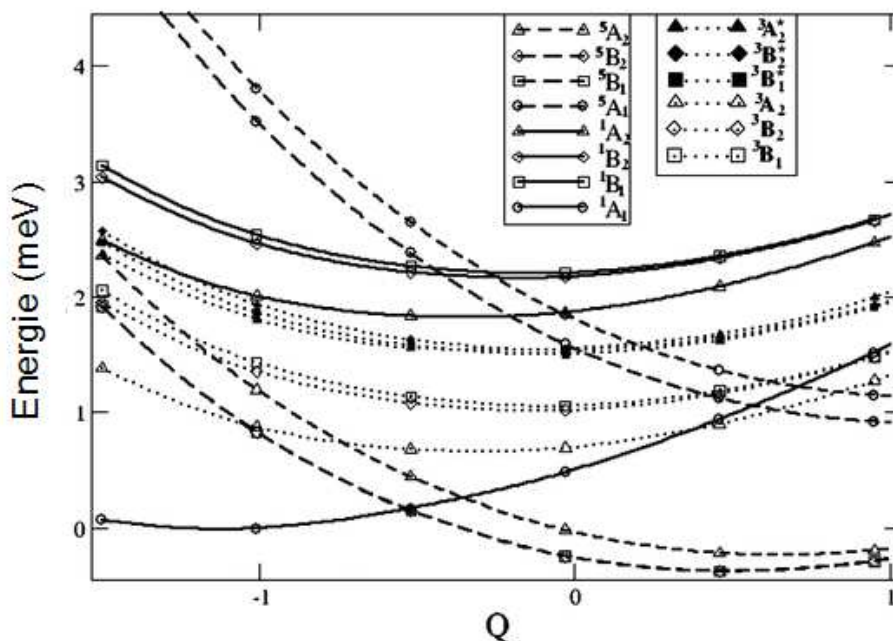


FIGURE 3.2.29: Spectre énergétique CASPT2 du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  en fonction d'une coordonnée  $Q$  prenant en compte l'élongation de la sphère de coordination et la distorsion du champ de ligands (les courbes des quintuplets  $B_1$  et  $B_2$  sont confondues) [153].

Dans le cas d'un fer placé dans un environnement octaédrique, l'effet Jahn-Teller lève la dégénérescence entre les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  (Fig : 3.2.30). Les triplets et les singulets avec un électron célibataire sur les  $e_g$  sont parallèles, séparés de  $2K$  (où  $K$  est l'intégrale d'échange intra-atomique). Aucun processus de relaxation n'est dans ce cas envisageable (pas

de croisement entre états).

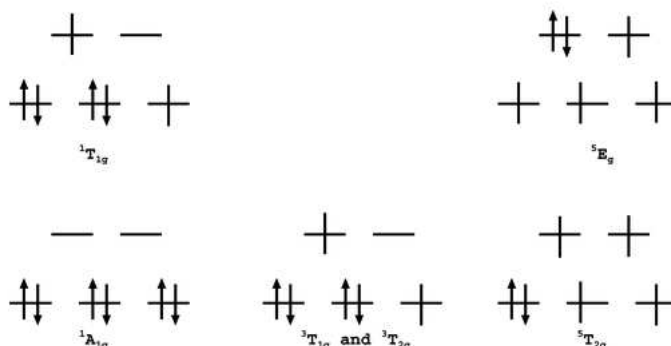


FIGURE 3.2.30: Principales configurations spatiales des singulets, triplets et quintuplets pour un composé octaédrique de  $Fe^{2+}$ .

En raison de la contrainte du champ de ligands dans le  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ , les trois distances Fer-azotes premiers voisins dans un même ligand diffèrent ( $\sim 1,90, \sim 1,97, \sim 1,99\text{\AA}$  dans l'état bas spin et  $\sim 2,13, \sim 2,18, \sim 2,20\text{\AA}$  dans l'état haut spin). Il en est de même pour les angles  $N - \widehat{Fe} - N$ . Cette distorsion à l'octaèdre lève la dégénérescence orbitalaire.

Comme le montre le spectre énergétique CASPT2, la position des fonds de puits est gouvernée par l'occupation des orbitales anti-liantes du centre métallique. La levée de dégénérescence entre les trois orbitales non-liantes et leur occupation gouverne la position relative des fonds de puits des trois premiers quintuplets à différentes énergies (les deux premiers étant quasiment dégénérés :  $\Delta E = 3,5\text{meV}$ ). Cependant, le principal effet de cet écart à l'octaèdre concerne les singulets et les triplets excités (Fig : 3.2.31 et 3.2.32). On trouve deux séries de trois singulets et de trois triplets. Ces deux séries se distinguent par une occupation différente sur les orbitales anti-liantes. Les singulets et les triplets ayant la même occupation orbitalaire sont séparés de  $2K$ . Les singulets et les triplets  $A_2$  sont plus bas en énergie que les singulets et les triplets  $B_1$  et  $B_2$  (qui sont quasi dégénérés). Le premier singulet  $A_2$  est idéalement placé pour être candidat lors de la photo-excitation (placé à  $592\text{nm}$  du fondamental). Cet éclatement des orbitales permet un croisement entre le singulet  $A_2$  et la seconde série de triplets dans la région Franck-Condon ouvrant une voie de relaxation.

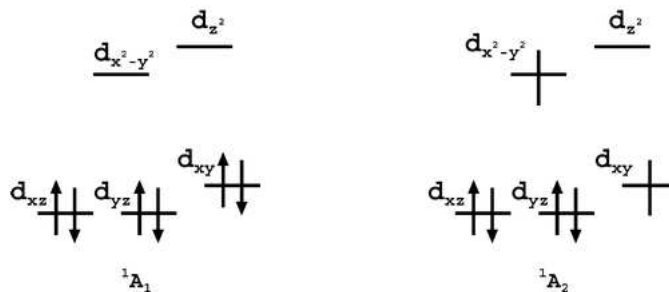


FIGURE 3.2.31: Configurations spatiales dominantes du singlet fondamental et du premier singlet excité du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ .

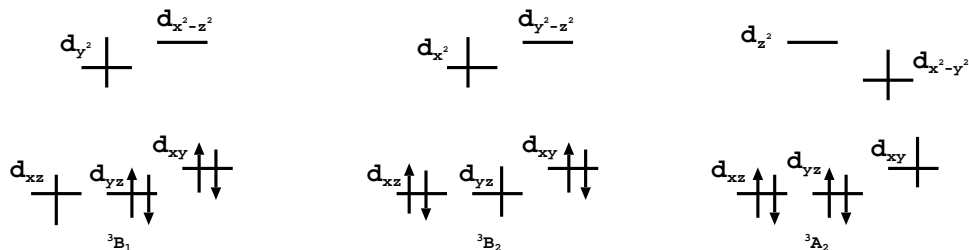


FIGURE 3.2.32: Configurations spatiales dominantes des trois premiers triplets dans le  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ .

L'ordre énergétique des différents états peut être rationalisé par leur principale configuration spatiale, l'orientation des orbitales anti-liantes du fer et les interactions électrostatiques. Les états calculés sont essentiellement monoconfigurationnels dans leur jeu d'orbitales optimisées.

Les orbitales non-liantes du fer sont  $d_{xy}$  dans la représentation irréductible  $B_1$ ,  $d_{yz}$  dans la représentation irréductible  $B_2$  et  $d_{yz}$  dans la représentation irréductible  $A_2$  du groupe de symétrie  $C_{2v}$ . Les orbitales anti-liantes sont de nature  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  pour les états de symétrie  $A_1$  et  $A_2$ ,  $d_{x^2}$  et  $d_{y^2-z^2}$  pour les états  $B_1$ ,  $d_{y^2}$  et  $d_{x^2-z^2}$  pour les états  $B_2$  (Fig : 3.2.33).

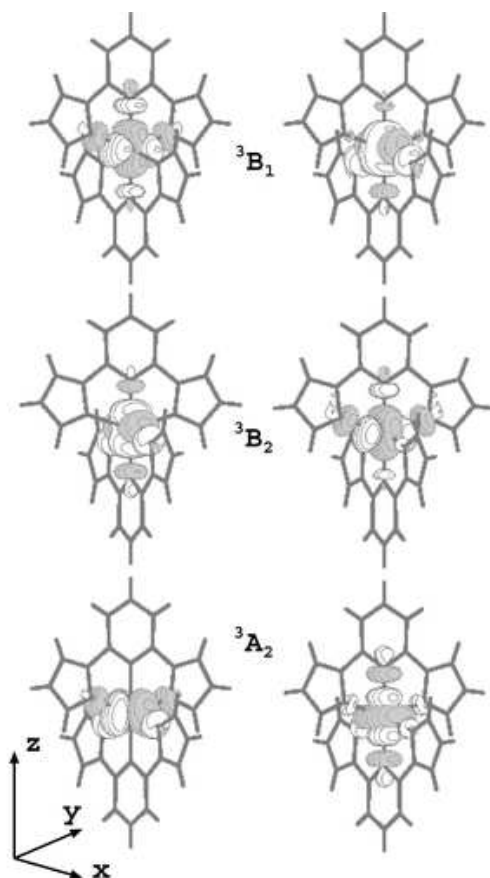


FIGURE 3.2.33: Orbitales anti-liantes  $a_1$  du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  optimisées pour les triplets  $B_1$ ,  $B_2$  et  $A_2$ .

Les différents jeux d'orbitales ne peuvent être obtenus par simple rotation. En raison de la distorsion, le champ de ligand n'est pas isotrope. Les orbitales optimisées pour les états de symétries différentes ont des orientations différentes mais également des queues différentes sur les ligands. L'intégrale de Coulomb varie pour chaque paire d'orbitales et l'écart énergétique entre les états de différentes symétries n'est plus le même. Les valeurs de l'opérateur monoélectronique du hamiltonien changent pour chaque distribution spatiale. C'est donc bien la déformation à l'octaèdre qui est responsable de l'apparition de croisement entre les triplets et singulets monoexcités.

L'ordre énergétique des orbitales non-liantes est surprenant. En effet, la plus courte distance  $Fe - N$  étant sur l'axe  $z$ , cela devrait déstabiliser les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  par rapport à la  $d_{xy}$ . L'occupation orbitalaire des deux quintuplets quasi dégénérés  $B_1$  et  $B_2$  les plus bas en énergie montre que l'orbitale de symétrie  $a_2(d_{xy})$  est à demi remplie pour ces deux états et doublement occupée pour le quintuplet  $A_2$  placé juste au-dessus. Cela confirme que, dans une vision monoélectronique, cette orbitale peut être vue comme ayant une énergie plus haute que les deux orbitales dégénérées  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  (ceci étant confirmé par le diagramme moléculaire DFT 3.2.25). Cet ordre énergétique surprenant s'explique par le caractère fortement

anti-liant du recouvrement entre cette orbitale  $d_{xy}$  et le système  $\pi$  des deux ligands bipyrazolpyridines. Dans les configurations spatiales ayant une seule couche ouverte, l'orbitale  $a_2(d_{xy})$  du fer est simplement occupée pour les états de symétrie  $A_2$  et doublement occupée pour les états de symétrie  $B_1$  ou  $B_2$ . Ceci rationalise le fait que le premier singulet excité et le premier triplet soient non dégénérés mais que les deux premiers quintuplets soient quasi dégénérés.

L'ordre énergétique des orbitales anti-liantes du fer est celui attendu pour un composé présentant une structure s'écartant de l'octaèdre avec un champ de ligands important le long de l'axe  $z$ . En effet, comme observé expérimentalement, les deux quintuplets ayant une des orbitales  $a_1$  doublement occupée (trois électrons dans les anti-liantes) sont séparés d'environ  $0,3eV$ .

Pour la seconde série de triplets, on constate que l'éclatement énergétique entre le triplet  $A_2$  et les deux triplets  $B_1$  et  $B_2$  est bien moins important que dans la première série. Ceci s'explique par le fait que, ici encore, l'orbitale  $d_{xy}$  est à demi remplie dans le cas de  ${}^3A_2$  (ce qui le stabilise) mais, cette fois, l'orbitale anti-liante peuplée est la  $d_{z^2}$ . Or, cette orbitale est beaucoup plus antiliante que la  $d_{x^2}$  et la  $d_{y^2}$ , respectivement peuplées dans le cas du triplet  $B_2$  et  $B_1$  (ce qui déstabilise le  ${}^3A_2$  par rapport aux  ${}^3B_1$  et  ${}^3B_2$ ). Ces deux facteurs se compensent, donnant lieu à trois courbes d'énergie potentielle ayant des énergies très voisines au fond de leur puits mais des courbures légèrement différentes.

Les positions des fonds de puits des différents états sont donc gouvernées par l'occupation des orbitales  $a_1$  du fer. Les états ayant une couche ouverte ont une géométrie d'équilibre située à mi-chemin entre le singulet couches fermées et le quintuplet métastable sur la coordonnée  $Q$ . Les croisements entre différents états sont dus à la distorsion du champ de ligands. Le spectre énergétique, résultant des calculs CASPT2 le long de la coordonnée  $Q$ , met en évidence différents chemins de relaxation permettant de passer d'un état fondamental bas spin à un état métastable haut spin (Fig : 3.2.34).

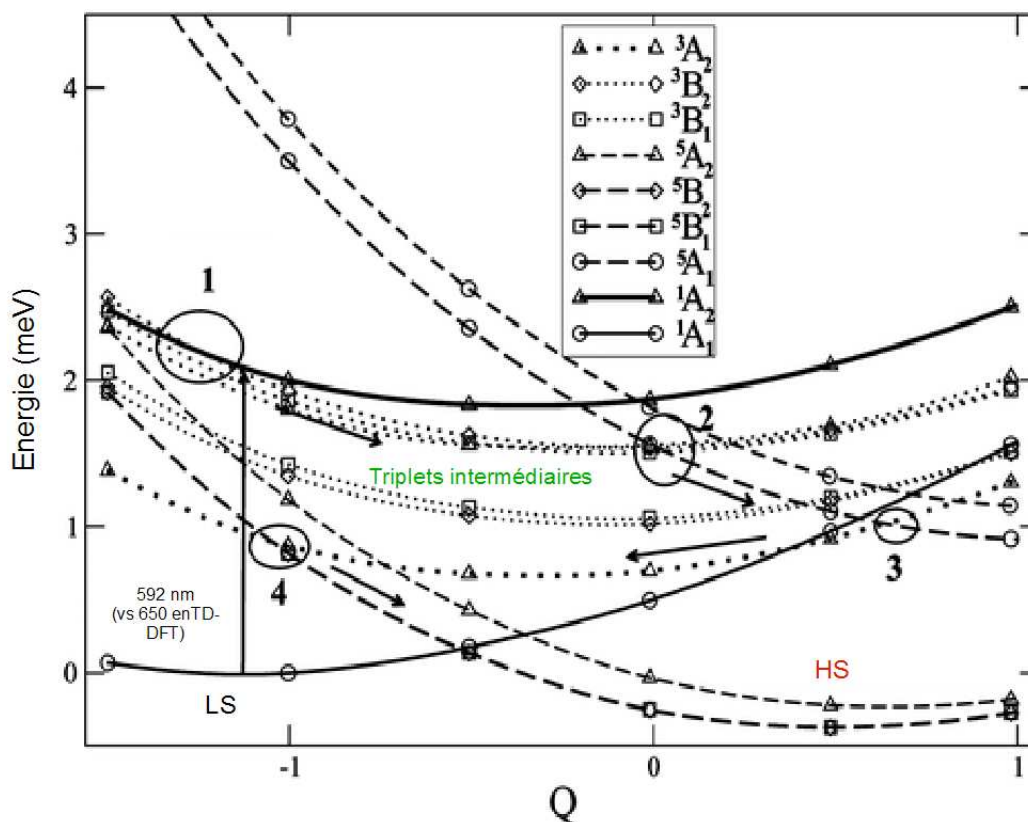


FIGURE 3.2.34: Processus de relaxation en quatre étapes : 1.  ${}^1A_2 \rightarrow {}^3B_1, {}^3B_2, {}^3A_2$  excités ; 2.  ${}^3B_1, {}^3B_2, {}^3A_2$  excités  $\rightarrow {}^5A_1$  ; 3.  ${}^5A_1 \rightarrow$  premiers  ${}^3B_1, {}^3B_2, {}^3A_2$  ; 4. premiers  ${}^3B_1, {}^3B_2, {}^3A_2 \rightarrow {}^5B_1, {}^5B_2$  [153].

Le plus probable de ces mécanismes se décompose en quatre étapes :

1. Le composé, sous irradiation passe du singulet fondamental  $A_1$  à un singulet excité  $A_2$  avec promotion d'un électron de la HOMO vers l'orbitale anti-liante du fer la plus basse en énergie. La première série de triplets, trop basse en énergie, ne permet pas de relaxation. La seconde, correspondant à une promotion d'un des électrons des non-liantes du métal dans l'orbitale anti-liante du fer la plus haute en énergie, croise le singulet photo-excité à la géométrie du fondamental. Le système peut relaxer par couplage spin-orbite vers ces états triplets.
2. Le composé va alors se dilater, suivant la pente du triplet et croiser un quintuplet  $A_1$ .
3. Le quintuplet croise rapidement le triplet le plus bas en énergie, entraînant une contraction de la sphère de coordination.
4. Au fond de son puits, le triplet croise le quintuplet. Le composé se retrouve piégé dans l'état haut spin.

Le mécanisme LIESST est connu pour être, en règle générale, très rapide [163]-[136]. Ce processus en quatre étapes est long. Il est peu favorable à la commutation car il nécessite un passage par des états non (ou peu) absorbants et implique, à chaque étape, un couplage spin-orbite. D'autres mécanismes sont envisageables et certains ramènent le composé dans l'état fondamental après photo-excitation. Il est possible de proposer des chemins plus courts mais qui nécessitent un couplage peu probable entre un état singulet et un état quintuplet. Cependant, l'expérience montre que ce composé ne transite pas facilement et ces constatations peuvent être des éléments de réponse à la difficulté à le faire photo-commuter.

Il est également possible d'envisager un processus de relaxation en trois étapes à partir du singulet excité  $A_2$ . Bien que le couplage spin-orbite soit sûrement très faible, le singulet photo-excité croise les deux quintuplets excités  $A_1$  au fond de son puits. Le  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  peut ensuite transiter vers la série de triplets la plus basse en énergie et retomber sur le quintuplet métastable (Fig : 3.2.35).

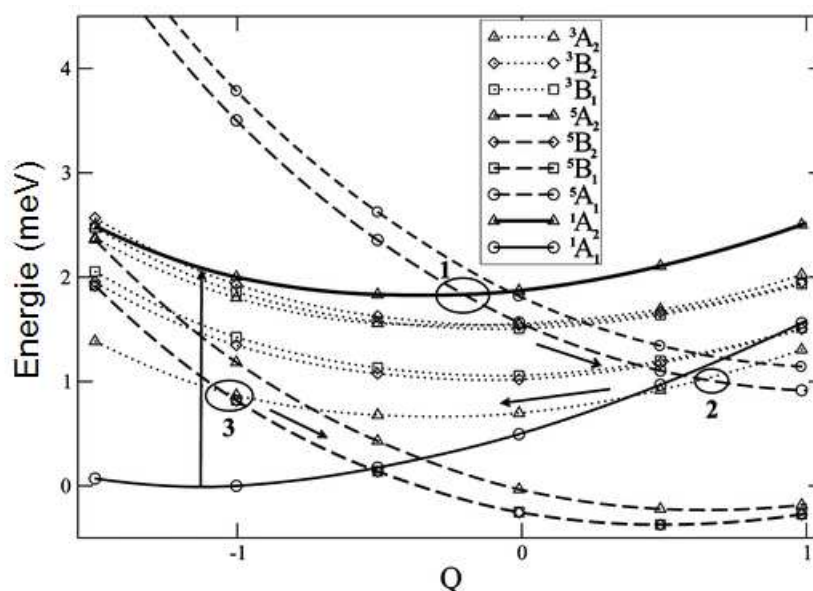


FIGURE 3.2.35: Processus de relaxation en 3 étapes : 1.  ${}^1A_2 \rightarrow {}^5A_1$ ; 2.  ${}^5A_1 \rightarrow$  premiers  ${}^3B_1, {}^3B_2, {}^3A_2$ ; 3. premiers  ${}^3B_1, {}^3B_2, {}^3A_2 \rightarrow {}^5B_1, {}^5B_2$  [153].

En envisageant un couplage SO singulet-quintuplet (probablement très faible), on peut également proposer un chemin en deux étapes. La levée de dégénérescence orbitalaire, due à la distorsion, permet un croisement dans la région Franck-Condon entre le  ${}^1A_2$  et le  ${}^5A_2$ . Le composé pourrait alors relaxer directement par couplage électronique vers le quintuplet métastable (Fig : 3.2.36).



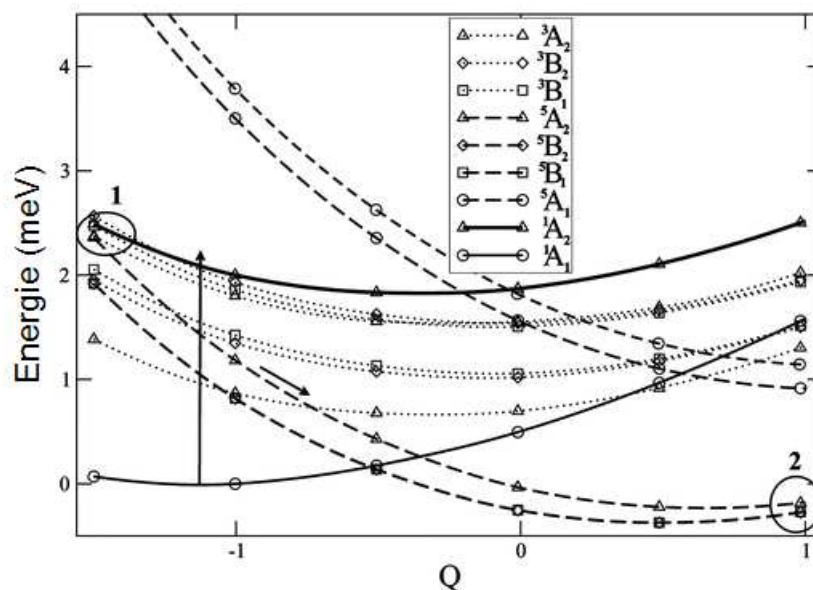


FIGURE 3.2.36: Processus de relaxation en 2 étapes : 1.  ${}^1A_2 \rightarrow {}^5A_2$  ; 2.  ${}^5A_2 \rightarrow {}^5B_1, {}^5B_2$  [153].

Afin d'évaluer l'intensité du couplage singulet - quintuplet, un calcul spin-orbite a été effectué. Pour réaliser ce calcul, nous avons dû changer les bases initiales qui ne permettaient pas la prise en compte des effets spin-orbite. Cette étude est faite à la géométrie du point de croisement déterminé par l'étude précédente. Ce calcul est réalisé en utilisant un IPEA de 0,25 (valeur par défaut) et des bases beaucoup plus grandes ( $5s4p3d2f1g$  sur le fer,  $4s3p2d1f$  sur les azotes et les carbones et  $2s1p$  sur les hydrogènes) traitant explicitement tous les électrons (pas d'ECP), ce qui modifie la géométrie des fonds de puits et des points de croisements (comme discuté précédemment) . De nombreux états croisent dans cette zone et le but n'est pas de donner l'intensité du couplage au point de croisement mais un ordre de grandeur au voisinage des différents croisements.

Un mécanisme *reverse* LIESST peut être proposé à partir des courbes de potentiel précédentes (Fig : 3.2.37). Deux mécanismes sont envisageables. Le composé peut relaxer après photo-excitation du quintuplet excité  ${}^5A_1$  vers le triplet le plus bas en énergie ( ${}^3A_2$ ) puis du triplet vers le singulet fondamental. Il est également possible de considérer un processus de relaxation en une étape en considérant un couplage entre le quintuplet photo-excité et le singulet fondamental.

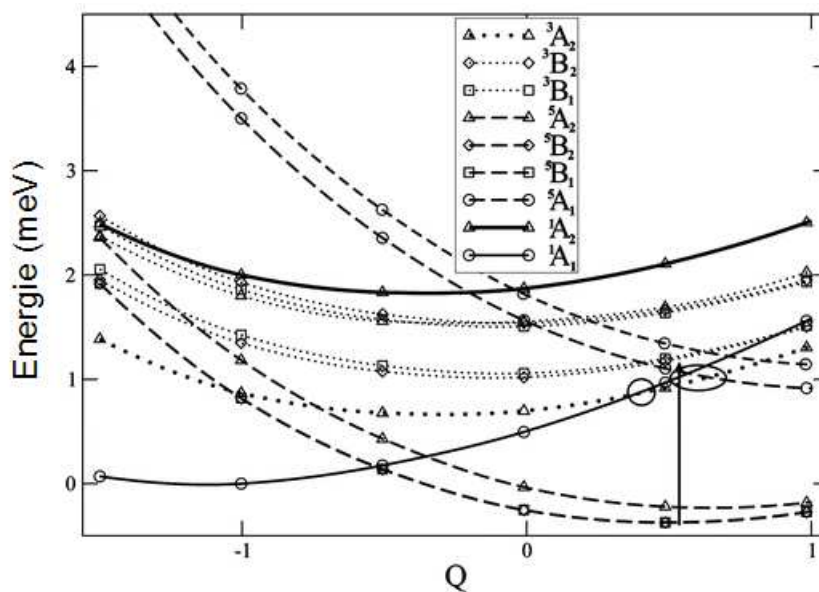


FIGURE 3.2.37: Deux chemins de relaxation pour le *reverse* LIESST :  ${}^5A_1 \rightarrow {}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$  ou  ${}^5A_1 \rightarrow {}^1A_1$  [153].

Si de nombreux composés semblent transiter par le biais d'états MLCT, le cas du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  met en évidence la difficulté d'envisager un mécanisme général. En effet, dans ce dernier, les transitions MLCT sont hautes en énergie et peu absorbantes mais cette étude a mis en évidence qu'il est possible de proposer un mécanisme de relaxation alternatif passant par une excitation photo-induite MC des OM pseudo- $t_{2g}$  vers les pseudo- $e_g$ . Cependant, compte tenu de la faible absorption des transitions d-d, d'autres hypothèses peuvent être envisagées telles que la participation de mécanisme à deux photons qui permettrait d'atteindre des singulets MLCT haut en énergie ou l'occurrence d'une transition thermique induite par chauffage local lors de la photo-excitation.

## Conclusion

Les systèmes magnétiques présentent un grand nombre de propriétés déterminées par les interactions électroniques. L'étude de ces interactions nécessite usuellement l'utilisation de méthodes explicitement corrélées. Or, ces méthodes sophistiquées présentent un coût calculatoire élevé ne permettant pas de traiter des systèmes de grande taille (systèmes à plusieurs centres magnétiques ou systèmes mono-métalliques mais comportant un grand nombre d'atomes).

Le travail réalisé dans cette thèse a permis de s'affranchir, dans une certaine mesure, de cette contrainte en établissant une méthode rigoureuse autorisant l'extraction des interactions magnétiques dans des systèmes poly-métalliques à partir de calculs DFT ou de n'importe quelle méthode mono-déterminante. Validée au cours de ces travaux sur des systèmes purement magnétiques (systèmes de spin  $s = 1$ ) et sur des systèmes à double échange (systèmes dopés), cette méthode reproduit les amplitudes obtenues à partir du spectre énergétique DDCl.

Nous avons également proposé un modèle afin d'étudier certaines propriétés de composés à transition de spin. Cette étude nécessitait une description extrêmement précise du spectre de basse énergie d'un système de grande taille fortement corrélé. Il a donc fallu proposer un modèle de taille restreinte permettant les calculs WFT et reproduisant parfaitement le spectre de basse énergie des composés réels étudiés. Il a non seulement été possible de rationaliser la dépendance de la température LIESST aux paramètres structuraux mais également de reproduire les observations expérimentales telle que la relation  $T(LIESST) = -0,3T_{\frac{1}{2}} + T_0$  et la dépendance de  $T(LIESST)$  à  $\Theta$ . Des calculs en cours sur différents composés devraient permettre de confirmer les premiers résultats obtenus dans la famille des  $Fe(L)_2(NCS)_2$  et d'étendre cette étude à de nouvelles familles (monodente et tridente). De nouvelles investigations sont également en cours afin de déterminer le rôle de l'environnement sur la propriété LIESST d'un complexe dans un cristal.

Enfin, l'étude DFT, TDDFT et WFT de différents composés à effet LIESST a permis d'explorer le mécanisme de transition de spin photo-induit et de sonder le début de la cascade de relaxation. Ce travail a mis en évidence la multitude des voies de désexcitations existantes et la diversité des spectres énergétiques entre différents composés. Il a été possible, à partir des fonctions d'onde, d'estimer les couplages SO entre les différents états suspectés de participer. Si cette étude a permis de valider, dans certains cas, les processus invoqués en corroborant la nature des états impliqués, elle a également mis en évidence la difficulté d'envisager un

mécanisme unique compte tenu du nombre de singulets susceptibles d'initier la transition lors de l'excitation, de leur différente nature et de la multitude de triplets accessibles lors de la relaxation.

## Annexe A

# OM, fonctions d'onde et couplages SO

### A.1 $[Fe(bpy)_3]^{2+}$

#### A.1.1 Singulets MC du $[Fe(bpy)_3]^{2+}$

Le bas du spectre, à la géométrie d'équilibre du fondamental, est occupé par deux transitions de type métal-métal (excitation d'un électron des orbitales  $t_{2g}$  - *like* non-liantes vers les orbitales  $e_g$  - *like*). Le premier singulet excité est deux fois dégénéré (composante  $E_1$  et  $E_2$ ) pour des raisons de symétrie (excitation d'une orbitale pseudo  $t_{2g}$  de symétrie  $e$  vers une orbitale pseudo  $e_g$ ). Il est à  $2,2eV$  ( $565nm$ ) du fondamental à sa géométrie d'équilibre (Fig : A.1.1 et A.1.2). Pour la suite de l'étude, seules les déterminants ayant un poids supérieur ou égal à 10% seront considérés.

