



HAL
open science

Systeme magnetiques complexes avec des metaux de transition

Thomas Cauchy

► **To cite this version:**

Thomas Cauchy. Systeme magnetiques complexes avec des metaux de transition. Chimie. Université d'Angers, 2007. Français. NNT: . tel-00346321

HAL Id: tel-00346321

<https://theses.hal.science/tel-00346321v1>

Submitted on 11 Dec 2008

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

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

**SYSTÈMES MAGNÉTIQUES COMPLEXES AVEC
DES MÉTAUX DE TRANSITION**

Sistemas magnéticos complejos con metales de transición

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Inorganique

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA, UNIVESITAT DE BARCELONA
et ÉCOLE DOCTORALE D'ANGERS

Thomas CAUCHY

Directeurs de thèse :

Eliseo RUIZ et Marc FOURMIGUÉ

Nom et coordonnées du Laboratoire :

Grup d'Estructura Electrònica
Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona,
Diagonal 647, 08028 BARCELONA, Espagne

**SYSTÈMES MAGNÉTIQUES COMPLEXES AVEC
DES MÉTAUX DE TRANSITION**

Sistemas magnéticos complejos con metales de transición

Memòria presentada per Thomas Cauchy per optar al Títol de Doctor per la Universitat de Barcelona i la Université d'Angers

Dirigida pel Dr. Eliseo Ruiz i pel Prof. Marc Fourmigué

Barcelona, octubre de 2007

Eliseo Ruiz Sabín

Professor Titular del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

Marc Fourmigué

Directeur de Recherche à l'Université de Rennes 1.

CERTIFIQUEN que el treball titulat « Systèmes magnétiques complexes avec des métaux de transition », *Sistemas magnéticos complejos con metales de transición*, que presenta Thomas Cauchy per aspirar al grau de Doctor en Ciències Químiques ha estat realitzat sota la seva direcció en el Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona i en el Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Matériaux d'Angers en la Universitat de Angers

Barcelona, octubre de 2007

Marc Fourmigué

Eliseo Ruiz

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Educación y Ciencia, y por el soporte informático proporcionado por el Centre de Recerca en Química Teòrica, por el Centre de Supercomputació de Catalunya y por el Barcelona Supercomputing Center.

“ Ἄν ἔτι μίαν μάχην νικήσωμεν, ἀπολώλαμεν ”

Πύρρος

Este documento es el testimonio de una importante etapa de mi vida, tanto personal como profesional, un desbarajuste general representado por el descubrimiento de un país extranjero. Por supuesto, este viaje en sí debe su existencia a la familia, sus valores, su educación y su amor. Cada paso de mi vida se apoya sobre estos cimientos y pueden quebrarse pero seguirán sólidos. A esta herencia no suelo reconocerle su justo valor, pero mamá, papá, hermana, hermano, familias Cauchy y Richcilley, mi pequeña obra es y será siempre un poco vuestra.

Desde el punto profesional y científico, probablemente el tema principal de este viaje, la ambición nació en Angers y recibió sus herramientas en Rennes. Pero la formación del espíritu científico se debe totalmente a Eliseo Ruiz y Santiago Álvarez. Sois la encarnación de la abnegación y del rigor científico, un ideal como sólo existe en las exageraciones de los biógrafos. Mi admiración y el respeto que os tengo no tienen límites. Como Ícaro, estos últimos años he intentado volar hacia este ideal. En consecuencia, he aprendido muchísimo sobre mí y mis límites, desde mi caverna donde se proyectaban vuestros reflejos.

Así, estos años representan también un viaje interior muy importante. Desde la exaltación y el apoyo del primer gran amor, hacia el equilibrio precario, solo, esta mañana de verano, en el borde del séptimo piso empujado por las debilidades humanas pero retenido por la humildad, la renuncia a toda ambición y sobre todo salvado por la música que no se quiere parar y el apoyo ciego e incondicional de los amigos. Nicolás, Marc, Tomeu, Aitana, Abuelo, David, Jesús, Javi, Toni, Jorge, Benji, Edu, Cristina, Marta, Miriam, Óscar, Fran y Jordi no creo poder nunca expresar lo que os debo, habéis sido rayos de luz que han alumbrado mi paso cada vez que la oscuridad se cernía sobre mí. Espero sinceramente que Nietzsche tenga razón y que habrá valido la pena quemarse, sacrificar lo mejor, purgar sudor, sangre y neuronas en esta tesis para atravesar esta etapa. Quizás de eso se trata, formar un adulto...

Table des matières

Préface	1
I. De Magnésia au Mn₁₂, en passant par la Chine et l'atome	7
I.1 La pierre de magnétite magique ?	10
I.2 La pierre de magnétite loin de Magnésie	13
I.3 Moyen-âge et Révolution scientifique	14
I.4 Synthèse électromagnétique	16
I.5 Succès et paradoxe de la théorie classique	20
I.6 La révolution du spin	25
I.7 L'acétate de cuivre et la magnétochimie	32
I.8 Le magnétisme à base moléculaire	36
I.9 Le Mn ₁₂ , premier aimant unimoléculaire	44
I.10 Le hasard des autres aimants unimoléculaires	48
Références	57
II. Calcul de la constante d'échange et modèles interprétatifs	67
II.1 Principe de Pauli et absence de couplage spin-orbite	71
II.2 Hamiltonien effectif de Heisenberg-Dirac-Van Vleck	73
II.3 Théorie de la liaison de valence et modèle de Kahn-Briat	75
II.4 Théorie des OMs et modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann	80
II.5 Différences entre les théories des OMs et d'Heitler-London	90
II.6 Calcul de J au-delà de la théorie Hartree-Fock	91
II.7 Théorie de la Fonctionnelle de la densité	94
II.8 Fonction d'onde de symétrie brisée	97
II.9 Symétrie brisée et modèles interprétatifs	102
II.10 Étude des complexes polynucléaires	105
Références	109
III. Interactions magnétiques fortes au travers de liaisons faibles au sein de radicaux organométalliques	115
III.1 Une question de ligands	117
III.2 Composés organométalliques et magnétisme	118

III.3	Trois radicaux [CpNi(dithiolène)] [•]	120
III.4	Synthèse des [CpNi(dithiolène)] [•]	121
III.5	Analyse de leurs structures cristallines	123
III.6	Propriétés magnétiques à l'état solide	127
III.7	Étude théorique des interactions d'échange	129
	Conclusion	137
	Références	139
IV.	Études magnétostructurales de complexes papillons de fer	143
IV.1	[Fe ₄ O ₂] ⁸⁺ , un cœur de papillon ?	146
IV.2	Interactions d'échange au sein des composés papillons	147
IV.3	Données expérimentales	149
IV.4	Corrélations magnétostructurales	154
IV.5	Corrélations selon le modèle HTH	159
IV.6	Corrélations basées sur la densité de spin	161
IV.7	Distribution de la densité de spin	166
	Conclusion	168
	Références	170
V.	Motif papillon dans deux complexes Fe₅ et Fe₆	175
V.1	Le complexe Fe ₅	179
V.2	Le complexe Fe ₆	185
	Conclusion	192
	Références	194
VI.	Complexes de manganèse de type papillon	197
VI.1	Structure moléculaire de cinq complexes papillon	200
VI.2	Susceptibilité magnétique des papillons	205
VI.3	Constantes d'échange calculées	208
VI.4	Distributions de la densité de spin	214
VI.5	Étude magnétostructurale	217
VI.6	Rôle de la configuration électronique	219
	Conclusion	223
	Références	225

VII. Interactions ferromagnétiques dans les complexes Mn₁₀ et Mn₁₉	229
VII.1 Structure des complexes Mn ₁₀ et Mn ₁₉	232
VII.2 Interactions d'échange dans le complexe Mn ₁₀	235
VII.3 Interactions d'échange dans le complexe Mn ₁₉	244
Conclusion	249
Références	251
VIII. Le complexe complexe Mn₂₅	255
VIII.1 Deux complexes Mn ₂₅	258
VIII.2 Quatorze interactions d'échange	262
VIII.3 Dix détails de chemins d'échange	271
VIII.4 Trente-sept interactions d'échange au second voisin	275
Conclusion	278
Références	279
Corollaire	283
Annexes	293
Annexe 1.	295
Annexe 2.	296

« *L'imagination n'est pas un état, c'est l'existence humaine elle-même.* »

William Blake

La racine grecque *magnes* est à la base d'un monde curieux et fascinant. Fascinée est l'humanité, qui observe depuis plus de trois mille ans, les manifestations de l'attraction magnétique, l'un des premiers phénomènes connus d'action à distance. Curieux et perplexe, le monde contempla, longtemps sans explication, les aimants naturels comme la pierre de magnétite mouvoir le fer. De fait, peu de terreaux ont été tant fertiles à l'imagination des hommes que cette attraction magnétique. Mystiques, géomanciens, philosophes, scientifiques, navigateurs, poètes, charlatans, militaires et autres curieux imaginèrent, édifièrent et fabriquèrent tant et tant de concepts, d'essais et autres machines que pour la seconde moitié du XX^e siècle, le constat est clair : le magnétisme n'est pas un phénomène, c'est l'existence humaine elle-même.

À 7h30, le réveil sonne. Les notes de musique, ou bien les informations de la radio, reçues sous forme d'ondes électromagnétiques, deviennent ondes sonores par la vibration d'un aimant. Et si le réfrigérateur ne conserve pas encore notre petit déjeuner par effet magnétocalorifique, certains y pensent tout de même. Par contre, la liste des commissions à ne pas oublier est bien maintenue par un de ces petits aimants trouvés dans un paquet de céréales. La voiture, ou le bus, qui nous transporte contient plus d'une centaine de pièces magnétiques. Et même devant la porte de son lieu de travail, badges ou cartes magnétiques remplacent souvent les clefs. Pareillement, le nouveau sésame du monde urbain, la carte de crédit, est à bande magnétique hors de France, et sans elle, il devient difficile d'acheter les produits de la liste encore oubliée sur le frigidaire. En soirée, des électrons dirigés par des aimants, frappent il y a peu un écran cathodique maintenant plat et de cristaux liquides. Enfin, il ne reste que la force d'attraction du lit qui ne soit pas magnétique mais simplement aimante.

Rajoutons à ces applications quotidiennes, les nombreuses techniques dépendantes du magnétisme comme la résonance magnétique nucléaire et son imagerie médicale ou les grands accélérateurs de particules circulaires et un modèle de train à grande vitesse. Et encore, tout ceci n'est rien, en chiffre d'affaires ni en masse, à la quantité de matériels

magnétiques servant à stocker les données numériques. Même si les supports optiques remplacent pour les petites quantités certains supports magnétiques ; les données financières, militaires, médicales, politiques, sociales et personnelles les plus sensibles et les plus diverses restent essentiellement manipulées sous forme d'une somme de minuscules domaines d'alliages magnétiques. Sans tomber dans la paranoïa, je dois reconnaître que dans mon cas, ma vie à cet instant précis, dépend doublement du magnétisme en tant que support physique et en tant qu'objet d'étude.

Oui, mais voilà, le magnétisme n'est pas un objet d'étude en soi. Ce terme est désormais trop grand pour un seul homme. Il concerne de nombreuses spécialités. C'est un domaine des sciences physiques qui implique les astres les plus grands comme les particules les plus petites. Car depuis la révolution quantique, les propriétés macroscopiques des aimants sont justifiées à l'échelle atomique. Et l'échelle moléculaire est justement celle de notre étude. À l'intersection entre la physique et la chimie des complexes de coordination est né le magnétisme moléculaire. Son Graal ? Obtenir un composé moléculaire se comportant comme un aimant dans les conditions voulues pour l'application. Or le caractère d'aimant dépend du spin de la molécule et de son anisotropie magnétique. Rien ne concerne l'anisotropie dans ce volume, car nous nous sommes focalisés sur le spin. Celui-ci dépend des interactions d'échange entre les centres paramagnétiques, ici des cations de métaux de transition de la première série. Quelle sont la nature et la valeur des constantes d'échange au sein de molécules contenant des cations de nickel, de fer et de manganèse ? Comment cette interaction évolue-t-elle avec différentes structures ? Voici le cadre de ce travail.

Ce mémoire débute par le récit bref du voyage qui mena Magnes le berger magnétique de Magnésia à manipuler le magnifique manganèse douze et les aimants unimoléculaires. Les Chapitres I et II développent ainsi les notions les plus essentielles pour le reste. Y sont présentés, les complexes types de ce domaine, les modèles interprétatifs et le calcul des constantes de couplages d'échange au sein de complexes polynucléaires. Alors que les modèles du magnétisme moléculaire sont prévus pour des spins localisés, le Chapitre III traite de complexes de nickel comprenant des ligands non innocents. Cette famille de radicaux $[\text{CpNi}(\text{dithiolène})]^*$ présente des comportements

magnétiques étonnants, dont une interaction d'échange antiferromagnétique forte au travers d'une interaction $\pi \cdots \pi$.

Le Chapitre IV correspond à une étude magnétostructurale des complexes de type papillon de fer. Nous avons évalué les différentes interactions existantes au sein du motif $[\text{Fe}_4\text{O}_2]^{8+}$ au cœur de ces composés, ainsi que leurs variations en fonction de plusieurs paramètres structuraux. Le Chapitre V montre les résultats obtenus pour d'autres complexes de fer présentant des ponts similaires. Par symétrie, les trois chapitres suivants sont consacrés aux complexes de manganèse. Avec en premier, une étude des complexes papillon possédant le cœur $[\text{Mn}_4\text{O}_2]^{8+}$. Ensuite est exposée l'étude concernant les molécules de très haut spin et comportant de nombreux atomes, les complexes Mn_{10} et Mn_{19} (Chapitre VII) puis Mn_{25} (Chapitre VIII). À partir du Chapitre IV, toutes les molécules étudiées possèdent des ponts de type oxo, si courant en magnétisme moléculaire. Ainsi la thèse s'achève sur un corollaire qui synthétise l'ensemble des données recueillies sur les interactions d'échange au travers de ces ponts dans les complexes de fer et de manganèse.

Avant de vous laisser à la lecture de ces quatre années de recherche, je voudrais vous conter une anecdote véridique. Le soir d'été, du 28 juillet 2004, tombait doucement sur Cambridge, en Angleterre. Dans le réfectoire somptueux du St John's College, le dîner battait son plein, vins continentaux et plats exquis détruisaient l'image de la mal bouffe insulaire. L'ensemble des participants du congrès célébrait la fin de cette conférence organisée en l'honneur du départ à la retraite du Professeur Nicholas Handy. Dans son discours, le recteur du St John's College félicita son ami pour sa carrière et fit l'éloge des qualités humaines indéniables du héros de la soirée. Puis, dans un moment d'humour typiquement britannique, il le remercia tout particulièrement, pour son dernier ouvrage sur la mécanique quantique. Car ce dernier était depuis quelque temps son livre de chevet préféré, pour sa grande qualité soporifique, voire même recommandable comme méthode contraceptive. Toute ressemblance avec le présent manuscrit serait tout à fait fortuite. Sur ce, je vous souhaite une bonne lecture !

Chapitre I

De Magnésia au Mn_{12} , en passant par la

Chine et l'atome

I.1	La pierre de magnétite magique ?	10
I.2	La pierre de magnétite loin de Magnésie	13
I.3	Moyen-âge et Révolution scientifique	14
I.4	Synthèse électromagnétique	16
I.5	Succès et paradoxe de la théorie classique	20
I.6	La révolution du spin	25
I.7	L'acétate de cuivre et la magnétochimie	32
I.8	Le magnétisme à base moléculaire	36
I.9	Le Mn_{12} , premier aimant unimoléculaire	44
I.10	Le hasard des autres aimants unimoléculaires	48
	Références	57

Voir de la limaille de fer former subitement les lignes de champ magnétique à l'approche d'un aimant, sentir la force de répulsion entre les mêmes pôles de deux aimants permanents sont des expériences incroyables et désormais, avec l'électromagnétisme et la mécanique quantique, l'humanité possède un modèle causal pour l'ensemble de ces phénomènes captivants. Mais plusieurs milliers d'années avant cette physique, le monde était déjà fasciné par les aimants naturels comme la pierre de magnétite et souvent, un modèle mystique fut associé au magnétisme, depuis la vision animiste de Thalès de Milet au magnétisme animal de Franz Anton Mesmer. Pourtant, le magnétisme est aussi à l'origine du travail de William Gilbert qui marqua le début de la révolution scientifique du XVII^e siècle et l'activité de Mesmer sera jugée malhonnête dès 1794 par l'Académie royale des sciences et la Société royale de Médecine. Ainsi, l'histoire du magnétisme est le récit passionnant de la lente et difficile maturation d'un paradigme physique capable d'expliquer des phénomènes longtemps attachés au divin ou à la magie mais dont les applications pratiques ont bouleversé l'humanité.

De plus, la compréhension des propriétés magnétiques de la matière émergea tardivement, avec la révolution de la mécanique quantique et le développement de notre théorie actuelle de la structure de la matière. À l'image de cette physique qui cherchait ses réponses dans l'infiniment petit, le magnétisme du XX^e siècle connu semblable plongée et de nos jours, à l'interface entre la physique et la chimie, un magnétisme à base moléculaire s'est développé. Il est à la recherche d'édifices nanoscopiques jouant le rôle d'aimants miniatures sous des conditions bien diverses de température, de substrat, d'illumination, de pression, et cetera. Comment sommes-nous passés de l'admiration poétique des aimants naturels à cette nouvelle magnétochimie ?

Il faut aussi ajouter que les textes qui abordent le magnétisme par une perspective historique sont rares, surtout du point de vue de la chimie moléculaire. Il y a principalement le premier chapitre du livre de Daniel Mattis, réédité en 2006.^[1] Il traite de l'évolution de la pensée scientifique vis-à-vis du magnétisme mais seulement jusqu'au milieu du XX^e siècle. En 2005 est paru un livre d'Alberto Guimarães complètement dédié à l'histoire du magnétisme.^[2] Mais, tout comme Mattis, Guimarães axe la partie contemporaine sur le magnétisme des alliages. Le classique *Histoire des Sciences* de Colin

Ronan est traduit en français, mais il concerne l'ensemble des sciences physiques.^[3] Finalement, le premier chapitre de l'ouvrage collectif sur le magnétisme du laboratoire Louis Néel de Grenoble survole rapidement l'histoire du magnétisme jusqu'aux travaux de Néel.^[4]

Pourtant, j'ai opté pour une approche chronologique car elle permet une introduction pédagogique, simultanément des quelques notions théoriques nécessaires et des objets pratiques de cette étude que sont les complexes inorganiques paramagnétiques. En revivant l'histoire de l'impact phénoménal de l'attraction magnétique sur la science et sur l'humanité en général, nous aborderons les notions d'ordre magnétique, de spin, d'interactions d'échange mais aussi la transition du magnétisme des solides au magnétisme moléculaire. L'objectif de ce premier chapitre est aussi de présenter brièvement les aimants unimoléculaires types de cette nouvelle chimie du magnétisme, ainsi que leur synthèse et leur caractérisation. Car si les perspectives offertes par ce domaine de recherche récent sont immenses, les avancées sont encore largement dues au hasard, principalement dans l'étape d'obtention de nouveaux composés. Ce chapitre esquisse donc un cadre cohérent à notre étude théorique des interactions d'échange au sein de complexes de fer et de manganèse possédant des ponts liants oxo. Ce récit débute sous le soleil de la Grèce Antique...

I.1 La pierre de magnétite magique ?

« Non, c'est une puissance divine qui te met en mouvement, comme cela se produit dans la pierre qu'Euridipe a nommée Magnétis, et que la plupart des gens appellent Héraclée. Car en réalité, cette pierre n'attire pas seulement les anneaux qui sont eux-mêmes en fer, mais elle fait aussi passer en ces anneaux une force qui leur donne le pouvoir d'exercer à leur tour le même pouvoir que la pierre. »^[5]

Platon, *Ion*.

Cet extrait du dialogue *Ion*, du philosophe grec Platon, décrit l'aimantation induite d'anneaux de fer par un aimant permanent, en l'occurrence de la pierre de magnétite. Platon utilise ce phénomène, visiblement déjà célèbre, pour illustrer sa vision de

l'inspiration artistique. La magnétite, que Platon nomme Héraclée, est un minéral ferrimagnétique. Il s'agit d'un oxyde de Fe^{II} et Fe^{III} de formule Fe₃O₄. Certains morceaux de magnétite, quand ils sont soumis à un fort champ magnétique, un éclair par exemple, deviennent aimants permanents avec une température de Curie de 580 °C. Ces morceaux sont alors nommés pierres de magnétite ou pierres d'aimant. La même distinction existe en anglais, avec les termes *magnetite* et *lodestone* pour les morceaux aimantés. Ces rares fragments d'aimants permanents naturels furent certainement connus de nombreuses civilisations passées. Mais la plus ancienne trace écrite, décrivant leurs propriétés est due au premier philosophe, Thalès de Milet, qui vécut six cents ans avant notre ère. Il attribua ce pouvoir d'attraction à l'âme que possèdent ces morceaux.

De nombreux philosophes se sont ensuite intéressés à la magnétite. Ils expliquaient ce phénomène soit par une vision animiste, comme Thalès, soit par un modèle mécanique, comme le firent Démocrite, Empédocle et Épicure. Lucrèce, philosophe romain du premier siècle avant notre ère, synthétisa la vision de cette école matérialiste. Voici un extrait du livre VI de son poème *De Natura Rerum* :

« J'entreprends d'expliquer en vertu de quelle loi naturelle le pouvoir d'attirer le fer est dans cette pierre que les Grecs appellent magnétite du nom de sa patrie, car c'est en Magnésie qu'on la trouve. Cette pierre fait l'admiration des hommes ; car souvent elle forme une chaîne d'anneaux qu'elle tient suspendus les uns aux autres sans autre lien qu'elle-même. »^[6]

Lucrèce, *De Natura Rerum*.

Il expose ensuite la vision matérialiste de la porosité de la matière, c'est-à-dire que les corps, même les plus denses, sont constitués d'atomes et de vide qui laisse passer la chaleur, le son, et cetera. Selon ce poème, l'attraction magnétique est un courant qui disperse l'air autour de l'aimant, ce vide est alors comblé par les anneaux de fer proches. Durant de nombreux siècles, personne n'expliquera autrement que par ces points de vue animistes ou mécaniques cette interaction à distance !

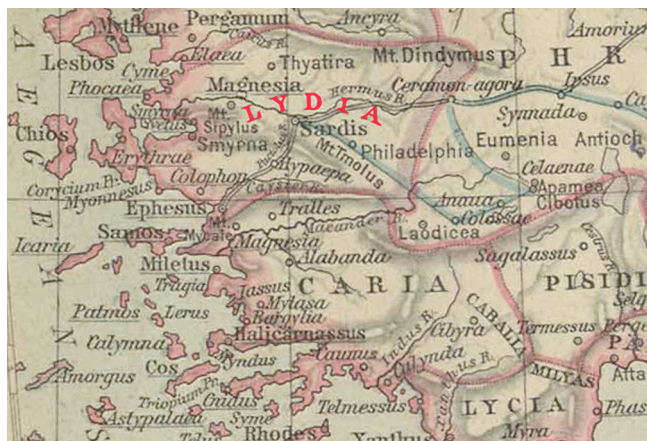


Figure 1. Partie de l'Asie mineure incluant la Lydie, durant la période helléniste. Extrait de l'*Historical Atlas* de W. R. Shepherd, New York, Henry Holt and Company, édition 1923.

Concluons la période helléniste par une petite digression lexicologique. Lucrèce, écrivain latin, utilisait la racine grecque *magnes* et nomma la pierre magnétite. Il propose une étymologie géographique au nom du minerai avec une extraction près d'une ville nommée Magnésia en Asie Mineure. Malencontreusement, il existait plusieurs villes de ce nom dans cette région. L'appellation d'Héraclée donnée par Platon et celle de « pierre de Lydie » utilisée par Sophocle suggèrent que dans l'Antiquité gréco-latine, les premiers aimants étaient extraits d'un gisement situé dans l'ancienne région de Lydie, sur le mont Sypilus situé entre les villes de Magnésia, aussi appelée Héraclée, et de Smyrna, l'actuelle Izmir (voir Figure 1).

Plus théâtral, Pline l'Ancien écrira plus tard que ce terme est issu du nom du berger Magnes, qui aurait expérimenté fortuitement en premier ce phénomène avec son bâton ou ses chaussures. Quoi qu'il en soit, les termes modernes de magnétisme, magnétique et leurs équivalents dans toutes les langues latines et germaniques conservent cette racine, héritage du début de la pensée scientifique en Grèce. Par contre, en français et dans les langues ibériques, il existe une autre racine utilisée. Car pour compléter l'anecdote étymologique, il faut préciser que certains auteurs utilisaient aussi pour désigner la pierre de magnétite le latin *adamant*, « fer très dur », qui provient du grec *adamas* et qui signifie « invincible » et qui conduisit au mot diamant. L'on évoque alors une possible confusion avec le latin *adamare*, « être attiré par », pour désigner aussi la pierre de magnétite et qui

est à l'origine de notre aimant. Cependant, depuis longtemps, les auteurs ont usé d'anthropomorphismes, volontairement, pour décrire l'attraction magnétique. Au final, est attestée l'utilisation des termes *ayement* au XIII^e et *aimant* au XVI^e, pour décrire ces roches magnétiques.^[7] Comme aimerait le souligner le linguiste Alain Rey, il y a là un bel exemple d'échange entre langues, puisque si le français, aimer, descend de l'espagnol et du provençal *amar*, le terme espagnol *imán* pour désigner ces cailloux est issu du mot français.^[8]

I.2 La pierre de magnétite loin de Magnésie

C'est de Chine que vint la première application pratique des pierres d'aimant qu'ils appellent généralement *tzhu shih* pour « pierre qui aime ». Les premières traces écrites traitant des propriétés magnétiques de cette pierre datent de 240 ans avant J.-C. À cette époque, les devins s'occupant des affaires de l'État utilisaient une table de divination constituée de deux plateaux, l'un symbolisant la Terre et l'autre les cieux. Ils envoyaient sur le premier plateau de petits objets de bois, de céramique ou de pierre, manufacturés en différents symboles. L'un d'eux, une petite cuillère, représentait la Grande Ourse. Probablement un peu avant J.-C., cette cuillère était faite en pierre de magnétite et devint une pièce centrale, par sa propension à toujours pointer vers le Sud, d'où son nom de « cuillère qui pointe toujours vers le Sud ». Elle était considérée comme une pièce vraiment magique et c'est le premier exemple d'une application de la propriété d'un aimant à s'aligner sur le champ terrestre. Avec le temps, la table se résuma au plateau symbolisant la Terre et à la cuillère en pierre d'aimant. De plus les modèles étaient fabriqués pour laisser pivoter de plus en plus librement la cuillère. Aux VII^e ou VIII^e siècles, les chinois savaient fabriquer des aiguilles de fer taillées et magnétisées au contact de pierre d'aimant. Ces aiguilles montées sur pivot, ou flottant sur l'eau, remplacèrent les minerais et ainsi naquit la boussole. La plus ancienne description de l'application de la boussole à la navigation date de 1080, soit 100 ans avant le premier écrit équivalent européen. Cela semble un tropisme de toujours s'appesantir sur l'impact de la boussole, mais il faut reconnaître que cette invention eut d'énormes conséquences géopolitiques. Nous pourrions ajouter comme anecdote, que les chinois connaissaient la déviation entre les pôles géographiques et les pôles magnétiques presque 700 ans avant la description de

ce phénomène en Europe. Néanmoins, les scientifiques chinois ne proposèrent aucun modèle explicatif de cette action à distance, cela resta un mystère, de la magie.