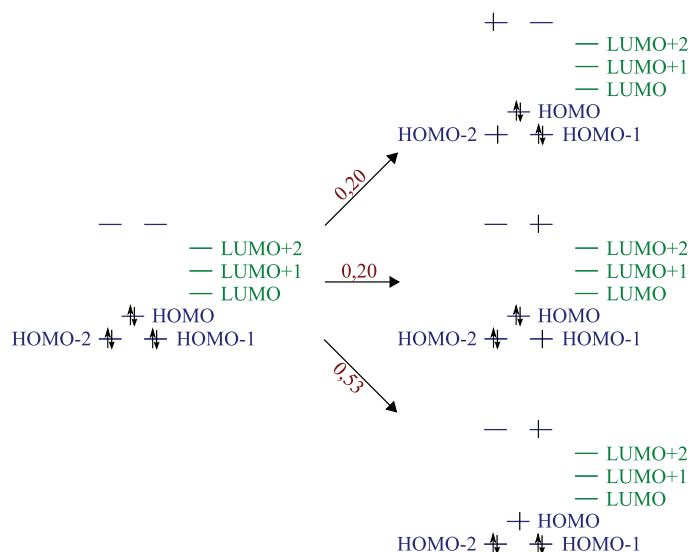


FIGURE A.1.1: Principales configurations de la composante  $E_1$  du premier singlet excité MC du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  à la géométrie d'équilibre du singlet fondamental (565nm). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet excité).

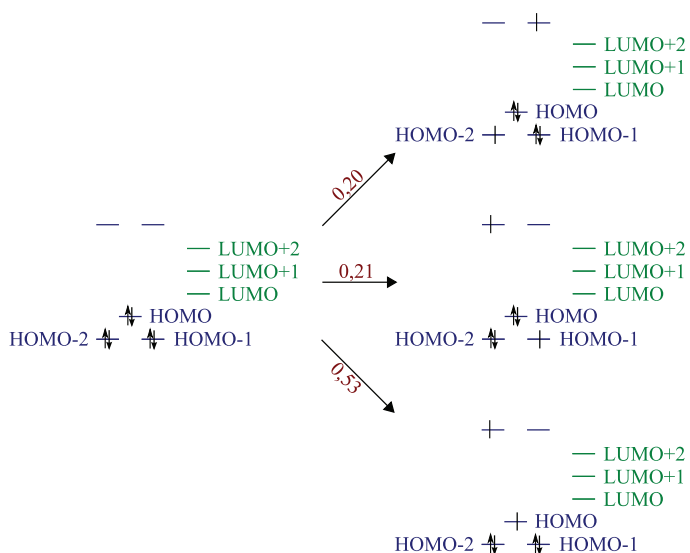


FIGURE A.1.2: Principales configurations de la composante  $E_2$  du premier singlet MC du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  à la géométrie d'équilibre du singlet fondamental (565nm). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet excité).

Le second singlet excité MC (Fig : A.1.3) est légèrement plus haut en énergie, à 2,3eV

(540nm) du fondamental.

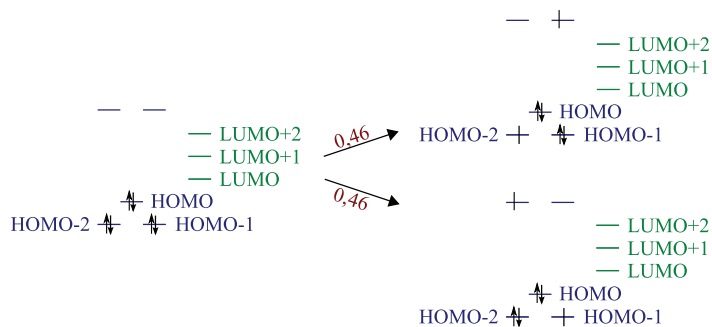


FIGURE A.1.3: Principales configurations du deuxième singlet excité MC du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  à la géométrie d'équilibre du singlet fondamental (540nm). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet excité).

### A.1.2 Singulets MLCT du $[Fe(bpy)_3]^{2+}$

Deux transitions vers des singulets MLCT présentent des forces d'oscillateurs importantes et sont situées dans la gamme énergétique de photo-excitation. Ces deux singulets sont constitués d'excitations de la HOMO-2, HOMO-1, HOMO ( $t_{2g}$  - like du fer) vers la LUMO, LUMO+1 et LUMO+2 ( $\pi^*$  délocalisées sur les bipyridines).

#### Singulet 1

Le premier singlet (singlet 1), deux fois dégénéré (composante  $E_1$  et  $E_2$ ), est situé à 2,96eV du fondamental (419nm). Il est composé de trois excitations principales des non-liantes du fer vers les bipyridines et la transition vers cet état présente une force d'oscillateur importante (Fig : A.1.4 et A.1.5).

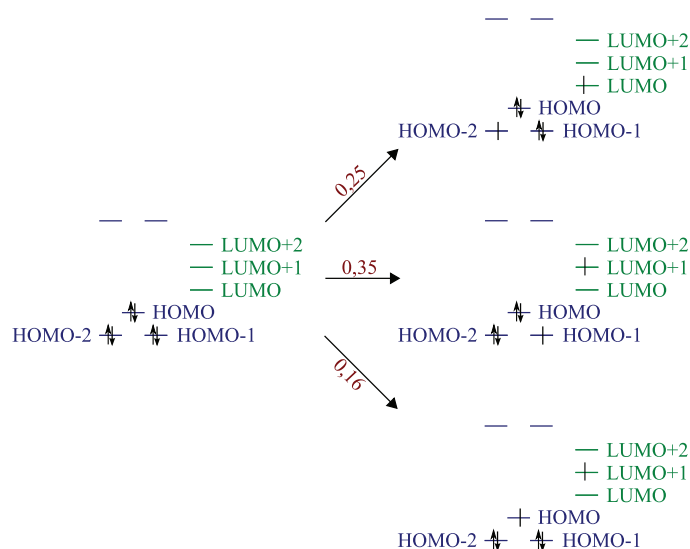


FIGURE A.1.4: Principales configurations de la composante  $E_1$  du premier singlet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  (419nm, force d'oscillateur : 0,015). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 1).

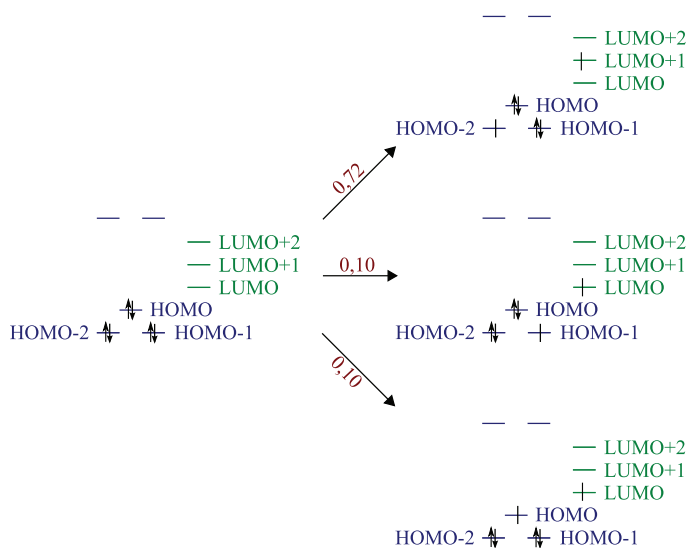


FIGURE A.1.5: Principales configurations de la composante  $E_2$  du premier singlet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  (419nm, force d'oscillateur : 0,026). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 1).



### Singlet 2

Le deuxième singlet MLCT (singlet 2) deux fois dégénéré (composante  $E_1$  et  $E_2$ ) est à  $3,11eV$  du fondamental ( $399nm$ ). Bien que plus haut en énergie que le singlet 1, la force d'oscillateur de la transition vers ce singlet pourrait justifier son implication lors de la photo-excitation (Fig : A.1.6 et A.1.7).

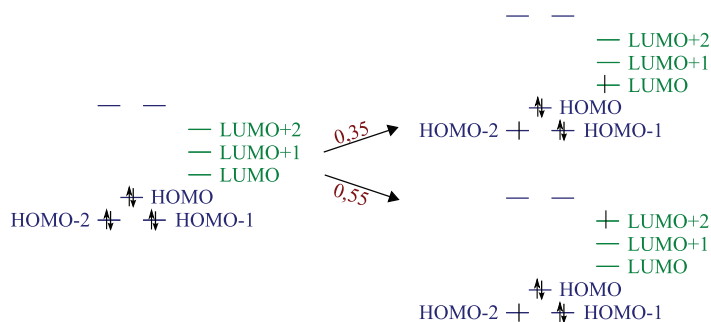


FIGURE A.1.6: Principales configurations de la composante  $E_1$  du deuxième singlet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  ( $399nm$ , force d'oscillateur :  $0,030$ ). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 2).

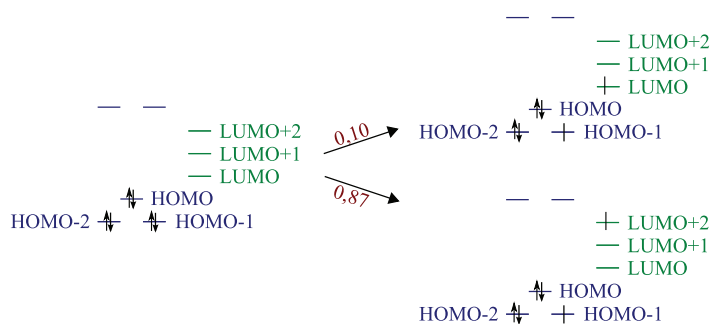
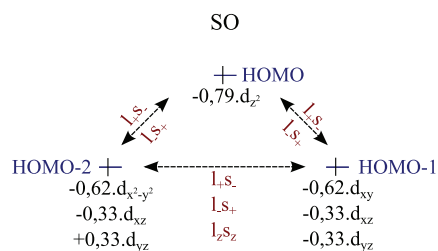


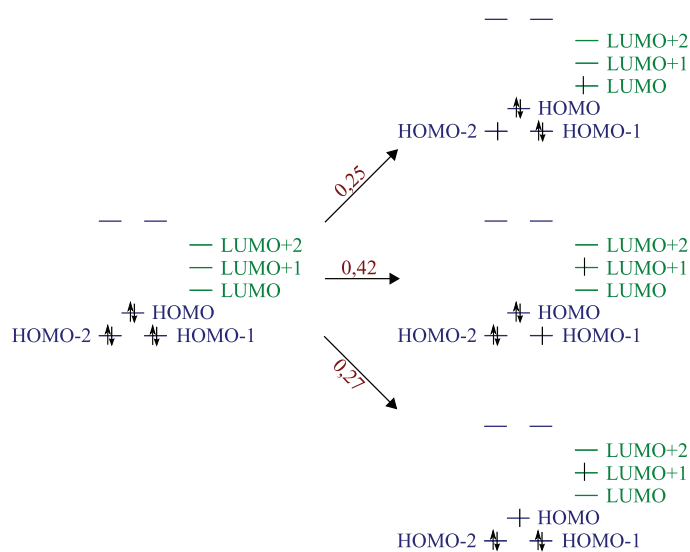
FIGURE A.1.7: Principales configurations de la composante  $E_2$  du deuxième singlet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  ( $399nm$ , force d'oscillateur :  $0,043$ ). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 2).

### A.1.3 Triplets MLCT du $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ et Couplages SO

Les deux singlets identifiés peuvent relaxer par couplage SO entre orbitale métallique vers des triplets MLCT. La HOMO-2 et la HOMO-1 du fer sont couplées par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  ainsi que par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$  et la HOMO est couplée aux précédentes par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  (Fig : A.1.8).

FIGURE A.1.8: Couplages SO possibles entre les spin-orbitales de type  $t_{2g}$ .**Triplet 1**

Les deux premiers triplets MLCT sont trop bas en énergie pour pouvoir se coupler avec les singulets MLCT identifiés précédemment. Le premier état pouvant permettre une relaxation (triplet 1) est deux fois dégénéré (composante  $E_1$  et  $E_2$ ). Principalement porté par trois configurations, il est à 2,78eV du singulet fondamental (446nm) (Fig : A.1.9 et A.1.10).

FIGURE A.1.9: Principales configurations de la composante  $E_1$  du premier triplet MLCT (triplet 1) pouvant permettre une relaxation par couplage spin-orbite avec les singulets identifiés. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singulet fondamental et à droite le triplet 1).

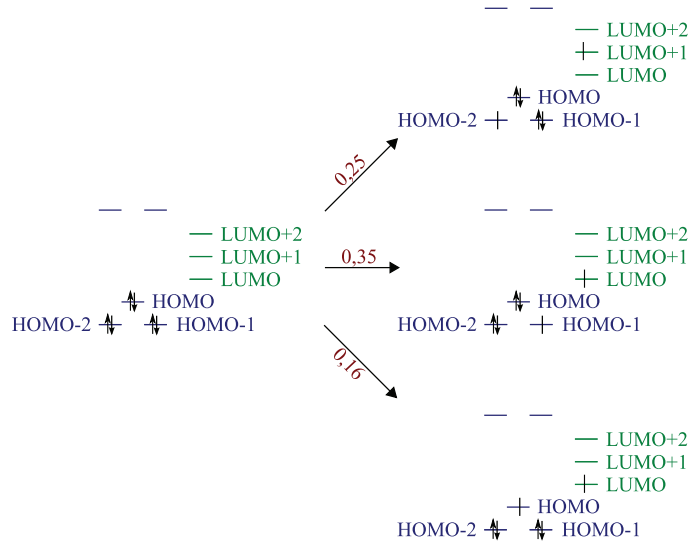


FIGURE A.1.10: Principales configurations de la composante  $E_2$  du premier triplet MLCT (triplet 1) pouvant présenter un couplage spin-orbite avec les singlets identifiés. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le triplet 1).

Ce triplet est couplé par SO au premier singlet MLCT identifié. La composante  $E_1$  du triplet 1 peut se coupler par SO à la composante  $E_2$  du singlet 1 (Fig : A.1.11). La configuration  $\Phi_1$  du singlet est couplée par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet. Elle se couple également par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_3$  du triplet. La configuration  $\Phi_2$  du singlet se couple à la configuration  $\Phi_1$  du triplet par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$ . Et, la configuration  $\Phi_3$  du singlet se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_1$  du triplet. Il est donc possible d'estimer l'amplitude des termes de couplage entre la composante  $E_2$  du singlet 1 et la composante  $E_1$  du triplet 1 ( $m_s = 1, 0, -1$ ) :

$$\langle {}^{E_1}T_1^+ | \hat{H}_{SO} | {}^{E_2}S_1 \rangle = -0,2017(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.1})$$

$$\langle {}^{E_1}T_1^0 | \hat{H}_{SO} | {}^{E_2}S_1 \rangle = -0,3556i\zeta \quad (\text{A.1.2})$$

$$\langle {}^{E_1}T_1^- | \hat{H}_{SO} | {}^{E_2}S_1 \rangle = 0,2017(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.3})$$

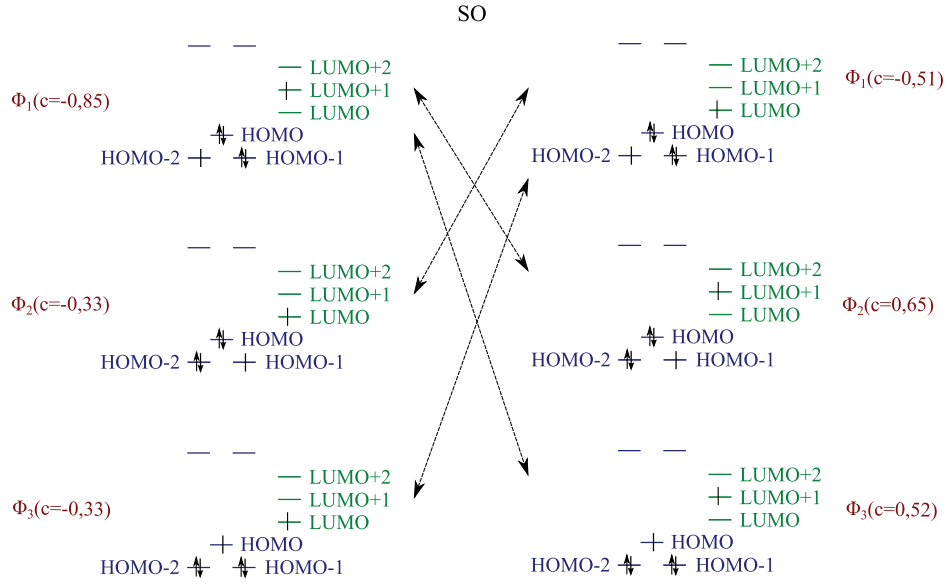


FIGURE A.1.11: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations de la composante  $E_2$  du singlet 1 (à gauche) et celles de la composante  $E_1$  du triplet 1 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

La composante  $E_1$  du triplet 1 peut également se coupler par SO à la composante  $E_1$  du singlet 1 (Fig : A.1.12). La configuration  $\Phi_2$  du singlet se couple à la configuration  $\Phi_3$  du triplet par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$ . Et, la configuration  $\Phi_3$  du singlet se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet. Le terme de couplage entre le singlet et le  $m_s = 0$  du triplet est donc nul :

$$\langle {}^{E_1}T_1^+ | \hat{H}_{SO} | {}^{E_1}S_1 \rangle = -0,2017(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.4})$$

$$\langle {}^{E_1}T_1^0 | \hat{H}_{SO} | {}^{E_1}S_1 \rangle = 0 \quad (\text{A.1.5})$$

$$\langle {}^{E_1}T_1^- | \hat{H}_{SO} | {}^{E_1}S_1 \rangle = 0,2017(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.6})$$

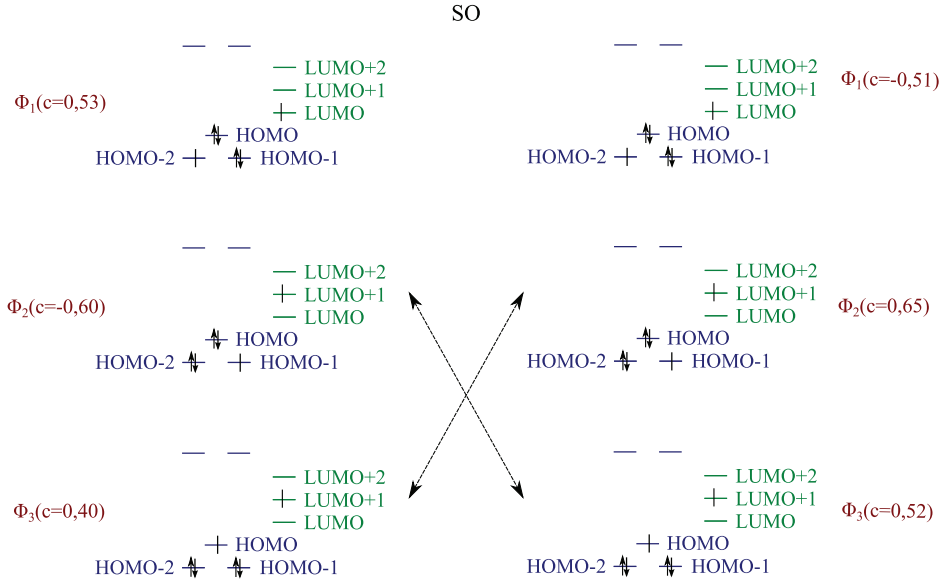


FIGURE A.1.12: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations de la composante  $E_1$  du singulet 1 (à gauche) et celles de la composante  $E_1$  du triplet 1 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

La composante  $E_2$  du triplet 1 peut se coupler par SO à la composante  $E_1$  du singulet 1 (Fig : A.1.13). La configuration  $\Phi_1$  du singulet est couplée par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet. Elle se couple également par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_3$  du triplet. La configuration  $\Phi_2$  du singulet se couple à la configuration  $\Phi_1$  du triplet par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$ . Et, la configuration  $\Phi_3$  du singulet se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_1$  du triplet. L'estimation de l'amplitude des termes de couplage entre la composante  $E_1$  du singulet 1 et la composante  $E_2$  du triplet 1 ( $m_s = 1, 0, -1$ ) donne :

$$\langle E_2 T_1^+ | \hat{H}_{SO} | E_1 S_1 \rangle = -0,2133(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.7})$$

$$\langle E_2 T_1^0 | \hat{H}_{SO} | E_1 S_1 \rangle = -0,3104i\zeta \quad (\text{A.1.8})$$

$$\langle E_2 T_1^- | \hat{H}_{SO} | E_1 S_1 \rangle = 0,2133(i-1)\zeta \quad (\text{A.1.9})$$

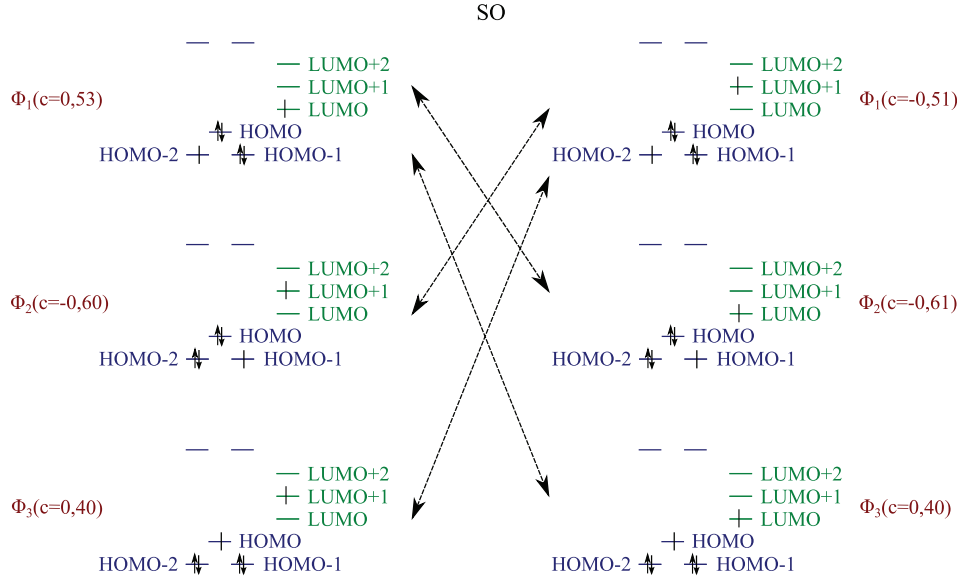


FIGURE A.1.13: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations de la composante  $E_1$  du singulet 1 (à gauche) et celles de la composante  $E_2$  du triplet 1 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

Le dernier couplage envisageable entre ces deux état concerne la composante  $E_2$  du triplet 1 et la composante  $E_2$  du singulet 1 (Fig : A.1.14). La configuration  $\Phi_2$  du singulet se couple à la configuration  $\Phi_3$  du triplet par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$ . Et, la configuration  $\Phi_3$  du singulet se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet. Ici encore, le terme de couplage entre le singulet et le  $m_s = 0$  du triplet est nul :

$$\langle {}^{E_1}T_1^+ | \hat{H}_{SO} | {}^{E_1}S_1 \rangle = 0,0532(i-1)\zeta \quad (\text{A.1.10})$$

$$\langle {}^{E_1}T_1^0 | \hat{H}_{SO} | {}^{E_1}S_1 \rangle = 0 \quad (\text{A.1.11})$$

$$\langle {}^{E_1}T_1^- | \hat{H}_{SO} | {}^{E_1}S_1 \rangle = -0,0532(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.12})$$

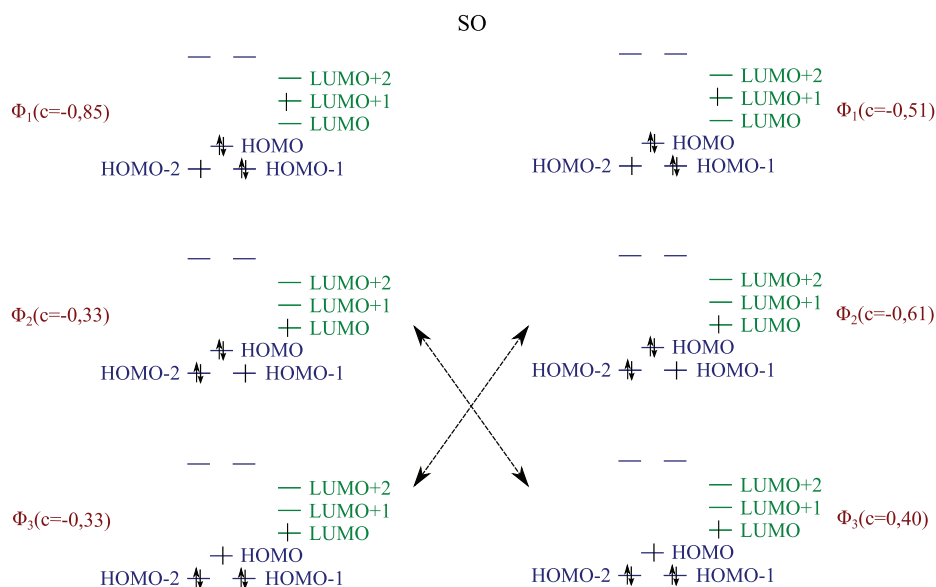


FIGURE A.1.14: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations de la composante  $E_2$  du singlet 1 (à gauche) et celles de la composante  $E_2$  du triplet 1 (à droite). Les coefficients des différentes configurations (c) sont donnés en marge.

### Triplet 2

Le second triplet MLCT (triplet 2) pouvant permettre une relaxation est à  $2,83eV$  du fondamental ( $439nm$ ). Tout comme le triplet 1, il est multi-configurationnel (Fig : A.1.15).

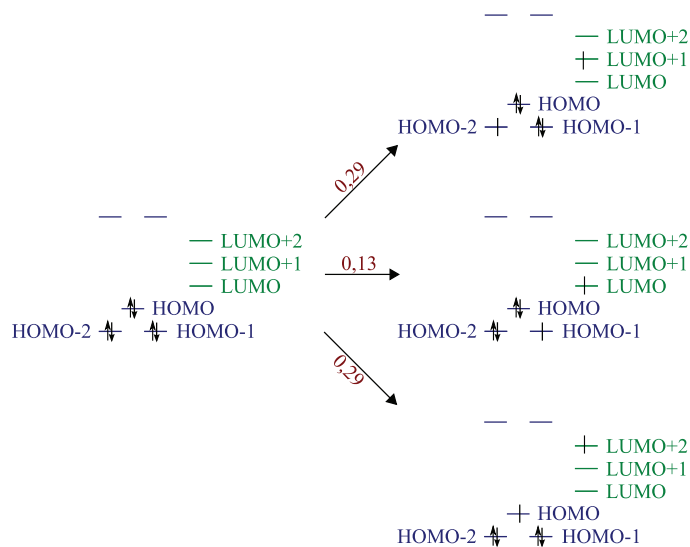


FIGURE A.1.15: Principales configurations du deuxième triplet MLCT (triplet 2) pouvant présenter un couplage spin-orbite avec les singulets identifiés. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singulet fondamental et à droite le triplet 2).

Il est couplé par SO à la composante  $E_1$  du singulet 1 (Fig : A.1.16). La configuration  $\Phi_1$  du singulet est couplée par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet. La configuration  $\Phi_2$  du singulet se couple à la configuration  $\Phi_1$  du triplet par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$ . Et, la configuration  $\Phi_3$  du singulet se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_1$  du triplet. L'estimation de l'amplitude des termes de couplage entre la composante  $E_1$  du singulet 1 et le triplet 2 ( $m_s = 1, 0, -1$ ) donne :

$$\langle T_2^+ | \hat{H}_{SO} | E_1 S_1 \rangle = 0,0402(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.13})$$

$$\langle T_2^0 | \hat{H}_{SO} | E_1 S_1 \rangle = 0,0687i\zeta \quad (\text{A.1.14})$$

$$\langle T_2^- | \hat{H}_{SO} | E_1 S_1 \rangle = -0,0402(i-1)\zeta \quad (\text{A.1.15})$$



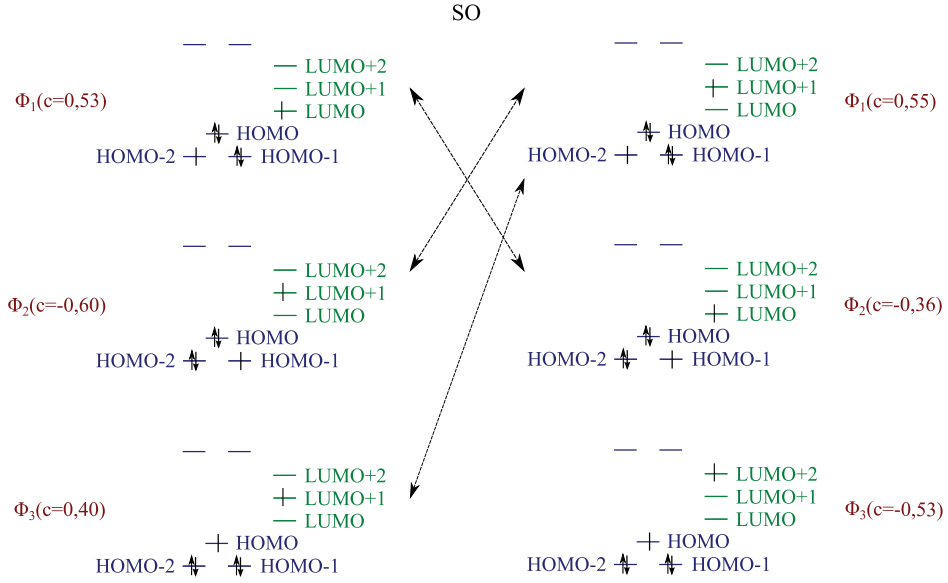


FIGURE A.1.16: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations de la composante  $E_1$  du singulet 1 (à gauche) et celles du triplet 2 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

Le triplet 2 est également couplé par SO à la composante  $E_2$  du singulet 1 (Fig : A.1.17), la configuration  $\Phi_3$  du singulet étant couplée par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet. Le terme de couplage entre le singulet et le  $m_s = 0$  du triplet est nul. L'intensité du couplage entre la composante  $E_2$  du singulet 1 et le triplet 2 ( $m_s = 1, 0, -1$ ) se résume à :

$$\langle T_2^+ | \hat{H}_{SO} | E_2 S_1 \rangle = 0,0190(i-1)\zeta \quad (\text{A.1.16})$$

$$\langle T_2^0 | \hat{H}_{SO} | E_2 S_1 \rangle = 0 \quad (\text{A.1.17})$$

$$\langle T_2^- | \hat{H}_{SO} | E_2 S_1 \rangle = -0,0190(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.18})$$

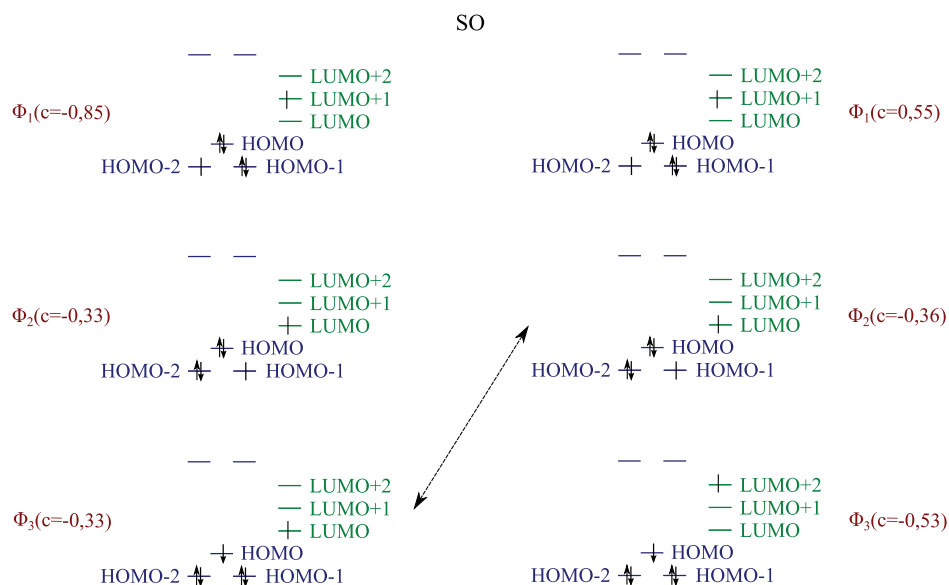


FIGURE A.1.17: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations de la composante  $E_2$  du singulet 1 (à gauche) et celles du triplet 2 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

Bien qu'il existe un terme d'interaction SO entre le singulet 2 et le triplet 2 (impliquant la configuration  $\Phi_3$  du triplet), la différence d'énergie entre les deux états est, *a priori*, trop importante pour permettre un couplage ( $E_{S_2} - E_{T_2} = 280\text{meV}$ ).