Toutefois, il semblerait que les premiers aimants façonnés par l'homme proviennent du Nouveau Monde.^[9, 10] Les Olmèques étaient une civilisation précolombienne mystérieuse, installée dans le Golfe du Mexique. Ils sont célèbres pour leurs grosses têtes, des énormes blocs de pierres taillées de plusieurs tonnes. Or, les archéologues ont découvert des bijoux façonnés à partir de pierre de magnétite, datant de plus d'un millénaire avant J.-C. Ils ont même trouvé des statues de jaguars ou d'hommes dont les pôles magnétiques correspondent à des endroits clefs, pattes et visages. Ce serait les artefacts magnétiques les plus vieux du monde.

I.3 Moyen-âge et Révolution scientifique

Après la fin de la période helléniste, un certain âge sombre raréfie l'intérêt scientifique en Occident, pourtant, on doit au magnétisme le premier traité de physique expérimentale. Le recueil de Pierre Pélérin de Maricourt, vraisemblablement ingénieur de l'armée de Charles I^{er} d'Anjou, est le premier écrit entièrement dédié aux propriétés magnétiques des pierres d'aimant. *Epistola de Magnete* fut publié en 1269, sous forme de livre épistolaire destiné à un certain Syergus de Foucaucourt. C'est un recueil d'expériences sur des pierres de magnétite. Il y décrit les lignes que forment des aiguilles de fer autour d'un aimant et leurs rencontres en deux points qu'il nomme « pôles magnétiques ». Car selon lui, ce pouvoir d'attraction était un fragment du pouvoir du paradis dont les deux points principaux sont les pôles célestes. On retrouve cette philosophie mystique dans les écrits de cette époque, comme chez Saint Thomas d'Acquin qui attribuait aussi l'origine des effets d'aimantation au pouvoir des cieux.

Hormis la description et la dénomination des pôles, de Maricourt étudia aussi la fracture d'une pierre de magnétite et l'obtention, de cette façon, de deux aimants. Il est le premier à décrire la répulsion entre les pôles de même signe. Il décrit aussi le phénomène de magnétisation d'aiguilles de fer au contact d'une pierre de magnétite. Ce texte aura un

impact important sur le travail de William Gilbert et son *De Magnete*, la pièce maîtresse de la révolution scientifique dans le domaine du magnétisme.

Transportons-nous ainsi en Angleterre. Le XVII^e siècle commence alors que le règne de la reine Élisabeth I^{ère} touche à sa fin. Shakespeare présente *Hamlet* devant sa majesté et le médecin personnel de la famille royale se nomme William Gilbert de Colchester. Ce dernier est passionné par les phénomènes d'attractions électriques et magnétiques, à tel point qu'il dédie l'ensemble de son temps libre à mener, durant des années, des expériences sur ces sujets. Le recueil de tout ce travail est publié en 1600 sous le titre *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure*. Gilbert annonce dans la préface de *De Magnete*, son intention d'effacer, par un recours systématique à l'expérience, tout doute concernant ces phénomènes. Ainsi toute la première partie est dédiée à la chasse aux superstitions. Et rien que pour cela, ce livre est d'une importance capitale pour l'histoire des sciences. Gilbert démontre que le contact de l'ail ne bouleverse pas les boussoles. Que celles-ci ne permettent pas de démasquer les femmes infidèles. Il rejette la possibilité d'une machine à mouvement perpétuel composée d'aimants. Il sépare l'attraction électrostatique de l'attraction magnétique. Il est d'ailleurs le premier utilisateur du terme électrique, qu'il emprunta du grec *elektron* qui signifie « ambre ».

« *Magnus magnes ipse est globus terrestris* ». *Le globe terrestre est lui-même un grand aimant.*

W. Gilbert, *De Magnete*.

Gilbert effectua de nombreuses expériences sur une pierre de magnétite taillée en sphère. Il démontra que cette sphère qu'il nomma *terrella*, petite terre, était en fait un modèle réduit de l'actuelle Terre. Ainsi, il fut le premier à montrer que la Terre était un aimant géant. Il étudia en détail l'interaction d'une boussole avec la *terrella*, en fonction de leurs orientations respectives et de la distance les séparant, ce qui lui permit d'expliquer le fonctionnement des boussoles. Il justifia la déclinaison des aiguilles vers le bas, par la géographie du terrain terrestre et il proposa un prémodèle de lignes de champs.

La publication de *De Magnete* représenta une avancée énorme dans la construction d'un nouveau paradigme scientifique au-delà même du magnétisme, grâce à sa référence constante à la méthode expérimentale et son attitude critique sur les idées du passé. Néanmoins, la vision de Gilbert reste très attachée à une vision animiste du monde, même anthropomorphique. Il décrivait ainsi les mouvements des objets comme s'ils « s'animaient » ou « s'excitaient » et l'attraction magnétique comme une histoire d'amour et de haine. Pour Gilbert, les phénomènes d'action à distance sont dus aux âmes des choses, tout comme Thalès de Milet, deux mille deux cents ans auparavant.

I.4 Synthèse électromagnétique

Malgré le succès que connurent les travaux de Gilbert, il faudra attendre la fin du XVIII^e siècle pour voir la communauté scientifique s'attaquer aux problèmes du magnétisme. En 1778, Sebald Justin Brugmans, étudiant à Groningen aux Pays-Bas, remarque que le bismuth et l'antimoine sont repoussés par les pôles d'un aimant. C'est la première observation du diamagnétisme. À la même époque, Charles Augustin de Coulomb, officier dans le Corps du Génie, reçoit le Grand Prix de l'Académie royale des sciences en 1777, pour un mémoire sur la fabrication des aiguilles aimantées et un autre en 1781, pour ses travaux sur les frottements en mécanique. Il est nommé alors dans la section mécanique de l'Académie royale des sciences et s'installe à Paris pour se consacrer à la physique. Entre 1785 et 1791, il publie sept mémoires célèbres où il établit une loi fondamentale en $1/r^2$ décrivant l'attraction et la répulsion entre « masses magnétiques », et plus connue, entre deux charges électriques. Car le monde change avec l'invention de la pile Volta et partout les hommes de science travaillent sur l'électricité. Mais justement, la grande révolution scientifique du siècle concerne l'électricité et le magnétisme ! Elle débuta en 1820 et vient de Copenhague au Danemark. La statue de la petite sirène n'orne pas encore l'entrée du port de la ville, car Hans Christian Andersen est encore bien jeune. Justement, Andersen vient d'arriver à Copenhague et est recueilli par son ami et mécène Hans Christian Ørsted. Ce dernier, fils d'apothicaire, est professeur de physique à l'Université. Depuis des années, il est convaincu qu'un lien unit l'électricité et le magnétisme. Car, même si en 1600, Gilbert différencia l'attraction électrostatique de l'ambre et l'attraction magnétique de la pierre de magnétite, il existe déjà plusieurs

histoires de bateaux ayant fait fausse route à cause de la déviation de la boussole de bord, lors de l'impact proche d'un éclair. Ørsted aurait finalement découvert ce lien par hasard alors qu'il donnait un cours sur l'électricité. Faisant circuler un courant dans un fil conducteur, il aurait aperçu une légère déviation de l'aiguille d'une boussole voisine. L'électricité et le magnétisme se rapprochaient et pointaient vers la même direction. La circonstance providentielle de cette découverte, telle qu'elle est décrite par son assistant, est fortement contestée à cause des nombreuses années de recherche dédiées à ce sujet. Quoiqu'il en soit, la publication en juillet 1820 de la découverte de ce lien manifeste, entre électricité et magnétisme, allait avoir un impact considérable sur la communauté scientifique. Et, au-delà de l'immense implication sur les paradigmes de la physique de l'époque, il est intéressant de noter qu'il s'agit aussi, du premier exemple de conversion d'énergie électrique en énergie mécanique, un phénomène quotidien de nos jours.

Ces résultats eurent véritablement un impact énorme sur le monde scientifique. Ce fut le branle-bas de combat dans les rangs des sociétés savantes françaises et anglaises. On vit des lectures à l'Académie des sciences en France, deux mois à peine après la publication des travaux d'Ørsted. Nous avons reproduit en **1**, quelques extraits des comptes rendus des réunions de l'Académie des sciences du mois de septembre 1820. Ainsi, François, ou Francesc puisque de famille catalane, Arago, imita cette expérience en assemblée le 11 septembre 1820. Arago est devenu membre de l'Académie des sciences à seulement vingt-trois ans et professeur de géométrie analytique à l'École Polytechnique, à l'époque à Paris, pour avoir terminé le relevé du méridien de Paris en Espagne lors d'un périple rocambolesque. Avec André Marie Ampère, également professeur à l'École Polytechnique, ils étudièrent le phénomène d'Ørsted et établirent que la boussole s'aligne perpendiculairement au sens du courant. Ampère montra par la suite qu'une bobine conductrice alimentée, se comporte comme un aimant et que la localisation de ses pôles magnétiques dépend du sens du courant la traversant. Il découvrit aussi qu'une bobine de cuivre pouvant librement tourner sur elle-même, se comporte comme une boussole quand un courant la traverse. Cela amena Ampère à justifier le magnétisme par l'existence de courants internes à la matière, mais ceux-ci doivent être microscopiques, sinon les aimants naturels fondraient sous l'effet d'un tel courant. Ampère continua de lire des notes, sur ce sujet, à l'Académie des sciences pratiquement tous les lundis jusqu'à Noël 1820.

SÉANCE DU LUNDI 4 SEPTEMBRE 1820.

33

A laquelle ont assisté MM. Bosc, Richard, Charles, Laplace, Burckhardt, Ramond, de Lamarck, Latreille, Arago, Cuvier, Berthollet, Pelletan, Fourier, Lacroix, Labillardière, Silvestre, Desfontaines, du Petit Thouars, Maurice, le Comte de Lacepède, Legendre, Buache, Haüy, Molard, Lelièvre, de Cubières, de Lalande, Yvart, Girard, Rossel, Duméril, Thenard, Cauchy, Ampère, Mathieu, Vauquelin, Deschamps, Breguet, le Maréchal duc de Raguse, Delambre, Prony, Portal, de Jussieu, Poisson, Sané.

Le procès verbal de la Séance précédente est lu et adopté.

M. Tralles, Secrétaire perpétuel de l'Académie Royale des Sciences de Berlin, adresse le programme des prix proposés par cette Académie.

M. le Docteur Brera, Secrétaire de l'Institut d'Italie, envoie le prospectus des lectures faites dans les Séances de la Section centrale de l'Institut Impérial et Royal d'Italie, 1 vol. in-4°, en italien.

M. Schweigger, Professeur à Königsberg, adresse son ouvrage intitulé *Commentatio de plantarum classificatione naturali etc.*, brochure in-8°, Königsberg 1820.

M. Février présente un Mémoire sur les *Moyens de prévenir la disette en France sans importation de grains étrangers*, 8°, 1820.

L'Académie reçoit:

Le traité de la fièvre jaune, par M. Devèze, Paris 1820, in-8°;

Cours d'Agriculture pratique, par M. Rougier de la Bergerie etc., Septembre 1820;

Journal général de médecine etc., par M. Gaultier de Claubry, Août 1820;

Séance publique de la Société d'émulation de Rouen, 9 Juin 1820.

M. Moreau de Jonnés présente le saurien qu'il a décrit dans son dernier Mémoire sous le nom de *Gecko des bananiers*.

M. Arago rend compte des expériences faites par M. Ørstedt relativement à l'*Influence réciproque du magnétisme et du galvanisme*, et répétées à Genève par M. de la Rive.

L'Académie nomme pour répéter ces expériences une Commission composée de MM. de Laplace, Gay-Lussac et Arago.

[...]

SÉANCE DU LUNDI 11 SEPTEMBRE 1820.

M. Arago répète les expériences de magnétisme et de galvanisme dont il a parlé dans la Séance précédente. Il lit le Mémoire de M. Ørstedt.

[...]

SÉANCE DU LUNDI 18 SEPTEMBRE 1820.

M. Ampère lit un Mémoire contenant des expériences qui lui sont propres, et qui ajoutent de nouveaux faits aux expériences de M. Ørstedt relatives à l'*Action du galvanisme sur le magnétisme*.

A cette occasion, M. Arago présente un appareil galvanique nouvellement inventé par M. Tillaye, et qui est d'un usage plus commode que celui dont on s'était servi.

[...]

SÉANCE DU LUNDI 25 SEPTEMBRE 1820.

M. Arago communique une expérience qui ajoute un fait nouveau à ceux qui ont été observés par M. Ørstedt. Il parle d'expériences plus anciennes publiées dans un volume de l'Académie de Berlin, et qui paraissent avoir une grande analogie avec les faits remarqués par M. Ørstedt.

M. Ampère lit un Mémoire sur les *Effets produits sur l'aiguille magnétique par la pile voltaïque*, et qui fait suite au Mémoire lu dans la Séance précédente; il annonce un fait nouveau, celui de l'action mutuelle de deux courants électriques sans l'intermède d'aucun aimant. Il fait des expériences pour prouver ce fait, et elles remplissent le reste de la Séance.

La Séance est levée.

Signé: Delambre.

De l'autre côté de la Manche, Michael Faraday est le surintendant du Royal Institution à Londres. Il a commencé sa carrière scientifique comme assistant d'Humphry Davy qu'il accompagna dans une tournée européenne lors de laquelle il rencontra Volta, Ampère et bien d'autres. Il se passionne pour le travail d'Ørsted dès 1821 et décrit de nombreuses expériences concernant l'électromagnétisme. Il réussit en 1831 à montrer le phénomène inverse de celui d'Ørsted, l'induction électromagnétique. Car en déplaçant un aimant à l'intérieur d'une bobine, il observa la création d'un courant électrique parcourant cette bobine. Cette première dynamo est le point de départ d'une ingénierie qui sera fort prospère. Faraday est aussi crédité de la première utilisation du terme « champ magnétique » en 1845, même si Denis Poisson, qui fut le professeur et le mentor d'Arago à l'École Polytechnique, en introduisit la notion, sans la nommer, près de cinquante ans auparavant. Mais plus intéressant pour notre point de vue de chimiste, Faraday fut le premier à mesurer les propriétés magnétiques des substances. Il créa une balance afin d'observer l'impact d'un champ magnétique extérieur sur ses échantillons. Il considéra que toute substance est magnétique, bien que souvent l'effet induit était bien plus faible que pour le cas du fer. Il distingua ainsi trois classes de matériaux, selon leur comportement en présence d'un champ magnétique appliqué : diamagnétiques –terme qu'il fabriqua–, paramagnétiques et ferromagnétiques.

L'ensemble du XIX^e siècle fut d'une richesse sans précédent en théories et en découvertes recouvrant la thermodynamique, l'optique, l'électricité et le magnétisme. Son apothéose est due aux travaux de James Clark Maxwell, professeur à l'Université de Cambridge en Angleterre. Celui-ci, impressionné par les expériences de Faraday et de sa description empirique des lignes de forces, dédia cinq ans de sa vie à les transcrire sous forme mathématique en partant d'une analogie avec la pression dans un fluide hypothétique. Il prit aussi pour hypothèse l'unicité entre lumière et décharges électriques. Il créa ainsi en 1861, une fusion entre les sciences des phénomènes électriques, magnétiques et de la lumière, sous la même étude des ondes électromagnétiques. Sous la forme de quatre équations, Maxwell proposa une synthèse mathématique qui bouleversa le monde scientifique et relança l'idéal de la grande théorie unifiée. Ce travail a de très nombreuses implications qui dépassent largement le cadre de ce chapitre, car il va bien au-delà du magnétisme.

I.5 Succès et paradoxe de la théorie classique

Nous voilà à l'aube du XX^e siècle. Les connaissances des propriétés magnétiques des substances sont encore bien éparses et les travaux de Pierre Curie,^[11] Paul Langevin^[12, 13] et Pierre Weiss^[14] représentent en quelque sorte la naissance de la magnétochimie en tant qu'étude généralisée des propriétés magnétiques des composés chimiques. Le travail de thèse de Curie, mené alors qu'il était laborantin à la Sorbonne puis à l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris (ESPCI), est publié en 1895. Il s'agit de la première étude systématique de l'évolution, en fonction de la température, de la réponse de nombreuses substances à un champ magnétique appliqué. Une partie de l'introduction de ce travail séminal est reproduite ici (voir **2**). Elle décrit parfaitement le contexte de l'époque. Pour information, le mot didyme décrivait les corps néodyme et praséodyme avant qu'ils ne soient distingués.

Afin de mieux comprendre les rares expressions mathématiques qui suivent, définissons quelques symboles utilisés. Le champ magnétique appliqué sera représenté par le vecteur \mathbf{H} . L'aimantation, notée \mathbf{M} , correspond au moment magnétique par unité de volume. Curie constata que cette aimantation \mathbf{M} est proportionnelle au champ \mathbf{H} . Cette constante de proportionnalité ou réponse de la substance au champ appliqué est appelée susceptibilité magnétique symbolisée par χ . Dans le cas général χ est un tenseur, mais si l'échantillon est magnétiquement isotrope alors χ est un scalaire.

Pierre Curie a établi que pour les substances paramagnétiques, cette susceptibilité magnétique χ décroît quand la température augmente, de manière inversement proportionnelle. Ce qui signifie tout simplement que la température affaiblit la capacité de magnétisation du composé. Cette règle générale est connue à présent comme loi de Curie. Dans le cas d'un champ appliqué faible, on peut écrire

$$\chi = \lim_{\mathbf{H} \rightarrow 0} \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} = \frac{C}{T} \quad (1)$$

**PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES CORPS A DIVERSES
TEMPÉRATURES;**

PAR M. P. CURIE.

INTRODUCTION.

Les corps se divisent, au point de vue de leurs propriétés magnétiques, en trois groupes distincts :

1° Les corps *diamagnétiques*, qui comprennent le plus grand nombre des corps simples et composés;

2° Les corps *faiblement magnétiques*, parmi lesquels se trouvent l'oxygène, le bioxyde d'azote, le palladium, le platine, le manganèse, enfin les sels de manganèse, de fer, de nickel, de cobalt, de cuivre, de didyme;

3° Les corps *ferro-magnétiques*, qui comprennent le fer, le nickel, le cobalt, la magnétite (Fe³O⁴) et encore l'acier, la fonte et divers alliages.

A première vue, ces trois groupes sont absolument tranchés; cette séparation supporte-t-elle un examen plus approfondi? Existe-t-il des transitions entre ces groupes? S'agit-il de phénomènes entièrement différents, ou avons-nous affaire seulement à un phénomène unique plus ou moins déformé? Ces questions préoccupaient beaucoup Faraday qui y revient souvent dans ses Mémoires. On lui doit sur ce sujet une expérience importante: On savait depuis fort longtemps que le fer perd à la chaleur rouge ses propriétés magnétiques. Faraday a montré qu'aux températures élevées le fer reste encore magnétique, bien que faiblement. Un même corps peut

Ann. de Chim. et de Phys., 7^e série, t. V. (Juillet 1895.) 19

290

P. CURIE.

donc appartenir successivement au troisième et au second groupe.

Indépendamment de toute théorie, on sent qu'un phénomène est connu dans les grandes lignes lorsque nos connaissances forment un tout continu, lorsque nous pouvons, entre deux cas donnés, imaginer toute une série de cas intermédiaires aussi rapprochés que l'on voudra. On n'en est pas encore là pour les phénomènes magnétiques, et l'on doit faire de nouvelles expériences.

Pour résoudre le problème, il faut, je pense, étudier les propriétés magnétiques de divers corps dans des conditions aussi différentes que possible de température, de pression, d'intensité de champ magnétique. Je me suis proposé dans ce travail de faire varier la température dans des limites très étendues, et je suis parvenu à étudier certains corps depuis la température ambiante jusqu'à 1370°.

J'ai étudié à diverses températures, parmi les corps diamagnétiques: l'eau, le sel gemme, le chlorure de potassium, le sulfate de potasse, l'azotate de potasse, le quartz, le soufre, le sélénium, le tellure, l'iode, le phosphore, l'antimoine et le bismuth; parmi les corps faiblement magnétiques: l'oxygène, le palladium, le sulfate de fer; parmi les corps ferro-magnétiques: le fer, le nickel, la magnétite et la fonte.

avec T , la température en kelvin et C , la constante de Curie. Cette constante dépend de la substance. Pour les composés ferromagnétiques, il nota une augmentation rapide de l'aimantation \mathbf{M} jusqu'à une température critique, la température de Curie. Au-delà, la substance se comporte comme un matériau paramagnétique. Finalement, il remarque que pour les composés diamagnétiques, χ est négatif et de valeur plutôt constante avec la température.

Au final, une loi et une constante qui portent maintenant son nom, soulignent l'importance des travaux de thèse de Pierre Curie. La méthode employée dans son article de 110 pages est devenu un standard pour l'étude moderne de nouveaux composés paramagnétiques, avec la mesure de χ à plusieurs températures.^[11] À noter que deux ans après, furent publiés les travaux de thèse de Jean Perrin menés à l'École Normale Supérieure sur les particules de charge négative du rayon cathodique,^[15] baptisés électrons en 1900. Ces derniers seront bientôt le centre de toutes les attentions dans le domaine qui nous intéresse.

Le phénomène de diamagnétisme fut expliqué en 1905, soit une décennie après, par Paul Langevin.^[12] Langevin fut l'élève de Curie à l'ESPCI quand ce dernier préparait sa thèse. Alors que Pierre Curie abandonne la recherche sur le magnétisme pour travailler sur le sujet de thèse de son épouse, Langevin le remplace à l'ESPCI et reprend son travail sur le magnétisme. Se basant sur les travaux de Lorentz, Langevin supposa la loi de Lenz vérifiée à l'échelle atomique, c'est-à-dire qu'en présence d'un champ magnétique appliqué, le champ électrique résultant modifie le mouvement orbitalaire des électrons, ce qui provoque une aimantation induite, très faible et indépendante de la température, qui s'oppose au champ magnétique appliqué. Ce phénomène est donc universel, mais n'est souvent notable que pour les composés sans électrons célibataires, car la susceptibilité magnétique peut être vue comme la somme d'une contribution diamagnétique et d'une contribution paramagnétique. La contribution diamagnétique est de l'ordre de $1 \text{ à } 100 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ soit habituellement cent fois plus faible que la contribution paramagnétique. Puis, afin d'expliquer la loi de Curie des composés paramagnétiques, Langevin postula l'existence de moments magnétiques permanents μ au niveau atomique.^[13] L'orientation dans l'espace, de ces moments, est déterminée par une distribution statistique de

Boltzmann. Ainsi, dans ce modèle, l'aimantation \mathbf{M} de N dipôles magnétiques sous l'action du champ \mathbf{H} s'écrit

$$\mathbf{M} = N\mu L\left(\frac{\mu\mathbf{H}}{kT}\right) \quad (2)$$

où $L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$ est la fonction de Langevin et k , la constante de Boltzmann. Dans le cas d'un champ faible, le développement en série de Taylor de cette fonction retrouve la loi de Curie.

Finalelement, en 1907, Pierre Weiss, à l'époque au Zürich Polytechnikum, propose une explication au ferromagnétisme.^[14] Weiss était convaincu que le ferromagnétisme correspondait à un phénomène coopératif. Il prit alors pour hypothèse l'existence d'un « champ moléculaire », \mathbf{H}_m , proportionnel à l'aimantation avec $\mathbf{H}_m = n\mathbf{M}$. Ce champ agit sur chaque molécule comme un champ externe et quand on utilise celui-ci dans la fonction de Langevin, le développement en séries de Taylor aboutit à

$$\mathbf{M} = \frac{C}{T}(\mathbf{H} + n\mathbf{M}). \quad (3)$$

La température de Curie théorique, quand $\mathbf{M} / \mathbf{H} = \infty$, est $T_c = nC$. Pour des températures supérieures à la température de Curie, on obtient la loi de Curie-Weiss,

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} = \frac{C}{T - T_c}. \quad (4)$$

Une comparaison entre les lois de Curie et de Curie Weiss, pour un composé hypothétique, $S = \frac{1}{2}$ et $g = 2,0$, est représentée dans la Figure 2. Dans le cas de la loi Curie-Weiss, l'intersection de χ^{-1} avec l'axe des abscisses correspond à la température de Curie.

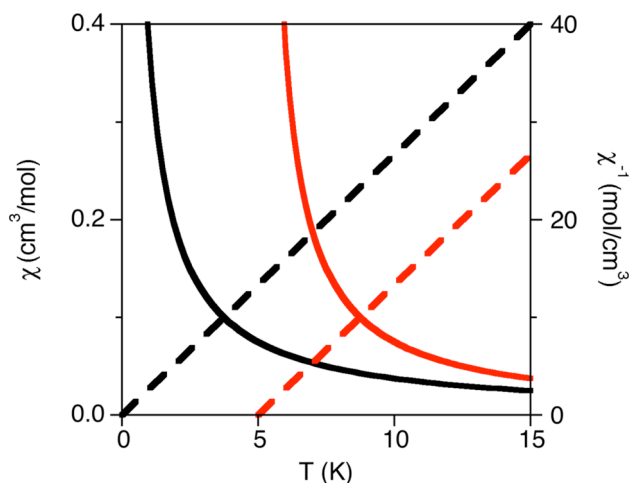


Figure 2. Simulations de χ (lignes continues) et χ^{-1} (lignes discontinues) selon les lois de Curie (en noir) et de Curie-Weiss (en rouge) avec $C = 0,375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ et $T_c = 5 \text{ K}$

Même si les données expérimentales des composés ferromagnétiques obéissaient avec peu de déviations à cette loi, Weiss était incapable de justifier l'origine de ces « champs moléculaires ». Impossible aussi d'expliquer pourquoi pour le fer, dont la température de Curie est de 943 K, le champ interne est théoriquement cent fois supérieur au champ mesuré macroscopiquement. Nonobstant l'absence de modèle causal, les travaux de Curie, Langevin et Weiss reproduisent avec succès le magnétisme mesuré de nombreux composés. Malgré ces avancées, la théorie classique du magnétisme aboutit pourtant, au début du XXe siècle, à une voix sans issue. Car les travaux de thèse –encore– de Niels Bohr effectués dans sa ville natale de Copenhague en 1911, ainsi que ceux en 1919, de Johanna Van Leeuwen dirigée par le professeur émérite Hendrik Lorentz à l'Université de Leyde aux Pays-Bas, démontrèrent l'incapacité fondamentale de la théorie classique à pouvoir décrire les propriétés magnétiques de la matière. Rajoutons comme anecdote, que l'hélium liquide fut obtenu pour la première fois en 1908 par Kamerlingh Onnes dans cette même Université de Leyde. Ainsi, une utilisation consistante de la mécanique classique et de la mécanique statistique conclut à l'annulation à toute température des contributions diamagnétiques et paramagnétiques de la susceptibilité. Selon la mécanique classique et contrairement à des milliers d'années d'empirisme, le magnétisme ne peut exister ! Le paradoxe de Bohr-Van Leeuwen s'ajoute aux différentes crises que connaît alors la théorie classique, il est l'heure de changer les bases de la physique.

I.6 La révolution du spin

« *Quantum mechanics – The key to understanding magnetism* »^[16]

J. H. Van Vleck

Comme toute la physique à l'échelle atomique, la mécanique quantique est essentielle à l'explication des propriétés magnétiques de la matière. Toutefois, l'histoire passionnante de sa naissance dépasse le cadre de ce chapitre. Le récit de la formation de ce paradigme, durant ces Années folles de la physique, inclut un nombre non quantifiable d'idées géniales, d'expériences inédites, de théories nouvelles et de débats philosophiques célèbres. La littérature concernant cette époque est abondante. Nous n'en présenterons que l'indispensable du point de vue du magnétisme.