### Triplet 3

Le troisième triplet MLCT (triplet 3) pouvant permettre une relaxation est à  $2,94\text{eV}$  du fondamental ( $422\text{nm}$ ).

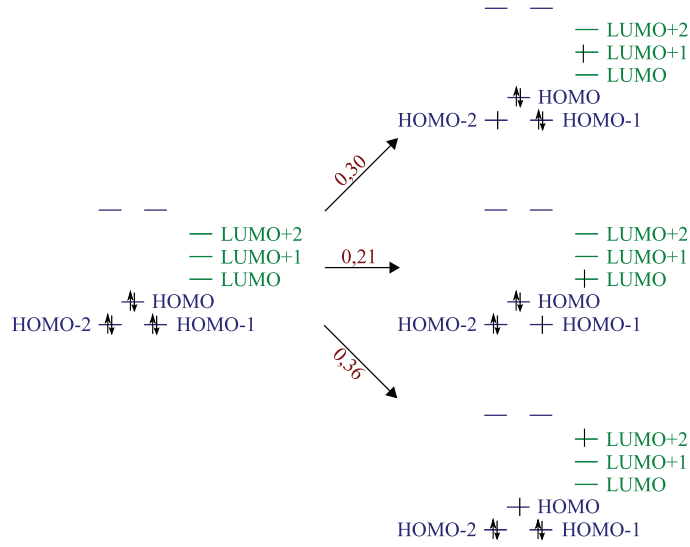


FIGURE A.1.18: Principales configurations du troisième triplet MLCT (triplet 3) pouvant présenter un couplage spin-orbite avec les singulets MLCT identifiés. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singulet fondamental et à droite le triplet 3).

Ce triplet est dans la même gamme énergétique que le singulet 1 et présente des termes de couplage avec les deux singulets MLCT identifiés. Il est couplé par SO à la composante  $E_1$  du singulet 1 (Fig : A.1.19). La configuration  $\Phi_1$  du singulet est couplée par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet. La configuration  $\Phi_2$  du singulet se couple à la configuration  $\Phi_1$  du triplet par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$ . Et la configuration  $\Phi_3$  du singulet se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_1$  du triplet. L'amplitude du couplage est :

$$\langle T_3^+ | \hat{H}_{SO} | E_1 S_1 \rangle = -0,0229(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.19})$$

$$\langle T_3^0 | \hat{H}_{SO} | E_1 S_1 \rangle = 0,0396i\zeta \quad (\text{A.1.20})$$

$$\langle T_3^- | \hat{H}_{SO} | E_1 S_1 \rangle = 0,0229(i-1)\zeta \quad (\text{A.1.21})$$

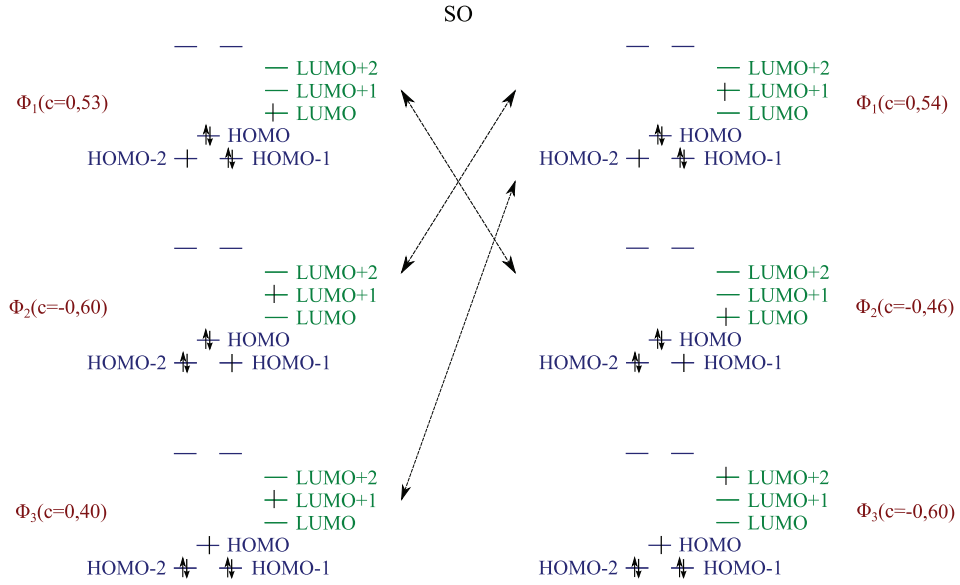


FIGURE A.1.19: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations de la composante  $E_1$  du singulet 1 (à gauche) et celles du triplet 3 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

Le triplet 3 est également couplé par SO à la composante  $E_2$  du singulet 1 (Fig : A.1.20), la configuration  $\Phi_3$  du singulet étant couplée par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet ce qui donne :

$$\langle T_3^+ | \hat{H}_{SO} | E_2 S_1 \rangle = 0,0242(i-1)\zeta \quad (\text{A.1.22})$$

$$\langle T_3^0 | \hat{H}_{SO} | E_2 S_1 \rangle = 0 \quad (\text{A.1.23})$$

$$\langle T_3^- | \hat{H}_{SO} | E_2 S_1 \rangle = -0,0242(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.24})$$

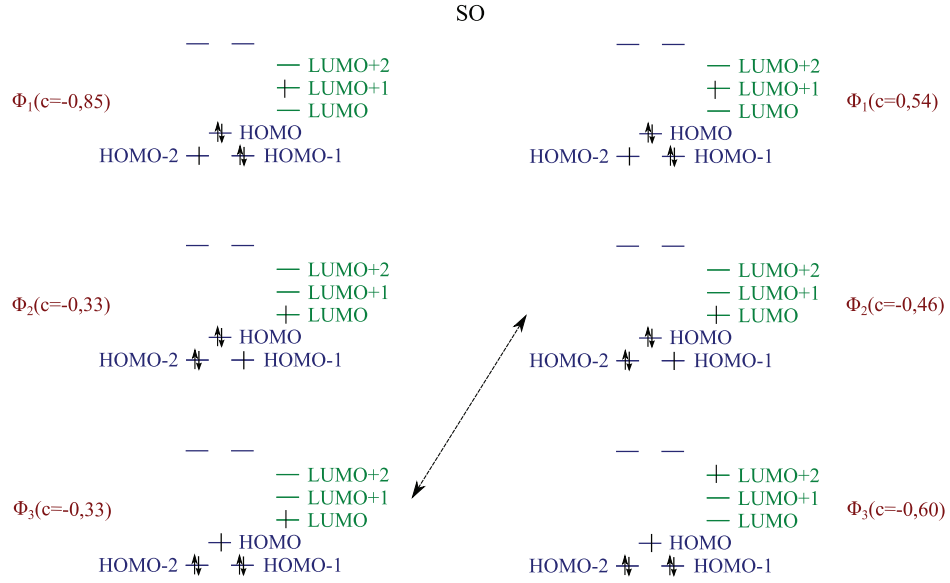


FIGURE A.1.20: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations de la composante  $E_2$  du singulet 1 (à gauche) et celles du triplet 3 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

Ce triplet présente également un couplage avec le singulet 2. La configuration  $\Phi_1$  de la composante  $E_1$  du singulet 2 est couplée par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet. La configuration  $\Phi_2$  du singulet se couple à la configuration  $\Phi_3$  du triplet par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  (Fig : A.1.21). L'amplitude des termes de couplage est :

$$\langle T_3^+ | \hat{H}_{SO} | E_1 S_2 \rangle = 0,1125(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.25})$$

$$\langle T_3^0 | \hat{H}_{SO} | E_1 S_2 \rangle = 0,1384i\zeta \quad (\text{A.1.26})$$

$$\langle T_3^- | \hat{H}_{SO} | E_1 S_2 \rangle = -0,1125(i-1)\zeta \quad (\text{A.1.27})$$

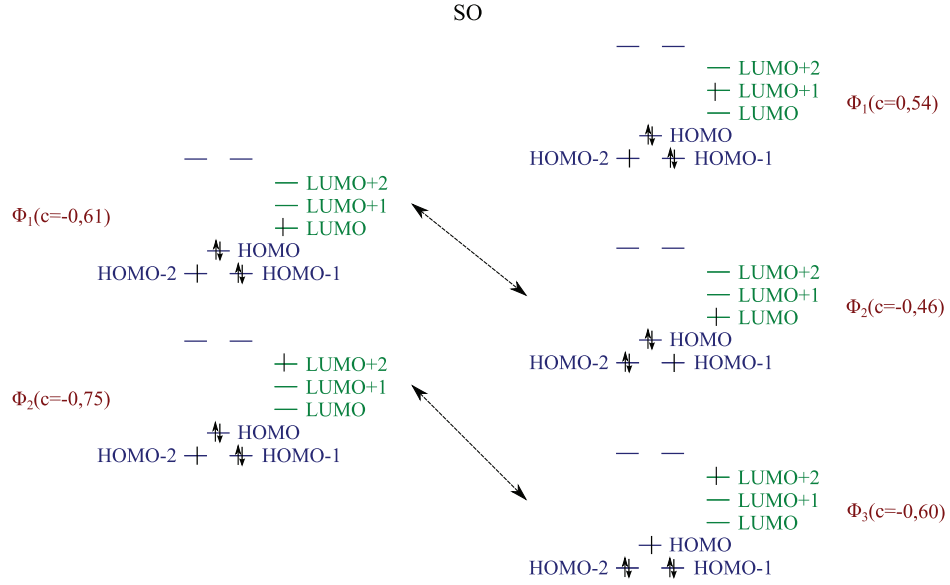


FIGURE A.1.21: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations de la composante  $E_1$  du singlet 2 (à gauche) et celles du triplet 3 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

La configuration  $\Phi_2$  de la composante  $E_2$  du singlet 2 est couplée par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et par  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_3$  du triplet (Fig : A.1.22) et les termes de couplages sont donc :

$$\langle T_3^+ | \hat{H}_{SO} | E_2 S_2 \rangle = -0,0891(i-1)\zeta \quad (\text{A.1.28})$$

$$\langle T_3^0 | \hat{H}_{SO} | E_2 S_2 \rangle = 0 \quad (\text{A.1.29})$$

$$\langle T_3^- | \hat{H}_{SO} | E_2 S_2 \rangle = 0,0891(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.30})$$

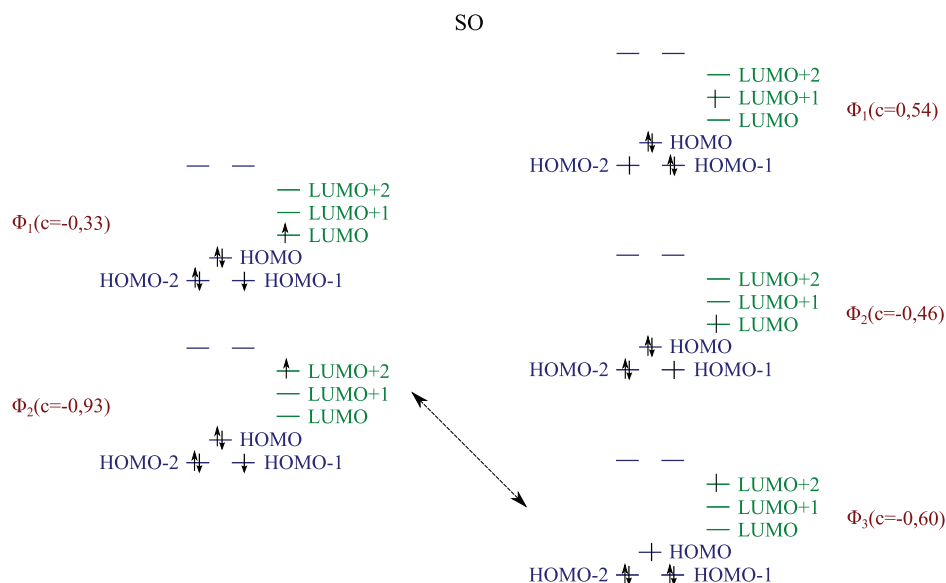


FIGURE A.1.22: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations de la composante  $E_2$  du singlet 2 (à gauche) et celles du triplet 3 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

### Triplet 4

Le dernier triplet MLCT pouvant participer au mécanisme en considérant une photo-excitation à  $532nm$  (triplet 4) est deux fois dégénéré (Fig : A.1.23 et A.1.24). Il est situé à  $3,02eV$  du fondamental ( $411nm$ ).

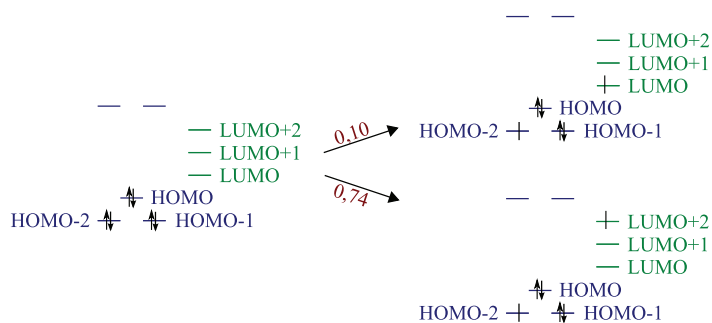


FIGURE A.1.23: Principales configurations de la composante  $E_1$  du triplet MLCT pouvant présenter un couplage spin-orbite avec les singulets identifiés. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le triplet 4).

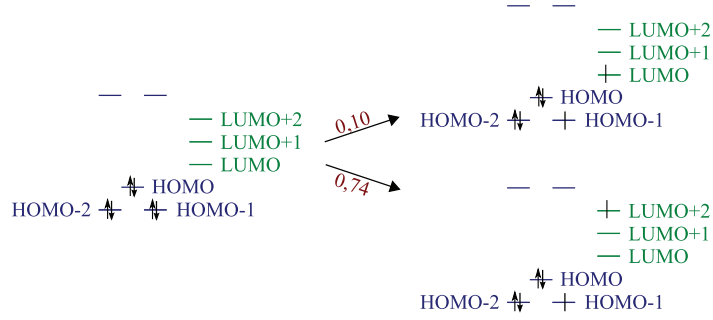


FIGURE A.1.24: Principales configurations de la composante  $E_2$  du triplet MLCT pouvant présenter un couplage spin-orbite avec les singlets identifiés. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le triplet 4).

Etant plus haut en énergie que le singlet 1, il ne peut, *a priori*, se coupler qu'au singlet 2. La configuration  $\Phi_1$  de la composante  $E_1$  du singlet se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$  à la configuration  $\Phi_1$  de la composante  $E_2$  du triplet. La configuration  $\Phi_2$  de la composante  $E_1$  du singlet se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$  à la configuration  $\Phi_2$  de la composante  $E_2$  du triplet (Fig : A.1.25). L'intensité des termes de couplage entre la composante  $E_1$  du singlet 2 et la composante  $E_2$  du triplet 4 ( $m_s = 1, 0, -1$ ) est :

$$\langle E_2 T_4^+ | \hat{H}_{SO} | E_1 S_2 \rangle = -0,1224(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.31})$$

$$\langle E_2 T_4^0 | \hat{H}_{SO} | E_1 S_2 \rangle = -0,4175i\zeta \quad (\text{A.1.32})$$

$$\langle E_2 T_4^- | \hat{H}_{SO} | E_1 S_2 \rangle = 0,1224(i-1)\zeta \quad (\text{A.1.33})$$

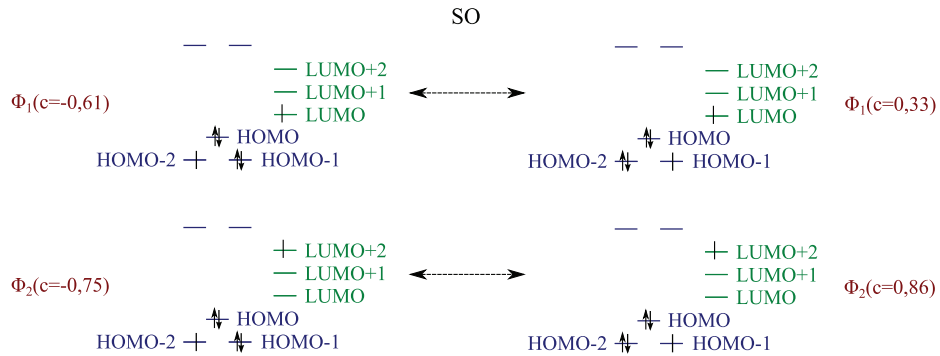


FIGURE A.1.25: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations de la composante  $E_1$  du singlet 2 (à gauche) et celles de la composante  $E_2$  du triplet 4 (à droite). Les coefficients des différentes configurations (c) sont donnés en marge.



La configuration  $\Phi_1$  de la composante  $E_2$  du singlet se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$  à la configuration  $\Phi_1$  de la composante  $E_1$  du triplet. La configuration  $\Phi_2$  de la composante  $E_2$  du singlet se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$ ,  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  et par  $\hat{l}_z\hat{s}_z$  à la configuration  $\Phi_2$  de la composante  $E_1$  du triplet (Fig : A.1.26). On obtient les amplitudes de couplage suivantes :

$$\langle {}^{E_1}T_4^+ | \hat{H}_{SO} | {}^{E_2}S_2 \rangle = -0,1301(i+1)\zeta \quad (\text{A.1.34})$$

$$\langle {}^{E_1}T_4^0 | \hat{H}_{SO} | {}^{E_2}S_2 \rangle = -0,4437i\zeta \quad (\text{A.1.35})$$

$$\langle {}^{E_1}T_4^- | \hat{H}_{SO} | {}^{E_2}S_2 \rangle = 0,1301(i-1)\zeta \quad (\text{A.1.36})$$

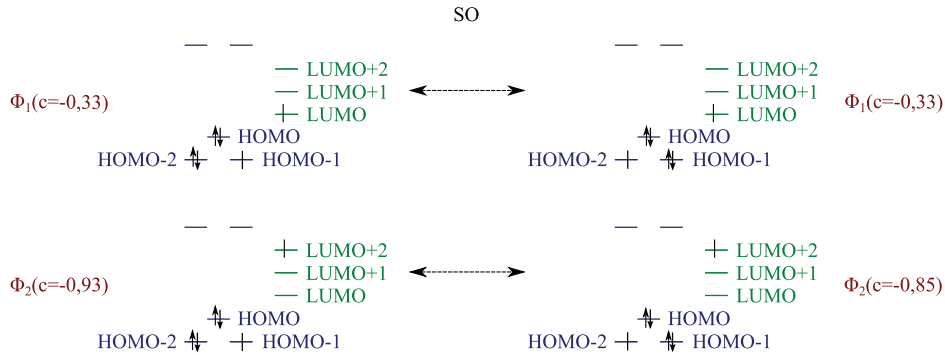


FIGURE A.1.26: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations de la composante  $E_2$  du singlet 2 (à gauche) et celles de la composante  $E_1$  du triplet 4 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

#### A.1.4 Quintuplets MC du $[Fe(bpy)_3]^{2+}$

A la géométrie d'équilibre du quintuplet métastable, les deux premiers quintuplets excités (quintuplet 1 et 2) sont très proches en énergie, essentiellement MC et sont portés par des excitations de l'électron  $\beta$  placé sur l'orbitale de type  $t_{2g}$  (Fig : A.1.27). Ils sont situés respectivement à  $160\text{meV}$  ( $7758\text{nm}$ ) et  $180\text{meV}$  ( $6896\text{nm}$ ) du quintuplet métastable et n'apparaissent pas sur le spectre.

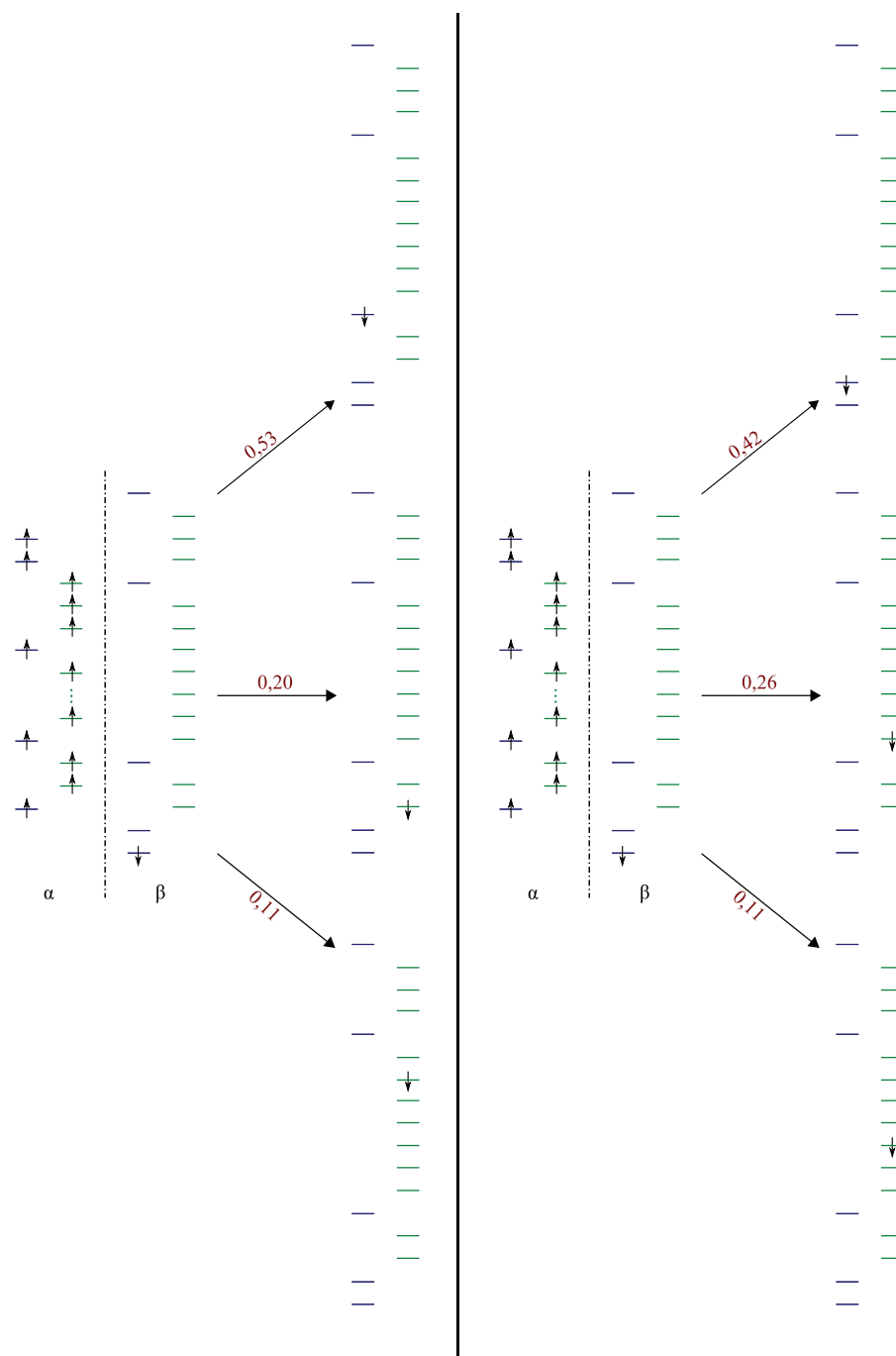


FIGURE A.1.27: Principaux déterminants des premiers quintuplets (quintuplets 1 et 2) du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  à la géométrie d'équilibre du quintuplet métastable (à gauche le quintuplet 1 :  $7758nm$ ; à droite le quintuplet 2 :  $6896nm$ ). Le poids des différents déterminants (en rouge) est indiqué sur les flèches.

Les deux seuls états présents au voisinage de  $820nm$  sont deux quintuplets MC mono-déterminantaux et la force d'oscillateur des ces deux transitions depuis le quintuplet méta-

stable est non nulle bien que très faible. Le premier d'entre eux (**quintuplet 3**) est situé à  $1,45\text{eV}$  ( $850\text{nm}$ ) du quintuplet métastable (force d'oscillateur de  $4.10^{-5}$ ). Il est porté par une excitation de l'électron  $\beta$  de la  $t_{2g}$  du fer vers l'orbitale de type  $e_g$  la plus basse en énergie (Fig : A.1.28).

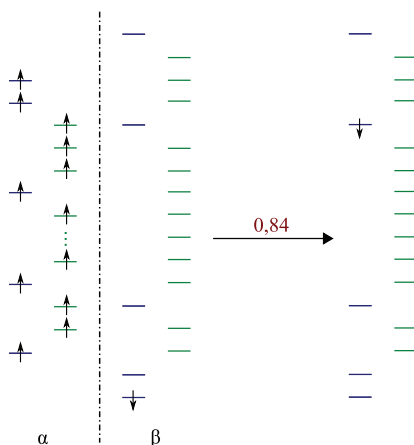


FIGURE A.1.28: Principal déterminant du quintuplet 3 pouvant intervenir dans le mécanisme reverse LIESST du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  ( $850\text{nm}$  force d'oscillateur :  $4.10^{-5}$ ). Le poids des différents déterminants (en rouge) est indiqué sur les flèches.

Le **quintuplet 4** est situé à  $1,73\text{eV}$  ( $720\text{nm}$ ) du quintuplet métastable (force d'oscillateur de  $2,3.10^{-4}$ ). Il est principalement porté par une excitation de l'électron  $\beta$  de la  $t_{2g}$  du fer vers l'orbitale de type  $e_g$  la plus haute en énergie (Fig : A.1.29).

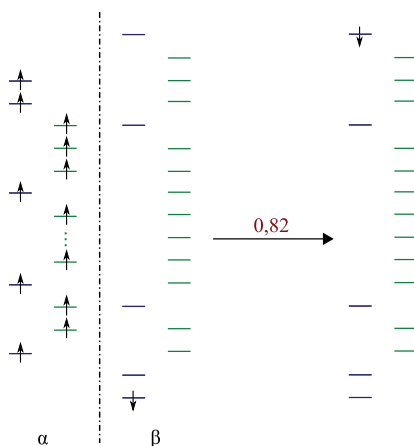


FIGURE A.1.29: Principal déterminant du quintuplet 4 pouvant intervenir dans le mécanisme reverse LIESST du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  ( $720\text{nm}$  force d'oscillateur :  $2,3.10^{-4}$ ). Le poids des différents déterminants (en rouge) est indiqué sur les flèches.

## A.2 $Fe(phen)_2(NCS)_2$

### A.2.1 Singulets du $Fe(phen)_2(NCS)_2$

Les différentes excitations du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  peuvent être caractérisées à partir des calculs TDDFT depuis le singlet fondamental (Fig : A.2.1).

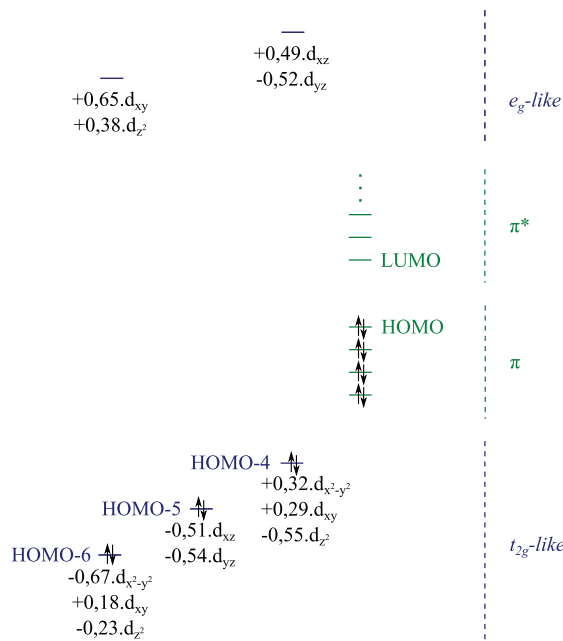


FIGURE A.2.1: Nature des orbitales DFT du fer du singlet fondamental optimisé en  $C_2$  (en bleu les orbitales  $d$  du fer et en vert les orbitales des ligands).

Les transitions  $d-d$  n'occupent plus le bas du spectre comme dans le cas du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  mais cèdent la place à des transitions Ligands-Ligands des  $NCS$  vers les phénanthrolines. Le premier singlet (à  $1,3eV$  du singlet couches fermées soit  $955nm$ ) est porté par une excitation HOMO-LUMO (Fig : A.2.2).

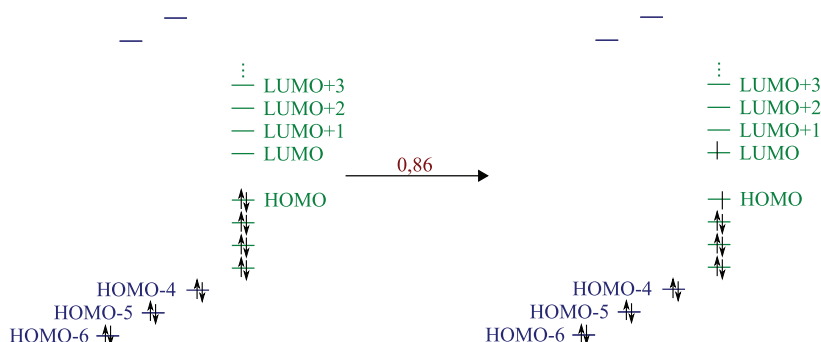


FIGURE A.2.2: Principale configuration du premier singlet excité LLCT du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  à la géométrie d'équilibre du singlet fondamental ( $955nm$ ). Le poids de la configuration (en rouge) est indiqué sur la flèche (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet excité).

### Singlet 1

Le premier singlet MLCT pouvant être impliqué dans le mécanisme de transition de spin lors de la photo-excitation (singlet 1) est à  $2,6eV$  ( $477nm$ ) du singlet fondamental (Fig : A.2.3). Il est caractérisé par le transfert d'une charge de l'orbitale non liante de symétrie  $b$  du fer vers la LUMO (portée par les phénanthrolines).

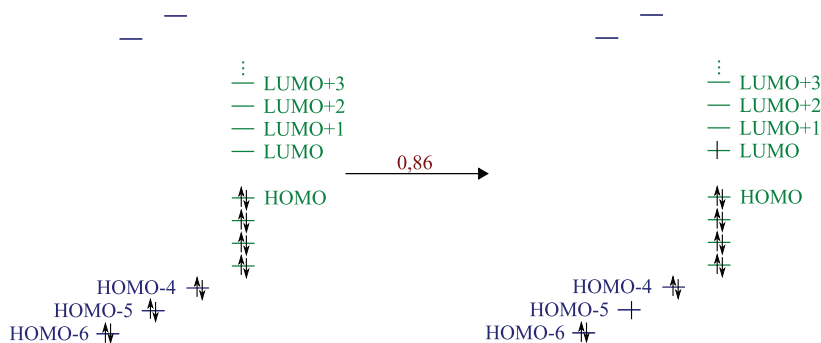


FIGURE A.2.3: Principale configuration du premier singlet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  ( $477nm$ , force d'oscillateur : 0.017). Le poids de la configuration (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 1).

### Singlet 2

Le second singlet MLCT pouvant participer au mécanisme (singlet 2) est à  $2,79eV$  du fondamental ( $445nm$ ). La transition vers cette état présente une force d'oscillateur importante. Le singlet 2 est principalement porté par deux configurations (Fig : A.2.4).

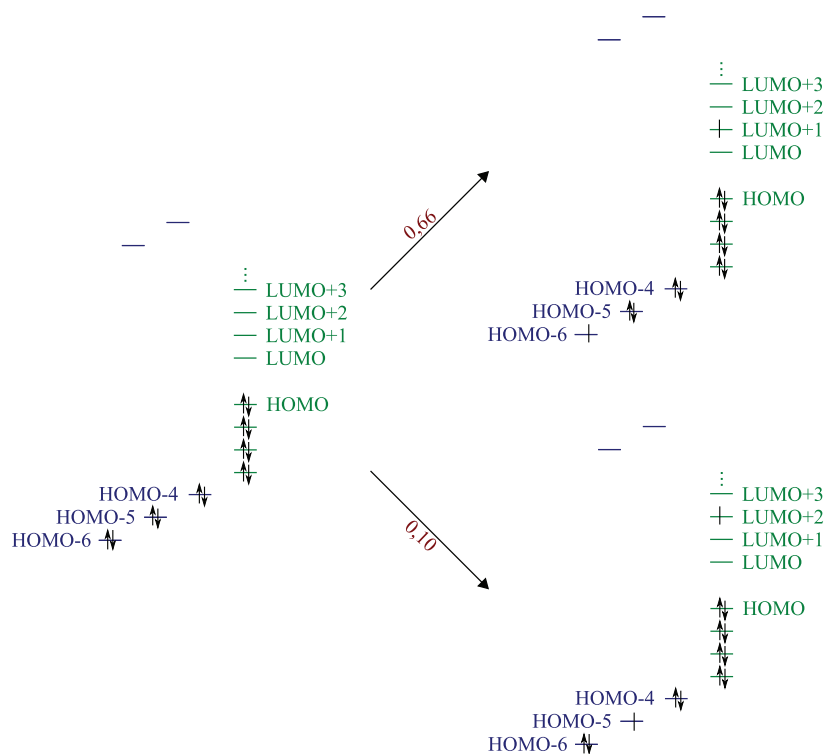


FIGURE A.2.4: Principales configurations du deuxième singulet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  ( $445nm$ , force d'oscillateur : 0,014). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singulet fondamental et à droite le singulet 2).

### Singlet 3

Le troisième singulet identifié (singlet 3) est situé à  $2,91eV$  du fondamental ( $427nm$ ). Bien qu'il ait une contribution non négligeable des LLCT, il est essentiellement porté par l'excitation d'un électron du métal vers les phénanthrolines et peut participer au mécanisme LIESST (Fig : A.2.5).

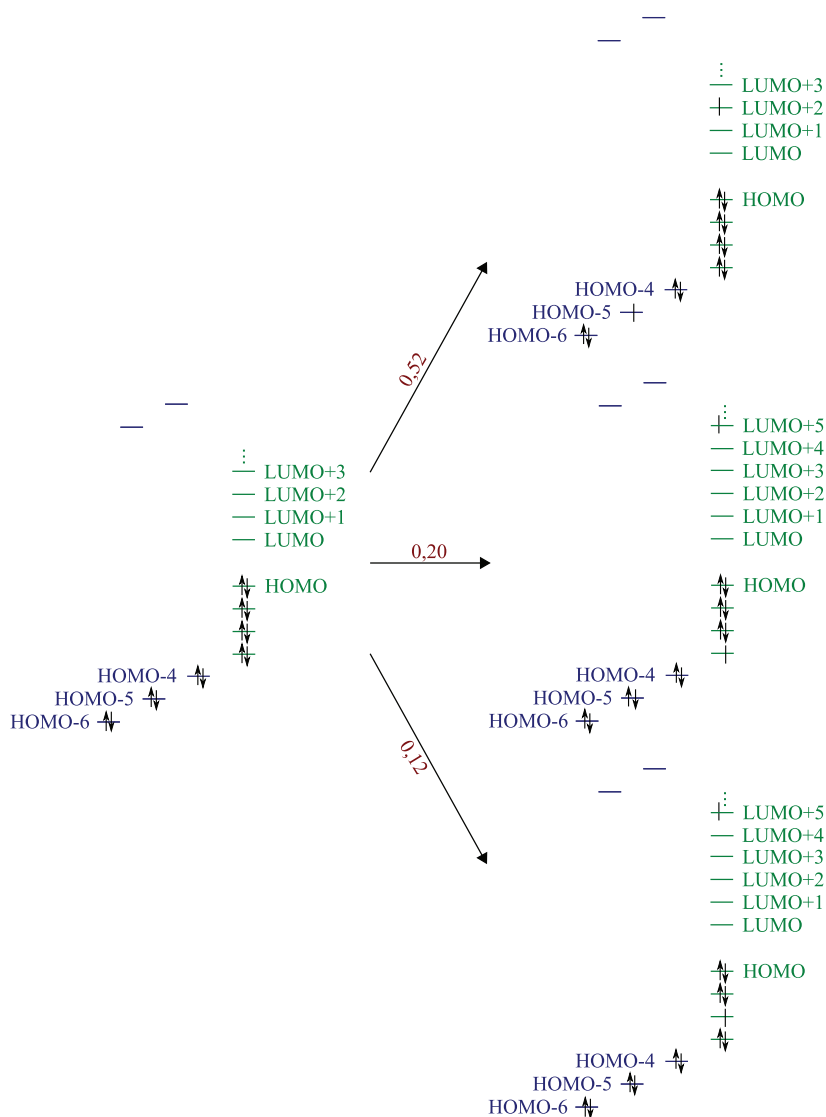


FIGURE A.2.5: Principales configurations du troisième singlet pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  (427nm, force d'oscillateur : 0,016). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 2).

#### Singulet 4

Le quatrième singlet MLCT (singlet 4) est à 2,97eV du singlet couches fermées (418nm). La force d'oscillateur de la transition est très importante mais cet état se situe plus loin de l'énergie d'excitation que les précédents. Il est porté par une excitation de l'orbitale  $t2g - like$  la plus haute en énergie vers les phénanthrolines (Fig : A.2.6).

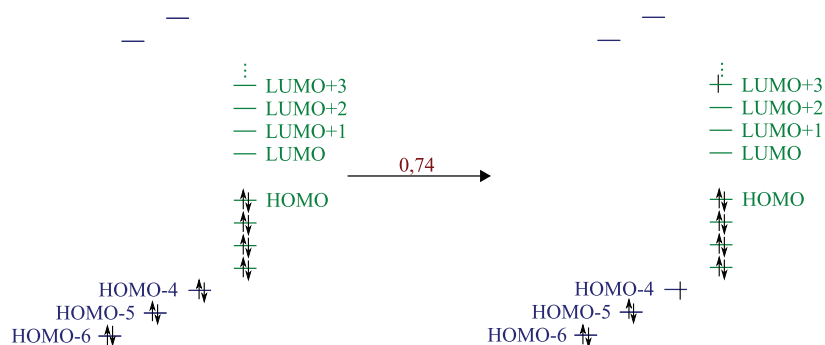


FIGURE A.2.6: Principale configuration du quatrième singlet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  (418nm, force d'oscillateur : 0,039). Le poids de la configuration (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 4).

### Singlet 5

Le dernier singlet (singlet 5) pouvant entrer en compétition dans la détermination des différentes voies de transition (Fig : A.2.7) est situé à 3,04eV (408nm) du fondamental.

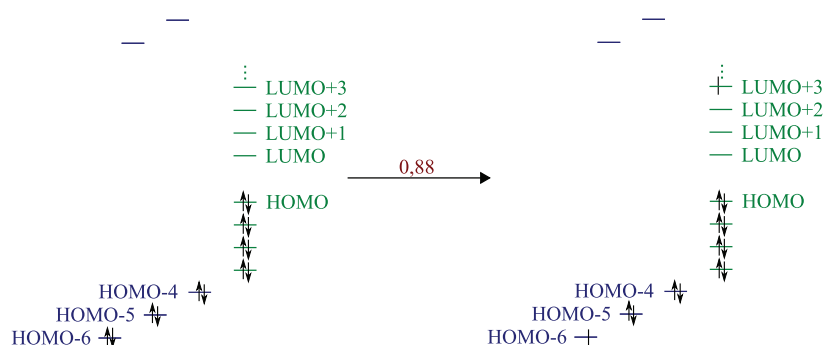
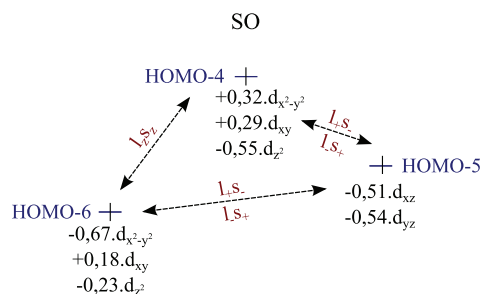


FIGURE A.2.7: Principale configuration du cinquième singlet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  (408nm, force d'oscillateur : 0,012). Le poids de la configuration (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 5).

### A.2.2 Triplets MLCT du $Fe(phen)_2(NCS)_2$ et Couplages SO

Le premier triplet MLCT susceptible de permettre une relaxation à partir des singlets identifiés précédemment est situé à 2,42eV (593nm soit  $11450cm^{-1}$ ) du singlet fondamental. Cependant, compte tenu du nombre de triplets en compétition (treize triplets MLCT), ne seront détaillés ici que les états les plus à même à permettre un couplage SO (Fig : A.2.8) avec les singlets identifiés précédemment.



FIGURE A.2.8: Couplages SO possibles entre les spin-orbitales de type  $t_{2g}$ .

### Triplet 1

Le premier triplet considéré (triplet 1) est à 2,60eV du fondamental (477nm) soit à la même énergie que le singlet 1 (Fig :A.2.9). Il est porté par deux excitations des pseudo  $t_{2g}$  vers les phénanthrolines.

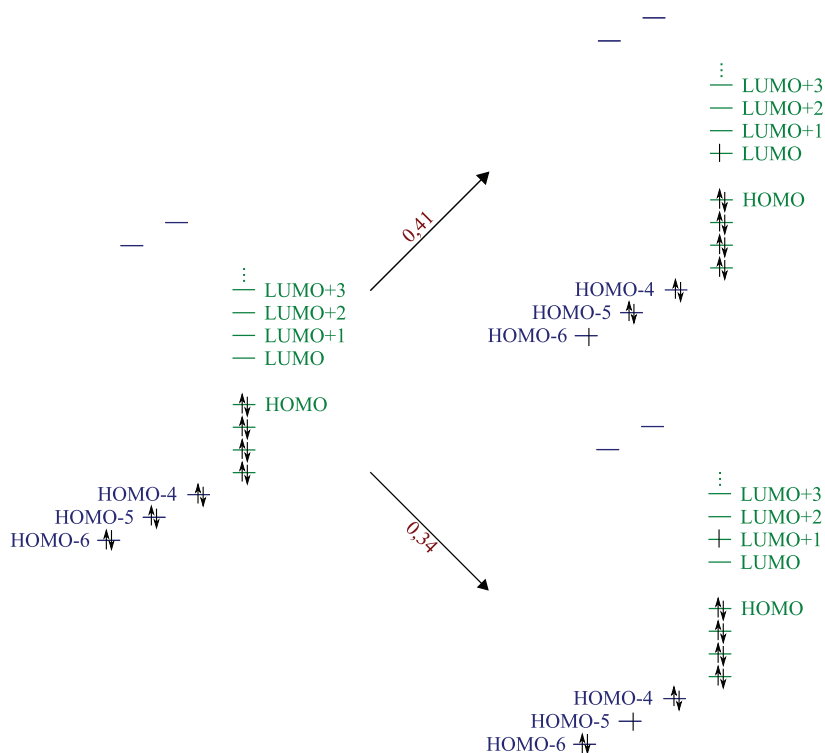


FIGURE A.2.9: Principales configurations du triplet 1 pouvant présenter un couplage spin-orbite avec le singlet 1. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le triplet 1).

Le singlet 1 est couplé par  $\hat{l}_+ \hat{s}_-$  et  $\hat{l}_- \hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_1$  de ce triplet (Fig : A.2.10). Comme pour le  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ , il est possible d'estimer l'amplitude des couplages SO entre le

singulet 1 et le triplet 1 ( $m_s = 1, 0, -1$ ) du  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  en appliquant  $\hat{H}_{SO}$  :

$$\langle T_1^+ | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = (0, 1407i + 0, 0087)\zeta \quad (\text{A.2.1})$$

$$\langle T_1^0 | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = 0 \quad (\text{A.2.2})$$

$$\langle T_1^- | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = (-0, 1407i + 0, 0087)\zeta \quad (\text{A.2.3})$$

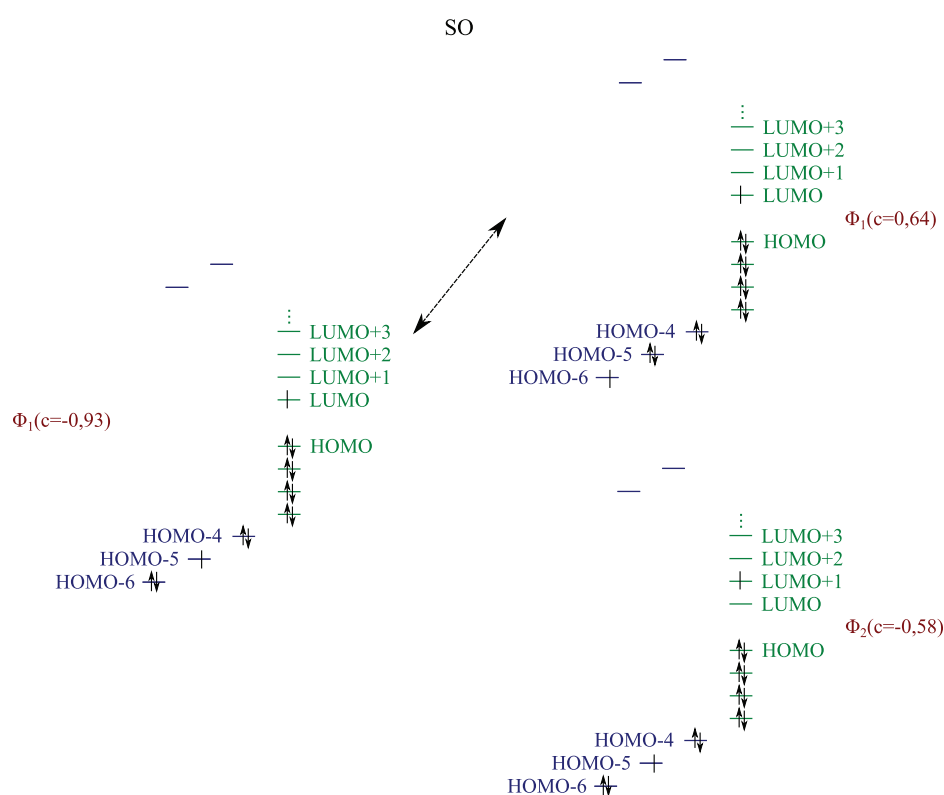


FIGURE A.2.10: Illustration des couplages SO possibles entre la principale configuration du singulet 1 (à gauche) et celles du triplet 1 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

Les deux triplets (triplet 2 et 3) les plus proches en énergie du singulet 2 et présentant un couplage SO avec ce dernier sont quasi dégénérés et situés à  $2,77eV$  ( $448nm$ ) du fondamental ( $E_{S_2} - E_{T_{2,3}} = 20meV$ ).

### Triplet 2

Le triplet 2 (Fig : A.2.11) est porté par trois excitations de deux des orbitales de type  $t_{2g}$  vers les phénanthrolines.

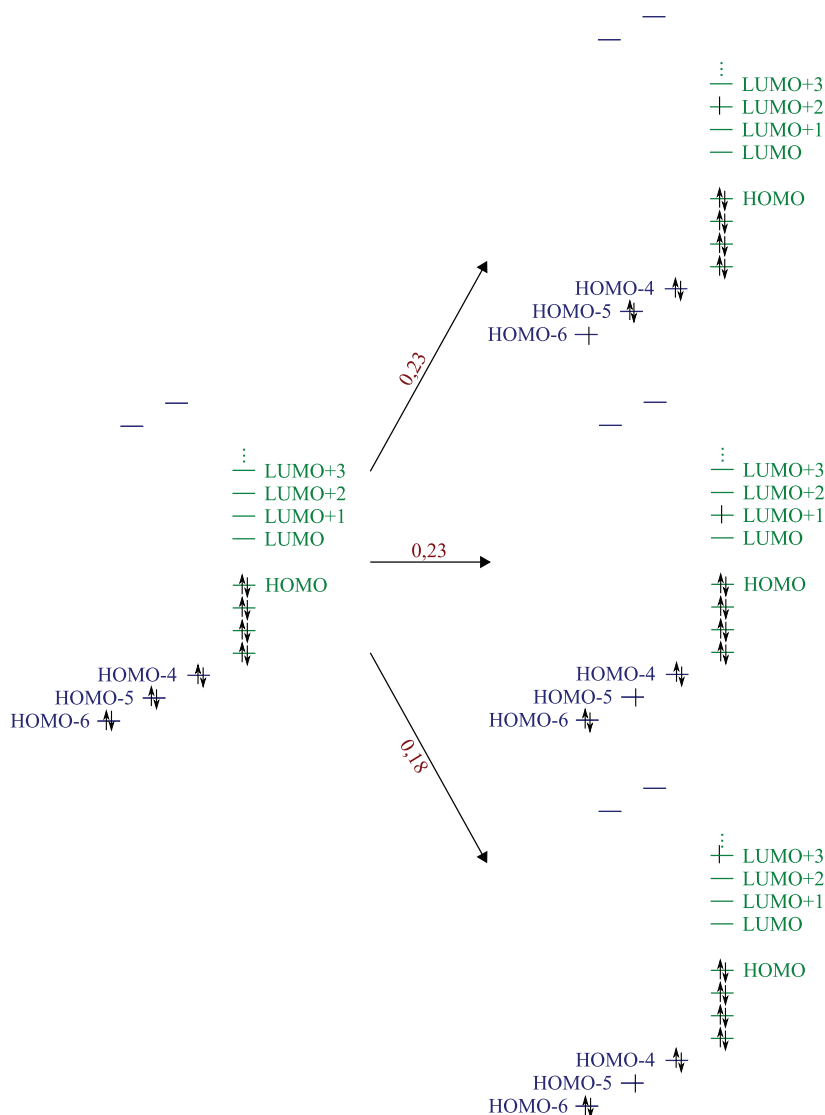


FIGURE A.2.11: Principales configurations triplet 2 pouvant présenter un couplage spin-orbite avec le singlet 2. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le triplet 2).

La configuration  $\Phi_1$  du singlet 2 est couplée par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet 2 et la configuration  $\Phi_2$  du singlet est couplée à la configuration  $\Phi_1$  du triplet (Fig : A.2.12). L'amplitude du couplage SO entre ces deux état est :

$$\langle T_2^+ | \hat{H}_{SO} | S_2 \rangle = (0,0545i + 0,0034)\zeta \quad (\text{A.2.4})$$

$$\langle T_2^0 | \hat{H}_{SO} | S_2 \rangle = 0 \quad (\text{A.2.5})$$

$$\langle T_2^- | \hat{H}_{SO} | S_2 \rangle = (-0,0545i + 0,0034)\zeta \quad (\text{A.2.6})$$

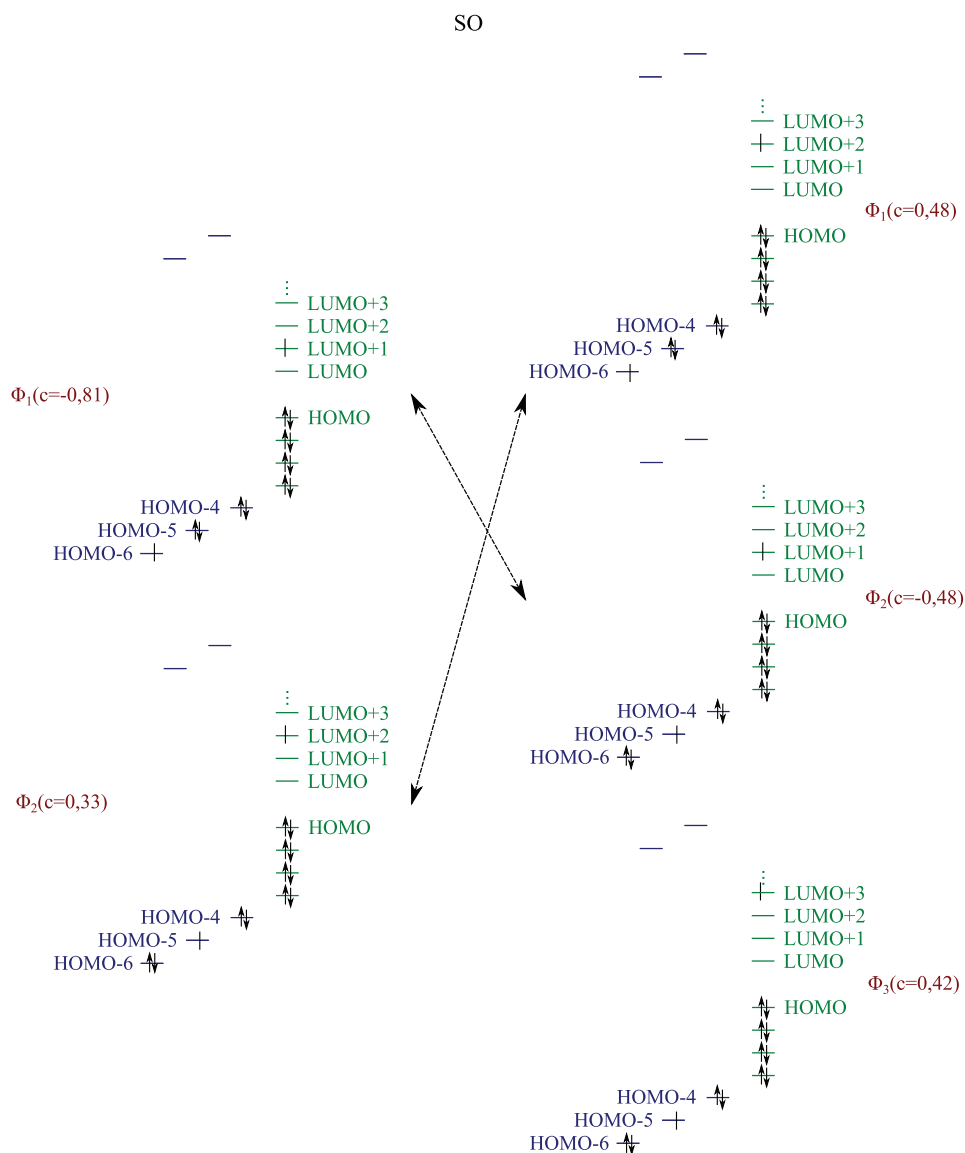


FIGURE A.2.12: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations du singulet 2 (à gauche) et celles du triplet 2 (à droite). Les coefficients des différentes configurations (c) sont donnés en marge.

### Triplet 3

Le triplet 3 est porté par trois excitations des trois orbitales de type  $t_{2g}$  vers les phénanthrolines (Fig : A.2.13).

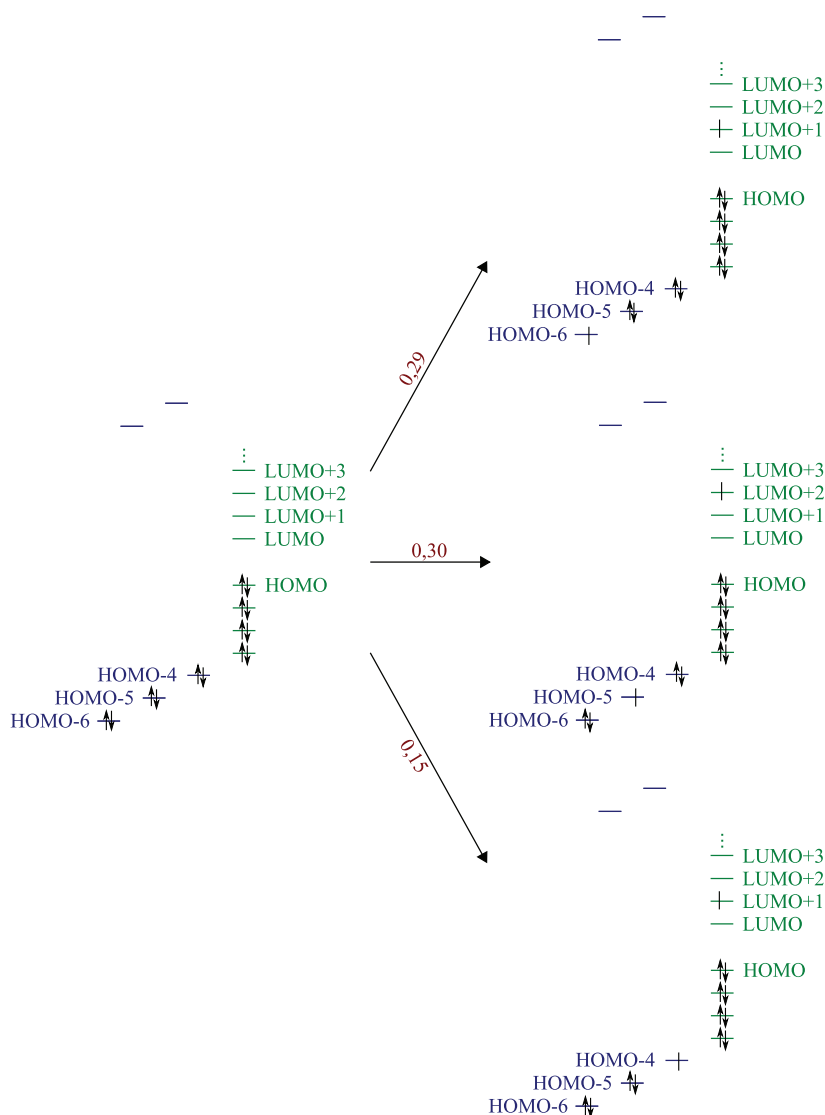


FIGURE A.2.13: Principales configurations du triplet 3 pouvant présenter un couplage spin-orbite avec le singlet 2. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le triplet 3).