La crise du paradoxe de Bohr-Van Leeuwen est résolue en 1922, quand l'expérience de Otto Stern et Walther Gerlach, réalisée à l'Université de Francfort, démontre la quantification des moments magnétiques des atomes. Le raisonnement qui conduisit au paradoxe n'est alors plus valable et le magnétisme est de nouveau théoriquement possible. À cette époque, dans le laboratoire de Bohr à Copenhague, Wolfgang Pauli effectue un séjour post-doctoral sur le thème de l'effet Zeeman anormal toujours incompris. On parlait d'effet Zeeman anormal quand un nombre pair de raies spectrales apparaissent lors de l'application d'un champ magnétique, désormais, l'effet normal et anormal sont tout simplement appelé l'effet Zeeman. En 1925, Samuel Goudsmith et George Uhlenbeck, travaillant dans le laboratoire du Professeur Paul Ehrenfest qui remplaça Lorentz à l'Université de Leyde, proposèrent alors l'existence d'un « moment cinétique intrinsèque » de l'électron qui fut appelé, par analogie abusive au modèle classique, le spin. Pendant ce temps, le formalisme de la nouvelle mécanique quantique était développé sous forme matricielle par Werner Heisenberg et sous forme d'équation d'onde par Erwin Schrödinger. Toutefois, le spin n'existait pas dans ce formalisme et Pauli l'introduisit dans la mécanique d'Heisenberg sous la forme de matrices de spin. De plus, Pauli proposa le principe d'exclusion sur l'idée que les électrons étant des particules indiscernables entre elles, l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde ne doit pas modifier le système. Le mystère de l'effet Zeeman anormal fut alors résolu par Heisenberg en 1926 quand il démontra que l'inclusion des fonctions de spin dans le

principe de Pauli entraîne une séparation entre l'état singulet et l'état triplet de l'atome d'hélium.^[17] La levée de dégénérescence sous l'action du champ magnétique aboutit au nombre pair de raies observées. Comme ce phénomène provient de l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde, la séparation entre les états de spin fut appelée interaction d'échange. Finalement en 1928, le spin cessa d'être une réponse *ad hoc* avec les travaux de Paul Adrien Maurice Dirac au St John's College à Cambridge, qui l'expliqua en introduisant la relativité restreinte dans l'équation de Schrödinger.^[18]

Zur Theorie des Ferromagnetismus.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Mai 1928.)

Die Weisschen Molekularkräfte werden zurückgeführt auf ein quantenmechanisches Austauschphänomen; und zwar handelt es sich um diejenigen Austauschvorgänge, die in letzter Zeit von Heitler und London mit Erfolg zur Deutung der homöopolaren Valenzkräfte herangezogen worden sind.

3

C'est justement en 1928 qu'est publié le célèbre article d'Heisenberg, dont l'entête est reproduite ici (3), qui fait le lien entre le phénomène d'échange, *Austauschphänomen*, du principe de Pauli et les champs moléculaires de Weiss.^[19] Les fonctions de spin permettent ainsi une formulation en mécanique quantique de la théorie du ferromagnétisme de Weiss, car l'effet d'échange favorise dans le cas de l'atome d'hélium un alignement des moments cinétiques de spin des deux électrons. Ce lien sera détaillé au chapitre suivant, dédié au calcul des constantes d'échange. L'année suivante, Dirac propose une méthode vectorielle approximative pour retrouver aisément les énergies relatives des états de spin, ainsi naît la représentation de l'alignement des vecteurs représentant les spins.^[20] Cette méthode sera reprise par John Van Vleck, scientifique américain de l'Université du Wisconsin, ayant joué un rôle immense dans la formulation de la théorie moderne du magnétisme. Dans son livre de 1932, Van Vleck reprend les travaux de Heisenberg et Dirac, sur un système de deux électrons notés 1 et 2, dont les fonctions d'ondes sont orthogonales.^[21] Il écrit alors le potentiel d'interaction, V_{12} , entre ces deux électrons, en fonction des intégrales biélectroniques coulombiennes K_{12} et d'échange J_{12} ainsi que du produit scalaire entre les vecteurs de spin de Dirac :

$$V_{12} = K_{12} - J_{12} - 2J_{12}\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \quad (5)$$

Si l'on travaille avec les énergies relatives entre les états de spin, les deux premiers termes disparaissent et l'on considère ainsi uniquement le terme où apparaît le couplage des spins. Il présente ensuite très succinctement le travail de Dirac^[20] et de Slater^[22] qui aboutit à une écriture générale pour les systèmes polyélectroniques. La version polyélectronique de l'effet d'échange repose sur une somme sur l'ensemble des paires possibles d'électrons i et j , notée sous sa forme originelle :

$$-2 \sum J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (6)$$

John Slater alors à l'Université d'Harvard en partance pour le Massachusetts Institut of Technology, développera plusieurs outils fondamentaux pour la chimie quantique comme les déterminants et les types d'orbitales qui portent son nom. Il est aussi à l'origine de l'inversion de la notation pour les intégrales biélectroniques avec J qui devient l'intégrale coulombienne et K , l'intégrale d'échange.^[22] Toutefois, l'hamiltonien effectif, dit de Heisenberg-Dirac-Van Vleck ou HDVV, a conservé la lettre historique J pour désigner la constante d'échange. Car dans sa forme actuelle, J est simplement définie comme une constante phénoménologique ayant la dimension d'une énergie. Malheureusement, il faut souligner le fait qu'il existe trois formes d'écriture actuelles pour l'hamiltonien HDVV :

$$\hat{H}^{\text{HDVV}} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad \hat{H}^{\text{HDVV}} = - \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad \hat{H}^{\text{HDVV}} = + \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (7)$$

où \hat{S}_i et \hat{S}_j désignent les opérateurs de spin associés aux centres paramagnétiques i et j . La première, principalement utilisée au Etats-Unis et au Japon, conserve la formulation de Van Vleck avec une constante $-2J$, la seconde, plutôt européenne est celle que nous utilisons, avec $-J$ et finalement la troisième utilise une définition opposée pour la constante avec un hamiltonien $+J$.

Dans ce même livre de 1932, Van Vleck adapte la théorie classique du magnétisme au paradigme de la mécanique quantique. La formulation exacte de l'aimantation s'écrit alors comme une distribution de Boltzmann des énergies des états thermiquement peuplés

E_n en fonction du champ magnétique appliqué \mathbf{H} . Si k représente la constante de Boltzmann et N le nombre d'Avogadro, ce que nous pouvons considérer comme l'équation fondamentale du magnétisme s'écrit :

$$\mathbf{M} = \frac{N \sum_{n=1}^{\infty} -\frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{H}} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}. \quad (8)$$

Malheureusement, connaître l'énergie du système en fonction du champ magnétique appliqué, pour l'ensemble des nombres quantique principaux n est, en pratique, impossible. Van Vleck proposa alors plusieurs approximations. Tout d'abord, on développe les énergies E_n en une série de Taylor limitée aux deux premiers ordres, qui correspondent aux coefficients de Zeeman :

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 \mathbf{H} + \mathbf{H} E_n^2 \mathbf{H}. \quad (9)$$

Pour simplifier l'introduction de ce développement dans la fonction exponentielle, considérons le cas d'un champ faible où $\frac{\mathbf{H}}{kT} \ll 1$. Et finalement, à la limite où $\mathbf{M} = 0$ quand $\mathbf{H} = 0$:

$$\mathbf{M} = \frac{N \mathbf{H} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(E_n^1)^2}{kT} - 2E_n^2 \right) \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right)}{\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right)}. \quad (10)$$

L'équation de Van Vleck est bien plus pratique puisqu'il suffit de connaître les énergies à champ nul et les coefficients de Zeeman du premier et du second ordre. À partir de cette équation, il est possible de retrouver la théorie de Langevin.

Alors que le magnétisme s'adaptait à la nouvelle physique, Louis Néel étudiait dans le laboratoire du Professeur Weiss à Strasbourg. Si Heisenberg expliqua le ferromagnétisme de Weiss comme étant l'alignement des spins, Néel prolongea les travaux

de Weiss et suggéra en 1932, l'existence d'un alignement antiparallèle des spins ; l'antiferromagnétisme.^[23, 24] Cette interaction implique un moment magnétique global nul à basse température ce qui explique pourquoi le chrome métallique paraît diamagnétique à basse température alors que cet élément est proche du manganèse et du fer. Finalement, le dernier des grands ordres magnétiques, le ferrimagnétisme, fut proposé, toujours par Néel, en 1948.^[25] Ce terme caractérise un matériau de type antiferromagnétique, mais dont les moments magnétiques locaux, de nature différente, ne se compensent pas entièrement. Le moment magnétique total qui en résulte est non nul. Après toutes ces années, un modèle expliquait enfin le comportement de l'aimant naturel ayant le plus marqué l'humanité. Car la pierre de magnétite, un spinelle de formule Fe₃O₄, est en fait un composé ferrimagnétique.

En 1950, nous sommes à l'orée du développement fulgurant des applications du magnétisme à l'état solide. De nouveaux alliages, bien plus puissants que les anciens aimants naturels, seront fabriqués et alimenteront sous peu l'appétit vorace du monde moderne pour les supports de données à base magnétique. Car depuis la sortie du premier disque dur des laboratoires IBM en 1956, la production de disquettes magnétiques, de cassettes audio et vidéo, de disques durs, et cetera aura connu une croissance phénoménale liée à la popularisation de la culture, des médias et des nouvelles technologies.^[26] Ainsi, le magnétisme est, cette fois, à la base non pas d'une révolution au sein de la physique mais au sein de la vie quotidienne. Au delà de cette industrie prospère, de nombreuses autres avancées furent la conséquence d'une recherche active dans ce domaine. Son histoire est retracée dans plusieurs ouvrages^[1, 2] et l'objectif de ce chapitre est de présenter plutôt le développement du magnétisme à l'échelle moléculaire. Nous allons donc simplement résumer les notions présentées jusque-là et expliquer brièvement une notion du magnétisme à l'état solide utile pour la suite ; l'hystérésis magnétique.

Ainsi, nous avons défini la susceptibilité magnétique comme la réponse de la matière au champ magnétique appliqué. Elle se divise en une contribution diamagnétique χ^D faible et une contribution paramagnétique χ^P , soit

$$\chi = \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}} = \chi^D + \chi^P \quad (11)$$

La susceptibilité paramagnétique est décrite par une loi de Curie-Weiss,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (12)$$

et au niveau atomique, les interactions entre moments magnétiques atomiques sont représentées par un hamiltonien effectif,

$$\hat{H}^{\text{HDVV}} = -J_{ab} \hat{S}_a \hat{S}_b \quad (13)$$

fonction des opérateurs de spin et d'une constante d'échange J . On distingue alors quatre cas possibles (voir la Figure 3) :

a) $J = 0$, $\theta = 0$. Il n'y a pas d'ordre à longue distance, le composé est simplement paramagnétique. Son comportement magnétique suit une loi de Curie.

b) $J > 0$, $\theta > 0$. Le composé est ferromagnétique. Il y a un alignement parallèle des spins. θ correspond alors à la température de Curie T_C . En dessous de celle-ci, l'aimantation augmente brusquement et l'aimantation spontanée à $T = 0$ K est non nulle.

c) $J < 0$ et $S_a = S_b$, $\theta < 0$. Le premier cas d'alignement antiparallèle des spins, correspondant à un J négatif, considère une compensation exacte des moments magnétiques locaux. Le composé est antiferromagnétique. Son aimantation spontanée est nulle à $T = 0$ K. Dans ce cas de figure, il n'y a pas de température de Curie, ce qui justifie alors l'utilisation du symbole θ . À basse température, la susceptibilité chute à partir de la température de Néel.

d) $J < 0$ et $S_a \neq S_b$, $\theta < 0$. Finalement, le dernier cas correspond à une interaction antiferromagnétique, mais où les spins sont de nature différente et ne se compensent pas entièrement, on parle de ferrimagnétisme. Les moments magnétiques résultants de cette différence simulent un ordre ferromagnétique. Ainsi on observe une température de Curie qui diffère de θ et l'aimantation à $T = 0$ K est non nulle.

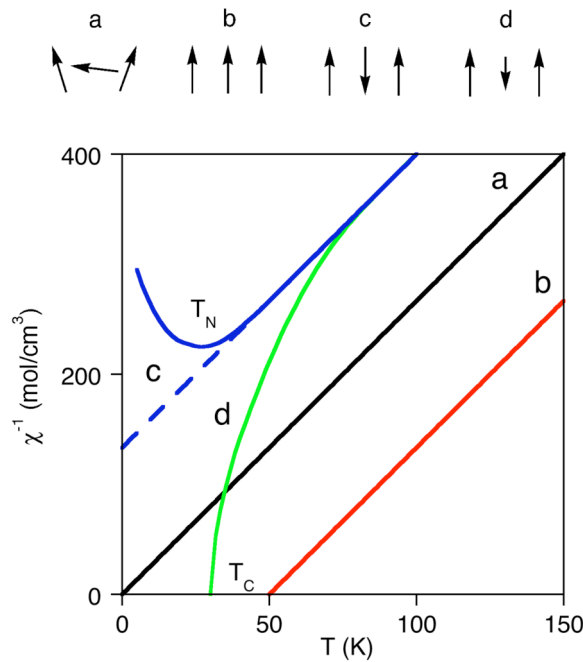
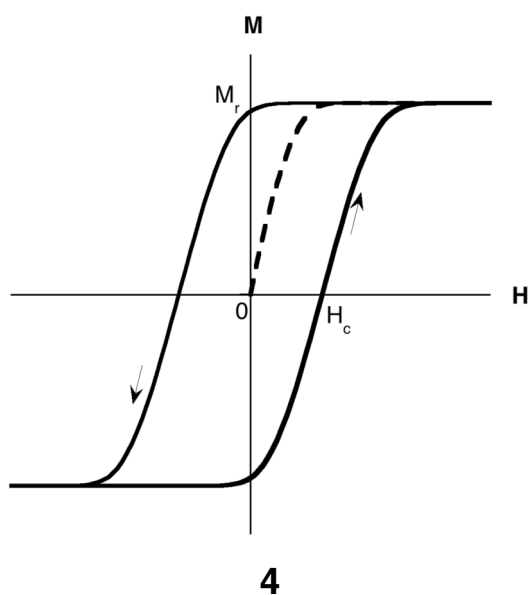


Figure 3. Représentation schématique des ordres magnétiques et de χ^{-1} pour un composé hypothétique paramagnétique (a), ferromagnétique (b) avec $T_C = 50$ K, antiferromagnétique (c) avec une température de Néel $T_N = 25$ K et ferrimagnétique (d) avec $T_C = 30$ K.

Avant d'aborder la magnétochimie, il faut présenter rapidement la propriété fondamentale des aimants qui est l'hystérésis magnétique. On parle de phénomène d'hystérésis magnétique quand l'aimantation d'un composé, provoquée initialement par un champ magnétique appliqué \mathbf{H} , persiste alors que \mathbf{H} a disparu. Il semblerait que la première description en 1887, du phénomène d'hystérésis d'un aimant ferromagnétique soit due à Lord Rayleigh, qui a remplacé Maxwell à la célèbre chaire Cavendish de physique à l'Université de Cambridge.^[27,28] Les modèles théoriques associés à ce phénomène sont complexes et liés à la notion de domaines magnétiques développée par Weiss en 1907.^[14] Mais, nous allons uniquement considérer le cas d'un domaine unique où le phénomène d'hystérésis de l'aimantation est causé par l'anisotropie magnétique. Ce modèle fut développé en 1948 par Edmund Stoner et Peter Wohlfarth de l'Université de Leeds.^[29] Le schéma 4 est la représentation d'un cycle hypothétique de Stoner-Wohlfarth.^[30,31] Elle correspond à l'évolution de l'aimantation magnétique \mathbf{M} en fonction du champ appliqué \mathbf{H} . Le passage de l'état initial non magnétique à un état saturé est appelé courbe de première aimantation, représentée en pointillés. L'anisotropie magnétique

du système limite la perte d'aimantation quand le champ appliqué devient moins fort. Ainsi, quand le matériau n'est plus soumis à un champ magnétique, l'aimantation résiduelle non nulle est appelée aimantation rémanente M_r . Pour retrouver un état non magnétique, il est nécessaire d'appliquer un champ opposé à la direction d'aimantation. Ce champ coercitif H_c mesure la stabilité magnétique du matériau et ces deux paramètres caractérisent la force magnétique du composé.



I.7 L'acétate de cuivre et la magnétochimie

À la fin des années 1940, on pensait le magnétisme de tous les composés compris. Jusqu'au jour où Bhagawati Guha de l'Université de Calcutta, publia le comportement magnétique inhabituel de l'acétate de cuivre.^[32] Ce composé marque le début d'un magnétisme à base moléculaire grâce au concept d'interactions magnétiques intramoléculaires. Et cette transition fut accompagnée de nombreux progrès techniques dans la caractérisation des complexes inorganiques.

La susceptibilité magnétique de l'acétate de cuivre, reproduite dans la Figure 4, présente un maximum entre 250 et 300 K puis tombe à zéro à basse température. Néanmoins, la courbe ne présente pas de transition brusque vers un ordre à longue distance antiferromagnétique et la température de Néel supérieure à 250 K serait de loin la plus

élevée des composés de cuivre connus. De plus, Brebis Bleaney et Klaus Bowers observèrent, l'année suivante, que le spectre de résonance paramagnétique électronique (RPE) de ce composé, correspond à un état excité triplet et à un état fondamental singulet, non magnétique et de près de 300 cm⁻¹ plus stable.^[33] Bowers était vice président des laboratoires Bell aux Etats-Unis, ce qui lui permit de fabriquer des monocristaux de qualité afin que Bleaney, à l'Université d'Oxford, puisse réaliser l'étude RPE. Les résultats de leur étude sont en contradiction avec un état doublet théoriquement prévu pour des ions Cu^{II} isolés.

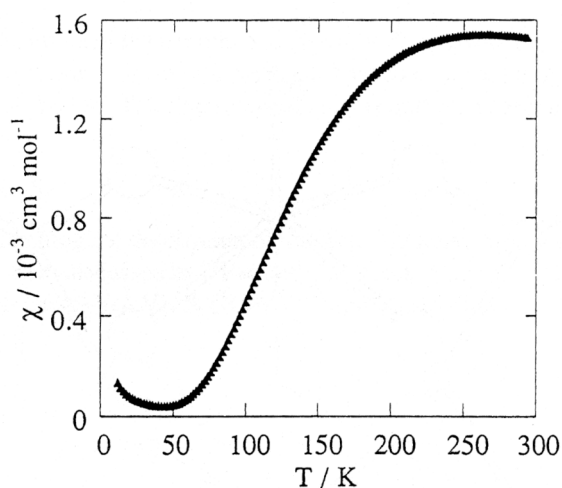


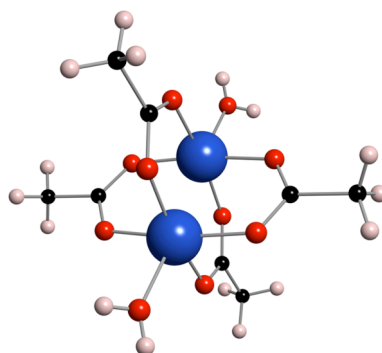
Figure 4. Mesure à basse température, postérieure au travail original de Guha, de la dépendance de la susceptibilité magnétique du composé acétate de cuivre.^[34]

Ils proposèrent alors l'existence de paires de cuivre avec une interaction antiferromagnétique entre les deux centres paramagnétiques. Ce modèle implique ainsi la formation d'un état singulet et d'un état triplet excité. Ces auteurs ont alors adapté l'équation de Van Vleck avec comme origine des énergies l'état triplet, l'état singulet est séparé de celui-ci par la constante d'échange J et les coefficients de Zeeman du second ordre sont considérés nuls. L'équation finale est depuis connue sous le nom de Bleaney-Bowers.

$$\begin{aligned}
 E_{S=1}^{(0)} &= 0 & E_{S=1}^{(1)} &= \pm g\beta \\
 E_{S=0}^{(0)} &= J & E_{S=0}^{(1)} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left[3 + \exp\left(-\frac{J}{kT}\right) \right]^{-1}$$

La structure cristalline, obtenue peu après en 1953, par diffraction des rayons X, confirma cette hypothèse, avec l'existence de dimères isolés $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.^[35] Chacun des cuivres est alors dans une géométrie de pyramide à base carrée avec la molécule d'eau en position apicale, voir la structure en **5**. La formule de Bleaney-Bowers permet de simuler correctement le magnétisme de l'acétate de cuivre. Après un ajustement raffiné par la prise en compte d'impuretés et du paramagnétisme indépendant de la température, on aboutit à une constante d'échange $J = -296 \text{ cm}^{-1}$ pour un $g = 2,09$.^[34] Cette constante d'échange négative stabilise effectivement l'état singulet ce qui concorde avec la chute de la susceptibilité magnétique à basse température.

**5**

Le travail de Bleaney-Bowers eut un impact retentissant sur la communauté scientifique du magnétisme. En juin 2007, la base de données ISI recensait ainsi plus de 1700 citations pour cet article et encore près de 70 citations par an en 2004, 2005 et 2006. Car à la suite de ce composé, l'attention se porta sur d'autres systèmes présentant potentiellement des interactions intramoléculaires. Avec l'équation de Bleaney-Bowers, il fut possible d'ajuster le comportement magnétique de plusieurs dimères de cuivre, de nickel, de chrome, de manganèse et de fer. Cette équation sera d'ailleurs utile pour l'étude magnétique des composés organométalliques du Chapitre III. De plus, la comparaison des différences structurales entre dimères semblables et leurs propriétés magnétiques mesurées

« sonne » le départ des études de corrélation entre la constante de couplage J et la structure du composé. Car depuis cette étude séminale, il apparaît crucial de posséder une caractérisation claire, notamment de la structure cristalline dans le but d'obtenir un schéma cohérent des interactions intramoléculaires.

L'étude de ce dimère vit aussi naître un débat concernant la nature directe ou non de l'interaction magnétique. Comme Heisenberg a montré que l'effet d'échange est lié au recouvrement entre les fonctions d'ondes des deux électrons, une interaction directe dépend directement de la distance Cu...Cu. Cette distance est de l'ordre de 2,4 Å dans l'acétate de cuivre et laisse penser à un mécanisme d'échange direct faible. Toutefois, les données recueillies pour les autres dimères de cuivre confirment l'existence d'interactions antiferromagnétiques malgré des distances longues entre les cations. Avec l'acétate de cuivre, le mécanisme d'interaction indirecte, c'est-à-dire au travers des ponts liants, se confirma. Il fut proposé dès 1934, dans un article en français par Hendrik Kramers.^[36] Ce dernier était d'ailleurs nommé cette même année à Leyde à la place du Professeur Ehrenfest. Avant l'étude sur l'acétate de cuivre, le modèle d'échange indirecte avait été utilisé pour la première fois par Néel en 1948.^[25] Cependant, le premier à développer une théorie de l'échange au travers des ligands est Philip Anderson, ancien étudiant de Van Vleck, travaillant en 1950 au laboratoire Bell dans le New Jersey.^[37] Afin de distinguer ce phénomène du mécanisme d'échange direct, il le désigne à l'époque sous le terme de *superéchange*. Mais dans le magnétisme moléculaire, nous rencontrerons principalement des interactions de superéchange. Pour cette raison, dans cette thèse, le terme d'interaction d'échange désigne généralement un mécanisme d'échange indirect.

L'acétate de cuivre représente donc un jalon important dans l'histoire de la chimie du magnétisme, de par la prise de conscience du rôle primordial de la structure au niveau moléculaire et par conséquent, de celui des ligands. Des années 1950 au milieu des années 1980, se définit le domaine de recherche de la magnétochimie avec une période intense de collecte de données expérimentales concernant les propriétés magnétiques des composés de métaux de transition. Pour la plupart, il s'agit de composés mononucléaires ou dinucléaires (on utilise ici le mot *nucléaire* en référence aux seuls cations de métaux de transition) et les livres de cette époque décrivent la corrélation entre la structure électronique du cation, sa géométrie et les propriétés magnétiques du composé.^[38-40]

Comme les systèmes sont simples, ils permettent d'établir de nombreuses règles concernant par exemple, le couplage spin-orbite en fonction de la configuration électronique ou l'impact de la déformation de Jahn-Teller sur le magnétisme. De fait, ces livres se présentent comme des catalogues descriptifs des propriétés magnétiques observées, élément après élément, pour la première série des métaux de transition comme des séries suivantes et des terres rares.^[38-40] Sans vouloir renier l'importance de ce travail, on peut considérer que la magnétochimie est principalement l'utilisation de mesures physiques du magnétisme dans le but d'obtenir des informations sur la structure d'un composé.^[41] Au contraire, le magnétisme moléculaire qui se développe à partir des années 1980, est l'utilisation des outils de la chimie dans le but d'obtenir certaines propriétés magnétiques.

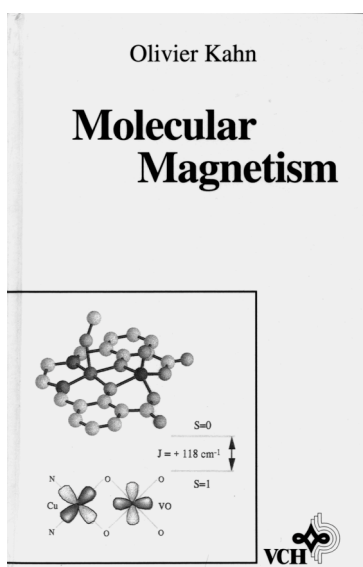
I.8 Le magnétisme à base moléculaire

« At this stage, it is probably necessary to specify the scope of molecular magnetism. Molecular magnetism deals with the magnetic properties of isolated molecules and assemblies of molecules. These molecules may contain one or more magnetic centers. Assemblies of molecules are most often found in molecular crystals with very weak interactions between the molecular entities. »^[34]

O. Kahn, *Molecular Magnetism*.

Cette définition très générale symbolise ce domaine de recherche récent, actif et qui touche fondamentalement à plusieurs disciplines. Car l'idée d'utiliser les outils de synthèse de la chimie, pour obtenir les propriétés magnétiques voulues, suppose un dialogue important entre chimie et physique, entre théorie et expérience. De fait, le premier événement majeur qui, peut-être, correspond au vrai départ du magnétisme moléculaire est l'école d'été de 1983 organisée en Italie par l'OTAN.^[41, 42] Cette rencontre entre chimistes et physiciens avait justement pour thème central les corrélations magnétostructurales. Les comptes rendus de ce congrès furent maintes fois cités. Cependant, la naissance du magnétisme moléculaire est surtout marquée par la personnalité de celui qui fut son porte-drapeau, Olivier Kahn. Au delà de son apport scientifique, on reconnaît à Olivier Kahn un travail plus grand encore de visionnaire, d'inspirateur et de pédagogue. Visiblement un

professeur remarquable, il propagea son enthousiasme en une synthèse rationnelle de nouveaux objets magnétiques à un auditoire qui dépasse les cadres de l'Université d'Orsay ou du Laboratoire des Sciences Moléculaires de Bordeaux.^[42] Car une vraie communauté internationale reconnaît Olivier Kahn comme un mentor et son livre de 1993, *Molecular Magnetism* (voir **6**), comme l'ouvrage de référence, comme la définition même de ce domaine de recherche.^[34] Malheureusement, il est décédé subitement en décembre 1999, à seulement 57 ans.

**6**

Malgré la jeunesse du magnétisme moléculaire, son champ d'action interdisciplinaire et l'engouement qu'il suscite rendent impossible un résumé complet de l'ensemble de ses découvertes et de ses applications. Avant d'aborder l'objet d'étude central de cette thèse, que sont les interactions magnétiques au sein de molécules isolées, ce qui ne représente qu'une partie du magnétisme moléculaire, nous allons simplement survoler rapidement quelques résultats importants de ce domaine. Le premier objectif du magnétisme fut de fabriquer un aimant à partir de briques moléculaires à l'opposé des systèmes périodiques ioniques ou métalliques rencontrés traditionnellement.