Et, la configuration  $\Phi_1$  du singlet 2 est couplée par  $\hat{l}_z \hat{s}_z$  à la configuration  $\Phi_3$  de ce triplet (Fig : A.2.14) :

$$\langle T_3^+ | \hat{H}_{SO} | S_2 \rangle = 0 \quad (\text{A.2.7})$$

$$\langle T_3^0 | \hat{H}_{SO} | S_2 \rangle = 0,0796i\zeta \quad (\text{A.2.8})$$

$$\langle T_3^- | \hat{H}_{SO} | S_2 \rangle = 0 \quad (\text{A.2.9})$$

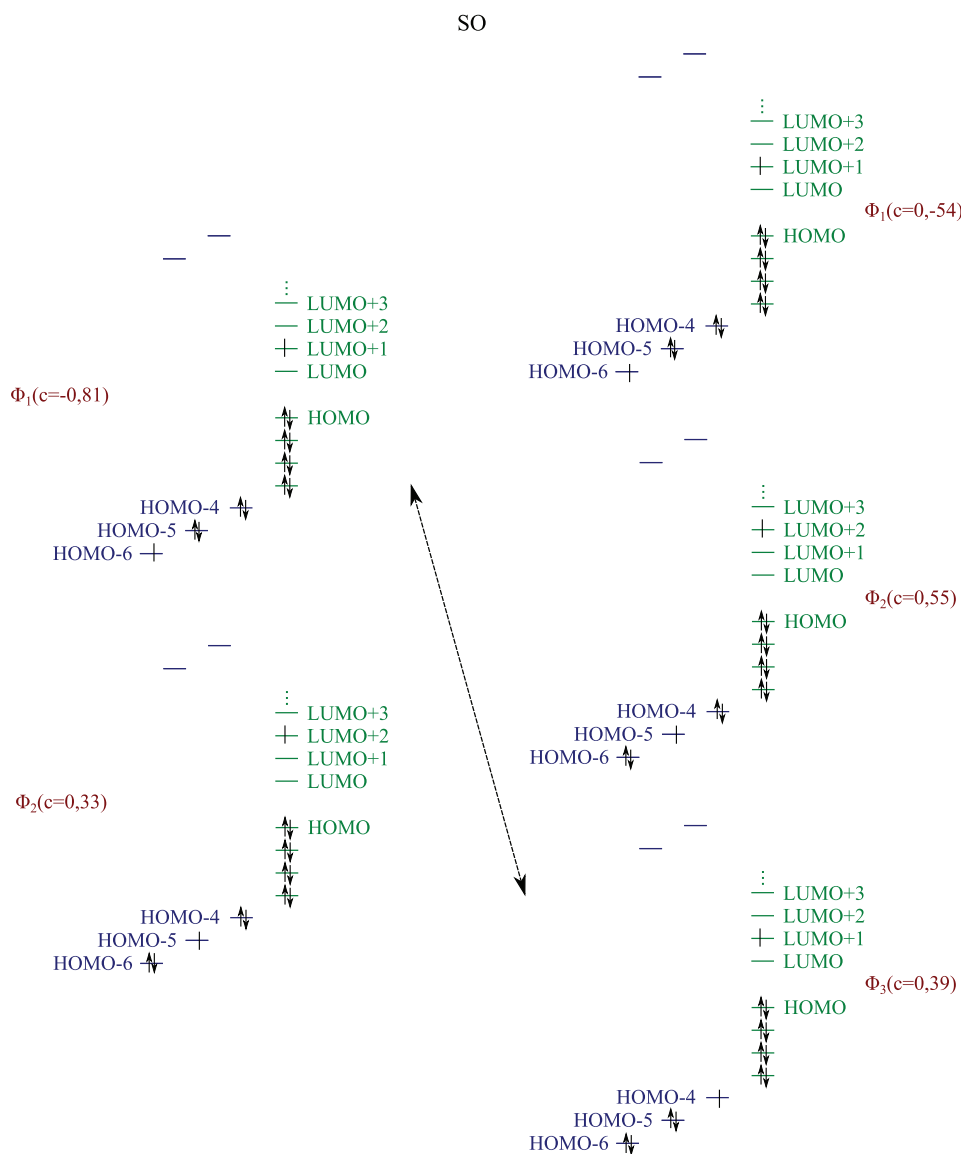


FIGURE A.2.14: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations du singulet 2 (à gauche) et celles du triplet 3 (à droite). Les coefficients des différentes configurations (c) sont donnés en marge.

#### Triplet 4

Le triplet le plus proche en énergie du singulet 3 (triplet 4, Fig : A.2.15) est situé à  $2,88eV$  ( $431nm$ ) du fondamental ( $E_{S_3} - E_{T_4} = 30meV$ ).

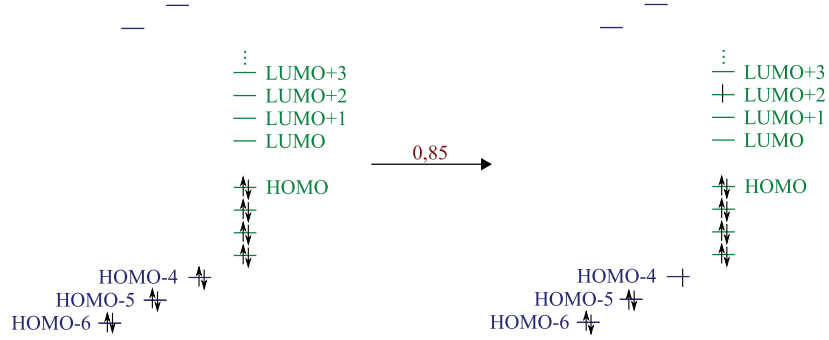


FIGURE A.2.15: Principales configurations du triplet 4 pouvant présenter un couplage spin-orbite avec le singlet 3. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le triplet 4).

Il est couplé par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_1$  du singlet 3 (Fig : A.2.16). L'amplitude du couplage entre le singlet 3 et le triplet 4 est la suivante :

$$\langle T_4^+ | \hat{H}_{SO} | S_3 \rangle = (-0,1147i + 0,1887)\zeta \quad (\text{A.2.10})$$

$$\langle T_4^0 | \hat{H}_{SO} | S_3 \rangle = 0 \quad (\text{A.2.11})$$

$$\langle T_4^- | \hat{H}_{SO} | S_3 \rangle = (0,1147i + 0,1887)\zeta \quad (\text{A.2.12})$$

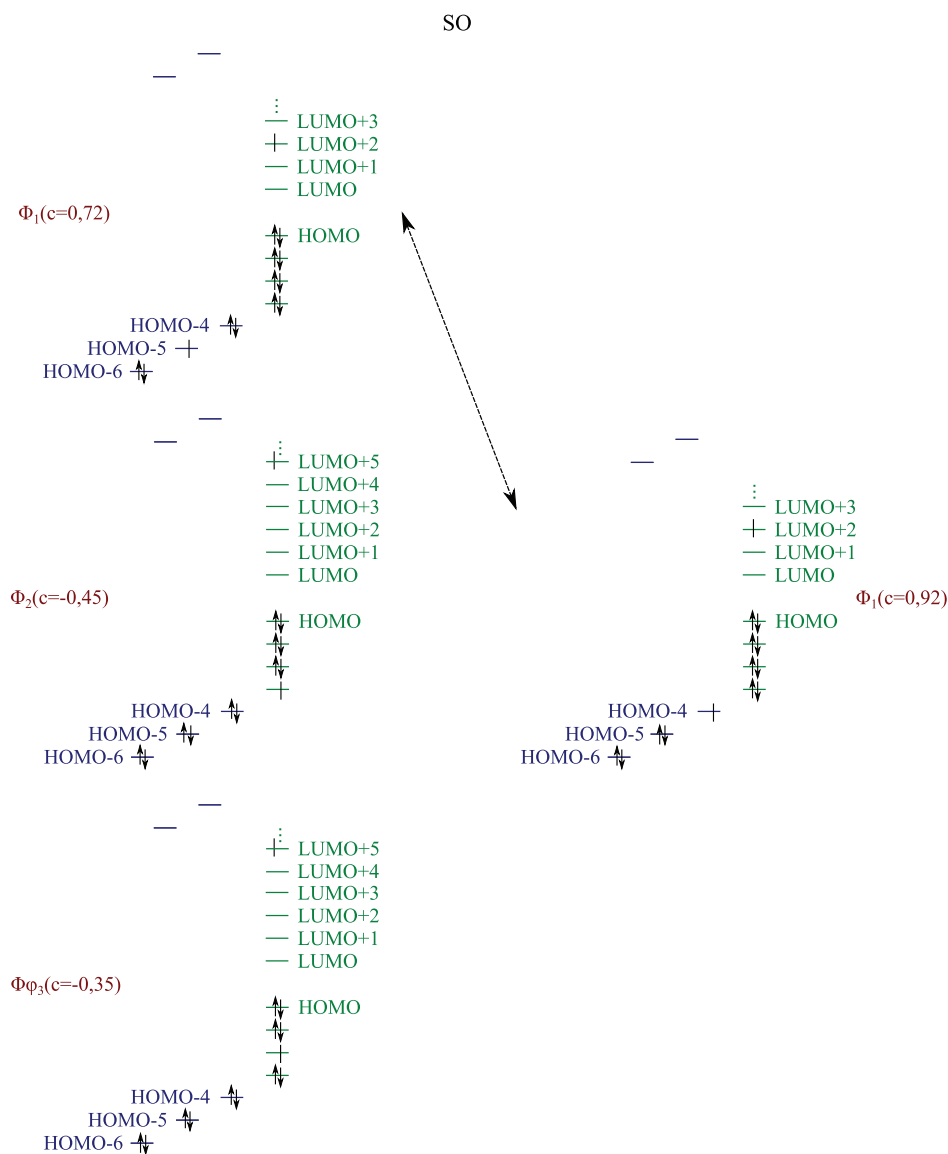


FIGURE A.2.16: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations du singlet 3 (à gauche) et celles du triplet 4 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

### Triplet 5

Le triplet 5 est à  $2,94eV$  soit  $422nm$ . Il est très proche en énergie du singlet 4 ( $E_{S_4} - E_{T_5} = 30meV$ ). Ce triplet est porté par deux excitations des deux plus basses  $t_{2g}$  - like vers les phénanthrolines (Fig : A.2.17).



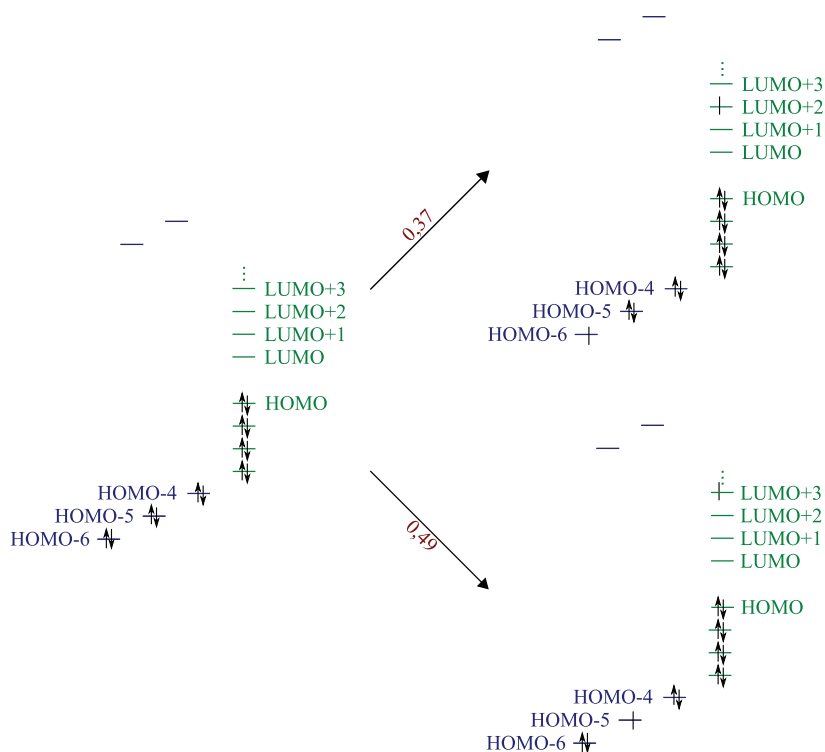


FIGURE A.2.17: Principales configurations du triplet 5 pouvant présenter un couplage spin-orbite avec le singlet 4. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le triplet 5).

Le singlet 4 est couplé par  $\hat{l}_+ \hat{s}_-$  et  $\hat{l}_- \hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet 5 (Fig : A.2.18) :

$$\langle T_5^+ | \hat{H}_{SO} | S_4 \rangle = (-0, 1042i + 0, 1715)\zeta \quad (\text{A.2.13})$$

$$\langle T_5^0 | \hat{H}_{SO} | S_4 \rangle = 0 \quad (\text{A.2.14})$$

$$\langle T_5^- | \hat{H}_{SO} | S_4 \rangle = (0, 1042i + 0, 1715)\zeta \quad (\text{A.2.15})$$

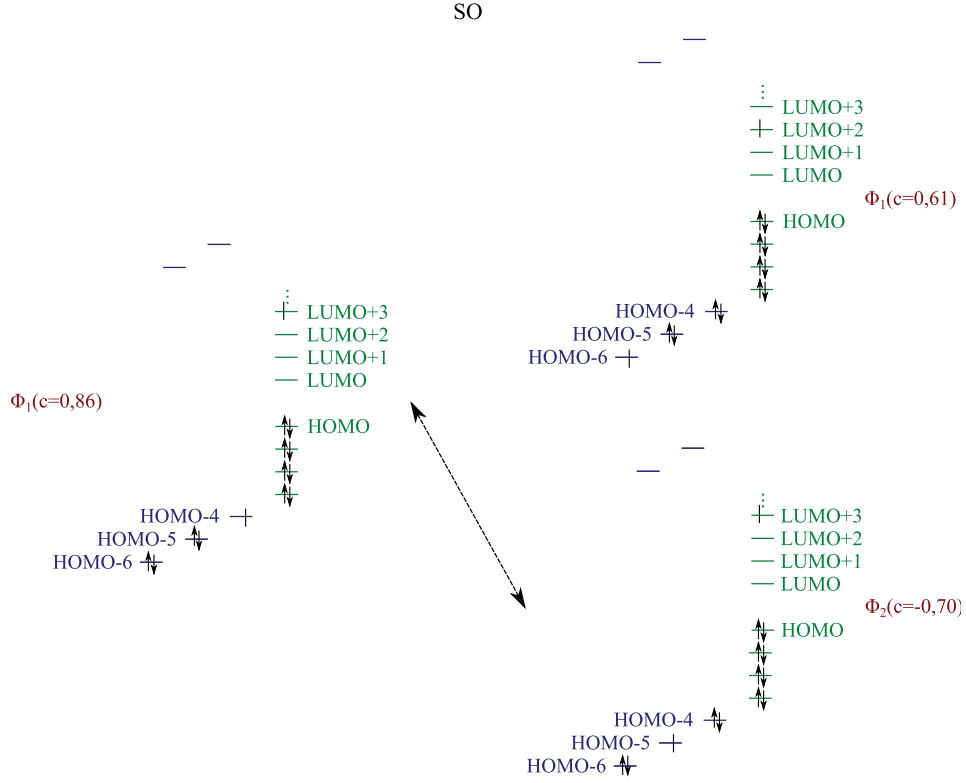


FIGURE A.2.18: Illustration des couplages SO possibles entre la principale configuration du singlet 4 (à gauche) et celles du triplet 5 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

Le triplet 5 présente également un couplage avec le dernier singlet identifié. Le singlet 5 se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet 5 (Fig : A.2.19), placé  $100meV$  plus bas ( $E_{S_5} - E_{T_5} = 100meV$ ) :

$$\langle T_5^+ | \hat{H}_{SO} | S_5 \rangle = (0, 1556i + 0, 0096)\zeta \quad (\text{A.2.16})$$

$$\langle T_5^0 | \hat{H}_{SO} | S_5 \rangle = 0 \quad (\text{A.2.17})$$

$$\langle T_5^- | \hat{H}_{SO} | S_5 \rangle = (-0, 1556i + 0, 0096)\zeta \quad (\text{A.2.18})$$

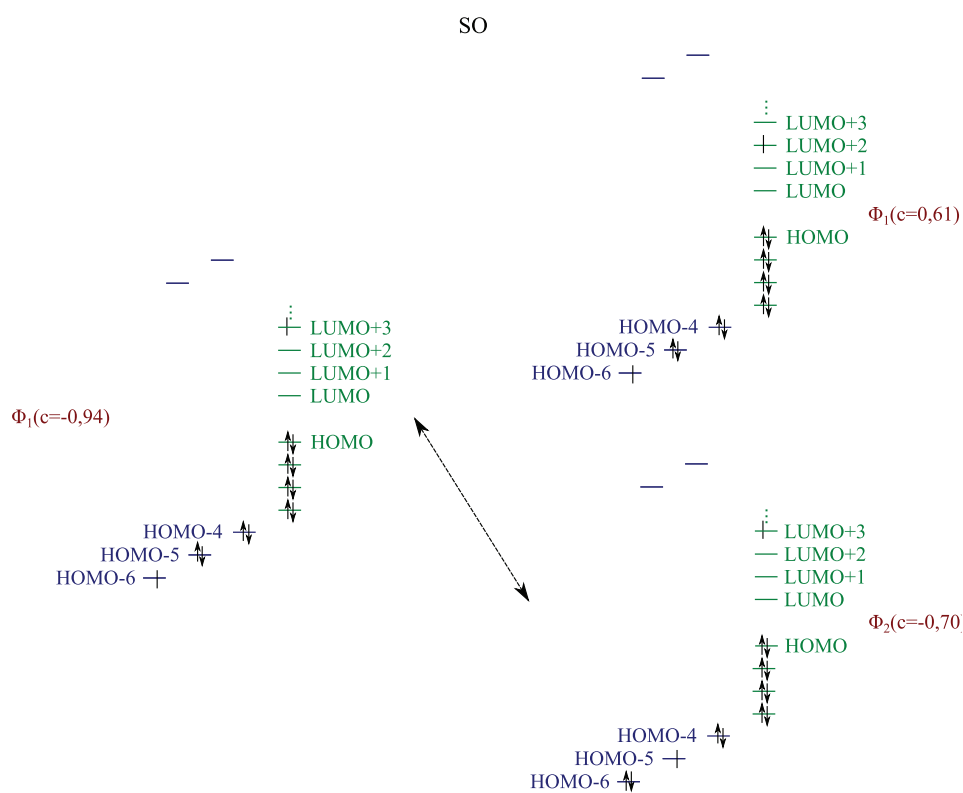


FIGURE A.2.19: Illustration des couplages SO possibles entre la principale configuration du singlet 5 (à gauche) et celles du triplet 5 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

### Triplet 6

Le triplet 6 (Fig : A.2.20) est situé à  $2,97eV$  ( $418nm$ ) du fondamental (à la même énergie que le singlet 4). Il est porté par deux excitations des deux plus basses  $t_{2g}$  - *like* vers les phénanthrolines.

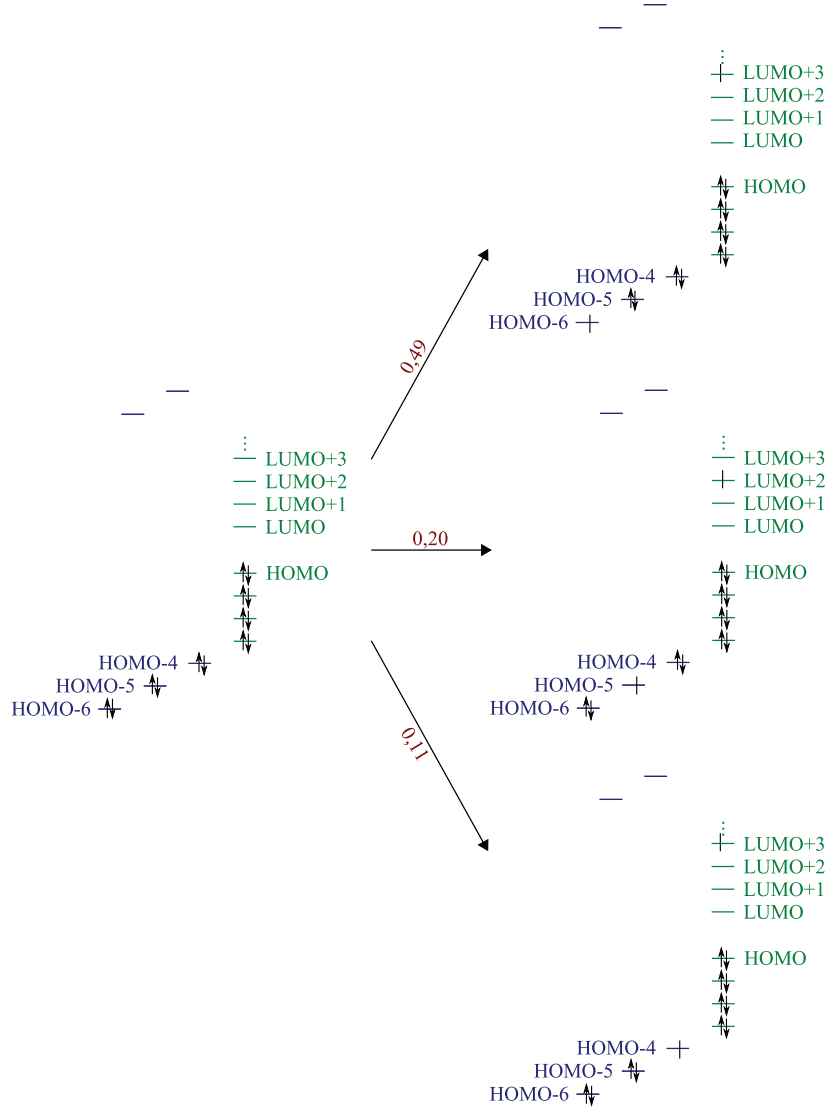


FIGURE A.2.20: Principales configurations du triplet 6 pouvant présenter un couplage spin-orbite avec le singlet 4. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le triplet 6).

Le singlet 4 est couplé à la configuration  $\Phi_1$  de ce triplet par  $\hat{l}_z \hat{s}_z$  (Fig : A.2.21) :

$$\langle T_6^+ | \hat{H}_{SO} | S_4 \rangle = 0 \quad (\text{A.2.19})$$

$$\langle T_6^0 | \hat{H}_{SO} | S_4 \rangle = 0,1516i\zeta \quad (\text{A.2.20})$$

$$\langle T_6^- | \hat{H}_{SO} | S_4 \rangle = 0 \quad (\text{A.2.21})$$

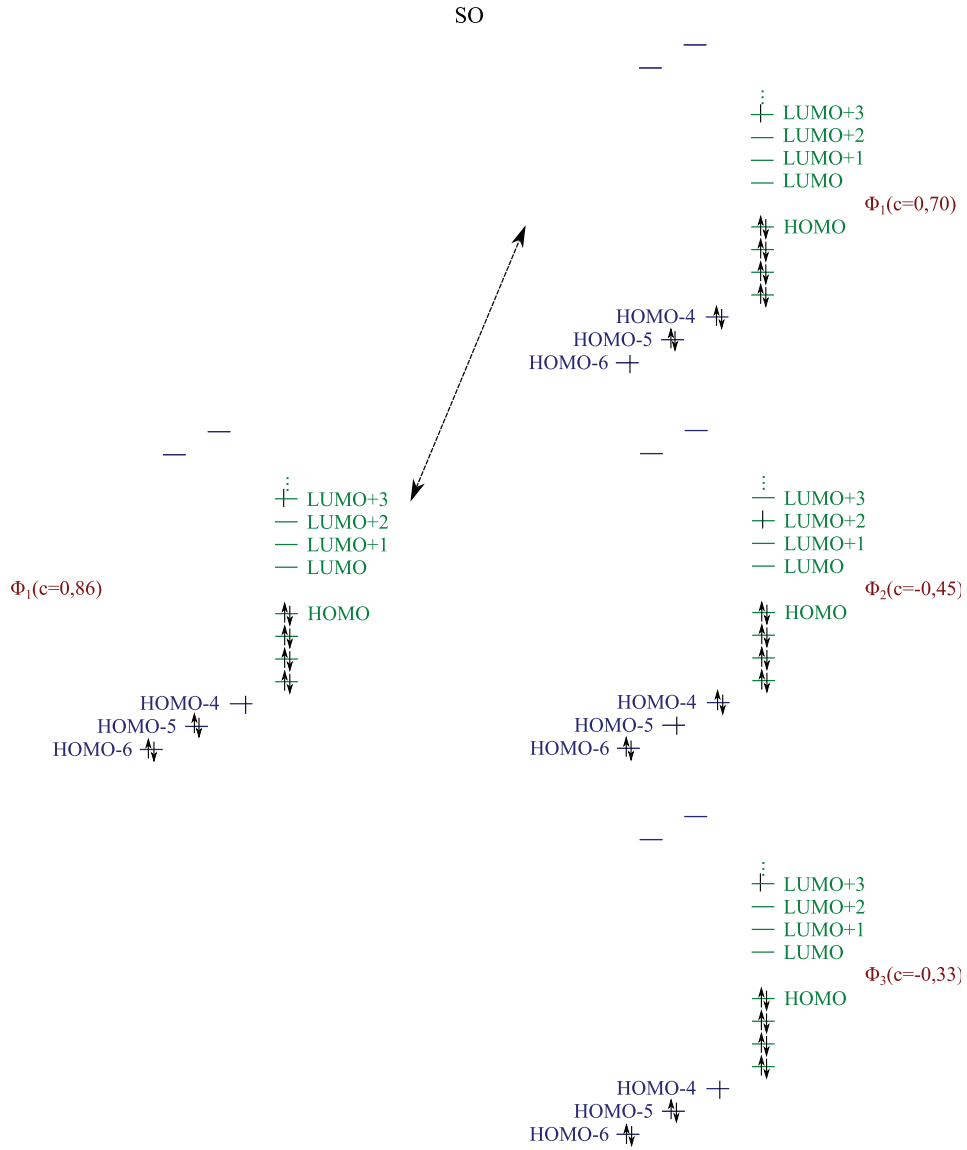


FIGURE A.2.21: Illustration des couplages SO possibles entre la principale configuration du singlet 4 (à gauche) et celles du triplet 6 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

Le triplet 6 est également dans la même gamme énergétique que le singlet 5 ( $E_{S_5} - E_{T_6} = 70meV$ ). Ce singlet se couple par  $\hat{l}_z \hat{s}_z$  à la configuration  $\Phi_3$  du triplet (Fig : A.2.22) :

$$\langle T_6^+ | \hat{H}_{SO} | S_5 \rangle = 0 \quad (\text{A.2.22})$$

$$\langle T_6^0 | \hat{H}_{SO} | S_5 \rangle = 0,0781i\zeta \quad (\text{A.2.23})$$

$$\langle T_6^- | \hat{H}_{SO} | S_5 \rangle = 0 \quad (\text{A.2.24})$$

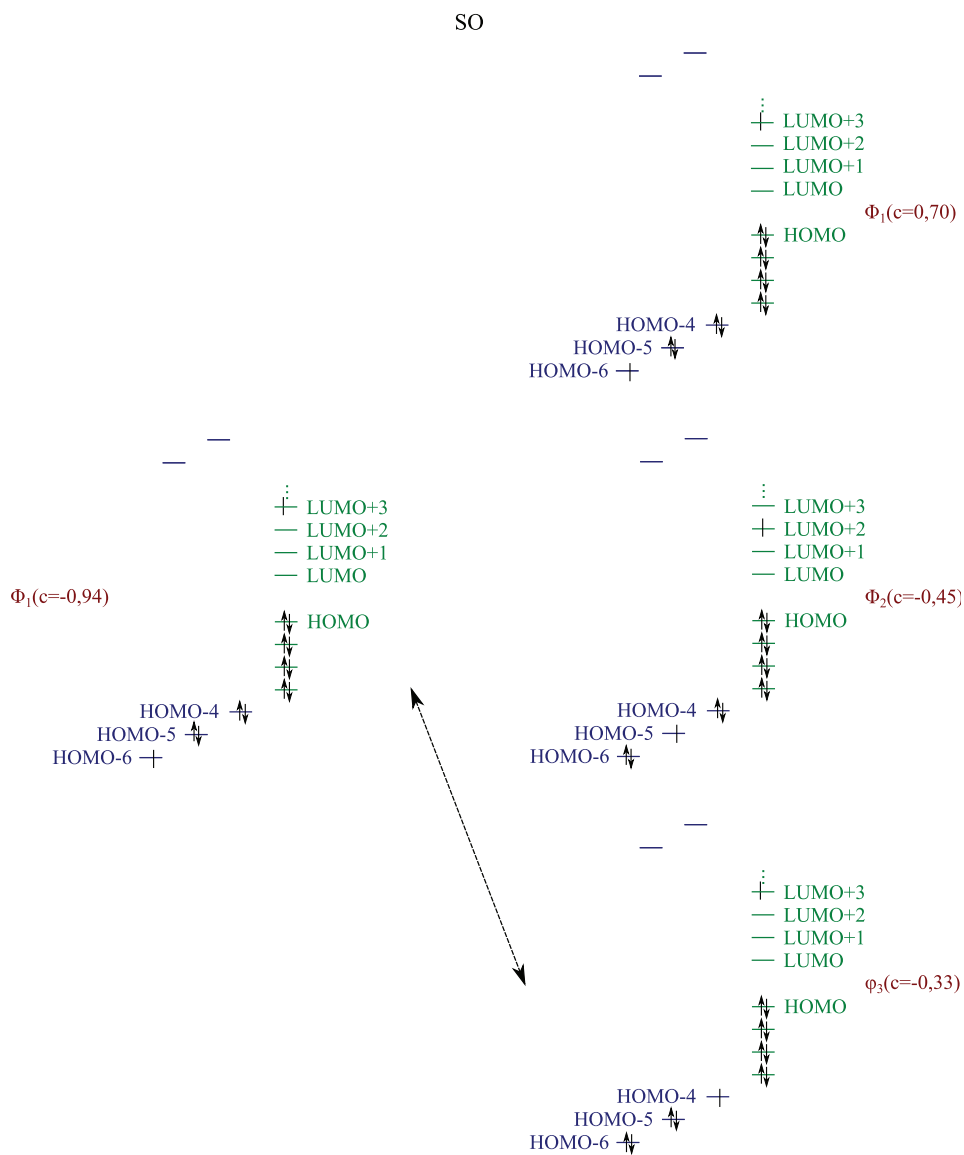


FIGURE A.2.22: Illustration des couplages SO possibles entre la principale configuration du singlet 5 (à gauche) et celles du triplet 6 (à droite). Les coefficients des différentes configurations (c) sont donnés en marge.

### A.3 $Fe(phen)_2(NCSe)_2$

#### A.3.1 Singlets du $Fe(phen)_2(NCSe)_2$

Les différentes excitations des singlets et triplets susceptibles d'intervenir dans le mécanisme LIESST ont été déterminées à partir des calculs TDDFT depuis le singlet fondamental (Fig : A.3.1).