Or, l'histoire des premiers aimants à base moléculaire obtenus par voie rationnelle illustre parfaitement l'originalité de la méthode d'Olivier Kahn. Car, pour ne pas s'en remettre au hasard, la synthèse a débuté par le développement en 1976, d'un modèle

théorique simple.^[43] Ce modèle, dit de Kahn-Briat est par ailleurs important pour le reste de la thèse, il est donc détaillé au chapitre suivant avec les autres outils théoriques. Rappelons juste que ce modèle prévoit une contribution antiferromagnétique de l'interaction, proportionnelle au recouvrement entre les orbitales magnétiques. Ces dernières correspondent aux orbitales moléculaires occupées par un seul électron et elles sont principalement localisées sur les cations métalliques. Il suffit donc d'observer la forme de ces orbitales pour se faire une idée sur la nature de l'interaction. Ou bien, en raisonnant dans l'autre sens, il s'agit de choisir le métal et les ligands en fonction de la configuration électronique désirée. De fait, le modèle de Kahn-Briat implique que si les orbitales magnétiques localisées sur chacun des centres sont orthogonales, la contribution antiferromagnétique est nulle et l'interaction est ferromagnétique.

Si sur le papier cela semble simple, il faut noter que dans la nature, on rencontre généralement des interactions antiferromagnétiques et la plupart des aimants naturels sont des composés ferrimagnétiques. Ainsi, l'idée originale de Kahn fut de tester le modèle théorique par la construction d'un système dinucléaire ferromagnétique, ayant des orbitales magnétiques orthogonales par symétrie. En 1980 et 1982, fut publiée une série de complexes avec différentes combinaisons de métaux de transition coordonnés par un ligand macrocyclique.^[44, 45] La combinaison Cu^{II} , $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$ est représenté dans la Figure 5. L'orbitale magnétique centrée sur l'atome de cuivre, de symétrie e_g , est orthogonale à l'orbitale magnétique de type t_{2g} localisée sur le vanadium. Comme le prévoit le modèle de Kahn-Briat, l'interaction mesurée est ferromagnétique avec une constante d'échange $J = +118 \text{ cm}^{-1}$.^[45] Ce résultat est d'ailleurs mis en exergue sur la couverture de son livre, paru onze ans plus tard (voir **6**).^[34]

Cependant, ce type de complexe, difficile à obtenir, ne se prête guère à une extension à trois dimensions. Il y aura forcément une perte de symétrie qui favorise le recouvrement entre orbitales magnétiques. La solution proposée par Kahn fut de rechercher alors à former un réseau ferrimagnétique, en conservant l'approche rationnelle liée aux orbitales magnétiques localisées.^[46, 47] L'extension de ces principes à une chaîne ferrimagnétique fut obtenue en 1984, par Michel Verdaguer et Alain Gleizes, deux collaborateurs d'Olivier Kahn à Orsay.^[48] Finalement, le passage au réseau tridimensionnel demandera beaucoup d'astuce et de travail d'ingénierie, car les premiers résultats

aboutissaient à un état antiferromagnétique avec les moments magnétiques des chaînes se compensant mutuellement.^[42, 49] L'équipe de Kahn a donc travaillé sur les positions des liaisons hydrogène pour provoquer un décalage entre les chaînes, former un réseau tridimensionnel et obtenir ainsi en 1988, le premier aimant bimétallique synthétisé par voie rationnelle.^[50] Un fragment de la chaîne est représenté dans le Figure 6a. Toutefois, sa température de Curie est très faible, autour de 5 K. Selon la théorie de Néel, cette température dépend du nombre de voisins et des constantes d'échange J . Ainsi, dans l'absolu, il faut un nombre important de voisins avec des interactions magnétiques fortes.^[25]

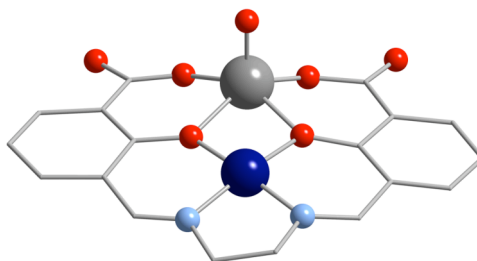


Figure 5. Représentation du complexe [CuVO(fsa)en], où H₄(fsa)en signifie N,N'-(2-hydroxy-3-carboxybenzilidene)-éthanediamine. Les sphères de couleur bleu, gris, rouge et bleu clair correspondent respectivement aux éléments cuivre, vanadium, oxygène et azote. Les atomes de carbone sont représentés en cylindre et les atomes d'hydrogène sont masqués.

Alors, inspiré par les idées de Kahn, Verdaguer travailla sur un réseau tridimensionnel qui possède deux sites de coordination différents et une géométrie favorable à des interactions fortes dans les trois dimensions. Obtenus à partir d'un précurseur hexacyanométalate, de formule type [M^{III}(CN)₆]³⁻ et soit un autre cation de métal de transition M^{III} soit une combinaison de cations de numéros d'oxydation moins élevés, ces systèmes forment des structures cubiques face centrée connues sous le nom de bleus de Prusse. Dans la Figure 6b, le composé CsMn[Cr(CN)₆] illustre cette famille et on distingue clairement les deux sites hexacoordinés, soit par les atomes de carbone, soit par les atomes d'azote.^[51] Cette riche famille de complexes de type bleu de Prusse possède une longue histoire indépendante du magnétisme, mais dans le domaine qui nous intéresse, le composé le plus connu est apparu en 1995, avec pour formule

$[V^{II}_{0,42}V^{III}_{0,58}(Cr(CN)_6)_{0,86}] \cdot 2H_2O$.^[52] Il fut le premier aimant à base moléculaire issue de la voie rationnelle dont la température de Curie dépasse les 300 K. En 1999, l'équipe de Gregory Girolami, à l'Université de l'Illinois, peaufina la synthèse avec comme résultat un aimant de composition semblable et de température de Curie $T_c = 376$ K.^[53] Il est important de préciser que ce comportement magnétique repose sur la fraction de vanadium oxydé à l'air en V^{III} , par conséquent son aimantation est très faible.^[54] De plus, aucune structure cristalline par diffraction des rayons X, ne fut obtenue pour ces composés, d'où le choix d'un autre système pour la Figure 6b.

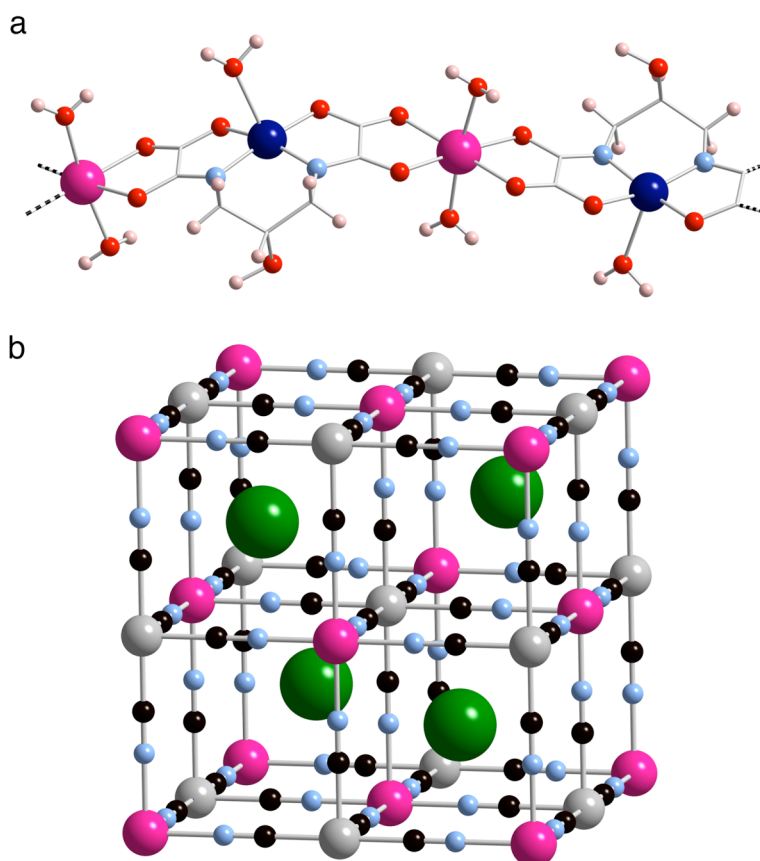


Figure 6. Représentation d'un fragment de la chaîne ferrimagnétique (a) $Mn(H_2O)_2[Cu(1,3\text{-propylène-bisoxamato})(H_2O)] \cdot 2H_2O$ et du composé de type bleu de Prusse (b) $CsMn[Cr(H_2O)]$.^[50, 51] Les atomes sont représentés en sphère de couleur, bleu (cuivre), rose (manganèse), gris (chrome), vert (césium), bleu clair (azote), rouge (oxygène), noir (carbone) et blanc (hydrogène). Dans le cas (a) les carbones sont représentés en mode cylindrique.

Alors que l'école de Kahn travaillait en 1987 sur les ponts hydrogène de la chaîne de cuivre-manganèse, de la Figure 6a, Joel Miller de l'Université de l'Utah, en partenariat avec Arthur Epstein de l'Université d'État de l'Ohio, publièrent le premier aimant à base moléculaire de synthèse. C'est un composé basé sur la combinaison d'un cation organométallique decaméthylcyclopentadiène ferricinium $[\text{FeCp}^*_2]^+$ et d'un radical anion organique le tétracyanoéthylène, noté TCNE.^[55] Ce composé forme des chaînes alternées, voir Figure 7, de cations organométalliques et d'anions organiques. La longue distance entre les deux électrons célibataires est responsable du ferromagnétisme observé. Même si la température de Curie de ce composé est aussi très faible, autour de 5 K, il symbolise l'émergence de la chimie organométallique et organique dans le magnétisme.^[41, 56-58]

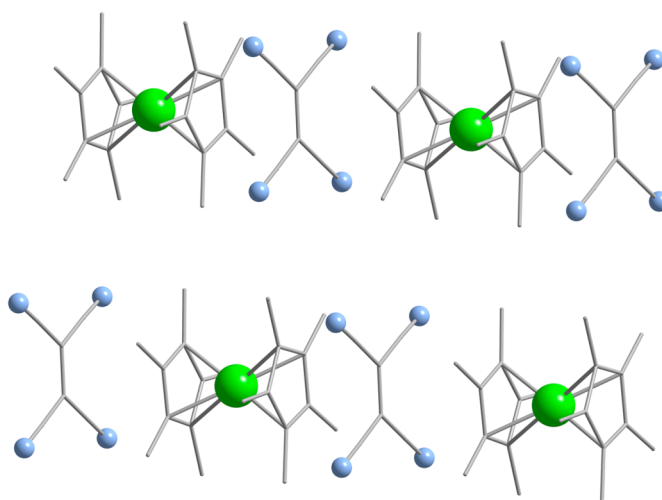


Figure 7. Représentation de l'aimant à base moléculaire $[\text{FeCp}^*_2][\text{TCNE}]$ avec en vert les atomes de fer et en bleu ceux d'azote.

Cette petite révolution démarra véritablement en 1967. Quand d'une part, Koichi Itoh de l'Université d'Osaka et Wasserman *et al.* des laboratoires Bell dans le New Jersey, constatèrent par RPE que certains radicaux organiques présentent des états fondamentaux de haut spin^[59, 60] et d'autre part, on découvrit des interactions ferromagnétiques entre dimères de radicaux organiques comme dans le cas du galvinoxyl par Kazuo Mukai de l'Université Ehime à Matsuyama au Japon ou comme dans le cas du tanol par Henri Lemaire et André Rassat du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.^[57, 61, 62] Ces deux radicaux sont représentés dans la Figure 8. Ces avancées de 1967 sont particulièrement importantes puisque elles contredisent l'idée d'un magnétisme lié aux seules orbitales d et

f. Pourtant, ces interactions ferromagnétiques sont surprenantes car on avait jusque là uniquement observé des interactions antiferromagnétiques fortes entre radicaux de type tétracyanoquinodiméthane, TCNQ dans la Figure 8, que l'on justifiait par le recouvrement entre ces orbitales magnétiques, favorisé par la délocalisation de celles-ci sur plusieurs atomes.^[30, 57] Le modèle théorique attaché aux interactions dans les systèmes conjugués repose sur le mécanisme de polarisation de spin qui fut développé par Harden McConnell de l'Université de Stanford en Californie.^[63] Pour son aimant de 1987, Miller se basa sur ces travaux et choisit le radical TCNE pour sa densité de spin plus concentrée.^[64]

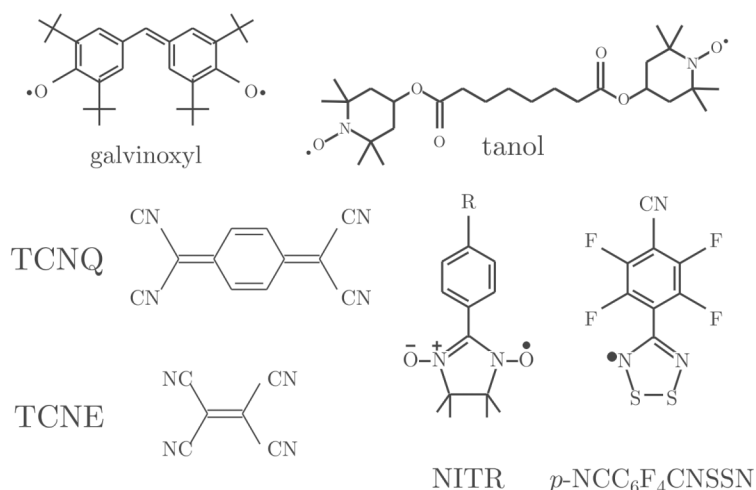


Figure 8. Structures de certains radicaux organiques utilisés en magnétisme moléculaire.

Le premier aimant purement organique fut plus difficile à concrétiser. Publié en 1991, il est composé d'un radical nitronyl nitroxide, où l'électron célibataire est réparti entre les deux fonctions NO (voir Figure 8). Malheureusement, le composé de Tamura *et al.* de l'Université de Tokyo présente une température de Curie de 0,65 K et un ordre magnétique pour une seule des phases du cristal.^[65] De l'autre côté du Pacifique, Miller et Epstein, obtenait cette même année 1991, le premier aimant à base moléculaire à température ambiante.^[66] En poursuivant la même voie organométallique, ils sont partis d'un complexe $V(C_6H_6)_2$, isostructural au $FeCp^*_2$ qui après réaction avec le radical TCNE, semble, car il est amorphe, aboutir au composé $V(TCNE)_x$. Robin Hicks de l'Université de Victoria au Canada, publia très récemment une série de composés amorphes issus de cette voie organométallique, de formule type $Ni_2AO_x(H_2O)_y(OH)_z$ où A est un radical organique

comme le TCNE ou le TCNQ et dont les températures de Curie dépassent les 400 K.^[67] Il est intéressant de noter qu'aucun composé du magnétisme moléculaire qui présente une température de Curie supérieure à 300 K, n'a jamais pu être caractérisé par diffraction des rayons X ! Remarquons aussi que dans la voie des aimants purement organiques, celui qui possède, à l'heure actuelle, la température de Curie la plus élevée, de $T_c = 35$ K, repose sur un radical soufré, noté *p*-NCC₆F₄CN₂SSN dans Figure 8 et fut décrit en 1997 par Palacio *et al.*^[68]

Au delà, de la recherche d'un nouvel aimant qui simule les propriétés des composés solides, le magnétisme à base moléculaire désire aussi cumuler les caractéristiques physiques inédites des complexes de coordination et des radicaux organiques, afin de créer des systèmes magnétiques polyfonctionnels. Le champ d'application devient alors immense, avec de nombreux groupes de recherche impliqués. Olivier Kahn avait, par exemple, dédié un chapitre dans son livre, à l'effet de bistabilité causé parfois par l'effet de transition de spin et c'est un sujet de recherche qu'il poursuivait activement jusque vers la fin de sa vie.^[34, 69] Il y a d'ailleurs un chapitre sur les complexes de transition de spin dans le premier volume de la série de livres édités par Joel Miller et Marc Drillon, série qui présente les avancées du magnétisme moléculaire du début des années 2000.^[70] L'école de Kahn s'est aussi beaucoup intéressée à l'interaction entre lumière et magnétisme avec la possibilité de contrôler le comportement magnétique du composé en fonction de l'exposition à la lumière.^[71-74] De fait, l'effet de transition de spin induit par la lumière, nommé effet LIESST, fut découvert en 1984 par Silvio Decurtins et Philipp Gülich à l'Université de Mainz en Allemagne.^[75] On peut aussi signaler la recherche active d'aimants chiraux, par les groupes de Michel Verdaguer à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris ou de Katsuya Inoue à l'Université d'Hiroshima.^[54]

L'incorporation des radicaux organiques dans le magnétisme moléculaire multiplie aussi les possibilités de fonctionnalités, car les réseaux de radicaux sont généralement des matériaux doux, les chaînes ont tendance à se dimériser sous l'action d'un champ magnétique, phénomène appelé transition de Spin-Peierls et certains composés forment des chaînes de dimères appelées échelles de spin.^[30, 70, 76, 77] De plus, le XXe siècle correspond aussi à la découverte des premiers composés organiques conducteurs et même supraconducteurs dont les plus célèbres exemples dérivent du BEDT-TTF,

bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène.^[78] Il faut alors citer le composé qui mélange propriétés électriques et magnétiques, obtenu par le groupe d'Eugenio Coronado à Valence en Espagne. Publié en l'an 2000, il s'agit d'un composé hybride organique/inorganique, formé de plans magnétiques bimétalliques liés par des ponts oxalato, $[\text{CrMn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, intercalés par des couches conductrices de cations BEDT-TTF.^[70, 79]

I.9 Le Mn_{12} , premier aimant unimoléculaire

Toutefois, l'approche du magnétisme moléculaire qui nous intéressera tout particulièrement est celle de la magnétochimie de dimension zéro. On parle de dimension zéro, car il ne s'agit pas de construire un système périodique mais bien d'obtenir des molécules isolées se comportant comme un aimant. Mais commencer par l'objectif des synthèses actuelles est un anachronisme car l'histoire de ces aimants unimoléculaires débuta par l'obtention en 1980, en toute discrétion par Tadeusz Lis, de l'Université de Wrocław en Pologne, d'un complexe possédant douze cations de manganèse, reliés par des ponts oxo et acétates.^[80]

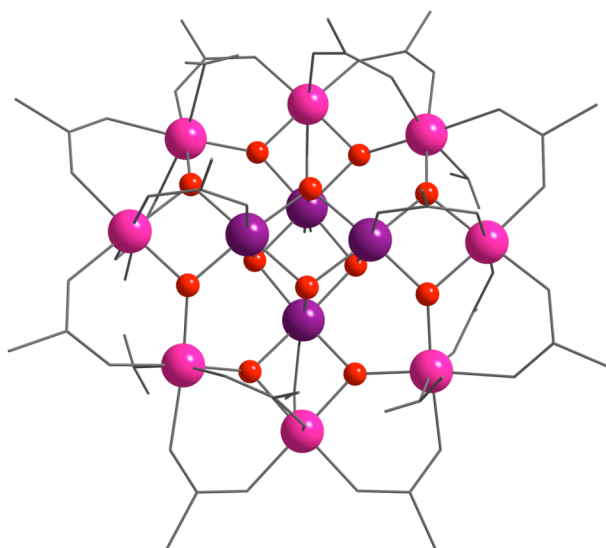
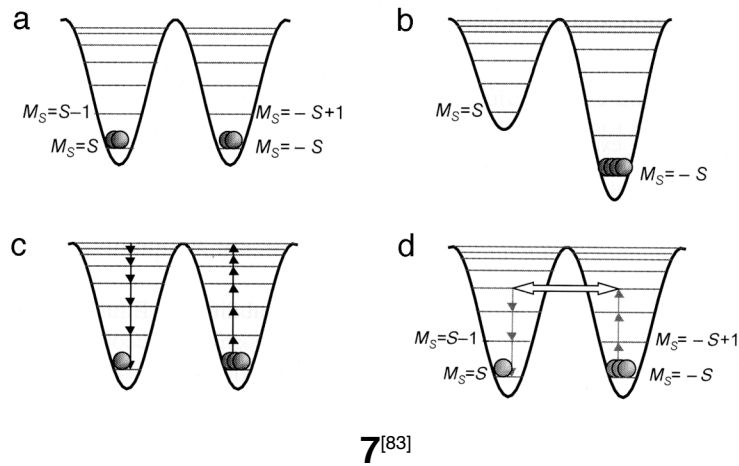


Figure 9. Structure du Mn_{12} où sont représentés en sphères les cations Mn^{IV} (pourpres), Mn^{III} (roses) et les seuls oxygènes (rouges) des ponts oxo, les autres atomes sont représentés par des cylindres sauf les hydrogènes qui sont masqués.

Sa formule est $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, mais, comme pour l'ensemble des complexes polynucléaires présentés dans cette thèse, nous le désignerons simplement à partir des seuls cations métalliques, soit le Mn₁₂. Ce diminutif englobe de fait l'ensemble des dérivés qui possèdent ce même cœur $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]^{x+}$. La structure de ce composé est représentée dans la Figure 9, où ce cœur est mis en valeur. Les quatre cations Mn^{IV} forment un cubane au centre, entouré d'une couronne de huit ions Mn^{III} liés à ce cubane par des ponts oxo et carboxylato.

Le Mn₁₂ devint célèbre une décennie après sa synthèse quand fut déterminé le spin $S = 10$ de l'état fondamental et l'existence d'une lente relaxation de son moment magnétique à basse température, par Roberta Sessoli et Dante Gatteschi de l'Université de Florence.^[81, 82] Ce complexe quand il est conservé sous une température de 2 K, est capable de garder son aimantation pendant plusieurs mois. C'est ainsi que l'on découvrit, au début des années 1990, cet objet mésoscopique présentant un cycle d'hystérésis magnétique à l'image d'un aimant classique et que l'on désigne sous le nom d'aimant unimoléculaire ou *single molecule magnet*. Comme il n'y a pas de domaines, le cycle d'hystérésis est dû au phénomène de relaxation du moment magnétique de la molécule c'est à dire à l'inversion de son aimantation qui dépend de l'anisotropie magnétique du système. Pour un composé de spin S différent de zéro à l'état fondamental, il peut y avoir une levée de dégénérescence, sans champ magnétique, des différents états M_s de la molécule (voir **7a**). Cette séparation en énergie dépend principalement de l'un des paramètres d'éclatement en champ nul noté D et associé à l'anisotropie magnétique. De façon générale, l'énergie séparant les états $M_s = S$ et $M_s = 0$, c'est à dire la barrière totale, dépend du produit DS^2 .



Si l'on applique un champ magnétique H_z selon l'axe de facile aimantation, l'hamiltonien du système s'écrit :^[83]

$$\hat{H} = D[S_z^2 - S(S+1)/3] + g\mu_B H_z S_z \quad (15)$$

Le champ magnétique déstabilise les états de multiplicité opposés au champ H_z et force la saturation de l'aimantation des molécules (**7b**). Si le champ appliqué disparaît, il y aura relaxation du moment magnétique et le temps de relaxation dépendra de la barrière énergétique (**7c**). Le signe de D joue aussi un rôle important, puisqu'il détermine le nombre quantique de spin M_s correspondant à l'état fondamental. Quand D est positif, les états de plus basses énergies seront ceux des M_s les plus petits et inversement pour D négatif, où $M_s = S$ sera l'état fondamental. Bien sûr, pour obtenir un aimant, l'on désire la composante M_s maximale comme état fondamental et donc un D négatif. On recherche alors à maximiser le produit DS^2 pour éviter le saut de la barrière énergétique et avoir un effet de relaxation du moment magnétique lent. Pour un système simple le phénomène de relaxation de l'aimantation en fonction du temps suit une loi exponentielle :^[83]

$$M_z(t) = M_z(t=0)\exp(-t/\tau) \quad (16)$$

où τ représente le temps de relaxation dont la dépendance en fonction de la température doit, pour un aimant unimoléculaire, suivre une loi d'Arrhénius. De plus, on mesure généralement le phénomène de relaxation de l'aimantation par l'évolution de la partie complexe de la susceptibilité magnétique en courant alternatif, χ'' , sous différentes

fréquences du champ magnétique. Une dépendance de χ'' avec la fréquence est considérée comme un autre trait caractéristique d'un aimant unimoléculaire. Le maximum de χ'' permet de connaître la fréquence de la relaxation du moment magnétique.^[83]

Mais on a aussi remarqué que ces systèmes possèdent des effets quantiques. Ainsi, le Mn₁₂ est à l'origine de la première constatation expérimentale, notamment à l'Université de Barcelone, de l'effet tunnel de l'aimantation induit par effet thermique (voir **7d**).^[84, 85] Ces molécules ne sont donc pas totalement équivalentes à un aimant classique. La physique complexe de ce phénomène dépasse le cadre de ce chapitre.^[41, 83] Nous pouvons juste signaler, que le changement d'aimantation par effet tunnel, s'observe sur la courbe d'hystérésis, par la formation d'escaliers. Induit par la température, il y a peuplement de certains états excités, c'est à dire de $S < 10$ et pour ces niveaux la barrière d'énergie est plus faible. Alors quand le champ appliqué fait correspondre en énergie, ces états peuplés à des états de l'autre côté de la barrière, voir **7d**, il peut y avoir effet tunnel avec le peuplement soudain, par avalanche, d'états de M_s de signe contraire. La courbe expérimentale correspondant au complexe Mn₁₂ est reportée dans la Figure 10, où les différents sauts sont clairement visibles.

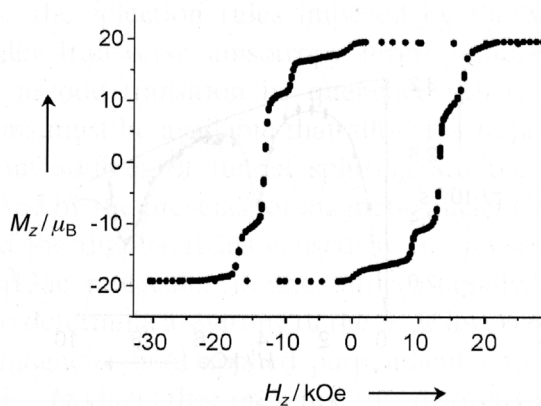


Figure 10. Courbe de l'hystérésis magnétique pour un monocristal de Mn₁₂ avec un champ parallèle à l'axe tétragonal, à 2,1 K.^[83]

À l'image de l'acétate de cuivre, l'étude du Mn₁₂ a bénéficié énormément d'avancées technologiques importantes. Depuis les années soixante, des progrès immenses ont accompagné la résolution des structures cristallines et c'est un point fondamental pour

toute étude. Pareillement, la mesure des propriétés magnétiques des composés connue un gain en précision avec l'arrivée au milieu des années 1990 du magnétomètre micro-SQUID.^[86, 87] Puisque la taille des systèmes étudiés en magnétisme moléculaire se limite souvent à quelques centaines d'atomes, il fallait un appareil permettant des mesures sur un nombre toujours plus réduit de moments magnétiques. Et la recherche en ce domaine est dépendante d'appareils dont la résolution converge vers ces dimensions nanoscopiques. Il est donc logique de voir se développer à Grenoble, un appareil nano-SQUID prévu pour mesurer le comportement magnétique de molécules isolées.^[88] Nous pouvons aussi souligner les progrès en spectroscopie RPE, déjà utilisée par Bleaney et Bowers, mais dont les champs disponibles aujourd'hui, de plus en plus forts, permettent une précision toujours plus grande et fournissent ainsi des indications sur l'anisotropie du système.^[89] Finalement la technique moderne mais onéreuse par son appareillage peu commun, de la diffraction des neutrons polarisés permet une mesure directe des moments magnétiques locaux.^[70]

I.10 L'après Mn₁₂

Après la découverte des propriétés du Mn₁₂, un autre composé présenta de semblables caractéristiques. Ce complexe, nommé Fe₈, de formule [Fe₈O₂(OH)₁₂(tacn)₆]Br₈, est composé de huit cations Fe^{III} liés par des ponts oxo et hydroxo. Il est représenté dans la Figure 11. À l'image du Mn₁₂, les propriétés magnétiques du Fe₈ furent observées bien après –quinze ans– sa synthèse. Le spin total à l'état fondamental $S = 10$ est identique à celui du Mn₁₂, mais le paramètre d'anisotropie D est plus deux fois plus petit. Il fut possible toutefois de confirmer ces phénomènes de relaxation du moment magnétique et d'effet tunnel de l'aimantation.