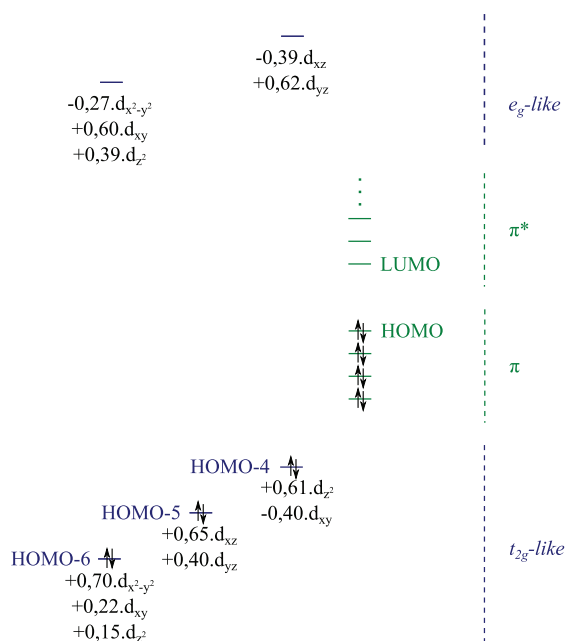


FIGURE A.3.1: Nature des orbitales DFT du fer du singlet fondamental optimisé en  $C_2$  (en bleu les orbitales  $d$  du fer et en vert les orbitales des ligands).

Les deux premières transitions vers des singlets MLCT ayant une importante force d'oscillateur sont identiques à celles identifiés dans le  $Fe(phen)_2(NCS)_2$ .

#### Singlet 1

Le premier singlet (singlet 1) est à 2,53eV (491nm) du fondamental (Fig : A.3.2).

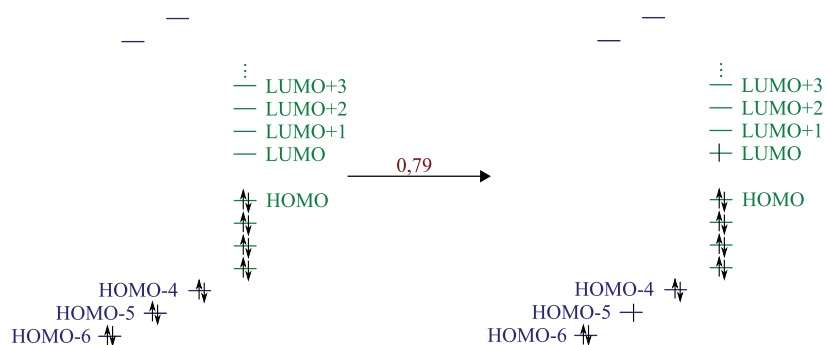


FIGURE A.3.2: Principale configuration du premier singlet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  ( $491nm$ , force d'oscillateur : 0,013). Le poids de la configuration (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 1)

### Singlet 2

Le deuxième singlet (singlet 2) est situé à  $2,73eV$  ( $455nm$ ) du fondamental (Fig : A.3.3).



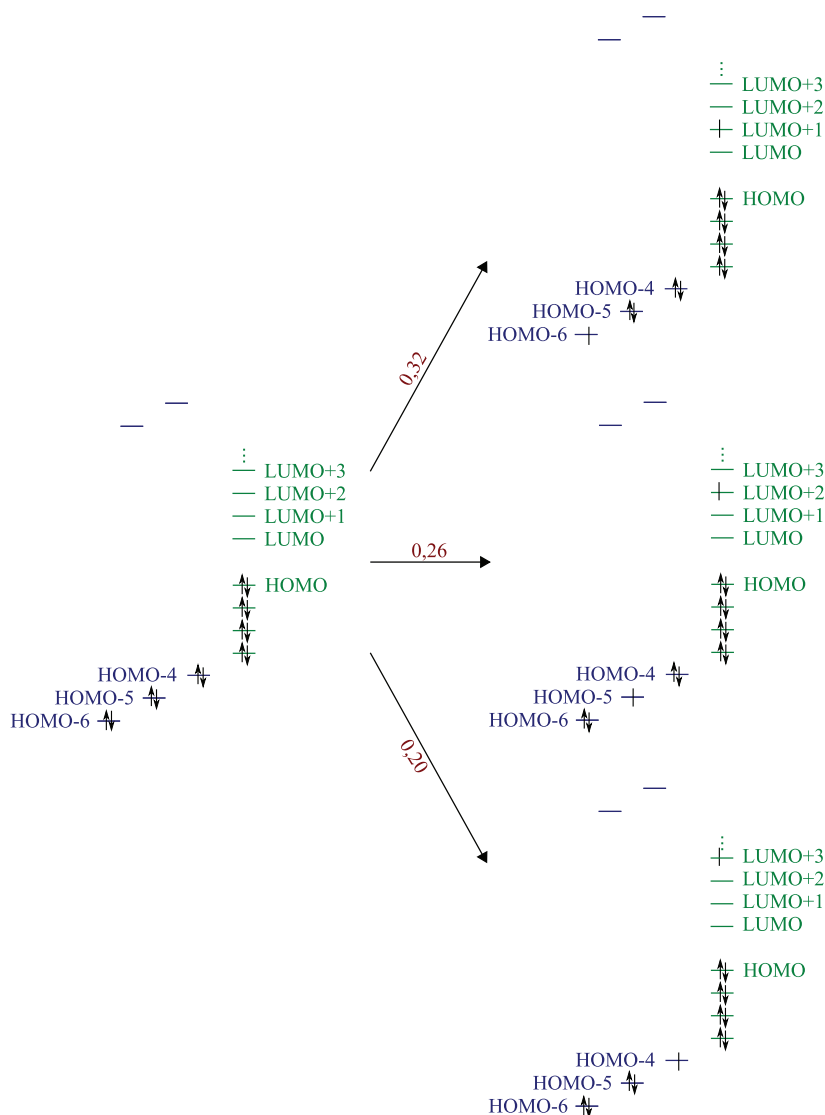


FIGURE A.3.3: Principales configurations du second singlet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  (455nm, force d'oscillateur : 0,015). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 2).

### Singlet 3

Le troisième (singlet 3) et le quatrième (singlet 4) singlet MLCT sont quasi dégénérés et se situent respectivement à 2,88 et 2,89eV du fondamental (431 et 429nm). La transition de l'état fondamental vers le singlet 3 possède une force d'oscillateur très importante. Il est principalement porté par trois excitations des pseudo  $t_{2g}$  vers les phénanthrolines (Fig : A.3.4).

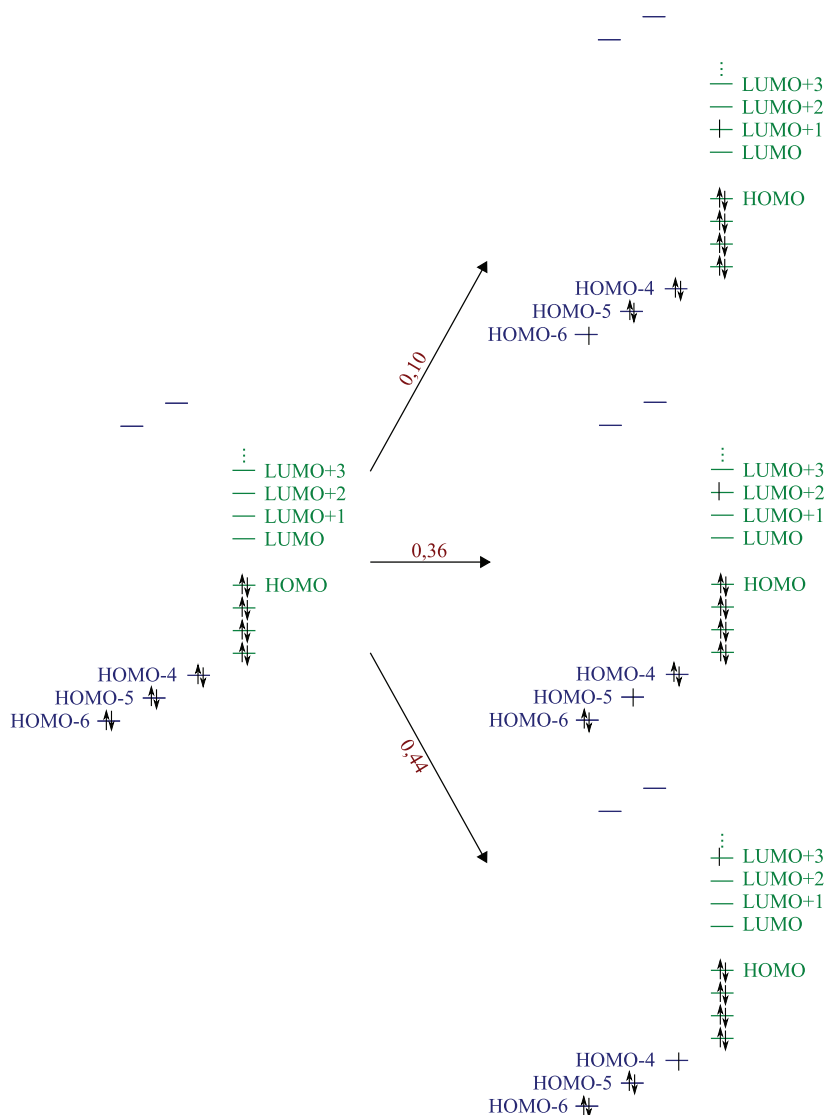


FIGURE A.3.4: Principales configurations du troisième singlet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  (431nm, force d'oscillateur : 0,065). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 3).

#### Singlet 4

Le singlet 4 (Fig : A.3.5) est, pour sa part, porté par quatre excitations impliquant les mêmes orbitales que le singlet précédent.

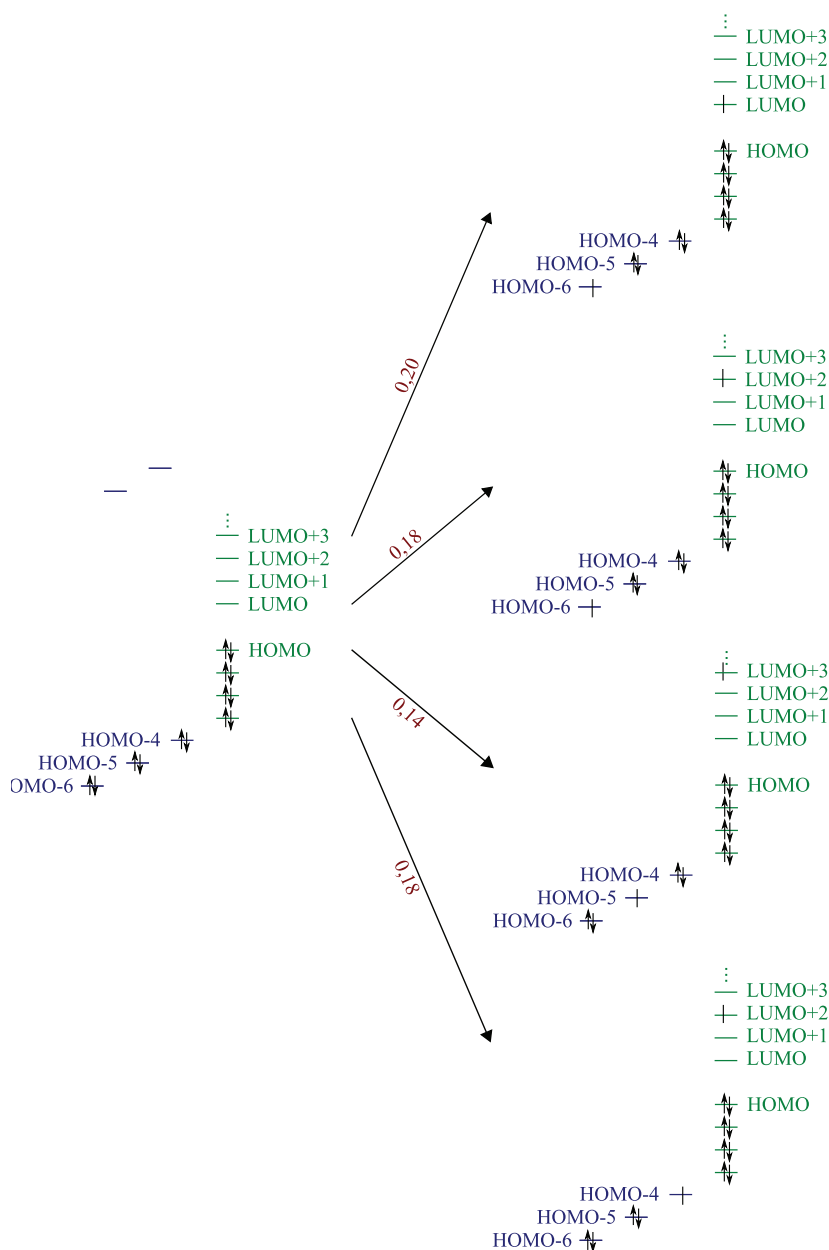


FIGURE A.3.5: Principales configurations du quatrième singlet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  (429nm, force d'oscillateur : 0,017). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 4).

### Singlet 5

Le dernier singlet MLCT susceptible d'absorber est essentiellement mono-configurationnel (Fig : A.3.6). Il est situé à 3,00eV du fondamental.

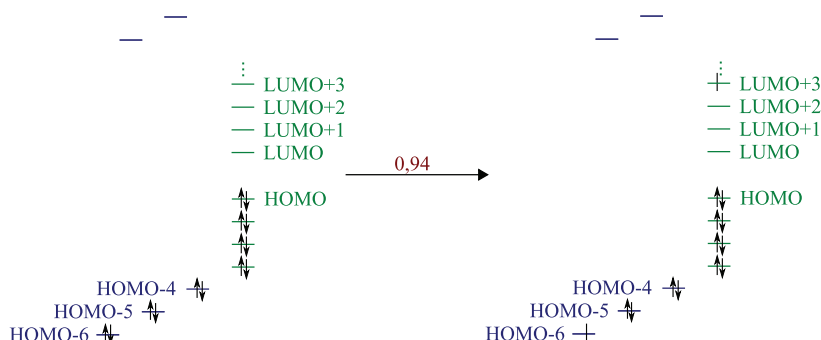


FIGURE A.3.6: Principale configuration du cinquième singlet MLCT pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $Fe(phen)_2(NCSe)_2$  (414nm, force d'oscillateur : 0,016). Le poids de la configuration (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 5).

### A.3.2 Triplets MLCT du $Fe(phen)_2(NCSe)_2$ et Couplages SO

Douze triplets MLCT peuvent participer au processus de relaxation en se couplant par SO sur le fer aux singlets identifiés (Fig : A.3.7). Compte tenu du nombre de couplages possibles, ne seront détaillés que les états les plus à même de permettre une relaxation depuis les singlets MLCT absorbants.

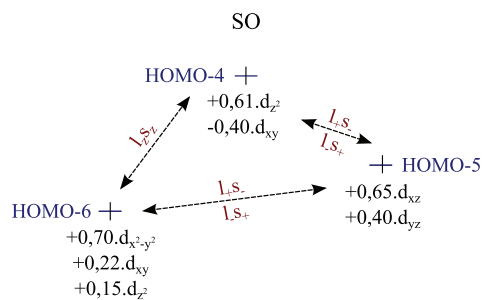


FIGURE A.3.7: Couplage SO possible entre les spin-orbitales de type  $t_{2g}$ .

#### Triplet 1

Le seul triplet MLCT (triplet 1) plus bas en énergie que le singlet 1 et autorisant un couplage SO est situé à 1,45eV (507nm) du fondamental ( $E_{S_1} - E_{T_1} = 20meV$ ). Il est essentiellement porté par trois configurations (Fig : A.3.8).

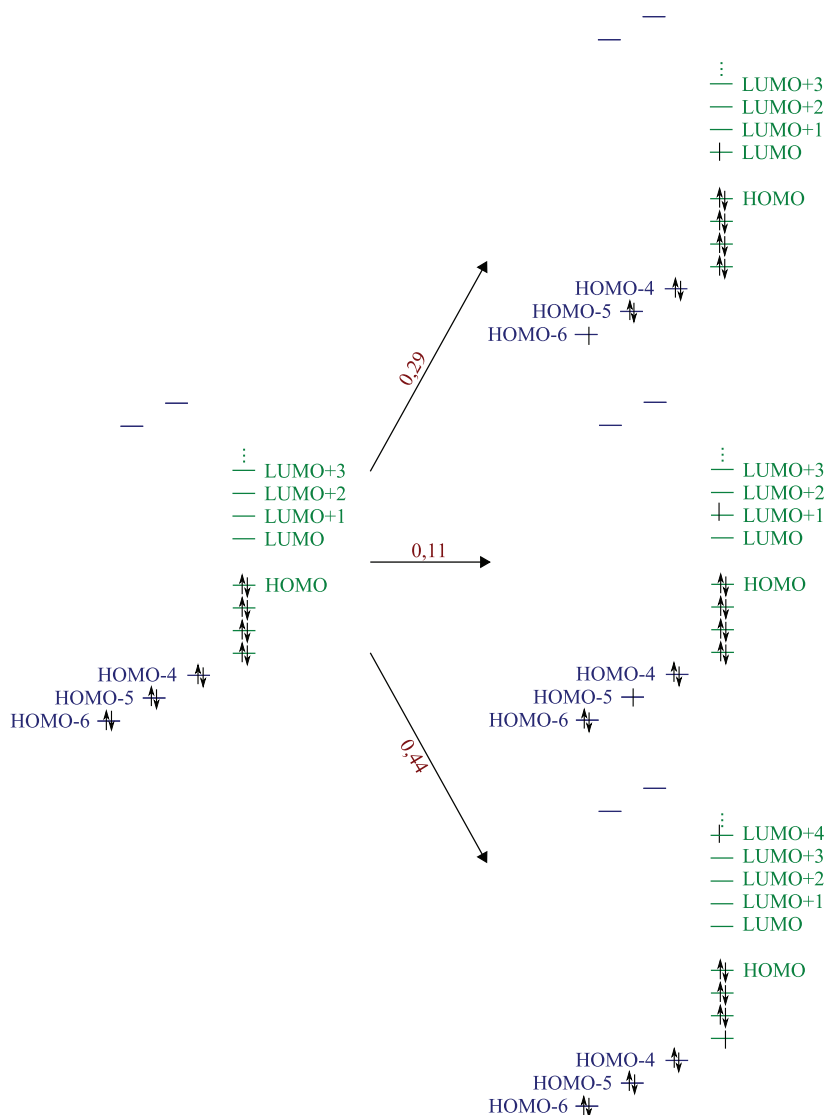


FIGURE A.3.8: Principales configurations du triplet 1 pouvant présenter un couplage spin-orbite avec le singulet 1. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singulet fondamental et à droite le triplet 1).

La configuration  $\Phi_1$  de ce triplet est couplée par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  au singulet 1 (Fig : A.3.9). Ici encore, il est possible d'estimer l'amplitude des couplages :

$$\langle T_1^+ | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = (-0,0410i - 0,0634)\zeta \quad (\text{A.3.1})$$

$$\langle T_1^0 | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = 0 \quad (\text{A.3.2})$$

$$\langle T_1^- | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = (0,0410i - 0,0634)\zeta \quad (\text{A.3.3})$$

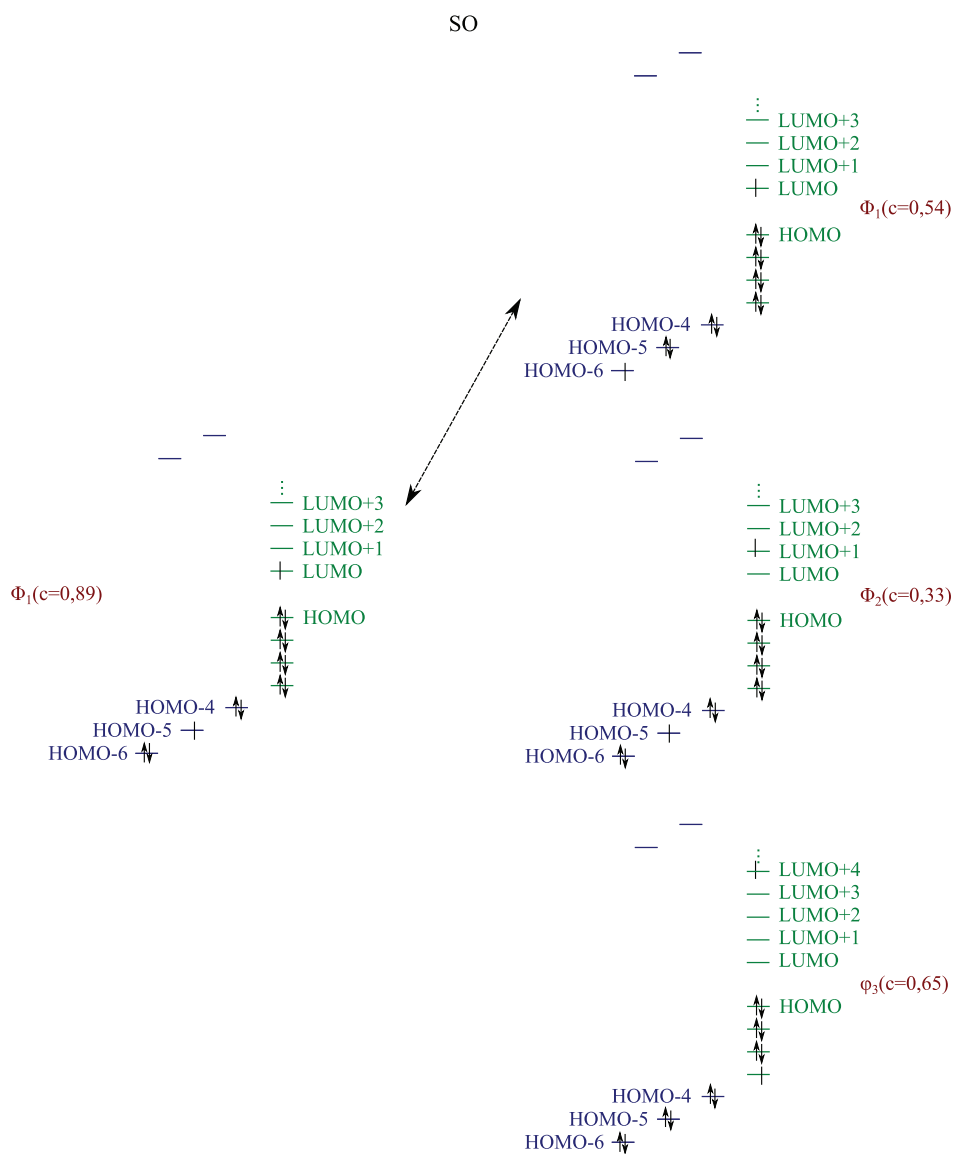


FIGURE A.3.9: Illustration des couplages SO possibles entre la principale configuration du singulet 1 (à gauche) et celles du triplet 1 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

### Triplet 2

Le triplet 2 est situé à  $2,73eV$  du fondamental soit à la même énergie que le singulet 2. Il est principalement porté par quatre configurations (Fig : A.3.10).

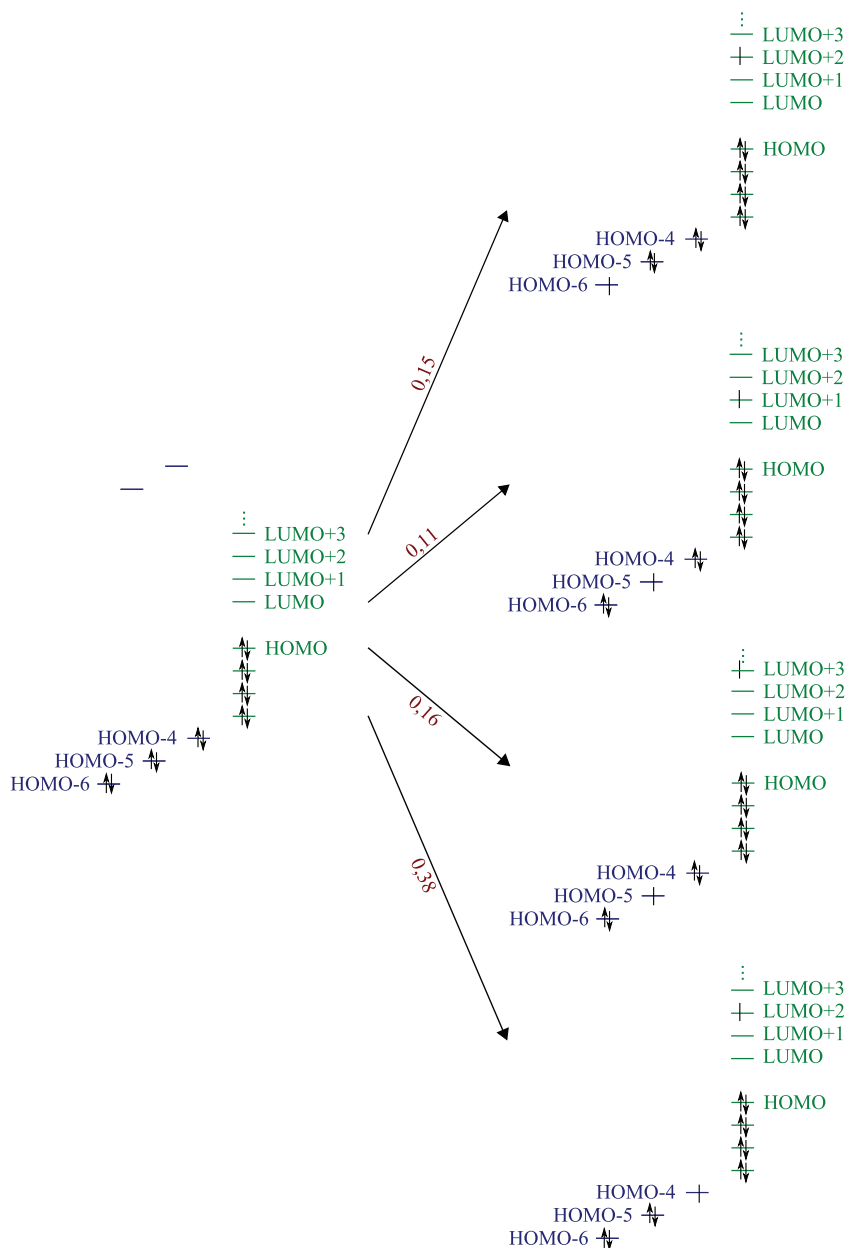


FIGURE A.3.10: Principales configurations du triplet 2 pouvant présenter un couplage spin-orbite avec le singulet 2. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singulet fondamental et à droite le triplet 6).

Sa configuration  $\Phi_2$  est couplée par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  au singulet 2 (Fig : A.3.11) :

$$\langle T_2^+ | \hat{H}_{SO} | S_2 \rangle = (-0,0250i - 0,0388)\zeta \quad (\text{A.3.4})$$

$$\langle T_2^0 | \hat{H}_{SO} | S_2 \rangle = 0 \quad (\text{A.3.5})$$

$$\langle T_2^- | \hat{H}_{SO} | S_2 \rangle = (0,0250i - 0,0388)\zeta \quad (\text{A.3.6})$$

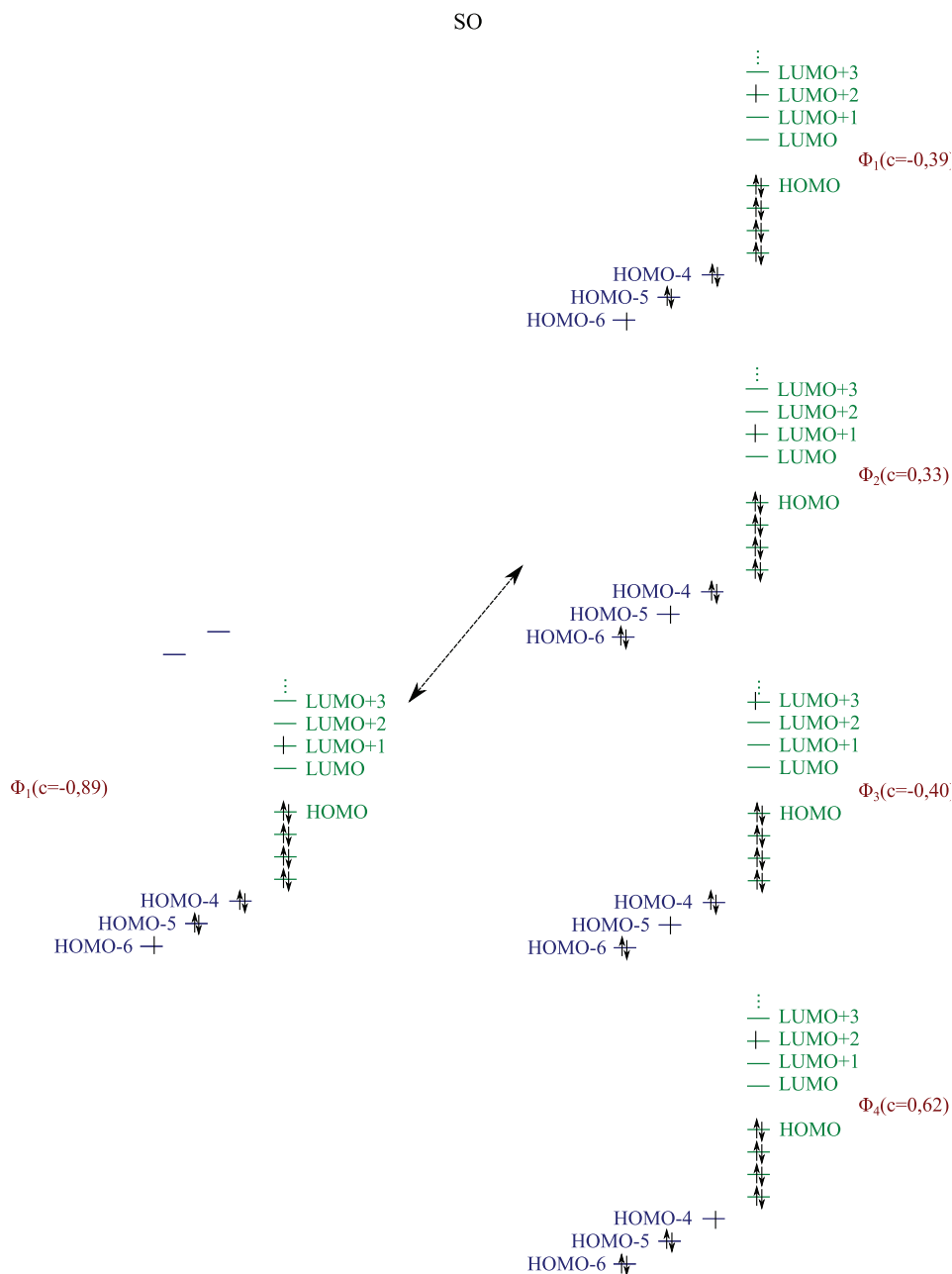


FIGURE A.3.11: Illustration des couplages SO possibles entre la principale configuration du singlet 2 (à gauche) et celles du triplet 2 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.



**Triplet 3**

Le triplet 3 (Fig : A.3.12) est le dernier triplet MLCT pouvant permettre une relaxation à partir des singlets identifiés précédemment. Il est situé à  $2,88eV$  du fondamental, soit à la même énergie que le singlet 3.

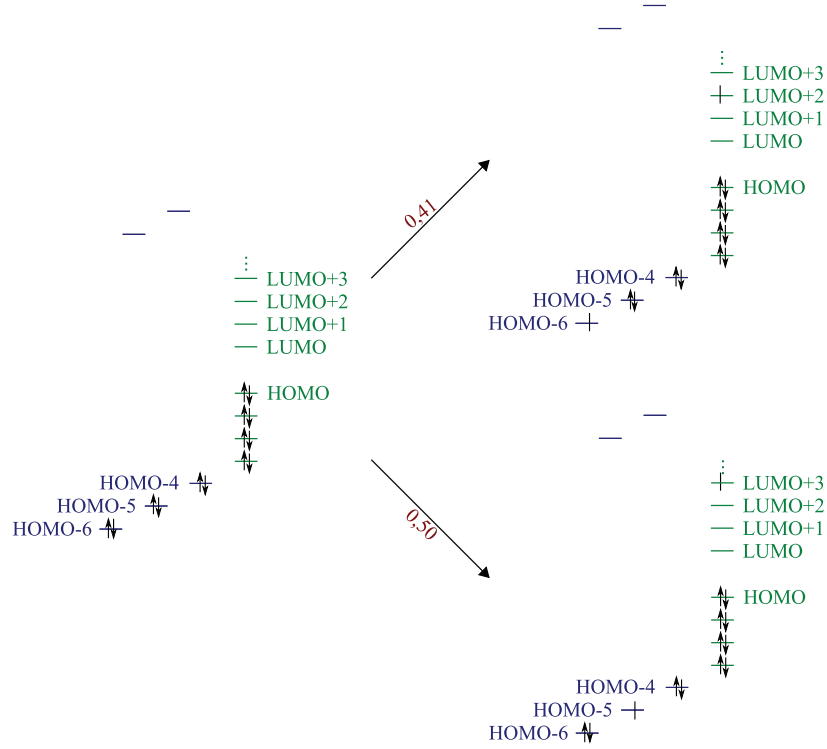


FIGURE A.3.12: Principales configurations du triplet 3 pouvant présenter un couplage spin-orbite avec les singlets 3,4 et 5. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le triplet 6).

Sa configuration  $\Phi_1$  est couplé par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_2$  du singlet 3 (Fig : A.3.13).

$$\langle T_3^+ | \hat{H}_{SO} | S_3 \rangle = (-0,0804i + 0,1911)\zeta \quad (\text{A.3.7})$$

$$\langle T_3^0 | \hat{H}_{SO} | S_3 \rangle = 0 \quad (\text{A.3.8})$$

$$\langle T_3^- | \hat{H}_{SO} | S_3 \rangle = (0,0804i + 0,1911)\zeta \quad (\text{A.3.9})$$

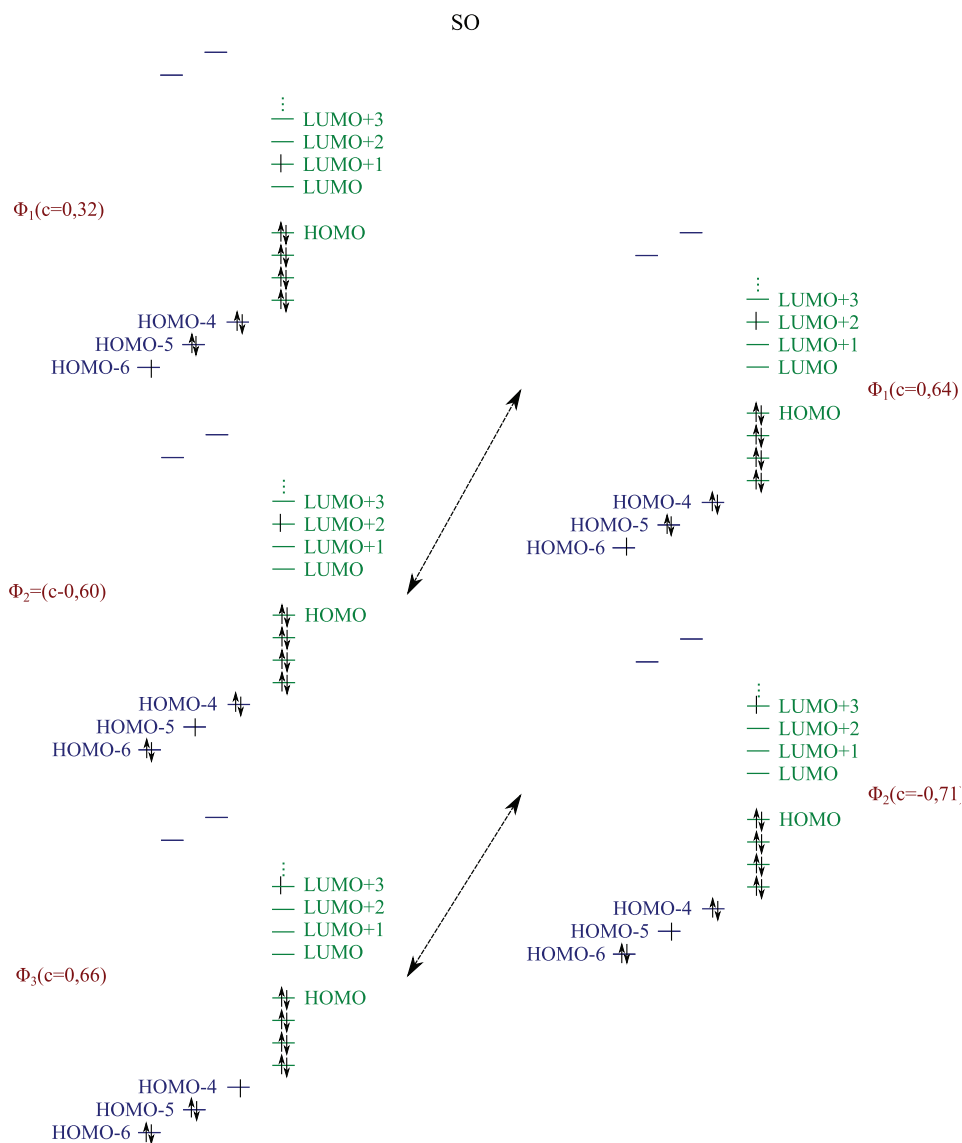


FIGURE A.3.13: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations du singlet 3 (à gauche) et celles du triplet 3 (à droite). Les coefficients des différentes configurations (c) sont donnés en marge.

Le singlet 4 se couple également au triplet 3 (Fig : A.3.14). La configuration  $\Phi_4$  du singlet se couple par  $\hat{l}_z \hat{s}_z$  à la configuration  $\Phi_1$  du triplet 3 :

$$\langle T_3^+ | \hat{H}_{SO} | S_4 \rangle = 0 \quad (\text{A.3.10})$$

$$\langle T_3^0 | \hat{H}_{SO} | S_4 \rangle = 0,0753i\zeta \quad (\text{A.3.11})$$

$$\langle T_3^- | \hat{H}_{SO} | S_4 \rangle = 0 \quad (\text{A.3.12})$$

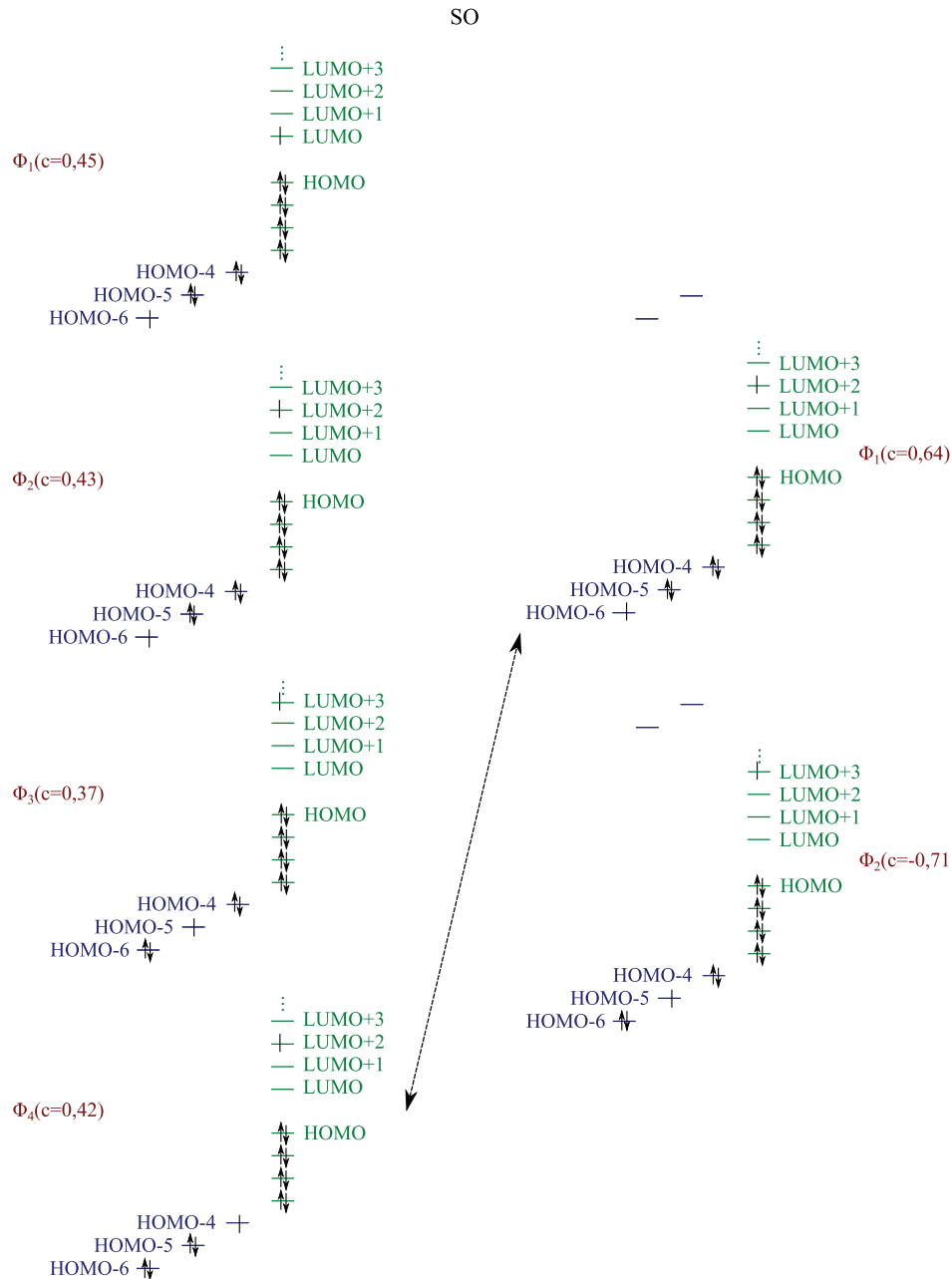


FIGURE A.3.14: Illustration des couplages SO possibles entre les principales configurations du singlet 4 (à gauche) et celles du triplet 3 (à droite). Les coefficients des différentes configurations (c) sont donnés en marge.

Et le singlet 5, dernier singlet identifié ( $E_{S_5} - E_{T_3} = 110meV$ ), se couple par  $\hat{l}_+ \hat{s}_-$  et

$\hat{l}_- \hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_2$  du triplet (Fig : A.3.15) :

$$\langle T_3^+ | \hat{H}_{SO} | S_5 \rangle = (-0,0587i + 0,0911)\zeta \quad (\text{A.3.13})$$

$$\langle T_3^0 | \hat{H}_{SO} | S_5 \rangle = 0 \quad (\text{A.3.14})$$

$$\langle T_3^- | \hat{H}_{SO} | S_5 \rangle = (0,0587i + 0,0911)\zeta \quad (\text{A.3.15})$$

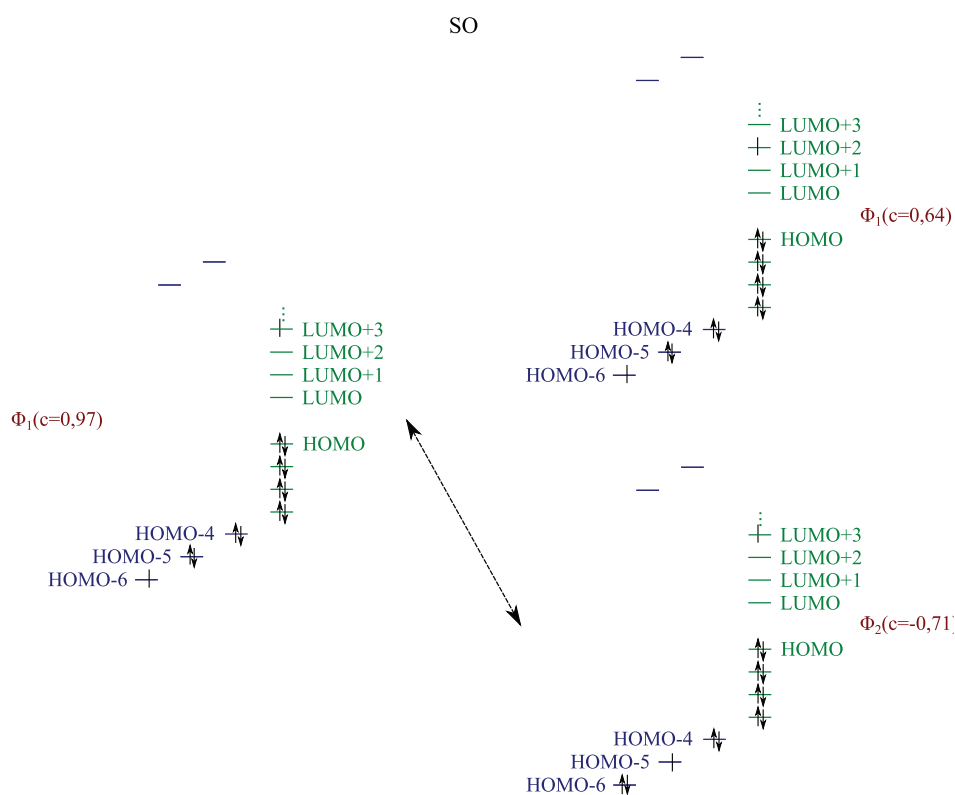


FIGURE A.3.15: Illustration des couplages SO possibles entre la principale configuration du singlet 5 (à gauche) et celles du triplet 3 (à droite). Les coefficients des différentes configurations (c) sont donnés en marge.

## A.4 $[Fe(bpp)_2]^{2+}$

### A.4.1 Singulets du $[Fe(bpp)_2]^{2+}$

Le spectre théorique (Fig : 3.2.27), calculé en TDDFT à partir du singulet fondamental (Fig : A.4.1), met en évidence deux états dont la force d'oscillateur est très faible à 3,12eV (398nm) et 3,13eV du fondamental (396nm). La principale bande MLCT est autour de

350nm (soit 3,55eV) et donc inaccessible lors de la photo-excitation. Les transitions, dont la force d'oscillateur est très élevée, sont des LLCT extrêmement hautes en énergie.

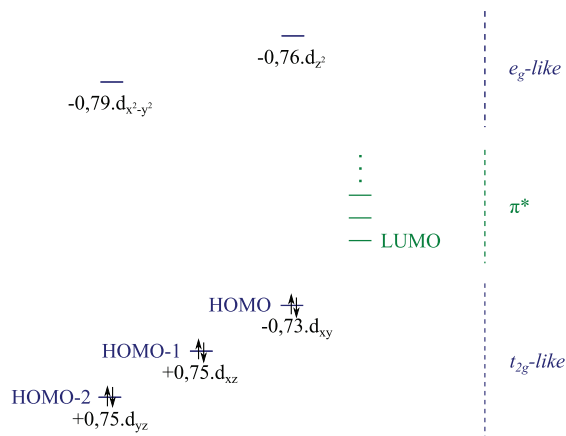


FIGURE A.4.1: Nature des orbitales DFT du fer du singulet fondamental optimisé en  $C_{2v}$  (en bleu les orbitales  $d$  du fer et en vert les orbitales des ligands).

### Singulet 1

Le premier d'entre eux (singulet 1) est porté par trois excitations (Fig : A.4.2). Les deux premières sont des excitations d-d de l'orbitale  $t_{2g}$  la plus basse en énergie vers les orbitales de type  $e_g$ . La troisième est un transfert électronique métal-ligands (HOMO-LUMO+1).

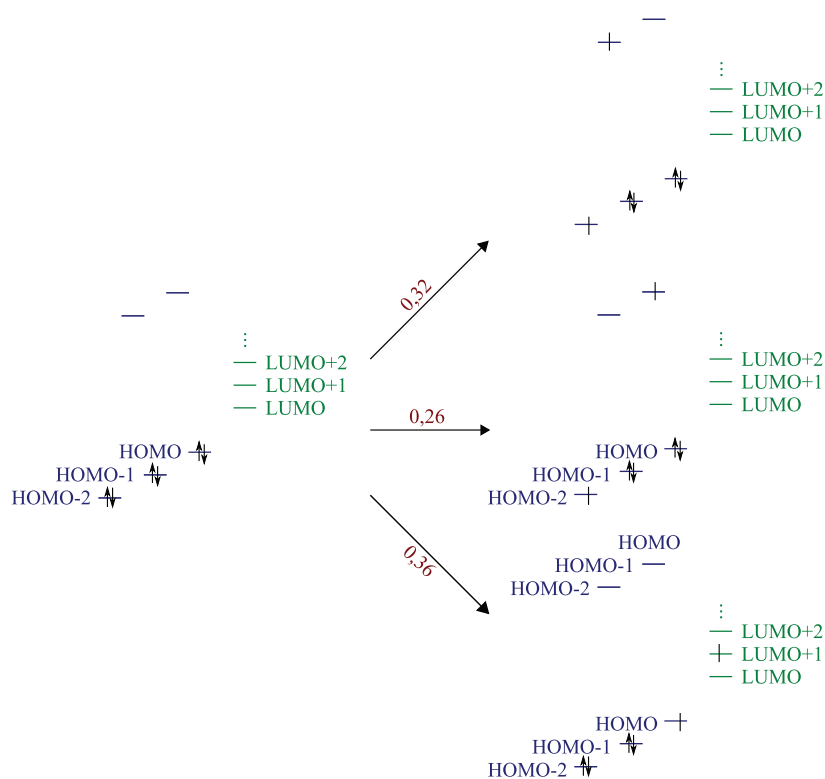


FIGURE A.4.2: Principales configurations du premier singlet pouvant intervenir dans le mécanisme LIESST du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  (398nm, force d'oscillateur : 0,005). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 1).

### Singlet 2

Le second (singlet 2) est également caractérisé par trois excitations (Fig : A.4.3). Les deux premières sont des excitations d-d de l'orbitale  $t_{2g}$  de symétrie  $b_1$  vers les orbitales de type  $e_g$ . La troisième est un transfert électronique métal-ligands (HOMO-LUMO).

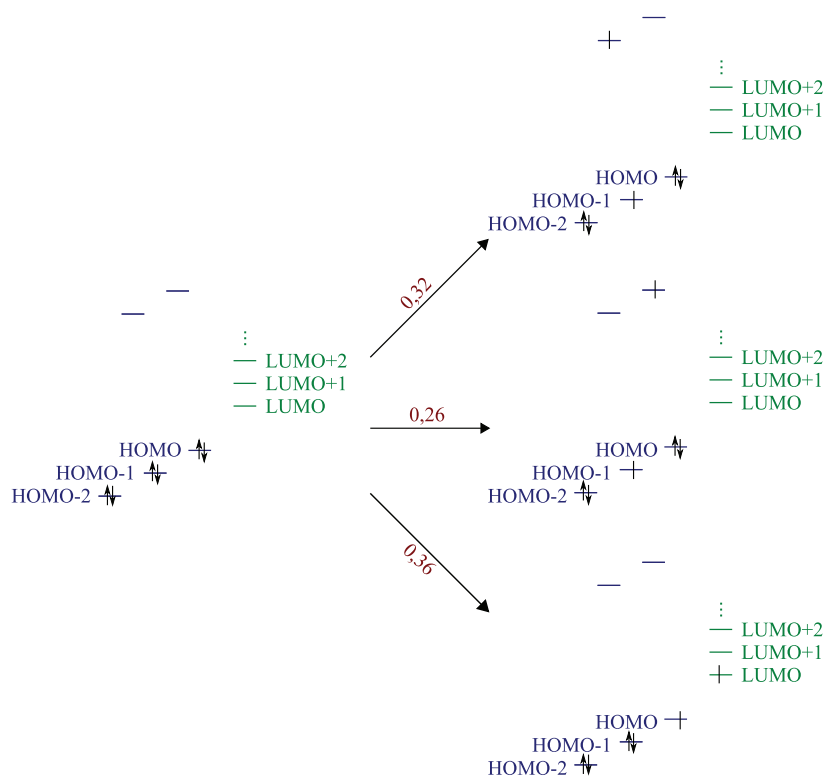


FIGURE A.4.3: Principales configurations du second singlet pouvant intervenir dans le mécanisme LIESTT du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$  (396nm, force d'oscillateur : 0,005). Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le singlet 2).

#### A.4.2 Triplets MLCT du $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ et Couplages SO

Seuls deux triplets MLCT sont susceptibles de se coupler par SO aux singlets identifiés (Fig : A.4.4).

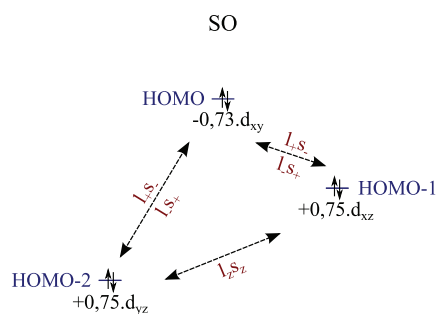


FIGURE A.4.4: Couplages SO possibles entre les spin-orbitales DFT de type  $t_{2g}$  du  $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ .

**Triplet 1**

Le premier triplet (triplet 1) pouvant intervenir dans la relaxation est situé à  $3,02eV$  du fondamental. Il est principalement porté par deux déterminants (Fig : A.4.5).

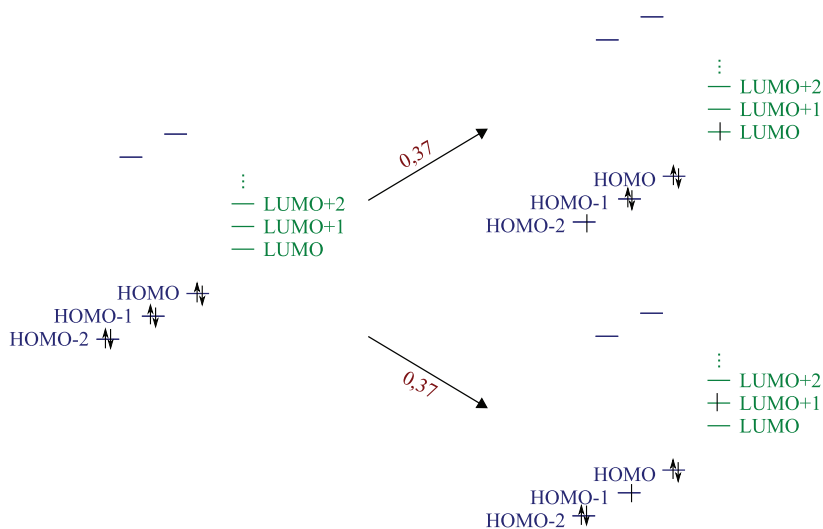


FIGURE A.4.5: Principales configurations du premier triplet MLCT (triplet 1) pouvant présenter un couplage spin-orbite avec les singulets identifiés. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singulet fondamental et à droite le triplet 1).

Contrairement aux composés précédent, les orbitales DFT optimisées du fer ne sont pas des combinaisons linéaires ce qui rend plus aisé le calcul analytique des termes d'interaction entre les différents états. La configuration  $\Phi_2$  du triplet 1 se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_3$  du singulet 1 (Fig : A.4.6) :

$$\langle T_1^+ | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = -0,0709i\zeta \quad (\text{A.4.1})$$

$$\langle T_1^0 | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = 0 \quad (\text{A.4.2})$$

$$\langle T_1^- | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = 0,0709i\zeta \quad (\text{A.4.3})$$



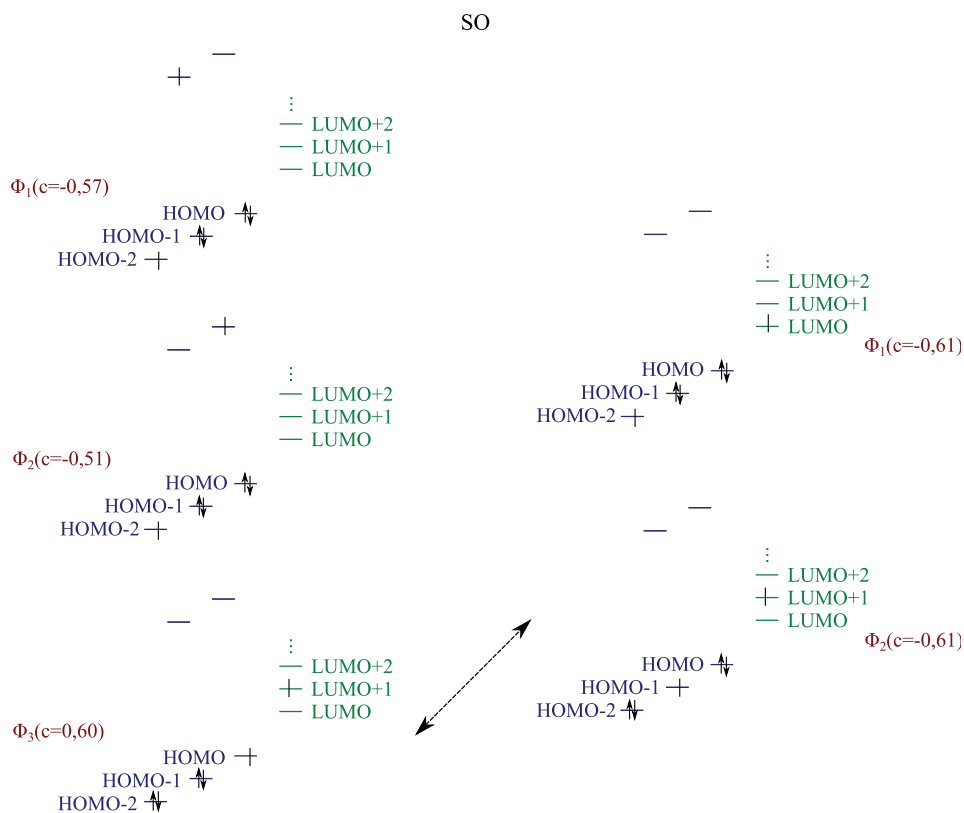


FIGURE A.4.6: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations du singulet 1 (à gauche) et celles du triplet 1 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

La configuration  $\Phi_1$  de ce triplet se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_3$  du singulet 2 (Fig : A.4.7) :

$$\langle T_1^+ | \hat{H}_{SO} | S_2 \rangle = -0,0709\zeta \quad (\text{A.4.4})$$

$$\langle T_1^0 | \hat{H}_{SO} | S_2 \rangle = 0 \quad (\text{A.4.5})$$

$$\langle T_1^- | \hat{H}_{SO} | S_2 \rangle = -0,0709\zeta \quad (\text{A.4.6})$$

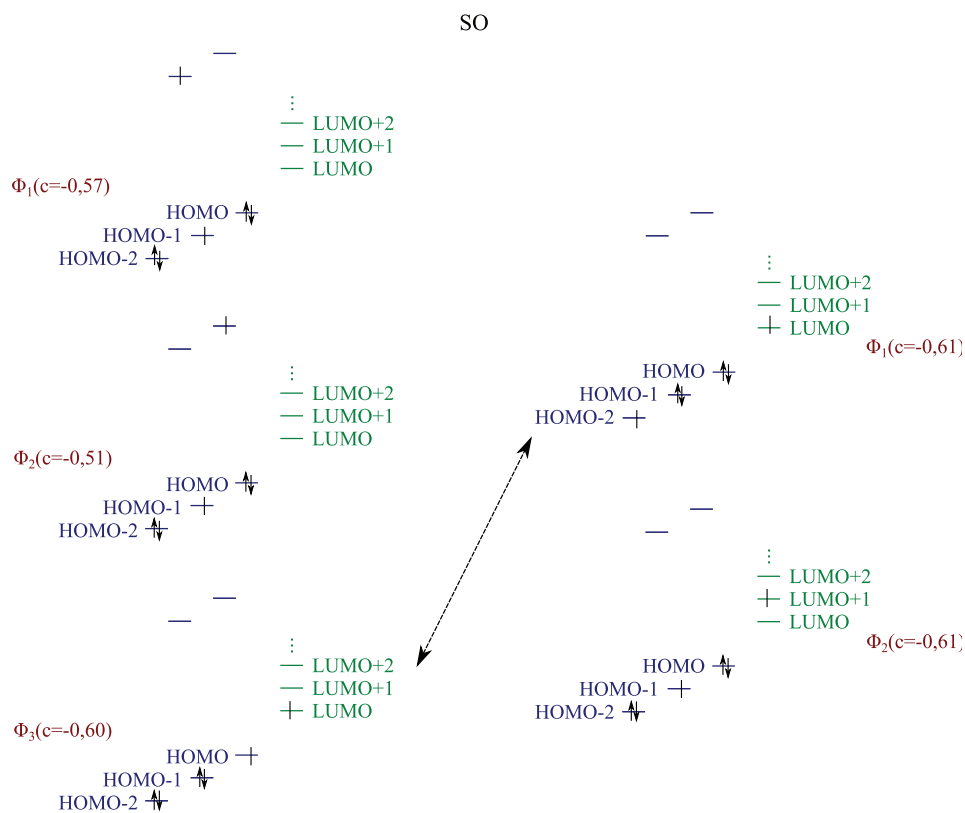


FIGURE A.4.7: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations du singlet 2 (à gauche) et celles du triplet 1 (à droite). Les coefficients des différentes configurations (c) sont donnés en marge.