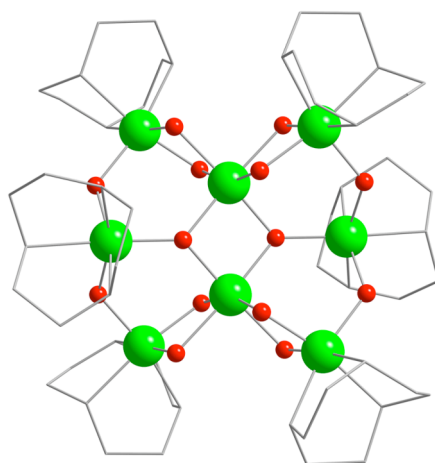


Figure 11. Représentation de la structure du Fe₈, les sphères vertes et rouges correspondent respectivement aux cations Fe^{III} et aux oxygènes des seuls ponts oxo et hydroxo, les azotes et les carbones sont indifféremment représentés en cylindres et les hydrogènes sont masqués.

Les complexes Mn₁₂ et Fe₈ étant les premiers de leur espèce, ils sont considérés comme les modèles des aimants unimoléculaires. Pour cette raison, il existe beaucoup plus d'aimants unimoléculaires de manganèse et de fer que de tout autre élément. Car depuis dix ans, d'autres aimants unimoléculaires de manganèse, de fer, de nickel, de chrome et de terre rares furent obtenus plus ou moins fortuitement.^[90] Néanmoins, seul un très récent complexe, le Mn₆, semble présenter une température de blocage plus élevée que les 3 K du Mn₁₂.^[91, 92] Cela représente la première limitation à toute application pratique des aimants unimoléculaires. Nous avons vu que le produit DS^2 gouverne ce pouvoir de rémanence et si l'anisotropie D , souvent très faible, est la cause des performances décevantes des nouveaux candidats, la recherche d'un spin total à l'état fondamental supérieur à la dizaine fut largement couronnée de succès. Même si dans de nombreux cas, le composé n'est alors pas un aimant unimoléculaire.

Le premier complexe présentant un spin total à l'état fondamental, supérieur à 15 fut le complexe Fe_{19} avec un $S = 33/2$, synthétisé par le groupe d'Annie Powell de l'Université de Karlsruhe en Allemagne, en l'an 1995 sous forme de mélange $\text{Fe}_{17}/\text{Fe}_{19}$ puis seul en l'an 2000.^[93, 94]

Cette même année 2000 voit apparaître deux complexes de spin 39/2 de formules similaires, le complexe Mn_9Mo_6 (le spin proposé initialement pour ce composé était de 51/2) et le complexe Mn_9W_6 , en provenance d'une part, du groupe de Silvio Decurtins de l'Université de Bern en Suisse et d'autre part, du groupe de Kazuhito Hashimoto de l'Université de Tokyo.^[95-97]

Trois ans plus tard, une collaboration franco-anglaise publie le composé Fe_{14} de spin $S = 23$.^[98] Dès l'année suivante le groupe de George Christou en Floride obtient l'aimant unimoléculaire nommé Mn_{25} , de spin $S = 51/2$, représenté dans la Figure 12a. En changeant un des ligands de départ, ce complexe est passé tout récemment à un état fondamental $S = 61/2$.^[99, 100]

Néanmoins, le record actuel pour une molécule est un spin $S = 83/2$, soit plus de quatre fois le spin à l'état fondamental du Mn_{12} . Ce complexe Mn_{19} , représenté à la Figure 12, possède dix-neuf atomes de manganèse et il fut synthétisé dans le groupe d'Annie Powell, onze ans après le complexe Fe_{19} .^[101] Ces deux complexes, Mn_{25} et Mn_{19} seront étudiés aux Chapitres VII et VIII de cette thèse.

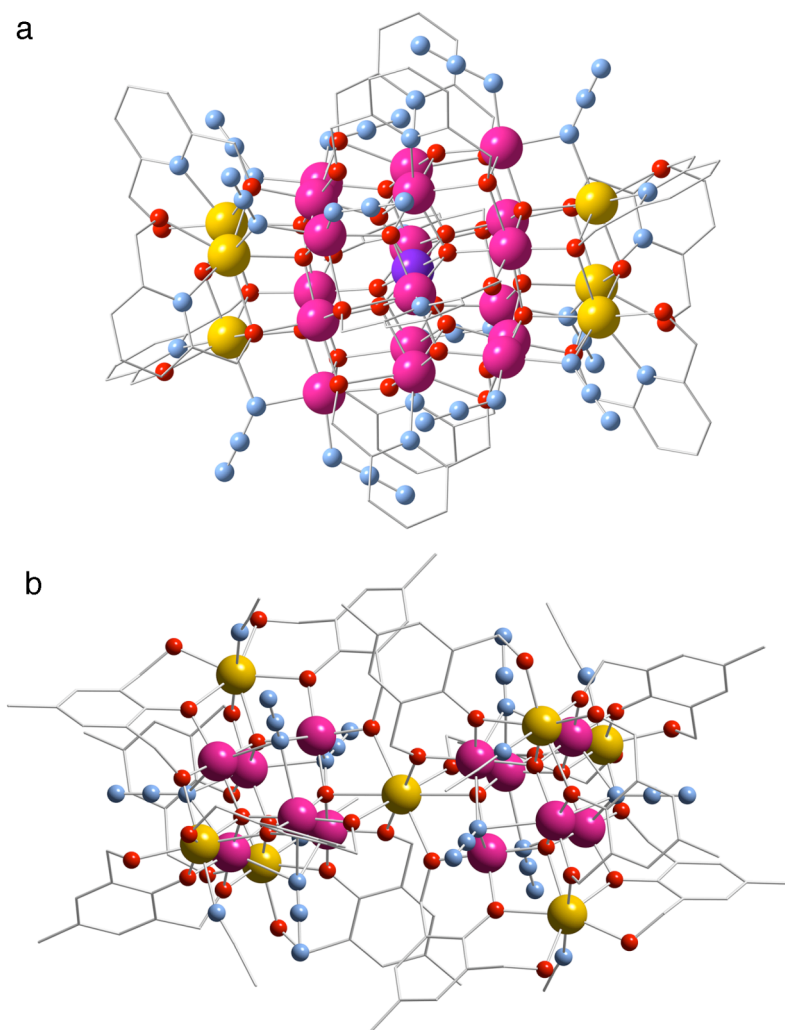


Figure 12. Représentation des structures du Mn₂₅ (a), Mn₁₉ (b). Les cations Mn^{II}, Mn^{III} et Mn^{IV} sont respectivement représentés par des sphères jaunes, roses et pourpres. Les atomes d'oxygène et d'azote correspondent aux sphères rouges et bleues, les carbones sont représentés en cylindres et les hydrogènes sont masqués.

Bien entendu, la structure de ces composés est liée à la méthode de synthèse et malheureusement, l'obtention actuelle de ces complexes est, à l'image de leurs pères fondateurs, largement due au hasard.^[90, 102] Pour la plupart, ils sont le fruit d'un procédé d'auto assemblage gouverné par cette sagesse accidentelle qu'Horace Walpole introduisit sous le nom de *Serendipity*. Car le procédé de synthèse implique généralement un sel métallique mélangé en milieu basique à une solution de ligands pouvant coordonner plusieurs cations métalliques et devenir les ponts liants d'un cluster métallique en

croissance, par exemple les ponts oxo, oxalato, carboxylato ou cyano et azido. La phase de condensation est arrêtée par l'apport de ligands terminaux tels que les pyridines, les diketones, les nitriles et les alcools. Le résultat de cette réaction dépend de nombreux paramètres, des ligands choisis, des contre ions présents, du solvant utilisé, de la stoechiométrie, des états d'oxydation et des conditions physiques de la réaction. Par conséquent, la molécule obtenue, sa nucléarité, sa géométrie et son spin sont imprévisibles ! Parmi les résultats les plus étonnants, on peut citer par exemple la roue immense de Mn_{84} de George Christou, représentée dans la Figure 13. De même, le groupe de Richard Winpenny à Manchester a obtenu, parmi de nombreuses topologies étonnantes, d'autres complexes en forme de roue, dont les versions bimétalliques, comme le Cr_7Ni , pourraient servir comme d'éventuels objets pour l'informatique quantique.^[102-106]

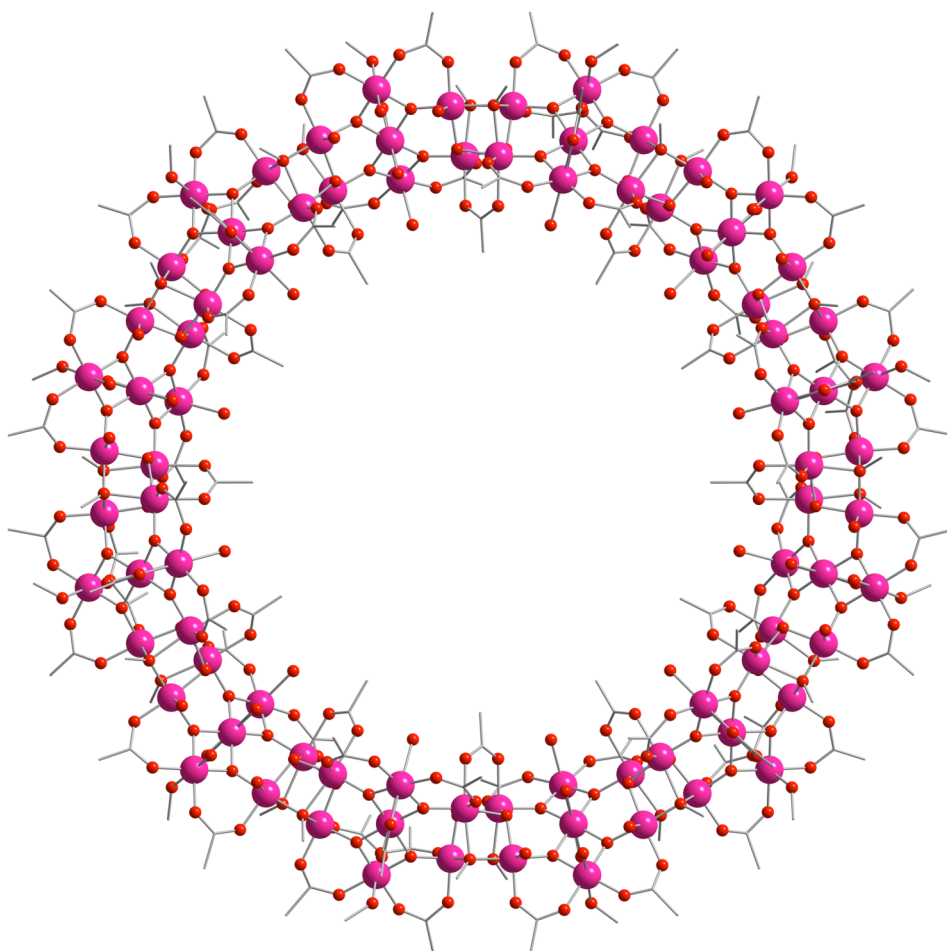


Figure 13. Représentation de la structure du Mn_{84} . Les atomes de manganèse et d'oxygène correspondent aux sphères roses et rouges. Les carbones sont représentés en cylindres et les hydrogènes sont masqués.

Si on attribue à *Serendipity*, l'immense majorité des aimants unimoléculaires connus, le travail expérimental cherche tout de même, à contrôler ou guider la chance par l'utilisation de d'éléments de départ qui sont eux-mêmes de petits complexes polynucléaires de trois ou quatre cations métalliques. Par cette méthode, ce fragment initial est reproduit plusieurs fois dans le résultat final. Ou bien, on peut avoir recourt à des ligands polydentés plus complexes où la disposition des cations est prédéterminée. Ainsi, le magnétisme moléculaire utilise alors les techniques de la chimie supramoléculaire pour faire de l'architecture moléculaire, dont de beaux exemples sont les grilles carrées de plusieurs cations de côté. Ces grilles sont principalement dues à Jean-Marie Lehn à Strasbourg et Laurence Thompson à St John's au Canada.^[107-110] Ces grilles planes sont propices à un dépôt sur des surfaces comme le montre la Figure 14 où une grille [3x3] de type $[\text{Mn}^{\text{II}}_9\text{L}_6](\text{ClO}_4)_6$ est représentée à côté de mesures, après dépôt sur une surface, de microscopie par effet tunnel (STM) et de spectroscopie par effet tunnel induit par un courant (CITS).^[108] L'objectif d'un dépôt contrôlé d'aimants unimoléculaires sur des surfaces, est aussi étudié par de nombreux groupes, Andrea Cornia à Modène en Italie, Talal Mallah à Orsay, Jaume Veciana et Eugenio Coronado, respectivement à Barcelone et Valence en Espagne.^[111-114] Car il ouvrirait la voie à de nombreuses applications technologiques...

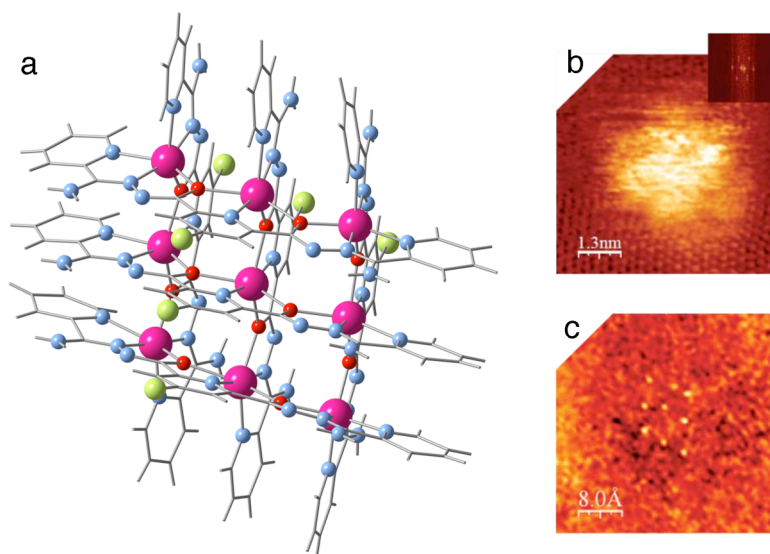


Figure 14. Représentation (a) de la structure cristalline d'une grille [3x3] de type $[\text{Mn}^{\text{II}}_9\text{L}_6](\text{ClO}_4)_6$ et images topographiques par mesures expérimentales STM et CITS.^[108]

La recherche des molécules aimants a ainsi engendré un nombre incroyable de complexes différents et seuls quelques-uns sont considérés comme des aimants unimoléculaires. Pour autant, cette capacité de synthèse amena une diversification de ses objectifs et trouva d'autres applications au fruit de son ouvrage. Nous pouvons par exemple citer la recherche par les groupes de Fernando Luis à Saragosse, de Jos de Jongh à Leyde et de Marco Affronte et Marco Evangelisti à Modène en Italie, d'effets magnétocaloriques liés à la relaxation du moment magnétique de ces complexes de haut spin.^[115-117] Les changements d'état de spin affectent l'entropie du système et peuvent mener à des applications comme agents réfrigérants.

Cette difficulté à obtenir des aimants de dimension zéro engendra un nouvel objectif de synthèse, avec une recherche intense sur les propriétés magnétiques de chaînes à base moléculaire. Le but est alors de profiter de l'anisotropie constitutionnelle due à la périodicité sur une seule dimension. Le comportement magnétique particulier de ces chaînes aimant, ou *single chain magnets*, fut observé pour la première fois en 2001, par Roberta Sessoli à Florence, sur une chaîne ferrimagnétique de cations Co^{II} en alternance avec un radical nitronyl nitroxyde, voir Figure 15a.^[118] Depuis de nombreuses chaînes aimant furent publiées, ainsi, dès l'année suivante, une chaîne basée sur un motif ferrimagnétique $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}$, fut publiée par Hitoshi Miyasaka de l'Université de Tohoku au Japon.^[119] En 2005, il publia une version similaire basée sur un trimère ferromagnétique $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{III}}$, représenté dans la Figure 15b.^[120] Finalement, nous pouvons citer aussi comme exemple, les chaînes aimant du groupe de Miguel Julve à Valence en Espagne. Il y a notamment une série de chaînes en 2003, dites en double zigzag, basées sur des interactions ferromagnétiques au travers de ponts cyano entre des cations Fe^{III} et Co^{II} ^[121] et une chaîne de 2004, représentée dans la Figure 15c, constituée d'une interaction ferrimagnétique entre cations Co^{II} et Cu^{II} , liés par des ponts oxamato.^[122]

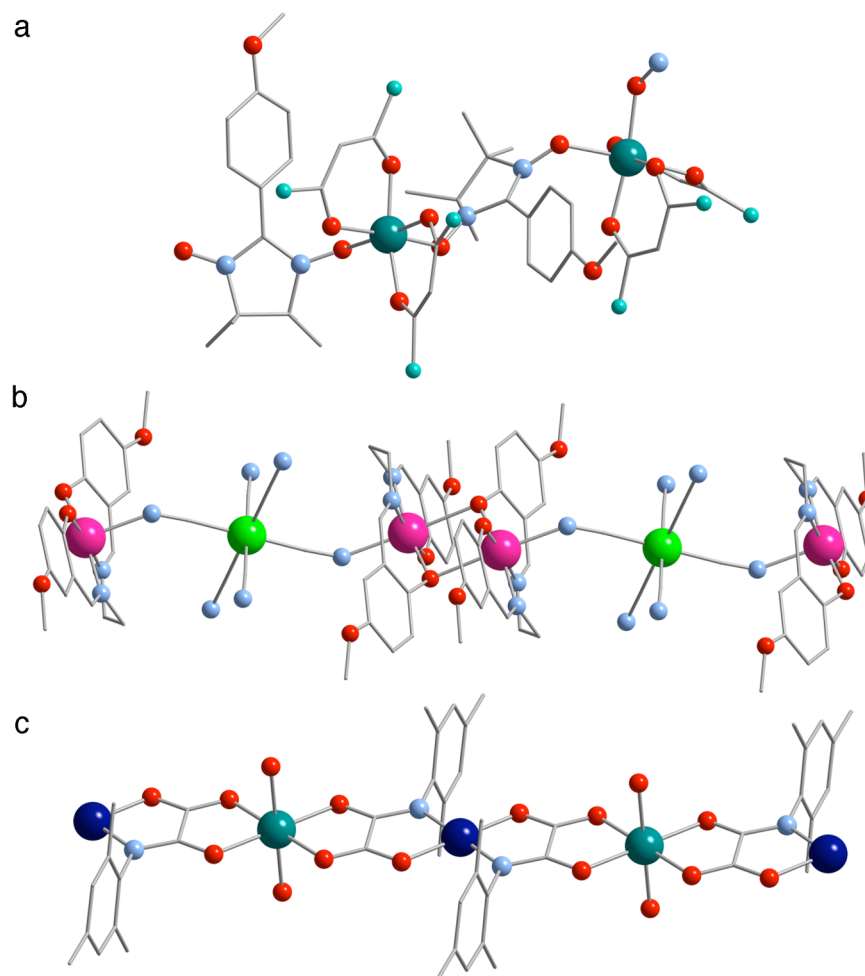


Figure 15. Représentation des structures des chaînes $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NO}$ (a), $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{III}}$ (b) et $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}$ (c). Les sphères de couleur bleu-vert, vert, rose, bleu, rouge, bleu ciel et turquoise représentent respectivement les atomes de cobalt, fer, manganèse, cuivre, oxygène, azote et les fonctions CF_3 . Les carbones sont représentés en cylindres et les hydrogènes sont masqués.

Vouloir résumer le magnétisme moléculaire en quelques pages est une gageure, un exercice impossible à réussir quand plusieurs livres sont à peine suffisants. Mais, le but ici était simplement de présenter quelques composés types de ce domaine de la chimie. Car nous l'avons vu, le modèle physique capable de justifier le comportement de l'aimant naturel le plus fameux est lié à l'échelle atomique, au développement de la mécanique quantique et de la notion de spin. Les applications du magnétisme à l'état solide ont connu depuis plus de cinquante ans, un succès indéniable. Pourtant, si on considère que la chimie est la science des électrons de valence, il était inévitable de voir l'outil de synthèse de la chimie s'associer à la recherche de propriétés magnétiques, électriques, optiques, et cetera.

Ainsi l'Homme a montré au XX^e siècle, qu'il est capable d'obtenir en laboratoire des aimants, avec ou sans éléments des métaux de transition. Toutefois, le mécanisme qui gouverne l'interaction de superéchange reste immensément complexe et une grande partie des découvertes du magnétisme moléculaire sont encore largement dues au hasard, surtout dans le domaine du magnétisme unimoléculaire où les topologies et les combinaisons métal-ligand sont presque infinies.

Références

- [1] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism Made Simple*, World Scientific Publishing Company, **2006**.
- [2] A. P. Guimarães, *From Lodestone to Supermagnets*, Wiley-VCH, **2005**.
- [3] C. Ronan, *Histoire mondiale des sciences*, Éditions du Seuil, **1988**.
- [4] Collectif, *Magnétisme I - Fondements*, Presses Universitaires de Grenoble, **1999**.
- [5] Platon, *Ion*, GF Flammarion, Paris, **2001**.
- [6] Lucrèce, *De la Nature*, Librairie Garnier Frères, Paris, **1954**.
- [7] Le Trésor de la Langue Française informatisé, Atilf et CNRS.
- [8] Diccionario de la lengua española vigésima segunda edición, Real Academia Española.
- [9] J. B. Carlson, *Science* **1975**, 189, 753.
- [10] V. H. Malmstrom, *Nature* **1976**, 259, 390.
- [11] P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, 5, 289.
- [12] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **1905**, 5, 70.
- [13] P. Langevin, *J. Phys.* **1905**, 4, 678.
- [14] P. Weiss, *J. Phys.* **1907**, 6, 661.
- [15] J. Perrin, *Ann. Chim. Phys.* **1897**, 7, 496.
- [16] J. H. Van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **1978**, 50, 181.
- [17] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1926**, 38, 411.
- [18] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, A* **1928**, 117, 610.
- [19] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1928**, 49, 619.
- [20] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, A* **1929**, 123, 714.
- [21] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, **1932**.
- [22] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, 35, 509.

- [23] L. Néel, *Ann. Phys.* **1932**, 17, 64.
- [24] L. Néel, *Ann. Phys.* **1936**, 5, 232.
- [25] L. Néel, *Ann. Phys.* **1948**, 3, 137.
- [26] N. Spaldin, *Magnetic Materials*, Cambridge University Press, **2003**.
- [27] Lord Rayleigh, *Philos. Mag.* **1887**, 23, 225.
- [28] C. S. Schneider, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 1281.
- [29] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London, A* **1948**, 240, 599.
- [30] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [31] D. Craik, *Magnetism*, John Wiley & Sons, **1995**.
- [32] B. C. Guha, *Proc. R. Soc. London, A* **1951**, 206, 353.
- [33] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, A* **1952**, 214, 451.
- [34] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**.
- [35] J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 227.
- [36] H. A. Kramers, *Physica* **1934**, 1, 182.
- [37] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1950**, 79, 350.
- [38] F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, **1973**.
- [39] E. A. Boudreaux, L. N. Mulay, *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, John Wiley & Sons, **1976**.
- [40] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, **1986**.
- [41] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [42] M. Verdaguer, *Polyhedron* **2001**, 20, xxix.
- [43] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, 72, 268.
- [44] O. Kahn, M. F. Charlot, *Nouv. J. Chim.* **1980**, 4, 567.
- [45] O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, J. Jaud, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2165.

- [46] O. Kahn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 834.
- [47] Y. Journaux, O. Kahn, J. Zarembowitch, J. Galy, J. Jaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7585.
- [48] A. Gleizes, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3727.
- [49] Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 138.
- [50] O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 782.
- [51] V. Eyert, B. Siberchicot, M. Verdaguer, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 8959.
- [52] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, *378*, 701.
- [53] S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5593.
- [54] J. S. Miller, M. Drillon, in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 5*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [55] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769.
- [56] S. J. Blundell, F. L. Pratt, *J. Phys. Condens. Mat.* **2004**, *16*, R771.
- [57] K. Itoh, M. Kinoshita, in *Molecular Magnetism*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **2000**.
- [58] J. S. Miller, M. Drillon, in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 2*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [59] K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 235.
- [60] E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, Smolinsk.G, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5076.
- [61] K. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 40.
- [62] K. Mukai, Nishiguc.H, Y. Deguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, *23*, 125.
- [63] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1910.
- [64] J. S. Miller, *Dalton Trans.* **2006**, 2742.
- [65] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401.
- [66] J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* **1991**, *252*, 1415.

- [67] R. Jain, K. Kabir, J. B. Gilroy, K. A. R. Mitchell, K. C. Wong, R. G. Hicks, *Nature* **2007**, *445*, 291.
- [68] F. Palacio, G. Antorrena, M. Castro, R. Burriel, J. Rawson, J. N. B. Smith, N. Bricklebank, J. Novoa, C. Ritter, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2336.
- [69] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44.
- [70] J. S. Miller, M. Drillon, in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [71] G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathoniere, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1151.
- [72] G. Rombaut, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathoniere, O. Kahn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3609.
- [73] C. C. D. Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M. A. Arrio, P. Sainctavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudalet, E. Dartyge, J. J. Gallet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6653.
- [74] J. M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathoniere, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5468.
- [75] S. Decurtins, P. Gutlich, C. P. Kohler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1.
- [76] C. P. Landee, M. M. Turnbull, C. Galeriu, J. Giantsidis, F. M. Woodward, *Phys. Rev. B* **2001**, *6310*.
- [77] D. G. Shelton, A. A. Nersesyan, A. M. Tsvelik, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 8521.
- [78] J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W. K. Kwok, M. H. Whangbo, J. E. Schirber, *Science* **1991**, *252*, 1501.
- [79] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature* **2000**, *408*, 447.
- [80] T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, *36*, 2042.
- [81] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [82] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873.
- [83] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 268.
- [84] B. Barbara, W. Wernsdorfer, L. C. Sampaio, J. G. Park, C. Paulsen, M. A. Novak, R. Ferre, D. Mailly, R. Sessoli, A. Caneschi, K. Hasselbach, A. Benoit, L. Thomas, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140*, 1825.

- [85] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830.
- [86] W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.* **2001**, *118*, 99.
- [87] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Benoit, W. Wernsdorfer, B. Barbara, D. Mailly, J. Tuillon, J. P. Perez, V. Dupuis, J. P. Dupin, G. Guiraud, A. Perex, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 7192.
- [88] J. P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarcuhu, M. Monthieux, *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 53.
- [89] J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telser, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2308.
- [90] G. Aromi, E. K. Brechin, *Struct. Bond.* **2006**, *122*, 1.
- [91] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754.
- [92] C. J. Milios, M. Manoli, G. Rajaraman, A. Mishra, L. E. Budd, F. White, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6782.
- [93] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Delgiallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491.
- [94] J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. Heath, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1835.
- [95] J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H. U. Gudel, S. Decurtins, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1605.
- [96] E. Ruiz, G. Rajaraman, S. Alvarez, B. Gillon, J. Stride, R. Clerac, J. Larionova, S. Decurtins, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2711.
- [97] Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, A. Fujishima, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2952.
- [98] D. M. Low, L. F. Jones, A. Bell, E. K. Brechin, T. Mallah, E. Riviere, S. J. Teat, E. J. L. McInnes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3781.
- [99] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766.
- [100] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 884.
- [101] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clerac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926.
- [102] R. E. P. Winpenney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1.