### Triplet 2

Le second triplet (triplet 2) pouvant intervenir est porté par les mêmes excitations depuis le fondamental que le triplet 1. Il est situé à  $3,06eV$  (Fig : A.4.8).

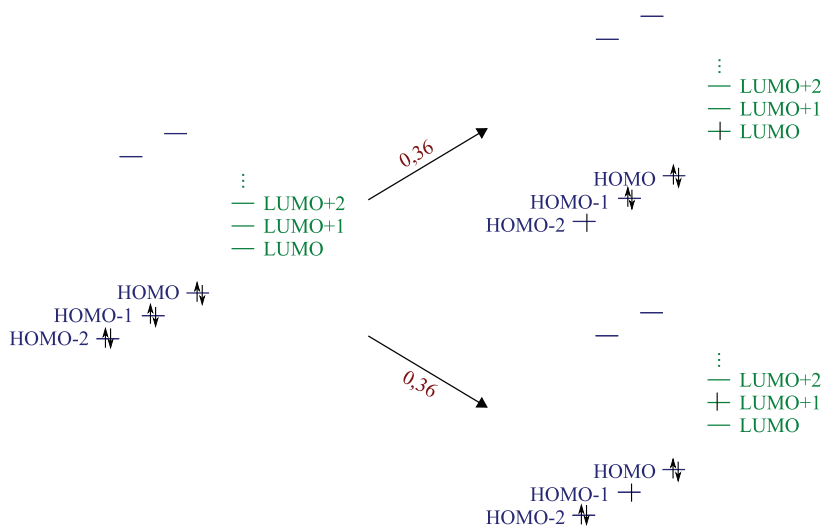


FIGURE A.4.8: Principales configurations du second triplet MLCT (triplet 2) pouvant présenter un couplage spin-orbite avec les singulets identifiés. Le poids des différentes configurations (en rouge) est indiqué sur les flèches (à gauche le singlet fondamental et à droite le triplet 2).

Il est susceptible de se coupler aux deux singulets. Sa configuration  $\Phi_2$  se couple par  $\hat{l}_+ \hat{s}_-$  et  $\hat{l}_- \hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_3$  du singlet 1 (Fig : A.4.9) :

$$\langle T_2^+ | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = 0,0697i\zeta \quad (\text{A.4.7})$$

$$\langle T_2^0 | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = 0 \quad (\text{A.4.8})$$

$$\langle T_2^- | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = -0,0697i\zeta \quad (\text{A.4.9})$$

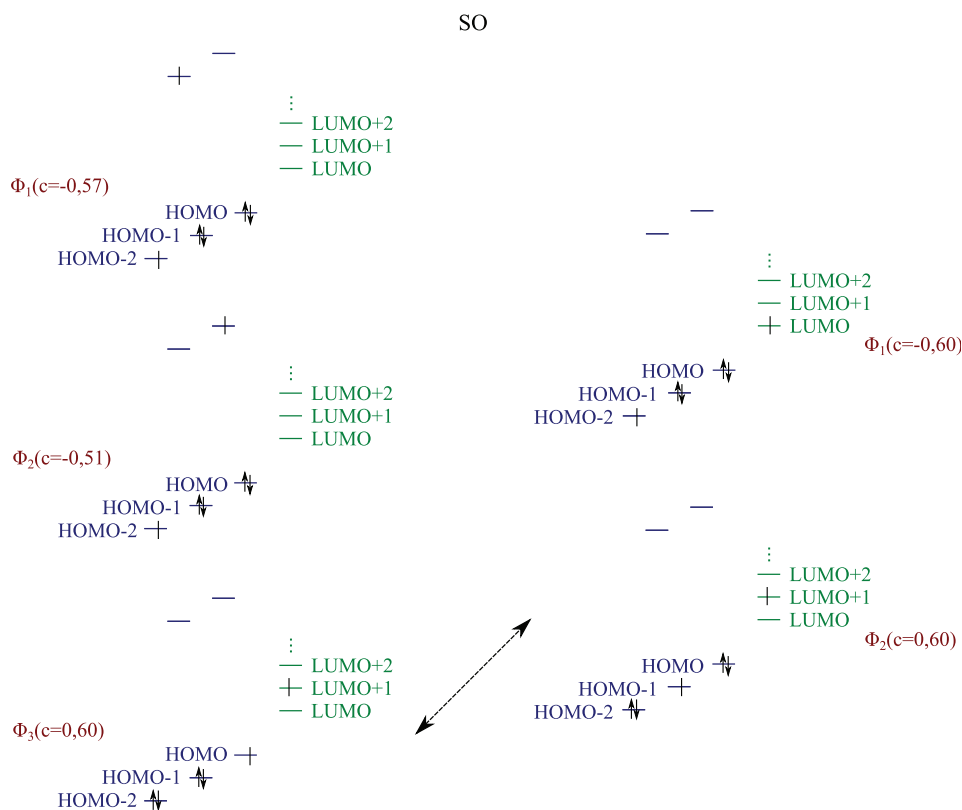


FIGURE A.4.9: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations du singulet 1 (à gauche) et celles du triplet 2 (à droite). Les coefficients des différentes configurations (c) sont donnés en marge.

La configuration  $\Phi_1$  du triplet 2 se couple par  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  à la configuration  $\Phi_3$  du singulet 2 (Fig : A.4.10) :

$$\langle T_2^+ | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = -0,0697\zeta \quad (\text{A.4.10})$$

$$\langle T_2^0 | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = 0 \quad (\text{A.4.11})$$

$$\langle T_2^- | \hat{H}_{SO} | S_1 \rangle = -0,0697\zeta \quad (\text{A.4.12})$$

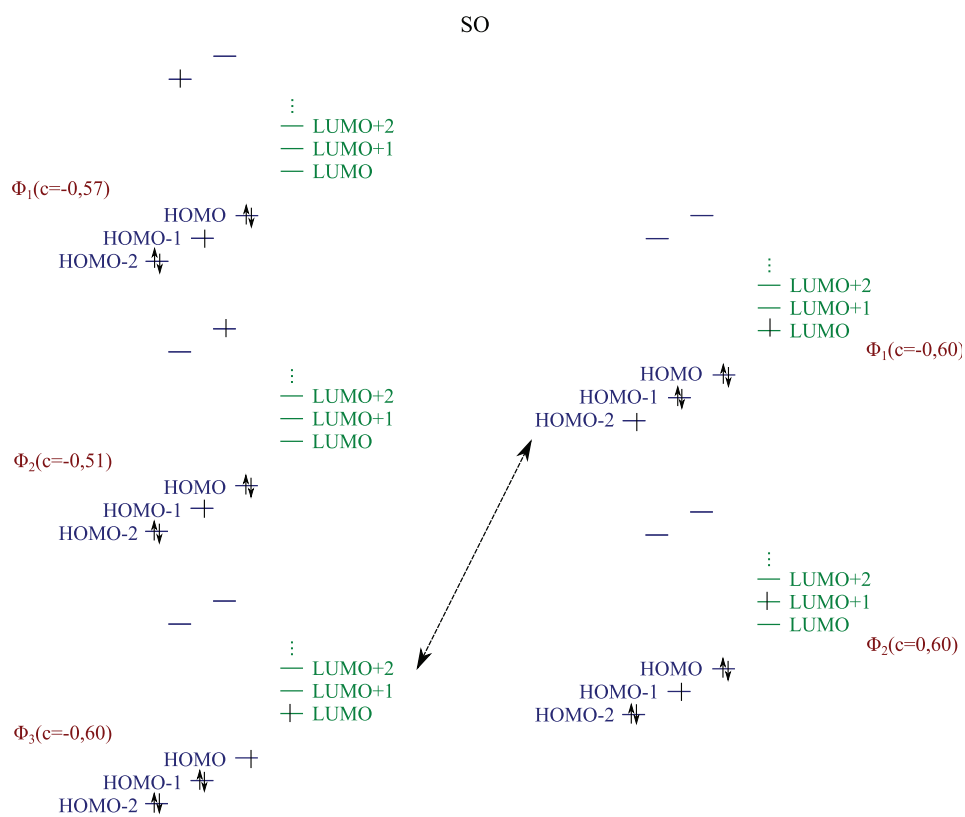


FIGURE A.4.10: Illustration des couplages SO possibles entre les différentes configurations du singulet 2 (à gauche) et celles du triplet 2 (à droite). Les coefficients des différentes configurations ( $c$ ) sont donnés en marge.

# Bibliographie

- [1] P. Labèguerie, C. Boilleau, R. Bastardis, N. Suaud, J.P. Malrieu, N. Guihéry, *J. Chem. Phys.*, 129, 154110, **2008**.
- [2] C. Boilleau, N. Suaud, R. Bastardis, N. Guihéry, J.P. Malrieu, *Theo. Chem. Acc.*, 126, 3-4, **2010**.
- [3] M. Born and J. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84, 457, **1927**.
- [4] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids.*, Springer, **1995**.
- [5] P.O. Löwdin, *Inter. J. of Quant. Chem.*, 55, 77-102, **1955**
- [6] B. Lévy and G. Berthier, *Int. J. Quant. Chem.*, 2, 307, **1968**.
- [7] J. M. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 1, 177, **1933**.
- [8] J. M. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 2, 219, **1934**.
- [9] G. Karlström, R. Lindh, P.A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, *Computational Material Science*, 28, 222, **2003**.
- [10] P.-Å. Malmqvist, A. Rendell, and B. O. Roos *J. Phys. Chem.*, 94,5477, **1990**.
- [11] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn *Chem. Phys.*, 48,157, **1980**.
- [12] D. Maynau, N. Ben Amor, and N. Pitarch-Ruiz *CASDI program*, Toulouse University, **1999**.
- [13] R. Ghailane, M.-B. Lepetit, and J. P. Malrieu *J. Phys. Chem.*, 97, 94, **1993**.
- [14] S. Langhoff and E. Davidson, *int. J. Quantum Chem.*, 8, 61, **1974**.
- [15] P.G. Szalay and R.J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, 214, 481, **1993**.
- [16] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.*, 96, 1218, **1992**.
- [17] K. Anderson and B. O. Roos *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 45, no. 6, **1993**.
- [18] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 114, 10252, **2001**.
- [19] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 288, n°299, **1998**.

- [20] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, **1964**.
- [21] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, **1964**.
- [22] K. Kim, K.D. Jordan, *J. Phys. Rev.*, 98, 40, 10089-10094, **1994**.
- [23] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 52, 12, 997-1000, **1984**.
- [24] C. J. Calzado, J.P. Malrieu, *Phys. Rev. B*, 63, 214520, **2001**.
- [25] C. J. Calzado, J. Cabrero, J.P. Malrieu, R. Caballol, *J. Chem. Phys.*, 116, 2728, **2002**.
- [26] R. Bastardis, N. Guihéry and C. de Graaf, *Phys. Rev. B*, 76, 132412, **2007**.
- [27] R. Bastardis, N. Guihéry, N. Suaud and C. de Graaf, *J. Chem. Phys.*, 125, 194708, **2006**.
- [28] R. Bastardis, N. Guihéry, N. Suaud, *Phys. Rev. B*, 75, 132403, **2007**.
- [29] N. Suaud, M.B. Lepetit, *Phys. Rev. B*, 62, 402, **2000**.
- [30] N. Suaud, M.B. Lepetit, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 056405, **2002**.
- [31] VV Kostyuchenko, *Phys. Rev. B*, 76, 212404, **2007**.
- [32] G. Roumpos, C.P. Master, Y. Yamamoto, *Phys. Rev. B*, 75, 094415, **2007**.
- [33] R. Clérac, F.A. Cotton, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, I. Pascual and X. Wang, *Inorg. Chem.*, 38, 2655, **1999**.
- [34] J.F. Berry, F.A. Cotton, T. Lu, C.A. Murillo and X. Wang, *Inorg. Chem.*, 42, 3595, **2003**.
- [35] S. Brehmer, H.J. Mikeska, M. Muller, N. Nagaosa, S. Uchida, *Phys. Rev. B*, 60, 329, **1999**.
- [36] M. Matsuda, K. Katsumata, R.S. Eccleston, S. Brehmer, H.J. Mikeska, *Phys. Rev. B*, 62, 8903, **2000**.
- [37] E. Hückel, *Zeitschrift für Physik*, 70, 204, **1931**.
- [38] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London*, Ser. A, 277, 237, **1963**.
- [39] W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik*, **1920**.
- [40] Dirac, *Proc. Roy. Soc. A*, 123, 714, **1929**.
- [41] I. Shavitt, L.T. Redmon, *J. Chem. Phys.*, 73, 11, 5711-5717, **1980**.
- [42] J.P. Malrieu, P. Durand, J.P. Daudey, *J. of Phys. A-Math. and Gen.*, 18, 5, 809-826, **1985**.
- [43] I. de P. R. Moreira, N. Suaud, N. Guihéry, J.P. Malrieu, R. Caballol, J.M. Bofill, F. Illas, *Phys. Rev. B.*, 66, 134430, **2002**.
- [44] R. Bastardis, N. Guihéry, C. de Graaf, *Phys. Rev. B*, 77, 054426, **2008**.
- [45] C. Zener, *Phys. Rev.*, 82, 403, **1951**.

- [46] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.*, 100,675, **1955**.
- [47] J. J. Girerd, *J. Chem. Phys.*, 79, 1766, **1983**.
- [48] V. Papaefthymiou, J. J. Girerd, J.J.G. Moura, and E. Münck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 109, 4703, **1987**.
- [49] J.J. Girerd, V. Papaefthymiou, K. K Surerus, and E. Münck, *Pure Appl. Chem.*, 61, 805, **1989**.
- [50] G. Blondin and J.J. Girerd, *Chem. Rev.*, 90, 1359, **1990**.
- [51] J.P. Malrieu, Ph. Durand, J.P. Daudey, *J. Phys. A.*, 18, 5, **1985**.
- [52] Ph. de Loth, P. Cassoux, J.-P. Daudey, J.-P. Malrieu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 4007, **1981**.
- [53] M.-F. Charlot, M. Verdaguer, Y. Journaux, Ph. de Loth, J.-P. Daudey, *Inorg. Chem.*, 23, 3802, **1981**.
- [54] Ph. de Loth, J.-P. Daudey, H. Astheimer, L. Walz, W. Haase, *J. Chem. Phys.*, 82, 5048, **1985**.
- [55] Ph. de Loth, P. Karafiloglou, J.-P. Daudey, O. Kahn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 110, 5676, **1988**.
- [56] J. Miralles, J.-P. Daudey, R. Caballol, *Chem. Phys. Let.*, 198, 555, **1992**.
- [57] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J.P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 172, 33, **1993**.
- [58] F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 119, 9428, **2003**.
- [59] V. Barone, I. Cacelli, A. Ferretti, M. Girlanda, *J. Chem. Phys.*, 128, 174303, **2008**.
- [60] C. Bloch, *Nucl. Phys.*, **1959**.
- [61] C. J. Calzado, J. F. Sanz, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 112, 5158, **2000**.
- [62] N. Guihéry, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 119, 8956, **2003**.
- [63] N. Guihéry, *Theor. Chem. Acc.*, 116, 576, **2006**.
- [64] R. Bastardis, N. Guihéry, N. Suaud, *Phys. Rev.*, 74, 014432, **2006**.
- [65] C. J. Calzado, C. de Graaf, E. Bordas, R. C. Caballol, J.-P. Malrieu, *Phys. Rev. B* 67, 132409, **2003**.
- [66] C. J. Calzado, J.P. Malrieu, *Phys. Rev. B*, 69, 094435, **2004**.
- [67] L. Noodleman and E. J. Baerends, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106, 2316, **1984**.
- [68] E. Ruiz, S. Alvarez, J. Cano, V. Polo, *J. Chem. Phys.*, 124, 164110, **2006**.
- [69] C. Adamo, V. Barone, A. Bencini, R. Broer, M. Filatov, N. M. Harrison, F. Illas, J.-P. Malrieu, I. de P. R. Moreira, *J. Chem. Phys.*, 124, 107101, **2006**.
- [70] A. Bencini, *Inorg. Chim. Acta*, 361,3820, **2008**.



- [71] E. Ising, *Z. Phys.*, 31, 253-258, **1925**.
- [72] L. Noodleman and J. G. Norman Jr, *J. Chem. Phys.*, 70, 4903, **1979**.
- [73] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.*, 74, 5737 **1981**.
- [74] L. Noodleman and E. R. Davidson, *Chem. Phys.*, 109, 131, **1986**.
- [75] L. Noodleman, C. Y. Peng, D. A. Case, and J. M. Mouesca, *Coord. Chem. Rev.*, 144, 199, **1995**.
- [76] I. de P. R. Moreira, C. J. Calzado, J.P. Malrieu, F. Illas, *Physical Review Letters*, 97, 087003, **2006**.
- [77] I. de P. R. Moreira, C. J. Calzado, J.-P. Malrieu, F. Illas, *Phys. Rev. Lett.*, 97, 087003, **2008**.
- [78] R. Caballol, O. Castell, F. Illas, I de P. R. Moreira, J.P. Malrieu, *J. Phys. Chem. A*, 101, 7860, **1997**.
- [79] J. P. Malrieu, D. Maynau, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3021, **1982**.
- [80] D. Maynau, P. Durand, J.P. Daudey, J.P. Malrieu, *Phys. Rev. A*, 28, 6, 3193-3206, **1983**.
- [81] N. Guihéry, J.P. Malrieu, S. Evangelisti, D. Maynau, *Chem. Phys. Lett.*, 349, 555, **2001**.
- [82] Z. Barandiaran and L. Seijo, *Can. J. Chem.*, 70, 409, **1992**.
- [83] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [84] G.Y. Guo, W.M. Temmerman, *J. Phys. C*, 21, L803-L810, **1988**.
- [85] I. de P. R. Moreira, F. Illas, R.L. Martin, *Phys. Rev. B*, 65, 155102, **2002**.
- [86] S. Itoh, K. Yamada, M. Aray, Y. Endoh, Y. Hidaka, S. Hosoya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63, 4542, **1994**.
- [87] D. Taratiel, N. Guihéry, *J. Chem. Phys.*, 121,7127, **2004**.
- [88] Y. Zhang ; W. Yang, *J. Chem. Phys.*, 109, 2604, **1998**.

- [89] M. Lundberg, P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, **122**, 224103, **2005**.
- [90] V. Barone, A. Bencini, I. Ciofini, C.A. Daul, and F. Totti, *J. Amer. Chem. Soc.*, **120**, 8357, **1998**.
- [91] A. Bencini, E. Berti, A. Caneschi, D. Gatteschi, E. Giannasi, I. Inverni, *Chem. Eur. J.*, **3660**, **2002**.
- [92] Y. Carissan, J.-L. Heully, N. Guihéry, F. Alary, *J. Chem. Phys.*, **121**, 9453, **2004**.
- [93] Molpro, version 2008.1, a package of *ab initio* programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, and A. Wolf, see <http://www.Molpro.net>.
- [94] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [95] C. J. Calzado, C. Angeli, D. Taratiel, R. Caballol, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, **131**, 044327, **2009**.
- [96] R. Bastardis, C. de Graaf, N. Guihéry *J. Chem. Phys.*, **129**, 154102, **2008**.
- [97] A. Monari, D. Maynau, J.-P. Malrieu *J. Chem. Phys.*, **133**, 4, **2010**.
- [98] L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, **13**, 809, **1931**.
- [99] L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, **15**, 266, **1932**.
- [100] L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, **15**, 329, **1932**.
- [101] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **70**, 2067, **1937**.
- [102] A.H. Ewald, R.L. Martin, I.G. Ross, A.H. White, *Proc. Roy. Soc.*, **280**, 235, **1964**.
- [103] W.A. Baker, H.M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **3**, 1184, **1964**.

- [104] H.A. Goodwin, *Coord. Chem.*, 18, 293, **1976**.
- [105] A.D. Balhausen, J. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 538, **1959**.
- [106] R.C. Stoufer, D.H. Bush, W.B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3732, **1961**.
- [107] A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3313-3335, **2011**.
- [108] J. J. McGarvey and I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 906, **1982**.
- [109] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, and A. Hauser *Chem. Phys. Letters*, 105, 1, **1984**.
- [110] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler and H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 430, **1985**.
- [111] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, and H. Spiering, *Inorg. Chem*, 24, 2174, **1985**.
- [112] P. Gütlich, A. Hauser, and H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33, 2024, **1994**.
- [113] S. Hayami, Zh. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7126, **2000**.
- [114] N. Huby, L. Guérin, E. Collet, L. Toupet, J.-C. Ameline, H. Cailleau, T. Roisnel, T. Tayagaki, and K. Tanaka, *Phys. Rev. B*, 69, 020101, **2004**.
- [115] L. Guérin, N. Huby, E. Collet, L. Toupet, H. Cailleau, and K. Tanaka, *J. Phys. Conf. Series*, 21, 136, **2005**.
- [116] S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J.A. Real, J.J. McGarvey, and A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 4069, **2005**.
- [117] N. Ould Moussa, E. Trzop, S. Mouri, S. Zein, G. Molnár, A.B. Gaspar, E. Collet, M. Buron-Le Cointe, J.A. Real, S. Borshch, K. Tanaka, H. Cailleau, and A. Bousseksou, *Phys. Rev. B*, 75, 054101, **2007**.
- [118] S. Mouri, N. Ould Moussa, G. Molnár, J.A. Real, A.B. Gaspar, A. Bousseksou, and K. Tanaka, *Chem. Phys. Letters*, 456, 215, **2008**.
- [119] A. Hauser, *Chem. Phys. Letters*, 124, 543, **1986**.
- [120] J.F. Létard, *J. Mater. Chem.*, 16, 2550-2559, **2006**.
- [121] J.F. Létard, Ph. Guionneau, O. Nguyen, J.Sánchez Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, and L. Goux-Capes, *Chem. Euro. J.*, 11, 4582, **2005**.
- [122] M. Marchivie, P. Guionneau, J.F. Létard and D. Chasseau, *Acta Cryst.*, B61, 25, **2005**.
- [123] J. Jęftic and A. Hauser, *J. Phys. Chem. B*, 101, 10262, **1997**.
- [124] J.-P. Martin, J. Zarembowitch, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, and F. Varret, *Inorg. Chem.*, 33, 6325, **1994**.

- [125] C. Balde, C. Desplanches, A. Wattiaux, Ph. Guionneau, Ph. Gülich and J.-F. Létard, *Dalton Trans.*, 20, 2702, **2008**.
- [126] K. Pierloot and S. Vancoillie, *J. Chem. Phys.*, 125, 124303, **2006**.
- [127] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, 111, 275-290, **1991**.
- [128] A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.*, 17, 17-40, **1995**.
- [129] V. Legrand, S. Pillet, H.-P. Weber, M. Souhassou, J.-F. Letard, P. Guionneau, C. Lecomte, *J. Appl. Crystallogr.*, 40, 1076, **2007**.
- [130] B. Gallois, J.-A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 29, 1152, **1990**.
- [131] E.J. MacLean, C.M. McGrath, C.J. O'Connor, C. Sangregorio, J.M.W. Seddon, E. Sinn, F.E. Sowrey, S.J. Teat, A.E. Terry, G.B.M. Vaughan, N.A. Young, *Chem. Eur. J.*, 9, 5314, **2003**.
- [132] S. Decurtins, P. Gutlich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 24, 2174-2178, **1985**.
- [133] M. Kepenekian, B. Le Guennic, V. Robert, *Phys. Rev. B*, 79, 094428, **2009**.
- [134] W. Gawelda, V.-T. Pham, M. Benfatto, Y. Zaushitsyn, M. Kaiser, D. Grolimund, S.L. Johnson, R. Abela, A. Hauser, Ch. Bressler, and M. Chergui, *Phys. Rev. Letters*, 98, 057401, **2007**.
- [135] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, F. van Mourik, Ch. Bressler, and M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 8199, **2007**.
- [136] Ch. Bressler, C. Milne, V.T. Pham, A. ElNahhas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela, M. Chergui, *Science*, 323, **2009**.
- [137] A. Cannizzo, C. Milne, C. Conzani, W. Gawelda, Ch. Bressler, F. van Mourik, M. Chergui, *Coord. Chem. Rev.*, 254, 2677-2686, **2010**.
- [138] F. Alary, J.-L. Heully, L. Bijeire and P. Vicendo, *Inorg. Chem.*, 46, 8, **2007**.
- [139] J.-L. Heully, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, *J. Chem. Phys.*, 131, 18, **2009**.
- [140] M. E. Casida, D. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 113, 8918 **2000**.
- [141] W. Gawelda, école polytechnique de LAUSANNE, Thèse N°3673, **2006**.
- [142] C. de Graff and C. Sousa, *Chem. Eur. J.*, 16, 4550-4556, **2010**.
- [143] E. König and K. Madeja, *Inorg. Chem.*, 6, 1, **1967**.
- [144] J.M. Holland, J.A. McAllister, Z. Lu, C.A. Kilner, M. Thornton-Pett, and M.A. Halcrow, *Chem. Comm.*, 577, **2001**.
- [145] J.M. Holland, J.A. McAllister, C.A. Kilner, M. Thornton-Pett, A.J. Bridgemann, and M.A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 548, **2002**.

- [146] V.A. Money, I.R. Evans, M.A. Halcrow, A.E. Goeta, and J.A.K. Howard, *Chem. Comm.*, 158, **2003**.
- [147] V.A. Money, J. Elhaïk, M.A. Halcrow, and J.A.K. Howard, *Dalton Trans.*, 1516, **2004**.
- [148] V.A. Money, J. Sánchez Costa, Sylvia Marcén, G. Chastanet, J. Elhaïk, M.A. Halcrow, J.A.K. Howard, and J.F. Létard, *Chem. Phys. Letters*, 391, 273, **2004**.
- [149] A.L. Thompson, V.A. Money, A.E. Goeta, and J.A.K. Howard, *C. R. Chimie*, 8, 1365, **2005**.
- [150] C. Carbonera, J. Sánchez Costa, V.A. Money, J. Elhaïk, J.A.K. Howard, M.A. Halcrow, and J.F. Létard, *Dalton Trans.*, 3058, **2006**.
- [151] J. Elhaïk, C.A. Kilner, and M.A. Halcrow, *Dalton Trans.*, 823, **2006**.
- [152] C. Carbonera, C.A. Kilner, J.F. Létard, and M.A. Halcrow, *Dalton Trans.*, 1284, **2007**.
- [153] N. Suaud, M.-L. Bonnet, C. Boilleau, P. Labèguerie, N. Guihéry, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 715, **2009**.
- [154] H. Bolvin, *J. Phys. Chem. A*, 102, 7525, **1998**.
- [155] M. Képénékian, V. Robert, B. Le Guennic, C. de Graaf, *J. Comp. Chem.*, 30, 14, **2009**.
- [156] L.M. Lawson Daku, A. Vargas, A. Hauser, A. Fouqueau, and M.E. Casida, *ChemPhysChem*, 6, 1393, **2005**.
- [157] S. Zein, G.S. Matouzenko, and S.A. Borshch, *J. Phys. Chem. A*, 109, 8568, **2005**.
- [158] M. Güell, J.M. Luis, M. Solà, and M. Swart, *J. Phys. Chem. A*, 112, 6384, **2008**.
- [159] M.A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.*, 253, 2493, **2009**.
- [160] M. Marchivie, Ph. Guionneau, J.F. Létard, and D. Chasseau, *Acta Cryst. B*, 59, 479, **2003**.
- [161] M. Marchivie, Ph. Guionneau, J.F. Létard, and D. Chasseau, *Acta Cryst. B*, 61, 25, **2005**.
- [162] N. Guihéry, J.-P. Malrieu, D. Maynau, and K. Handrick *Int. J. Quantum. Chem.*, 610, 45, **1997**.
- [163] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, 94, 2741, **1991**.
- [164] M. Buron-Le Cointe, E. Collet, L. Guérin, M.H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Koshihara, and K. Tanaka, *J. Lumines.*, 112, 235, **2005**.
- [165] I. Krivokapic, C. Enachescu, R. Bronisz, and A. Hauser, *Chem. Phys. Letters*, 455, 192, **2008**.



---

## **Etudes théoriques de propriétés magnétiques : interactions de spins $S=1$ , phénomène de double-échange et transition de spin**

---

### **Résumé**

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'étude théorique des propriétés magnétiques de systèmes inorganiques. Une première partie concerne l'extraction des interactions de hamiltoniens modèles à partir de calculs WFT et DFT. Ces extractions ont été faites dans le cas de systèmes purement magnétiques ( $s=1$ ) et de systèmes à double échange en utilisant des hamiltoniens modèles de type Hubbard, Heisenberg,  $t$ -J ou Ising. La seconde partie traite des propriétés magnéto-structurales des composés à effet LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping). Actuellement, d'importants efforts sont déployés pour déterminer les différents mécanismes à l'œuvre au cours de la transition de spin photo-induite. Une première étude porte sur la corrélation entre les paramètres structuraux de ces complexes et leur température LIESST. Puis, une approche théorique à partir de calculs DFT, TD-DFT et WFT est proposée afin de mettre en évidence de possibles voies de relaxation.

**Mots clés:** Systèmes à transition de spin (LIESST), systèmes à double échange, systèmes magnétiques, hamiltoniens modèles, DFT, TD-DFT, WFT, calculs ab initio fortement corrélés.

---

## **Theoretical study of magnetic properties : spins $S=1$ interactions, double-exchange phenomenon and spin transition**

---

### **Abstract**

This work is focused on the theoretical study of magnetic inorganic systems. A first part concerns the extraction of model Hamiltonian interactions from WFT and DFT calculations. Extractions of Hubbard, Heisenberg, double exchange and Ising Hamiltonians are performed on magnetic spin  $s=1$  systems and mixed valence systems. The second part deal with the study of iron(II) complexes and their energetic spectra, a fundamental step to determine relaxation process in LIESST compounds (Light Induced Excited Spin State Trapping). Currently, important efforts are made to predict microscopic electronic mechanisms involved in photo-induced spin transitions, but difficulties are still encountered concerning the physics of the excited states. Initially, a study rationalizes the correlation between the structural parameters of these compounds and their LIESST temperature. And finally, a theoretical approach through DFT, TDDFT and WFT calculations is proposed in order to highlight different decay channels.

**Key words :** spin crossover systems (LIESST), double exchange systems, magnetic systems, model Hamiltonians, DFT, TD-DFT, WFT, strongly correlated ab initio calculations.