- [103] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117.
- [104] F. K. Larsen, E. J. L. McInnes, H. El Mkami, G. Rajaraman, E. Rentschler, A. A. Smith, G. M. Smith, V. Boote, M. Jennings, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 101.
- [105] F. K. Larsen, J. Overgaard, S. Parsons, E. Rentschler, A. A. Smith, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5978.
- [106] M. Affronte, F. Troiani, A. Ghirri, A. Candini, M. Evangelisti, V. Corradini, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, F. Tuna, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 2999.
- [107] M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3644.
- [108] M. Ruben, J. M. Lehn, P. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1056.
- [109] S. K. Dey, L. K. Thompson, L. N. Dawe, *Chem. Commun.* **2006**, 4967.
- [110] L. K. Thompson, O. Waldmann, Z. Q. Xu, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2677.
- [111] A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. J. Van der Zant, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1645.
- [112] B. Fleury, L. Catala, V. Huc, C. David, W. Z. Zhong, P. Jegou, L. Baraton, S. Palacin, P. A. Albouy, T. Mallah, *Chem. Commun.* **2005**, 2020.
- [113] J. Gomez-Segura, O. Kazakova, J. Davies, P. Josephs-Franks, J. Veciana, D. Ruiz-Molina, *Chem. Commun.* **2005**, 5615.
- [114] E. Coronado, A. Forment-Aliaga, F. M. Romero, V. Corradini, R. Biagi, V. De Renzi, A. Gambardella, U. del Pennino, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7693.
- [115] M. Evangelisti, A. Candini, A. Ghirri, M. Affronte, E. K. Brechin, E. J. L. McInnes, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87.
- [116] M. Evangelisti, A. Candini, A. Ghirri, M. Affronte, S. Piligkos, E. K. Brechin, E. J. L. McInnes, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2573.
- [117] M. Evangelisti, F. Luis, L. J. de Jongh, M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2534.
- [118] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760.

- [119] R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837.
- [120] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3090.
- [121] R. Lescouezec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdaguer, Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1483.
- [122] E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F. Delgado, C. Ruiz-Perez, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1597.

Chapitre II

Calcul de la constante d'échange et modèles interprétatifs

II.1	Principe de Pauli et absence de couplage spin-orbite	71
II.2	Hamiltonien effectif de Heisenberg-Dirac-Van Vleck	73
II.3	Théorie de la liaison de valence et modèle de Kahn-Briat	75
II.4	Théorie des OMs et modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann	80
II.5	Différences entre les théories des OMs et d'Heitler-London	90
II.6	Calcul de J au-delà de la théorie Hartree-Fock	91
II.7	Théorie de la Fonctionnelle de la densité	94
II.8	Fonction d'onde de symétrie brisée	97
II.9	Symétrie brisée et modèles interprétatifs	102
II.10	Étude des complexes polynucléaires	105
	Références	109

« *The general theory of quantum mechanics is now almost complete. The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and all of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that exact applications of the laws leads to equations much too complicated to be soluble.* »^[1]

P. A. M. Dirac

L'histoire relatée au chapitre antérieur, replace le magnétisme moléculaire dans un contexte historique dirigé vers l'infiniment petit. Mais il survole très vite le XX^e siècle et l'essor d'outils théoriques importants, car le paradigme de la mécanique quantique définit les lois régissant les limites de notre capacité d'expérimentation et de prédiction à l'échelle nanoscopique. Toutefois, conserver une approche chronologique pour présenter les concepts théoriques utilisés dans cette thèse serait probablement un mauvais choix pédagogique ! Notre principal outil, l'hamiltonien de Heisenberg-Dirac-Van Vleck est un modèle *ad hoc* d'un phénomène souvent très complexe. C'est un opérateur effectif qui ne renseigne pas sur l'origine de l'interaction d'échange. Mais comme Dirac le prévoyait avec perspicacité, la résolution exacte des problèmes précis et complexes de la chimie, à partir de l'équation de Schrödinger et sans recourir à des approximations, reste une utopie malgré les progrès phénoménaux de notre puissance de calcul. Par conséquent, pour étudier des systèmes réels du magnétisme, il faudra avoir recours à des approximations de calcul et à des modèles simplifiés. L'objectif de ce chapitre est de présenter les concepts et les outils théoriques nécessaires à la compréhension du travail réalisé dans cette thèse.

Dans le domaine du magnétisme moléculaire, les systèmes réels sont des molécules, par exemple l'aimant unimoléculaire Mn₁₂, qui comportent bien plus de deux centres paramagnétiques. Malgré la symétrie, il y a plusieurs interactions magnétiques différentes dans un tel composé. Or, un système qui possède plusieurs centres paramagnétiques et plusieurs interactions, présente deux difficultés majeures. Tout d'abord, il faut, comme nous le verrons à la fin du chapitre, pour obtenir les constantes d'échange à partir de la courbe expérimentale de χT , construire la matrice des états de spin et la diagonaliser. Le problème est alors d'ordre technique, puisque cette matrice dans le cas du complexe Mn₂₅ étudié en fin de thèse, occuperait $2,4 \cdot 10^{23}$ Gigaoctets de mémoire ! Il faudra encore plusieurs années avant de pouvoir par informatique, traiter une telle

matrice. Par conséquent, il est impossible d'obtenir les constantes d'échange d'un tel système à partir de la courbe expérimentale. S'ajoute aussi un autre problème, car l'ajustement de la dépendance en température de la susceptibilité magnétique est un exercice hasardeux quand il y a plusieurs constantes d'échanges, à cause du trop grand nombre de paramètres dans l'expression mathématique. Des constantes d'échange complètement différentes peuvent alors aboutir à un ajustement de même qualité. Pour cette raison, il est crucial de pouvoir estimer les interactions d'échange indépendamment de la mesure du magnétisme, c'est-à-dire à partir de calculs théoriques. Pour se rendre compte de l'importance des modèles théoriques dans le magnétisme, nous pouvons remarquer que le travail d'Anderson dans les années 1950, sur le mécanisme de superéchange à l'état solide, atteint les 1700 citations cumulées selon la base de données ISI.^[2,3] De même, le modèle orbitalaire de Hay-Thibeault-Hoffmann, de 1975, est cité autour de 1200 fois et correspond au septième article le plus cité de la carrière d'un autre prix Nobel, Roald Hoffmann.^[4] Finalement, le développement des fonctions de symétrie brisée par Noodleman en 1981 reçoit également près de 500 citations.^[5] Or, ce travail de Noodleman est à la base de notre méthodologie pour calculer les interactions d'échange dans les complexes polynucléaires et le modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann ainsi que celui de Kahn-Briat interviendront souvent dans la discussion.^[4,6]

L'objet pédagogique choisi pour présenter les outils théoriques, est la molécule de dihydrogène, puisque qu'il s'agit du système d'interaction magnétique le plus simple qui soit. Il sera ainsi possible de détailler l'obtention des relations de Hay-Thibeault-Hoffmann et de Kahn-Briat, abondamment utilisées pour les corrélations magnétostructurales et que nous avons adaptées dans cette thèse, à l'étude de composés polynucléaires. Il nous faut alors présenter deux formalismes différents puisque le modèle de Kahn-Briat se base sur la théorie de la liaison de valence alors que le modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann est dérivé de la théorie des orbitales moléculaires. Le calcul *ab initio* des interactions d'échanges représente un certain défi, car elles sont associées à des constantes de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de nombre d'onde (cm^{-1}). Alors que pour des calculs de réactivité, ou même d'interactions au travers de liaison hydrogène, les différences d'énergies sont généralement d'une ou plusieurs kilocalories par mole et il faut rappeler que $300 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ainsi, parmi les méthodes *ab initio* disponibles, nous présenterons

succinctement le principe des modèles multiconfigurationnels développés par Malrieu à Toulouse,^[7-9] avant de terminer par la méthode de la symétrie brisée associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité.^[5, 10] Cette méthode utilisée depuis une dizaine d'année par notre groupe a permis d'établir de nombreuses corrélations sur le magnétisme de plus d'une centaine de composés dinucléaires.^[11-17] Désormais, la capacité informatique disponible, permet le calcul de complexes possédant plus d'une centaine d'atomes avec de nombreux métaux. Les outils théoriques se rapprochent ainsi de la taille des systèmes moléculaires synthétisés actuellement. Ainsi la dernière section de ce chapitre, sera dédiée au calcul des constantes de couplages dans les complexes polynucléaires.^[17, 18]

II.1 Principe de Pauli et absence de couplage spin-orbite

Abordons tout d'abord, cette section de méthodologie par le principe d'exclusion de Pauli, car il s'avère être la clef de voûte du magnétisme dans le paradigme de la mécanique quantique. Depuis son énoncé en 1925, par Wolfgang Pauli, le principe d'exclusion est devenu l'un des piliers de la physique moderne et on le retrouve à la base de nombreux phénomènes.^[19] Rappelons simplement que ce principe est basé sur le fait que les particules identiques, comme les électrons, sont indiscernables au sein d'une même fonction d'onde et donc, échanger leurs coordonnées dans la fonction d'onde ne doit pas modifier l'état du système. Dans le cas d'un système polyélectronique, le principe de Pauli stipule que la fonction d'onde est antisymétrique à la permutation des coordonnées des électrons i et j avec :

$$\Psi(i, j) = -\Psi(j, i) \quad (1)$$

Avant de développer les implications du principe de Pauli sur l'origine du magnétisme, il est nécessaire de détailler une approximation utilisée tout au long de cette thèse. Nous allons considérer que l'interaction entre le moment cinétique de spin \vec{S} et le moment cinétique orbital \vec{L} est négligeable. Cette approximation est importante car l'absence de couplage spin-orbite permet de séparer les variables d'espace de la variable de spin et la fonction d'onde s'écrit alors comme le produit d'une fonction d'espace $\phi(\vec{r})$ et d'une fonction de spin $\eta(\vec{s})$. Pour respecter le principe de Pauli, ce produit entre fonction

d'espace et fonction de spin doit donc être antisymétrique à la permutation de deux électrons. Par conséquent, si la fonction de spin est symétrique, la fonction d'espace qui lui est associée sera obligatoirement antisymétrique. Un exemple de fonction de spin symétrique est celle de l'état triplet de la molécule de dihydrogène ou de l'atome d'hélium où l'échange des deux électrons de spin α n'aura aucun impact sur la fonction de spin. De la même façon, à une fonction de spin antisymétrique, correspondra une fonction d'espace symétrique.

L'énergie d'une fonction d'onde polyélectronique est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger. On se place dans l'approximation usuelle de Born-Oppenheimer, qui néglige le mouvement des noyaux. L'opérateur hamiltonien qui a alors pour valeur propre l'énergie électronique s'écrit en unités atomiques :

$$\hat{\mathbf{H}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

où ces termes correspondent successivement aux opérateurs associés à l'énergie cinétique des électrons, aux potentiels d'attraction entre noyaux et électrons et finalement aux potentiels de répulsion entre électrons. Mais, à aucun moment n'intervient la coordonnée de spin dans cet opérateur et par conséquent, l'énergie de la fonction d'onde, en l'absence de couplage spin-orbite, dépend uniquement de la fonction d'espace. De fait, la fonction de spin est un ajout vis-à-vis de l'équation de Schrödinger et ne sera justifié analytiquement que par l'écriture relativiste de cette équation par Dirac.^[1]

Résumons rapidement les implications de tout ceci ! Sans couplage spin-orbite, la fonction d'onde se sépare en une fonction d'espace et une fonction de spin. Son énergie est déterminée par la partie d'espace. Par conséquent, le principe de Pauli stipule que les états triplet et singulet auront inévitablement une énergie différente. Ainsi, le fait de pouvoir échanger librement deux électrons dans la fonction d'onde implique une différence énergétique entre les différents états de spin. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, cette conséquence du principe d'exclusion de Pauli fut décrite pour la première fois en 1926 par Heisenberg.^[20] Il entraîna l'énoncé de la règle de Hund l'année

suivante.^[21] Cette interaction d'échange est ainsi historiquement attachée au nom d'Heisenberg.

II.2 Hamiltonien effectif de Heisenberg-Dirac-Van Vleck

« In this way the para- and ortho-helium spectra could be interpreted as belonging to the class of symmetrical and antisymmetrical wave functions respectively in the space coordinates alone. It became clear that the energy difference between corresponding levels of the classes has nothing to do with magnetic interactions but is of a new type of much larger order of magnitude, which one called exchange energy. »

W. Pauli, *Nobel Lecture*.^[22]

Le raisonnement trivial de la précédente section est pourtant fondamental pour le magnétisme dans le paradigme de la mécanique quantique. Détail amusant, Pauli fut toujours réticent sur l'identification de cet effet d'échange à une interaction magnétique. Car il faut se rappeler que l'hypothèse initiale du spin par Uhlenbeck et Goudsmith se base sur une vision classique du moment cinétique avec la rotation de l'électron sur lui-même. Si cette hypothèse permit effectivement à Heisenberg d'expliquer l'effet Zeeman pour l'atome d'hélium, ce spin était une réponse *ad hoc*. Pour cette raison, Pauli s'opposa au mélange des concepts entre l'effet d'échange, ce spin classique et la théorie du magnétisme selon Weiss.^[23]

Au contraire, l'école de Copenhague, incarnée par Bohr, Heisenberg, Heitler, London et cetera, persuadée de l'importance de cette hypothèse, se concentra sur l'étude de ses implications dans la mécanique quantique. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, deux ans après avoir remarqué l'effet d'échange, Heisenberg fournit en 1928 une interprétation, dans le cadre de cette nouvelle mécanique, de la théorie classique du ferromagnétisme de Weiss.^[24] Il fit le lien à partir du cas simple de l'atome d'hélium, entre l'effet d'échange du principe de Pauli et les interactions entre moments magnétiques locaux de Weiss puisqu'ils aboutissent tout deux à la séparation en énergie des différents états de spin. Ainsi, les moments de Weiss devenaient les opérateurs du moment cinétique de spin de l'électron. Et l'année suivante, Dirac proposa une méthode simplifiée pour retrouver les

énergies relatives des différents états du système à partir d'une somme vectorielle des moments cinétiques de spin, en lieu et place du calcul des fonctions d'espaces.^[25] Finalement, au début des années 1930, Van Vleck donnera sa forme actuelle à l'hamiltonien effectif.^[26] Celui-ci porte désormais le nom de ses trois pères Heisenberg-Dirac-Van Vleck, abrégé à HDVV. Selon la convention choisie pour cette thèse, on représente par la constante d'échange J , l'écart d'énergie entre les états singulet et triplet. L'hamiltonien effectif HDVV s'écrit alors :

$$\hat{H} = -J \hat{S}_a \hat{S}_b \quad (3)$$

où \hat{S}_a et \hat{S}_b désignent respectivement les opérateurs de spin centrés sur les atomes A et B. Cet hamiltonien phénoménologique, car il n'est pas démontré analytiquement, permet de retrouver rapidement les énergies relatives des différents états de spin en fonction de la constantes de couplage J , avec par exemple pour le système AB :

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= (\hat{S}_a + \hat{S}_b)^2 = \hat{S}_a^2 + \hat{S}_b^2 + 2\hat{S}_a \hat{S}_b \\ \hat{H} &= -\frac{1}{2} J (\hat{S}^2 - \hat{S}_a^2 - \hat{S}_b^2) \\ E(S, S_a, S_b) &= -\frac{1}{2} J [S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)] \\ E(S-1) - E(S) &= JS \end{aligned} \quad (4)$$

On retrouve une séparation entre les états singulet et triplet égale à la constante d'échange J . Notez qu'avec la notation choisie pour l'hamiltonien HDVV, une constante d'échange J négative signifie un état singulet plus stable, donc une interaction antiferromagnétique et inversement une constante J positive désigne une interaction ferromagnétique. Cette dernière expression, qui relie deux états de spin voisins, est baptisée règle des intervalles de Landé et permet de construire rapidement l'ensemble du diagramme énergétique des états de spin quelque soit le nombre d'électrons célibataires sur les deux centres.

Toutefois, la plupart des complexes étudiés dans cette thèse comportent plus de deux centres paramagnétiques. Une adaptation de l'hamiltonien effectif aux cas polynucléaires fut développée par Dirac et Slater.^[25, 27] Comme celui-ci considère des interactions entre deux moments magnétiques atomiques voisins, le cas de ces composés

polynucléaires est résolu en effectuant une somme sur l'ensemble des paires d'ions paramagnétiques, avec :

$$\hat{H} = -\sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (5)$$

Nous utiliserons cette dernière formulation tout au long de la thèse. Elle correspond à des interactions isotropes entre moments cinétiques de spin locaux. Avec l'hamiltonien HDVV, il est ainsi possible, en possédant l'énergie des états de spin, de connaître la constante d'échange entre deux ions et inversement. Par contre, sa nature phénoménologique, donc purement descriptive supprime toute prédiction a priori de la nature de ces interactions. Pour un composé quelconque il nous est possible de calculer le signe et la magnitude de J mais sans pouvoir en dévoiler la raison. Ce n'est donc pas un modèle prédictif.

Toutefois, la constatation expérimentale d'interactions de superéchange dans des complexes dinucléaires de cuivre, comme l'acétate de cuivre au début des années 1950, complique le raisonnement simple du recouvrement direct des fonctions d'onde. Ainsi le mécanisme de superéchange multiplie les différents recouvrements possibles, entre les fonctions d'onde correspondants aux électrons célibataires, à cause de l'intervention des fonctions d'onde des ligands. Le système devient alors très complexe. La théorie du phénomène de superéchange fut développée par Anderson.^[2, 3] À la suite du travail d'Anderson, Goodenough et Kanamori établirent plusieurs règles basiques pour la physique du solide, qui relient la nature de l'interaction d'échange au recouvrement entre orbitales magnétiques et à la géométrie du composé.^[28, 29] Mais comme leurs conclusions se retrouvent dans les modèles de Kahn-Briat et de Hay-Thibeault-Hoffmann, nous ne présenterons que ces deux derniers.^[4, 6]

II.3 Théorie de la liaison de valence et modèle de Kahn-Briat

En 1927, Heitler et London proposèrent le premier modèle théorique pour la molécule de dihydrogène.^[30] Pauling complétera plus tard leurs idées pour former la théorie de la liaison de valence, *valence bond*. Le formalisme d'Heitler-London, noté HL,

illustre une vision proche de la chimie de Lewis où la molécule est un ensemble d'atomes liés par la mise en commun d'électrons dans une liaison localisée. Dans la théorie de la liaison de valence, les molécules sont explicitement composées d'électrons de valence participant aux liaisons et de cœur atomiques, qui incluent les noyaux et les électrons de cœur. Dans le traitement effectué par Heitler et London, la fonction d'onde initiale pour l'état fondamental est basée sur un produit de fonctions d'espace où les électrons restent localisés près de leurs noyaux.

Pour illustrer cette méthodologie, considérons une molécule de dihydrogène, constituée de deux protons nommés A et B et de deux électrons numérotés 1 et 2. L'orbitale atomique φ_a est centrée sur l'atome A et l'orbitale φ_b sur B. Ces deux fonctions sont solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène isolé. Précisons cependant, avant que cela ne devienne un capharnaüm de lettres grecques, la notation choisie pour distinguer les différentes fonctions d'ondes. La lettre φ désigne une orbitale atomique et ϕ une orbitale moléculaire. Ces deux fonctions n'incluent pas la partie de spin. Finalement, les lettres majuscules Φ et Ψ correspondent aux fonctions d'onde polyélectroniques (avec spin ou non), respectivement d'essais et finales. Néanmoins, le traitement d'Heitler-London ne se base pas sur des orbitales moléculaires pour construire la fonction d'onde mais sur un produit de fonctions atomiques. Ainsi le produit $f_1 = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$ représente l'équivalent d'une structure covalente, de même que le produit $f_2 = \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ et la fonction d'onde initiale est une combinaison linéaire de ces fonctions biélectroniques :

$$\Phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 \quad (6)$$

Les fonctions d'onde correctes sont obtenues par un traitement variationnel. Pour ce système homonucléaire, la résolution de l'équation séculaire définit deux énergies E_1 et E_2 et deux fonctions d'onde :

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \quad \Phi_1^{HL} = \frac{f_1 + f_2}{\sqrt{2(1 + S_{12})}} \quad (7)$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad \Phi_2^{HL} = \frac{f_1 - f_2}{\sqrt{2(1 - S_{12})}} \quad (8)$$

où les intégrales H_{ij} sont définies comme étant $\langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle$. Nous obtenons donc deux fonctions d'espace Φ_1^{HL} et Φ_2^{HL} associées aux énergies du système séculaire. La fonction d'espace Φ_1^{HL} est symétrique et pour respecter le principe de Pauli, elle doit être liée à une fonction de spin antisymétrique. De ce fait, Φ_1^{HL} correspond à un état singulet et la fonction Φ_2^{HL} correspond à un état triplet. Détail important, les fonctions de départ f_1 et f_2 ne sont pas orthogonales, leur recouvrement est noté S_{12} . Les parties d'espace des fonctions d'onde finales s'écrivent ainsi en base atomique :

$$S_{12} = \langle f_1 | f_2 \rangle = \langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) | \varphi_b(1)\varphi_a(2) \rangle = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle^2 = S_{ab}^2. \quad (9)$$

$${}^1\Psi^{HL} = \frac{\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)}{\sqrt{2(1 + S_{ab}^2)}} \quad {}^3\Psi^{HL} = \frac{\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)}{\sqrt{2(1 - S_{ab}^2)}} \quad (10)$$

De même, la constante d'échange qui représente la différence d'énergie entre les deux fonctions d'onde, peut s'exprimer en base atomique :

$$\begin{aligned} H_{11} &= H_{aa} + H_{bb} + J_{ab} & H_{12} &= 2H_{ab}S_{ab} + K_{ab} \\ J^{HL} &= {}^1E^{HL} - {}^3E^{HL} = \frac{2K_{ab} + 4H_{ab}S_{ab} - 4H_{aa}S_{ab}^2 - 2J_{ab}S_{ab}^2}{1 - S_{ab}^4} \end{aligned} \quad (11)$$

Les intégrales J_{ab} et K_{ab} rappellent les intégrales coulombienne et d'échange de la théorie d'Hartree-Fock. Cependant, comme le traitement d'Heitler-London considère des intégrales de cœur H monoatomiques, l'opérateur biélectronique est ici accompagné des potentiels d'attraction entre un noyau et l'électron de l'atome voisin, avec :

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \langle \varphi_a | \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} | \varphi_a \rangle & H_{ab} &= \langle \varphi_a | \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} | \varphi_b \rangle \\ J_{ab} &= \langle \varphi_a \varphi_b | \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} | \varphi_a \varphi_b \rangle & K_{ab} &= \langle \varphi_a \varphi_b | \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} | \varphi_b \varphi_a \rangle \end{aligned} \quad (12)$$

Pour la petite histoire, nous pouvons retrouver le travail originel d'Heisenberg, si l'on considère le cas de l'atome d'hélium, où les deux centres A et B, se confondent et les deux orbitales deviennent deux orbitales atomiques orthogonales. Le recouvrement S_{ab} devient nul et la constante d'échange retrouve sa définition historique égale à deux fois l'intégrale d'échange du traitement d'Heitler-London.

Passons maintenant à la transition qui mène, de la liaison de valence pour la molécule de dihydrogène, au modèle développé par Kahn et Briat.^[6,31] Elle repose sur l'approximation des électrons actifs. Si l'on considère par exemple, le complexe acétate de cuivre, les orbitales d des atomes de cuivre sont plus hautes en énergie que les orbitales doublement occupées des ligands. Donc les électrons célibataires seront principalement localisés autour du métal dans une orbitale moléculaire proche de l'orbitale d du cuivre. Ces orbitales localisées, qui contiennent un électron célibataire, sont appelées orbitales magnétiques. Ainsi l'approximation des électrons actifs considère les orbitales de cœur, ainsi que celle des ligands, communes à tous les états de spin. On néglige l'influence des électrons appariés dans le magnétisme des composés et seul compte les électrons célibataires dans le phénomène d'échange. Ainsi l'interaction entre les deux cations Cu^{II} se résume à un système de deux électrons dans deux orbitales, tout comme la molécule de dihydrogène.

Le modèle de Kahn-Briat reprend les fonctions de Heitler-London pour décrire l'interaction magnétique entre les cations métalliques. Le choix est justifié par le recouvrement très faible que représente cette interaction et les fonctions HL sont qualitativement meilleures que les fonctions d'onde initiales de la théorie des orbitales moléculaires comme nous le verrons par la suite. L'expression de la constante d'échange se simplifie si l'on considère un recouvrement entre les deux orbitales magnétiques S_{ab} , faible :

$$J^{KB} \approx 2K_{ab} - 4H_{aa}S_{ab}^2 + 4H_{ab}S_{ab} - 2J_{ab}S_{ab}^2 \quad (13)$$

Les intégrales biélectroniques coulombienne J_{ab} et d'échange K_{ab} sont toujours positives, de plus les intégrales H_{aa} sont négatives et finalement l'intégrale H_{ab} est toujours

de signe opposé à S_{ab} .^[32] Cela signifie que les deux premiers termes correspondent à la contribution ferromagnétique et les deux derniers à la contribution antiferromagnétique :

$$\begin{aligned} J_F^{KB} &\approx 2K_{ab} - 4H_{aa}S_{ab}^2 \\ J_{AF}^{KB} &\approx 4H_{ab}S_{ab} - 2J_{ab}S_{ab}^2 \end{aligned} \quad (14)$$

Mais que représente les orbitales magnétiques φ_a et φ_b dans un complexe inorganique ? Elles sont certainement très proches des orbitales d des métaux, cependant, sans la contribution des orbitales du ligand, le recouvrement S_{ab} est strictement nul dans un mécanisme de superéchange. Ces fonctions centrées sur A et B sont nommées orbitales magnétiques naturelles par Kahn.^[6] Une orbitale magnétique naturelle est définie comme étant l'orbitale moléculaire occupée par l'électron célibataire localisé sur le fragment métal et pont liant, sans interaction avec le second métal. Malheureusement la séparation en deux fragments est arbitraire, elle peut se construire par la contraction de l'orbitale moléculaire, qui contient l'électron célibataire, sur un fragment localisé autour d'un cation métallique. Mais cette définition limite l'application des relations précédentes aux cas où l'orbitale moléculaire calculée est localisé sur un seul métal. Cela constitue le principal défaut du modèle de Kahn-Briat.

Néanmoins, le modèle de Kahn-Briat s'est avéré être un outil théorique fort utile comme le rappelle le Chapitre I. Ce modèle établit une relation linéaire entre la contribution antiferromagnétique et le recouvrement entre les orbitales magnétiques naturelles. Ainsi, quand par symétrie le recouvrement est a priori fort, l'interaction sera très antiferromagnétique.^[11] Si au contraire, le recouvrement est nul, en fonction de la configuration électronique des deux cations, ce modèle prévoit une interaction ferromagnétique proportionnelle à $2K_{ab}$.^[33, 34] Pour le chimiste, ce modèle s'avère très intuitif et efficace, surtout pour les systèmes hétéronucléaires et pour les systèmes possédant un même pont liant entre les métaux mais avec différentes coordinations possibles.

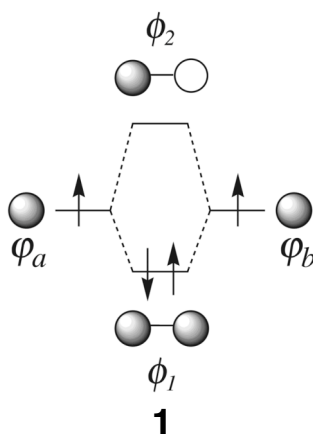
II.4 Théorie des OMs et modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann

Les orbitales moléculaires sont obtenues, sous l'impulsion de Sir Lennard-Jones en 1929, par combinaisons linéaires des orbitales atomiques :

$$\phi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b. \quad (15)$$

Ces orbitales moléculaires sont des fonctions d'espace monoélectroniques. Nous allons utiliser une base minimale d'orbitales atomiques composée des fonctions 1s de chacun des atomes d'hydrogène et nous allons suivre la même notation qu'à la section précédente avec φ_a et φ_b , les orbitales atomiques centrées sur les noyaux A et B. Puisque la molécule de dihydrogène est homonucléaire, la fonction φ_a est équivalente à φ_b et elles auront le même poids respectif, $c_a = \pm c_b$, dans l'orbitale moléculaire. Ce coefficient est défini par la normalisation de la fonction moléculaire. Il dépend du recouvrement $S_{ab} = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$ entre les orbitales atomiques. Ces dernières sont considérées déjà normalisées alors les deux orbitales moléculaires s'écrivent :

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}}(\varphi_a + \varphi_b) \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{ab})}}(\varphi_a - \varphi_b) \quad (16)$$



où la fonction dénotée ϕ_1 correspond à la combinaison liante des orbitales atomiques et ϕ_2 à la combinaison antiliante (voir **1**). Bien sûr, hormis pour ce cas symétrique particulier, les coefficients de cette combinaison linéaire sont optimisés par un calcul variationnel.

Ces fonctions d'espace ou orbitales, sont associées à une fonction de spin pour former des spinorbitales monoélectroniques. Pour un électron, il existe deux fonctions de spin différentes notées α et β qui sont fonctions propres des opérateurs du moment cinétique \hat{S}^2 et de sa composante selon z, \hat{S}_z , avec :

$$\begin{aligned}\hat{S}_z \alpha &= +\frac{1}{2} \hbar \alpha & \hat{S}^2 \alpha &= \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha \\ \hat{S}_z \beta &= -\frac{1}{2} \hbar \beta & \hat{S}^2 \beta &= \frac{3}{4} \hbar^2 \beta\end{aligned}\quad (17)$$

Par conséquent, quatre spinorbitales peuvent être construites à partir de ces deux orbitales moléculaires. Elles sont notées : $\phi_I(i)\alpha(i)$, $\phi_I(i)\beta(i)$, $\phi_2(i)\alpha(i)$ et $\phi_2(i)\beta(i)$, où i symbolise les coordonnées de l'électron i. Ainsi, la spinorbitale $\phi_I(2)\alpha(2)$ désigne un électron de spin α dans l'orbitale moléculaire ϕ_I .

De plus, Hartree proposa en 1927, l'idée de construire la fonction d'onde polyélectronique totale à partir d'un produit de spinorbitales. Cette méthode est appelée approximation orbitale. Mais Slater et Fock, remarquèrent en 1930, qu'une fonction d'onde sous la forme d'un produit d'Hartree ne respecte le principe de Pauli car $\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) = \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\beta(1)$. Slater démontra que la forme mathématique qui est similaire au produit d'Hartree mais qui respecte le principe de Pauli, est le déterminant de produit de fonctions monoélectroniques. La fonction d'onde d'un système à deux électrons s'écrit alors :

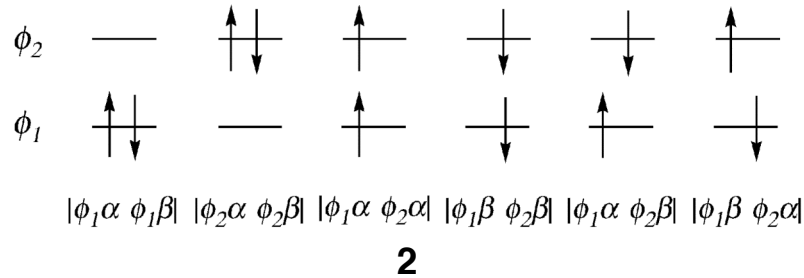
$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) - \phi_1(1)\beta(1)\phi_1(2)\alpha(2)] \quad (18)$$

Le déterminant de Slater est une combinaison linéaire de produits d'Hartree toujours antisymétrique à la permutation de deux électrons. Cette forme élégante explicite les conséquences du principe de Pauli puisque l'échange de deux électrons se traduit par l'échange de deux lignes du déterminant, qui change alors de signe. De plus, dans le cas où deux électrons possèdent les mêmes coordonnées et donc la même spinorbitale, le déterminant inclut deux colonnes identiques et devient alors nul. On retrouve ainsi l'expression courante du principe de Pauli qui interdit à deux électrons d'être définis par

les mêmes nombres quantiques. Pour écrire un déterminant de Slater, nous allons utiliser la forme compacte habituelle, avec :

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_1\alpha \quad \phi_1\beta| \quad (19)$$

Dans le cas de la molécule de dihydrogène, il est possible d'écrire six déterminants de Slater avec ces quatre spinorbitales et les deux électrons, représentés au schéma 2.



Pour qu'une fonction décrive correctement le moment cinétique de spin, elle doit être fonction propre de l'opérateur \hat{S}^2 , dont la valeur propre associée est $S(S+1)\hbar^2$, ainsi que de l'une de ses projections, souvent selon z, \hat{S}_z et dont la valeur propre est $M_s\hbar$. Les deux premiers déterminants correspondent à des états singulets, nombre quantique $S=0$, puisque ce sont des systèmes à couche fermée. Les déterminants $|\phi_1\alpha \phi_2\alpha|$ et $|\phi_1\beta \phi_2\beta|$ correspondent aux fonctions de $M_s = m_s(1) + m_s(2) = \pm 1$ de l'état triplet. Par contre, les deux derniers déterminants, $|\phi_1\alpha \phi_2\beta|$ et $|\phi_1\beta \phi_2\alpha|$ qui correspondent tout deux à $M_s = 0$, ne sont pas fonctions propres du moment cinétique total de spin \hat{S}^2 car il est possible de démontrer que :

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |\phi_1\alpha \quad \phi_2\beta| &= |\phi_1\alpha \quad \phi_2\beta| + |\phi_1\beta \quad \phi_2\alpha| \\ \hat{S}^2 |\phi_1\beta \quad \phi_2\alpha| &= |\phi_1\beta \quad \phi_2\alpha| + |\phi_1\alpha \quad \phi_2\beta| \end{aligned} \quad (20)$$

Ces deux déterminants sont donc des combinaisons d'un état triplet et d'un état singulet. Afin de retrouver les fonctions d'onde correctes, il faut considérer les combinaisons plus et moins de ces déterminants. Ainsi, la fonction d'onde correspondant

au $M_s = 0$ de l'état triplet et la fonction d'onde de l'état singulet à couche ouverte, sont des fonctions d'onde polydéterminantales.

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 [|\phi_1\alpha \ \phi_2\beta\rangle + |\phi_1\beta \ \phi_2\alpha\rangle] &= 2 [|\phi_1\alpha \ \phi_2\beta\rangle + |\phi_1\beta \ \phi_2\alpha\rangle] \\ \hat{S}^2 [|\phi_1\alpha \ \phi_2\beta\rangle - |\phi_1\beta \ \phi_2\alpha\rangle] &= 0\end{aligned}\quad (21)$$

On obtient donc trois fonctions d'onde totales d'états singlets, les deux configurations à couche fermée et la combinaison de fonctions à couche ouverte. Elles sont développés ci-dessous et on remarque ainsi, que leurs fonctions d'espace sont différentes (remarquées en bleu). Donc, ces trois états singlets auront des énergies différentes :

$$\begin{aligned}{}^1\Psi_1 &= |\phi_1\alpha \ \phi_1\beta\rangle = [\phi_1(1)\phi_1(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ {}^1\Psi_2 &= |\phi_2\alpha \ \phi_2\beta\rangle = [\phi_2(1)\phi_2(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ {}^1\Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_1\alpha \ \phi_2\beta\rangle - |\phi_1\beta \ \phi_2\alpha\rangle] = \frac{1}{2} [\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\end{aligned}\quad (22)$$

Les fonctions de l'état triplet ont par contre, la même fonction d'espace, en bleu et donc la même énergie. On peut vérifier que toutes les fonctions de spin de l'état triplet sont symétriques même la combinaison de déterminants à couche ouverte :

$$\begin{aligned}{}^3\Psi_1 &= |\phi_1\alpha \ \phi_2\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] [\alpha(1)\alpha(2)] \\ {}^3\Psi_2 &= |\phi_1\beta \ \phi_2\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] [\beta(1)\beta(2)] \\ {}^3\Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_1\alpha \ \phi_2\beta\rangle + |\phi_1\beta \ \phi_2\alpha\rangle] = \frac{1}{2} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]\end{aligned}\quad (23)$$

Nous allons déterminer les énergies de ces quatre fonctions d'espace à l'aide du formalisme d'Hartree-Fock et des règles de Slater. Selon cette méthode, l'hamiltonien se décompose en une somme d'hamiltoniens de cœur monoélectroniques, et d'opérateurs de répulsion interélectronique. Ces hamiltoniens de cœur correspondent à des hamiltoniens d'électrons indépendants, il regroupe l'opérateur d'énergie cinétique et le potentiel de répulsion de l'ensemble des noyaux de la molécule concernant cet électron. Il reste alors

les termes de répulsion entre les différents électrons. Dans le cas de la molécule de dihydrogène, l'hamiltonien de cœur et l'hamiltonien total s'écrivent :

$$\begin{aligned}\hat{h}_c(i) &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{1}{r_{ai}} - \frac{1}{r_{bi}} \\ \hat{H} &= \hat{h}_c(1) + \hat{h}_c(2) + \frac{1}{r_{12}}\end{aligned}\quad (24)$$

On définit alors une intégrale monoélectronique H_{kk} correspondant à l'opérateur de cœur et deux intégrales biélectroniques J_{kl} et K_{kl} appelées respectivement intégrale coulombienne et intégrale d'échange. Cette première intégrale coulombienne représente la répulsion électronique entre un électron de l'orbitale k et un électron de l'orbitale l . L'intégrale d'échange présente une inversion des coordonnées électroniques au sein de l'intégrale et ne possède pas d'équivalent classique. L'énergie totale est alors définie comme une somme de ces intégrales :

$$\begin{aligned}H_{kk} &= \langle \phi_k(i) | \hat{h}_c(i) | \phi_k(i) \rangle \\ J_{kl} &= \langle \phi_k(1)\phi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_k(1)\phi_l(2) \rangle \quad K_{kl} = \langle \phi_k(1)\phi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_l(1)\phi_k(2) \rangle \\ E &= \sum_k H_{kk} + \sum_k \sum_{k>l} (J_{kl} - K_{kl})\end{aligned}\quad (25)$$

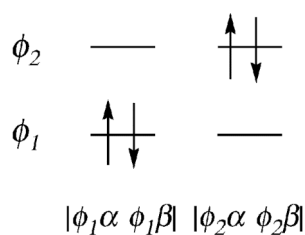
$$\begin{aligned}E(^1\Psi_1) &= ^1E_0 = 2H_{11} + J_{11} \\ E(^1\Psi_2) &= ^1E_2 = 2H_{22} + J_{22} \\ E(^1\Psi_3) &= ^1E_1 = H_{11} + H_{22} + J_{12} + K_{12} \\ E(^3\Psi) &= ^3E = H_{11} + H_{22} + J_{12} - K_{12}\end{aligned}\quad (26)$$

Dans la théorie Hartree-Fock, l'état singulet de la molécule de dihydrogène, de plus basse énergie, 1E_0 , est l'état covalent correspondant au premier déterminant de Slater où les deux électrons sont dans l'orbitale moléculaire liante ϕ_1 . L'état le plus haut en énergie, 1E_2 , avec cette base minimale, correspond à la configuration où les deux électrons sont dans l'orbitale antiliante ϕ_2 . Entre les deux états de couche fermée, il y a l'état singulet de couche ouverte. Ainsi la constante d'échange s'écrit pour ce cas $J^{OM} = ^1E_0 - ^3E$ et peut se développer en termes d'intégrales moléculaires ou atomiques.

Avec cette approche usant des orbitales moléculaires, nous désirons introduire le modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann, noté HTH. C'est un modèle historiquement important pour le magnétisme cité plus de mille fois et que nous allons utiliser plus en avant dans la thèse. Il suit les travaux de Anderson qui sépare l'interaction en une contribution ferromagnétique et une contribution antiferromagnétique :^[3]

$$J = J_F + J_{AF} . \quad (27)$$

L'objectif de Hay, Thibeault et Hoffmann en 1975 est d'écrire ces deux contributions en terme d'énergies d'orbitales calculables.^[4] Mais ce modèle fut obtenu dans le cas d'un dimère homonucléaire et implique certaines approximations. Il est nécessaire de rediscuter l'obtention de son expression finale et l'ensemble de ces approximations si nous souhaitons exporter ce modèle aux complexes polynucléaires asymétriques. Pour cela il faut aller au delà du simple formalisme Hartree-Fock et utiliser la théorie des interactions de configurations (CI). Cela consiste à améliorer la fonction d'onde en incorporant une contribution des configurations excitées. Cette méthode d'interaction de configuration, quand elle est menée avec une base complète correspond au calcul exact du système mais implique un coût informatique prodigieux. Hay *et al.* ont utilisé une base minimale équivalente à l'étude précédente et la fonction d'onde d'interaction de configuration devient une combinaison linéaire des six déterminants représentés au schéma 2. Néanmoins, un développement des intégrales montre qu'il n'est pas possible de mélanger toutes les configurations entre elles. La combinaison linéaire ne peut faire intervenir que des fonctions de même état de spin et de même symétrie spatiale. Alors pour la fonction d'onde de l'état singulet, nous pouvons logiquement éliminer les fonctions de l'état triplet ainsi que la fonction de l'état singulet à couche ouverte qui n'a pas la même symétrie.



La fonction d'onde est alors une combinaison des deux fonctions à couche fermée (voir 3) et la nouvelle énergie de l'état fondamental singulet est obtenue par la résolution de l'équation séculaire.

$$\begin{aligned}
 {}^1\Psi_0 &= c_1 |\phi_1\alpha \quad \phi_1\beta| + c_2 |\phi_2\alpha \quad \phi_2\beta| \\
 {}^1E_0 &= H_{11} + H_{22} + \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{(2H_{11} - 2H_{22} + J_{11} - J_{22})^2 + 4K_{12}^2}
 \end{aligned} \tag{28}$$

Par contre, avec une base minimale, il n'y a qu'une fonction d'état triplet et elle n'est donc pas affectée par l'interaction de configurations. Au final, dans la méthode des orbitales moléculaire avec interactions de configurations, nous obtenons une interaction d'échange égale à :

$$\begin{aligned}
 {}^3E &= H_{11} + H_{22} + J_{12} - K_{12} \\
 J &= {}^1E_0 - {}^3E \\
 J &= \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - J_{12} + K_{12} - \frac{1}{2}\sqrt{(2H_{11} - 2H_{22} + J_{11} - J_{22})^2 + 4K_{12}^2}
 \end{aligned} \tag{29}$$

Cette écriture est clairement peu commode et ne permet pas une séparation triviale des contributions ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Nous allons présenter une par une les approximations faites par Hay *et al.* en tâchant de rester dans le cas le plus général possible. Tout d'abord ils considèrent que les intégrales coulombiennes J_{11} et J_{22} sont pratiquement égales et que donc, leur différence, au sein de la racine, est négligeable. Cela peut se justifier car l'interaction magnétique est faible, elle implique un faible recouvrement entre les orbitales atomiques et donc une similitude entre les deux orbitales moléculaires. Le second pas, implique que $(H_{11} - H_{22}) \ll K_{12}$ afin de pouvoir écrire le développement en série de Taylor au premier ordre de la forme $(1 + x)^{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{1}{2}x$.

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - J_{12} + K_{12} - \frac{1}{2}\sqrt{4(H_{11} - H_{22})^2 + 4K_{12}^2} \\
 &= \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - J_{12} + K_{12} - \sqrt{K_{12}^2 \left(1 + \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{K_{12}^2}\right)} \\
 &= \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - J_{12} + K_{12} - K_{12} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{K_{12}^2}\right)
 \end{aligned} \tag{30}$$

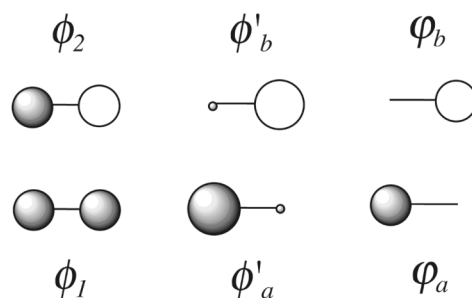
$$J = \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - J_{12} - \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{2K_{12}} \quad (31)$$

Finalement l'approximation la plus importante concerne le passage aux énergies des orbitales moléculaires, notées e_1 pour l'énergie de l'orbitale moléculaire ϕ_1 et e_2 pour ϕ_2 . Dans la publication originale, ils estiment que puisque l'état singulet n'est jamais monodéterminantal, seul l'état haut spin est correctement défini. Ils se basent alors sur les énergies Hartree-Fock des orbitales moléculaires occupées par un seul électron, dénotées SOMOs, calculées pour l'état triplet :

$$\begin{aligned} e_1 &= H_{11} + J_{12} - K_{12} \\ e_2 &= H_{22} + J_{12} - K_{12} \\ e_1 - e_2 &= H_{11} - H_{22} \end{aligned} \quad (32)$$

$$J^{HTH} = \underbrace{\frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - J_{12}}_{J_F?} - \underbrace{\frac{(e_1 - e_2)^2}{2K_{12}}}_{J_{AF}}$$

Les intégrales biélectroniques sont toujours positives ainsi le dernier terme comprenant cette différence énergétique est une contribution toujours négative à J^{HTH} . Afin de simplifier l'écriture, les auteurs ont décidé d'effectuer un changement de base par le passage des orbitales moléculaires, ϕ_1 et ϕ_2 , à des orbitales moléculaires orthogonales, ϕ'_a et ϕ'_b (voir 4). Ces orbitales moléculaires orthogonales sont construites à partir des combinaisons plus et moins des SOMOs :



$$\phi'_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad \phi'_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \quad (33)$$

Les orbitales moléculaires orthogonales sont, dans le cas d'un composé symétrique très proches des orbitales atomiques. Il y a toutefois une petite contribution de l'autre atome, nécessaire pour maintenir l'orthogonalité des ces nouvelles orbitales moléculaires. Comme cet outil est pratique dans le cas présent mais gênant au moment de considérer d'autres composés, nous allons commencer le développement à partir des orbitales atomiques φ_a et φ_b non orthogonales, équivalentes au traitement Heitler-London, afin de comprendre l'intérêt des ces orbitales alternatives. De plus, nous ne considérerons pas la simplification provenant de la symétrie du dimère homonucléaire. L'expression correspondant aux intégrales coulombiennes moléculaires s'exprime en fonction d'une somme d'intégrales coulombiennes, d'intégrales d'échanges et d'intégrales hybrides atomiques. Pour ces derniers, nous allons adopter la forme d'écriture compacte de Dirac soit :

$$\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_a \varphi_a \rangle = \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a(1) \varphi_a(2) \rangle \quad (34)$$

Nous remarquons alors, que la combinaison des intégrales coulombiennes moléculaires est positive, ce qui justifie la séparation antérieure des contributions des intégrales moléculaires :

$$\begin{aligned} J_{11} &= \frac{1}{4(1+S_{ab})^2} \langle (\varphi_a(1) + \varphi_b(1))(\varphi_a(2) + \varphi_b(2)) | \frac{1}{r_{12}} | (\varphi_a(1) + \varphi_b(1))(\varphi_a(2) + \varphi_b(2)) \rangle \\ J_{11} &= \frac{1}{4(1+S_{ab})^2} (J_{aa} + J_{bb} + 2J_{ab} + 4K_{ab} + 4\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_a \varphi_a \rangle + 4\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_b \varphi_b \rangle) \\ J_{22} &= \frac{1}{4(1-S_{ab})^2} (J_{aa} + J_{bb} + 2J_{ab} + 4K_{ab} - 4\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_a \varphi_a \rangle - 4\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_b \varphi_b \rangle) \\ J_{12} &= \frac{1}{4(1-S_{ab}^2)} (J_{aa} + J_{bb} + 2J_{ab} - 4K_{ab}) \\ J_F &= \frac{1}{(1-S_{ab}^2)^2} \left(\frac{S_{ab}^2}{2} [J_{aa} + J_{bb} + 2J_{ab}] + 4S_{ab} [\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_a \varphi_a \rangle + \langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_b \varphi_b \rangle] + 2K_{ab} \right) \end{aligned} \quad (35)$$

Si on utilise alors les orbitales ϕ'_a et ϕ'_b orthogonales par construction (voir 4), l'expression de la constante de couplage est beaucoup plus limpide puisque cela revient à considérer dans l'expression précédente, $S_{ab} = 0$. Par conséquent, si on considère alors les intégrales biélectroniques dans la base des orbitales orthogonales ϕ'_a et ϕ'_b , où l'apostrophe est sous entendue, on retrouve la formulation originelle pour un dimère homonucléaire de la constante d'échange. La contribution ferromagnétique correspond alors à deux fois l'intégrale d'échange entre ces deux orbitales moléculaires orthogonales :

$$\begin{aligned} J_F &= 2K_{ab} \\ K_{12} &= \frac{1}{4}(J_{aa} + J_{bb} - 2J_{ab}) = \frac{1}{2}(J_{aa} - J_{ab}) \\ J^{HTH} &= 2K_{ab} - \frac{(e_1 - e_2)^2}{J_{aa} - J_{ab}} \end{aligned} \quad (36)$$

Le modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann prévoit ainsi une interaction ferromagnétique quand les orbitales moléculaires orthogonales sont accidentellement dégénérées. Cependant, le passage aux orbitales moléculaires orthogonales est particulièrement gênant lorsque le système étudié n'est plus symétrique. Ainsi, lors des calculs *ab initio* sur des systèmes réels avec des ligands, il n'est parfois pas aisé d'imaginer une telle transformation. Néanmoins, l'importance de ces orbitales magnétiques orthogonales est à relativiser, car elles ne servent qu'à faciliter l'écriture des intégrales biélectroniques moléculaires et nous avons vu que la contribution antiferromagnétique reste proportionnelle au carré de la différence entre les énergies des deux orbitales moléculaires non orthogonales ϕ_1 et ϕ_2 . Or, il s'agit du point principal du modèle HTH ! Puisque au départ, il fut utilisé avec le formalisme de Hückel étendu et avec cette méthode, les intégrales biélectroniques ne sont pas calculées.^[4] Par conséquent, le modèle HTH sert rarement à quantifier l'interaction d'échange de manière absolue. Mais plutôt, à expliquer l'évolution des constantes d'échanges, dans des systèmes où les intégrales biélectroniques sont considérées égales. Par exemple, dans l'article original, les auteurs établissent des corrélations directes entre l'interaction magnétique et le carré de la différence entre les énergies des deux orbitales moléculaires, liante et antiliante, pour différents composés dinucléaires de Cu^{II} en faisant varier l'angle métal-pont-métal.^[4] Si nous négligeons les variations des intégrales biélectroniques, ce modèle HTH permet alors

d'étudier qualitativement les interactions d'échange au sein d'une même famille de composés et d'élaborer des corrélations entre la géométrie et l'interaction magnétique. Il s'agit d'un raisonnement utilisé dans la thèse et il était important de noter que ce modèle lie la constante d'échange et les énergies des orbitales au delà du concept d'orbitale moléculaire orthogonale.

II.5 Différences entre les théories des OMs et d'Heitler-London

Pour illustrer la différence entre le formalisme de la liaison de valence et celui des orbitales moléculaires, nous pouvons développer les fonctions d'onde obtenues dans les deux formalismes, en bases atomiques. Ainsi pour la théorie de la liaison de valence, nous avons trouvé une fonction d'onde pour l'état singulet et une pour l'état triplet :

$$\begin{aligned} {}^1\Psi^{HL} &= \frac{\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)}{\sqrt{2(1+S_{ab}^2)}} \\ {}^3\Psi^{HL} &= \frac{\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)}{\sqrt{2(1-S_{ab}^2)}} \end{aligned} \quad (37)$$

Dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, la fonction d'onde était justement décrite par des orbitales moléculaires :

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_0^{OM} &= |\phi_1\alpha \quad \phi_1\beta| = [\phi_1(1)\phi_1(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ {}^3\Psi^{OM} &= |\phi_1\alpha \quad \phi_2\alpha| = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] [\alpha(1)\alpha(2)] \end{aligned} \quad (38)$$

Il faut alors développer leurs partie d'espace en fonction des orbitales atomiques pour les comparer avec les fonctions Heitler-London :

$$\begin{aligned} \phi_1(1)\phi_2(2) &= \frac{\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2) + \varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)}{2(1+S_{ab})} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] &= \frac{\varphi_b(1)\varphi_a(2) - \varphi_a(1)\varphi_b(2)}{\sqrt{2(1-S_{ab}^2)}} \end{aligned} \quad (39)$$

On constate alors que la fonction d'espace de l'état triplet est identique dans les deux théories. La différence réside dans la fonction d'espace de l'état singulet. Dans la théorie des orbitales moléculaires, le développement en base atomique révèle la présence de formes ioniques $\varphi_i(1)\varphi_i(2)$, où les deux électrons de valence sont localisés sur le même centre. De plus, ces formes ont autant de poids que les formes covalentes, ce qui ne correspond pas à l'idée d'une interaction magnétique faible. Pour cette raison, il est nécessaire d'utiliser la méthode des interactions de configuration, qui par combinaison de différentes fonctions d'onde pondère la contribution des formes ioniques. Au contraire, la théorie d'Heitler-London néglige totalement les formes ioniques. En 1933, Weinbaum proposa d'améliorer la fonction d'onde initiale d'Heitler-London en incorporant une contribution des formes ioniques à l'aide d'un paramètre variationnel δ dont la valeur optimisée est 0,16. Ce facteur plus proche de 0 que de 1, comme dans la théorie de Hartree-Fock, confirme l'idée d'une interaction faible et que les formes covalentes sont prépondérantes pour ce genre de systèmes.^[35]

Par conséquent, dans le cadre d'un système simple comme la molécule de dihydrogène, les orbitales magnétiques naturelles d'Heitler-London sont identiques aux orbitales atomiques et sont donc comparables aux orbitales de la théorie des orbitales moléculaires. Les fonctions de Weinbaum, équivalentes à celles de la théorie des orbitales moléculaires avec interactions de configurations, démontrent que la fonction initiale d'Heitler-London semble plus adaptée pour décrire une interaction d'échange que la méthode Hartree-Fock, comme le prévoit le modèle de Kahn-Briat. Mais les programmes de calcul se basent sur la théorie des orbitales moléculaires, bien plus pratique.

II.6 Calcul de J au-delà de la théorie Hartree-Fock

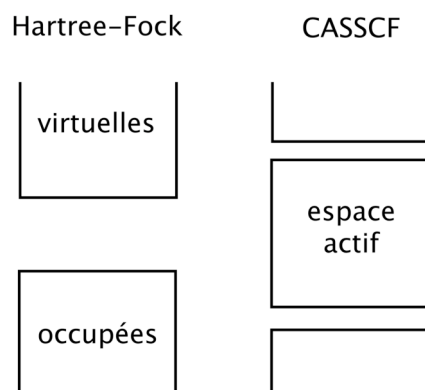
Le système fort simple de la molécule de dihydrogène souligne déjà les lacunes de la théorie Hartree-Fock, incapable de représenter correctement l'état singulet par un unique déterminant, en accordant un poids exagéré aux configurations ioniques. Même avec une base complète d'orbitales atomiques, la théorie Hartree-Fock ne correspondra jamais avec l'énergie réelle non relativiste. La différence entre cette énergie réelle et l'énergie de la limite Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation. On sépare généralement l'énergie

de corrélation en deux catégories, dont la définition n'est toutefois pas toujours très nette. On parle ainsi de corrélation statique, lorsqu'elle se manifeste par une contamination de la fonction d'onde par un trop grand poids de certains déterminants à l'image des formes ioniques dans le cas du singulet de la molécule de dihydrogène. Le reste de l'énergie de corrélation est appelée dynamique. Elle est généralement attachée à la corrélation électronique des électrons d'un même atome.

Dans la section dédiée au modèle HTH, nous avons vu que la méthode d'interaction de configurations, qui ajoute à la fonction initiale Hartree-Fock une contribution des configurations excitées, est un moyen naturel pour corriger le défaut d'Hartree-Fock. Un calcul exact reviendrait à développer la fonction d'onde sur l'ensemble des configurations possibles avec une base complète d'orbitales. On parle alors d'interaction de configurations complète. Néanmoins, hormis le fait que nous n'avons jamais une base complète d'orbitales, le nombre de configurations à prendre en compte pour un tel calcul augmente très rapidement avec la taille du système. Ainsi pour un dimère de CpNi(dithiolène) qui représente l'objet d'étude le plus petit de cette thèse, le nombre total d'électrons est 242 pour 784 fonctions dans la base d'orbitales atomiques. Cela équivaut à un nombre de configurations supérieures à $1 \cdot 10^{280}$. Ce genre de calcul est par conséquent exclu pour nos complexes.

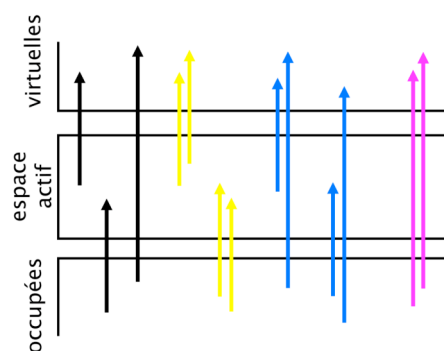
Par contre, nous savons que beaucoup de ces configurations excitées ont un impact marginal sur la fonction d'onde et pourtant, elles en représentent l'immense majorité en nombre. Il serait intéressant de pouvoir les éliminer du calcul et conserver une énergie finale très proche de l'énergie exacte. À première vue, les configurations principales seront celles qui concernent les électrons de valence. On définit alors un « espace actif » qui est une sélection d'orbitales occupées et vacantes comme dans le schéma 5. Généralement, il s'agit des orbitales occupées, les plus hautes en énergie, correspondants aux électrons de valence et d'un nombre limité d'orbitales virtuelles. La méthode appelé CASSCF, pour *complete active space self consistent field*, consiste en un calcul SCF multiconfigurationnel sur l'ensemble des configurations permises par cet espace actif. Il permet de retrouver une partie du défaut de corrélation statique et avec cette méthode, nous connaissons le poids relatif des différentes configurations et donc la contribution à l'interaction d'échange des

différents mécanismes physiques comme le transfert de charge, l'échange cinétique, et cetera.



5

Il est aussi possible de considérer la fonction obtenue par ce traitement comme la fonction initiale pour une méthode des perturbations de type Möller-Plesset, qui corrige le défaut de corrélation dynamique des fonctions d'ordre zéro. L'utilisation de cette méthode CASPT2 pour le calcul des interactions d'échange fut développée par Malrieu au début des années 1980.^[7, 8] Ces différentes excitations impliquent la création de lacunes soit dans l'espace actif soit dans les orbitales occupées de l'espace inactif et de la même façon des électrons peuvent se rajouter à l'espace actif sans minimisation de la fonction d'onde, voir le schéma 6. De fait, la méthode CASPT2 est fortement dépendante de l'espace actif utilisé dans l'étape SCF. Il doit généralement être de grande taille, ce qui implique un coût de calcul important. Toutefois de nombreux complexes dinucléaires furent étudiés par cette méthode.^[8, 36-40]



6

Comme les doubles excitations qui créent deux trous et deux particules dans l'espace inactif, en sautant l'ensemble de l'espace actif (en mauve dans le schéma 6) ne contribuent pas à l'écart séparant les différents états de spin mais uniquement à l'énergie totale du système, une méthode alternative au CASPT2 vit le jour. Il s'agit de supprimer les perturbations inutiles et de retrouver une fonction variationnelle en minimisant la fonction d'onde après perturbation. La méthode DDCI, pour *difference dedicated configuration interaction*, de Malrieu permet d'aller au delà des perturbations du second ordre et corrige les défauts du CASPT2, par contre le coût de calcul est élevé.^[9, 41] Il est possible d'étudier des complexes dinucléaires de métaux de transition possédant trois ou quatre électrons célibataires par centre, voir des composés polynucléaires de trois ou quatre centres possédant un ou deux électrons célibataires par centre, mais pas les complexes inorganiques présentés à la fin du Chapitre I, qui comportent souvent plus de dix cations métalliques.^[42-49] Cette méthode présente tout de même un autre avantage certain, qui provient du fait que la différence entre un calcul DDCI et un calcul exact est clairement définie. Si l'on augmente l'espace actif ou si l'on rajoute des termes dans l'expansion DDCI, on se rapproche inévitablement de la limite de calcul non relativiste.

II.7 Théorie de la Fonctionnelle de la densité

Depuis le début des années 1990, une alternative au calcul Hartree-Fock, connue sous le nom de théorie de la fonctionnelle de la densité, notée DFT, est devenue très populaire. Toutefois, cette théorie prend sa forme actuelle au milieu des années 1960 avec deux articles fondateurs.^[50, 51] Ainsi, en 1964, Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui définissent la base analytique de cette DFT.^[50, 52] D'un part, ils démontrent que pour une molécule ayant un état fondamental non dégénéré, son énergie, sa fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques sont déterminées de manière univoque par la densité électronique, $\rho(\vec{r})$, de l'état fondamental. Pour être précis, le théorème de Hohenberg-Kohn stipule qu'à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ ne correspond qu'une densité électronique $\rho(\vec{r})$ et inversement ! D'autre part, le second théorème d'Hohenberg-Kohn démontre qu'aucune énergie obtenue pour le système avec une densité électronique approchée ne peut être inférieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. Le second

théorème est l'équivalent du théorème variationnel pour la fonction d'onde appliqué à $\rho(\vec{r})$. La densité électronique est une fonction de trois variables en tout et pour tout alors que la fonction d'onde dépend de quatre variables, trois d'espace et une de spin, pour chaque électron.

$$\hat{\mathbf{H}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (40)$$

Reprenons l'hamiltonien électronique présenté en début de chapitre et reproduit ci-dessus. L'opérateur énergie cinétique des électrons, c'est-à-dire la première suite de termes, sera noté \hat{T} et les termes de répulsions interélectroniques seront notés \hat{V}_{ee} . Il ne dépendent que de la position et du nombre d'électrons et sont donc indépendants du système. Par conséquent, les expressions qui relient ces opérateurs à la densité électroniques sont valable pour tous les cas. Malheureusement, cette fonctionnelle universelle est inconnue ! Comme \hat{T} et \hat{V}_{ee} sont universels, le seul terme qui est associé au système étudié, est le potentiel d'attraction noyaux électrons. Il correspond alors au potentiel extérieur \hat{V}_{ext} de la théorie de Hohenberg-Kohn.

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] + J[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (41)$$

Puisque la fonctionnelle universelle est inconnue, le théorème de Hohenberg-Kohn n'explique pas comment calculer l'énergie $E[\rho]$ du système à partir de la densité électronique ρ . De fait, le seul terme dont l'expression exacte en fonction de la densité électronique est connue, est le terme coulombien $J[\rho]$. Pour cette raison, on sépare le potentiel de répulsion électronique en trois contributions ; coulombienne $J[\rho]$, d'échange $E_x[\rho]$ et de corrélation $E_c[\rho]$. Finalement, il faut souligner que les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn n'expliquent pas non plus, comment calculer ρ de l'état fondamental sans passer par la fonction d'onde.

Alors en 1965, Kohn et Sham publièrent une méthode pour résoudre ces problèmes. À l'image de la théorie Hartree-Fock, la méthode de Kohn-Sham se base sur une résolution de problèmes monoélectroniques. On considère un système fictif, dénoté avec l'indice s ,

d'électrons indépendants sous un champ effectif moyen $\hat{v}_s(\vec{\mathbf{r}})$. Ce potentiel est choisi pour que la densité électronique du système fictif soit identique à celle du système réel.

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_s(\vec{\mathbf{r}}_i) \right] = \sum_{i=1}^N \hat{h}_s(i) \quad (42)$$

$$\hat{h}_s(i) \phi_i^{KS}(\vec{\mathbf{r}}) = e_i^{KS} \phi_i^{KS}(\vec{\mathbf{r}})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger fait intervenir des fonctions d'espace monoélectroniques orthonormales, appelées orbitales de Kohn-Sham. La densité du système fictif $\rho_s(\vec{\mathbf{r}})$ est alors construite à partir d'une somme de probabilités monoélectroniques :

$$\rho_s(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\vec{\mathbf{r}})|^2 = \rho(\vec{\mathbf{r}}) \quad (43)$$

$$E_s[\rho_s] = T_s[\rho_s] + V_s[\rho_s]$$

Cette méthode permet une première évaluation de l'énergie cinétique électronique. La différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est alors placée dans le terme qui reste inconnu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation, $E_{xc}[\rho]$:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + J[\rho] + \underbrace{(E_x[\rho] + E_c[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho])}_{E_{xc}[\rho]} \quad (44)$$

Dans une théorie complète de la fonctionnelle de la densité, nous devrions calculer directement la densité électronique approchée, avec la fonctionnelle universelle, mais comme celle-ci est inconnue, nous utilisons l'approche de Kohn-Sham qui calcule une orbitale pour chaque électron et simule un processus similaire à la théorie Hartree-Fock. C'est d'ailleurs pour cette raison que la DFT fut facilement implémentée dans les logiciels de chimie informatique qui employaient normalement la méthode Hartree-Fock. Pourtant, la méthode de Kohn-Sham engendre, de nouveau, un problème de corrélation électronique à cause de l'utilisation d'un champ moyen. De plus, la partie d'échange et corrélation est inconnue. La popularité de la DFT au début des années 1990 correspond de fait, à la publication de fonctionnelles d'échange et de corrélation approchées et de leurs apparitions dans les logiciels de calcul. La fonctionnelle d'échange et corrélation contient un terme de

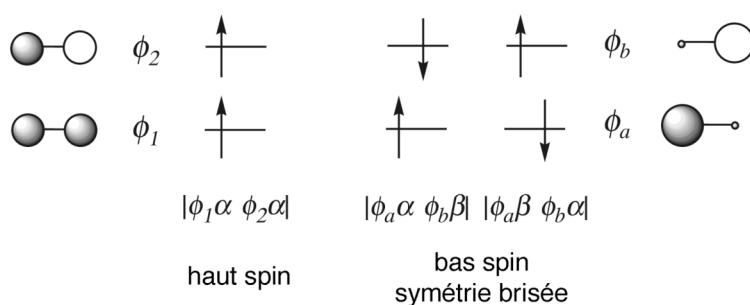
corrélation d'énergie cinétique électronique ($T[\rho] - T_s[\rho]$), un terme d'énergie d'échange, un terme de corrélation de l'énergie coulombienne. Soulignons aussi que la DFT commet une erreur d'autointeraction, car le terme de répulsion interélectronique d'un électron avec lui-même n'est pas nul ! Dans la théorie d'Hartree-Fock, ce terme est corrigé par la corrélation intrinsèque des électrons possédant le même spin.

Le nombre de fonctionnelles d'échange et corrélation proposées est assez faramineux. Dans cette thèse, nous en avons utilisé deux ! Les études antérieures de notre groupe sur différentes fonctionnelles et méthodes ont montré que les meilleurs résultats quantitatifs sont obtenus avec la fonctionnelle hybride B3LYP.^[15, 17, 53-55] Elle est appelée hybride car elle inclut une partie d'échange de type Hartree-Fock avec la fonctionnelle d'échange de Becke et la fonctionnelle de corrélation de Lee Yang et Parr. Quand la fonctionnelle hybride n'est pas implémentée dans le programme de calcul ou quand le coût informatique est trop élevé, nous avons utilisé la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof, dénotée PBE.^[56] Celle-ci est purement DFT dans le sens où elle calcule la partie d'échange et corrélation à partir de la seule densité et de son gradient, sans contributions de type Hartree-Fock. Quand la fonctionnelle se base ainsi sur la densité et son gradient, elle est généralement appelée GGA pour *generalized gradient approximation* en anglais. Or, la fonctionnelle PBE est la seule fonctionnelle GGA qui ne contient pas un seul paramètre empirique, car normalement on introduit des paramètres destinés à reproduire certaines données expérimentales.

II.8 Fonction d'onde de symétrie brisée

Pour l'étude théorique des constantes d'échange au sein de complexes de métaux de transition, nous sommes confrontés à un dilemme. Car, s'il est vrai qu'un état bas spin de couche ouverte, ne peut être décrit formellement par un unique déterminant, les méthodes multiconfigurationnelles ne peuvent cependant traiter la majorité des complexes étudiés dans cette thèse. Une solution à cette difficulté fut proposée par Noodleman, au début des années 1980.^[5, 10, 57] Au lieu de chercher à décrire la fonction d'état bas spin, il faut évaluer la fraction de cette fonction contenue dans la configuration calculable, appelée de « symétrie brisée ». Pour présenter cette théorie, nous allons utiliser la notation de

Noodleman, qui se place au départ dans le cas d'un recouvrement nul des orbitales magnétiques.^[57] Il est important de noter que l'appellation de symétrie brisée n'est appropriée que dans le cas d'un système dinucléaire symétrique, où les configurations non restreintes de $M_s = 0$, rompent la symétrie du système car la fonction de spin d'atomes pourtant équivalents sera différente (voir 7). De cette façon, l'énergie calculée pour l'état de symétrie brisée devient une combinaison linéaire d'énergies de plusieurs états aux multiplicités bien définies et permet de calculer les constantes d'échange du système.



7

Reprenons l'exemple de la molécule de dihydrogène. La seule configuration de couche ouverte, parfaitement définie par un unique déterminant, est l'état de plus haut spin, ici le triplet, voir 7. Nous avons vu que selon la théorie des orbitales moléculaires, les deux configurations monodéterminantales de couche ouverte qui correspondent aux états $M_s = 0$, ne sont pas fonctions propres de l'opérateur \hat{S}^2 et donc ne représentent pas correctement le moment cinétique de spin de la molécule. Dans le cadre de la notation utilisée par Noodleman, ces deux états de symétrie brisée sont reproduits dans le schéma 7.

Du point de vue du magnétisme, ces fonctions de symétrie brisée sont formellement solutions du modèle de Ising et non de Heisenberg-Dirac-Van Vleck. Ce détail sera développé en fin de chapitre. Le modèle de Ising est simplement un modèle alternatif à celui de Heisenberg où au lieu de considérer les opérateurs de moments cinétiques de spin \hat{S} dans ses trois directions, nous le limitons à une seule de ces composantes, c'est-à-dire que nous nous plaçons dans le cadre d'une interaction anisotrope des spins.^[58] L'hamiltonien effectif s'écrit alors :

$$\hat{H}^{\text{HDVV}} = -\sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad \hat{H}^{\text{Ising}} = -\sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \quad (45)$$

Ces fonctions de symétrie brisée sont fonctions propres de \hat{S}_z (noté \hat{S}^z dans l'équation précédente à cause des indices i et j) avec $M_s = 0$ mais possèdent un spin intermédiaire compris entre 0 et 1. Car, pour obtenir les fonctions à couche ouverte de l'état triplet et de l'état singulet, il faut écrire une combinaison linéaire des deux fonctions de symétrie brisée. Cela signifie que nous pouvons aussi décrire un déterminant de symétrie brisée par une combinaison linéaire des fonctions d'ondes de l'état singulet et de l'état triplet avec :

$$\begin{aligned} {}^1\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_a\alpha \ \phi_b\beta\rangle - |\phi_a\beta \ \phi_b\alpha\rangle] \\ {}^3\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_a\alpha \ \phi_b\beta\rangle + |\phi_a\beta \ \phi_b\alpha\rangle] \\ \Psi^{BS} &= |\phi_a\alpha \ \phi_b\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [{}^1\Psi + {}^3\Psi] \end{aligned} \quad (46)$$

De manière générale, les fonctions de symétrie brisée, notée BS, se décomposent en une combinaison linéaire de fonctions d'onde aux multiplicités bien définies. L'énergie de la fonction de symétrie brisée pour la molécule de dihydrogène correspond ainsi à une combinaison linéaire des énergies de l'état triplet et de l'état singulet, avec dans le cas de notre exemple :

$$\begin{aligned} \Psi^{BS} &= \sum_S c_S {}^S\Psi \\ E^{BS} &= \langle \Psi^{BS} | \hat{H} | \Psi^{BS} \rangle = \sum_S c_S^2 \langle {}^S\Psi | \hat{H} | {}^S\Psi \rangle \\ E^{BS} &= \frac{1}{2} ({}^1E + {}^3E) \end{aligned} \quad (47)$$

L'énergie de la fonction d'onde de symétrie brisée peut alors servir à calculer les constantes d'échanges. Puisque la règle des intervalles de Landé fournit une relation entre la constante d'échange et les états de multiplicité de spin définis, il suffit d'introduire la combinaison linéaire dans la règle de Landé, avec pour la molécule de dihydrogène :

$${}^1E - {}^3E = 2(E^{BS} - {}^3E) = J \quad (48)$$

Précisons que le calcul de l'énergie de l'état triplet et de manière générale de l'état de plus haut spin, ne pose pas de difficulté, car la fonction d'onde associée est toujours décrite correctement par une solution monodéterminante. Ainsi, l'approche de Noodleman ne concerne que les énergies des états bas spin.

Mais, comme nous l'avons relevé au départ, nous nous sommes placé ici dans le cadre d'un recouvrement $S_{ab} = 0$ pour écrire l'équation précédente, où S_{ab} est défini comme le recouvrement entre les fonction d'onde de symétrie brisée dessinées au schéma 7. Il s'agit d'un cas extrême et nous avons vu qu'un recouvrement nul entre orbitales magnétiques implique une interaction ferromagnétique. Dans le cas d'une interaction magnétique, le recouvrement sera certainement faible mais généralement non nul. Il faut alors utiliser plutôt le formalisme d'Heitler-London. Noodleman formula donc aussi la relation qui lie la fonction de symétrie brisée aux fonctions singulet et triplet dans le cas général, non orthogonales.^[57] Le recouvrement S_{ab} entre ces orbitales apparaît alors dans les équations précédentes et l'expression de la constante d'échange devient :

$$J = \frac{2(E^{BS} - {}^3E)}{1 + S_{ab}^2} \quad (49)$$

Dans le cas limite d'un recouvrement nul, on retrouve l'expression issue de la théorie des orbitales moléculaires. De plus, cette équation reflète l'autre cas limite où les orbitales magnétiques sont fortement délocalisées, ce qui correspond à un recouvrement S_{ab} qui tend vers 1. La fonction de symétrie brisée se rapproche alors de la fonction singulet et le dénominateur annule alors le coefficient multiplicateur 2.

Cependant, les premiers résultats fournissaient toujours des constantes d'échanges à peu près deux fois plus antiferromagnétiques que les valeurs expérimentales. Cette constatation aboutit à la proposition en 1999, d'une autre formule pour des complexes dinucléaires de Cu^{II} , en lieu et place de celle de Noodleman, quand l'énergie de la fonction de symétrie brisée est obtenue par un calcul DFT.^[15]

$$J = E^{BS} - {}^3E \quad (50)$$

Ce détail de calcul est important et a créé quelques discussions.^[59-61] Cette approximation implique que l'énergie de la fonction de symétrie brisée obtenue par un calcul DFT est très proche de l'énergie du singulet. Plusieurs personnes ont recherché la raison de ce phénomène à l'image de Perdew qui constate effectivement que la fonction de symétrie brisée décrit remarquablement bien la densité électronique du singulet et donc son énergie malgré la distribution de spin irréaliste.^[62, 63] D'après les travaux de Polo *et al.* la fonction de symétrie brisée contient une partie de la corrélation statique. Alors, l'énergie calculée avec un seul déterminant fournit un résultat proche du singulet polydéterminantal. D'après ces auteurs, cette corrélation statique proviendrait de l'erreur d'autointeraction.^[59, 64, 65] Quoiqu'il en soit, l'équation précédente peut être facilement étendue à des systèmes possédant plus d'un électron sur chaque centre. Si l'on note S_i et S_j les spins sur chacun des centres, nous avons :

$$\left(2S_i S_j + S_{i < j}\right) J = E^{BS} - E^{HS} \quad (51)$$

Si on utilise une méthode DFT, dont l'erreur d'autointeraction est corrigée par la méthode Perdew-Zünger,^[66] ou une méthode Hartree-Fock qui intrinsèquement en est libre, il faut alors utiliser l'équation de Noodleman après projection :^[59]

$$\left(2S_i S_j\right) J = E^{BS} - E^{HS} \quad (52)$$

On remarque alors, que la différence entre les équations 51 et 52 est plus importante quand il y a un électron célibataire par centre. Auquel cas, on retrouve un facteur 2 entre ces deux équations. Par contre, pour les systèmes possédant plusieurs électrons célibataires par centre, la différence entre ces deux équations devient mineure.

La théorie de la fonction de symétrie brisée est due à Noodleman. Cependant, il faut souligner qu'au Japon, Fukutome et Yamaguchi avaient développé parallèlement une théorie équivalente à partir de l'étude de fonctions Hartree-Fock non restreintes.^[67, 68] Comme les fonctions d'onde non restreintes bas spin de couche ouverte, correspondent à un mélange de plusieurs états de spin, on parle de contamination de spin. La valeur

moyenne calculé pour \hat{S}^2 reflétera alors ce mélange, avec par exemple, une valeur comprise entre 0 et 2 pour la molécule de dihydrogène. Noodleman introduit de ce fait, ces différents mélanges avec le recouvrement entre orbitales magnétiques, alors que Yamaguchi propose une équation qui corrige l'effet de contamination en explicitant les valeurs moyenne calculées pour \hat{S}^2 :

$$J = \frac{2(E^{BS} - E^{HS})}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}} \quad (53)$$

Cette équation est totalement équivalent à celles de Noodleman et alors que le calcul du recouvrement des orbitales magnétiques est difficile, l'équation de Yamaguchi s'adapte aux différentes fonctions bas spin avec un observable aisément calculable. Il a ainsi pu étudier plusieurs composés dinucléaires.^[67, 69-71] Malheureusement, comme cette équation se base sur le spin total de la molécule, il est laborieux de l'étendre aux composés polynucléaires alors que les deux équations précédentes, 51 et 52, se basent sur des interactions entre paires de spin et le passage aux systèmes polynucléaires est alors direct.

II.9 Symétrie brisée et modèles interprétatifs

Avant d'aborder le cas des systèmes polynucléaires, il est intéressant de rechercher l'impact des fonctions de type symétrie brisée sur les modèles interprétatifs présentés au début de chapitre. Car les modèles de Hay-Thibeault-Hoffmann et de Kahn-Briat, se basent sur des théories différentes, d'une part la théorie des orbitales moléculaires et d'autre part la théorie de la liaison de valence.^[4, 6] Comme le modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann utilise la méthode des interactions de configuration, la fonction d'onde de l'état singulet corrige l'excès des formes ioniques et se rapproche de la forme d'Heitler-London. Les fonctions de symétries brisée de Noodleman constituent un troisième formalisme.^[5] Quelles sont les implications, sur ces deux modèles, de l'utilisation des fonctions de type symétrie brisée ?

Nous avons ainsi vu, que le modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann se base sur l'approche des orbitales moléculaires avec interactions de configurations. Il exprime la constante d'échange en fonction d'intégrales biélectroniques et d'énergies d'orbitales.

$$J^{HTH} = 2K_{ab} - \frac{(e_1 - e_2)^2}{J_{aa} - J_{ab}} \quad (54)$$

Malheureusement, si on calcule ces intégrales biélectroniques pour des complexes réels, la corrélations ne marche pas car c'est un modèle trop simple, basé uniquement sur deux électrons actifs. Par conséquent, à l'image des auteurs de ce modèle, nous allons négliger ces intégrales biélectroniques pour établir des corrélations magnétostructurales au sein d'un même famille de composés.^[4]

$$J_{AF}^{HTH} \propto (e_1^{HS} - e_2^{HS})^2 \quad (55)$$

La contribution antiferromagnétique de l'interaction devient alors simplement proportionnelle au carré de la différence des énergies des orbitales moléculaires contenant un seul électron, appelée SOMOs. De plus, Hay *et al.* utilisaient les énergies des orbitales de l'état haut spin, puisque cet état est le seul correctement défini par un unique déterminant. En DFT, nous utilisons de même, l'énergie de l'état haut spin monodéterminantale. Alors, si l'on considère que la DFT fournit des énergies correctes pour les orbitales, nous pouvons utiliser sans difficulté, le modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann pour étudier des corrélations magnétostructurales.

Le modèle de Kahn-Briat repose lui, sur le formalisme d'Heitler-London avec des orbitales magnétiques non orthogonales où l'électron est localisé de force autour du métal par l'usage de formes uniquement covalentes. Nous avons déjà abordé le problème que constitue la définition floue du concept d'orbitales magnétiques naturelles.^[6,31] Or, le modèle de Kahn-Briat établit que les contributions ferromagnétiques et antiferromagnétiques dépendent du recouvrement entre ces orbitales magnétiques naturelles :

$$\begin{aligned} J_F^{KB} &\approx 2K_{ab} - 4H_{aa}S_{ab}^2 \\ J_{AF}^{KB} &\approx 4H_{ab}S_{ab} - 2J_{ab}S_{ab}^2 \end{aligned} \quad (56)$$

Dans un calcul de type restreint, les orbitales magnétiques sont toujours orthogonales et délocalisées et ne correspondent pas aux orbitales de Kahn-Briat. Au contraire, la fonction de symétrie brisée introduit une localisation de l'électron de spin α sur un centre et de l'électron β sur l'autre. Ces fonctions de symétrie brisée sont les seules fonctions qui se rapprochent du modèle de Kahn-Briat.^[72] Il est alors possible de calculer le recouvrement S_{ab} entre les orbitales magnétique de spin α et de spin β afin d'établir des corrélations avec la constante d'échange.^[73] De plus, si l'on considère que les intégrales monoélectroniques de Heitler-London sont proches de celles de la théorie des orbitales moléculaires, on peut considérer que l'intégrale H_{ab} est proportionnelle à S_{ab} , la contribution antiferromagnétique selon le modèle de Kahn-Briat devient directement proportionnelle au carré du recouvrement S_{ab} :^[32, 74]

$$J_{AF}^{KB} \propto S_{ab}^2 \quad (57)$$

Cependant l'évaluation de S_{ab} n'est pas directe. Il fut alors proposé, originellement par Caballol *et al.* puis reformulé par notre groupe et par Blanchet-Boiteux *et al.*, de calculer le recouvrement entre les orbitales magnétiques à partir des densités de spin sur les centres paramagnétiques.^[15, 74-77] Avec, dans le cas d'un complexe dinucléaire possédant un électron célibataire sur chacun des centres :

$$S_{ab}^2 \approx \rho_T^2 - \rho_{BS}^2 \quad (58)$$

où ρ_T et ρ_{BS} désignent respectivement les densités de spin du centre paramagnétique de la solution haut spin et de la solution bas spin. Alors, quand la différence de densité de spin entre ces deux fonctions, augmente, la contribution antiferromagnétique sera plus forte. Ces densités de spin ρ sont directement obtenues par une analyse des populations selon Mulliken ou bien selon la méthode NBO, pour *natural bond orbital*.^[78] Cette équation relie dans un cas simple, les densités de spin sur les centres paramagnétiques au recouvrement des orbitales magnétiques des fonctions de symétrie brisée et donc par extension si l'on considère ces orbitales équivalentes à celles de Kahn-Briat, directement à la contribution

antiferromagnétique. Récemment notre groupe a proposé une nouvelle formulation, adaptée au cas des composés dinucléaires possédant deux électrons célibataires dans les orbitales t_{2g} sur chaque centre A et B, pour les solutions haut spin (HS) et bas spin (LS) :^[79]

$$J_{AF}^{KB} \propto 2 \langle a|b \rangle^2 \approx \left(\sqrt{(\rho_{HS}^A)^2 - (\rho_{LS}^A)^2} + \sqrt{(\rho_{HS}^B)^2 - (\rho_{LS}^B)^2} \right)^2 \quad (59)$$

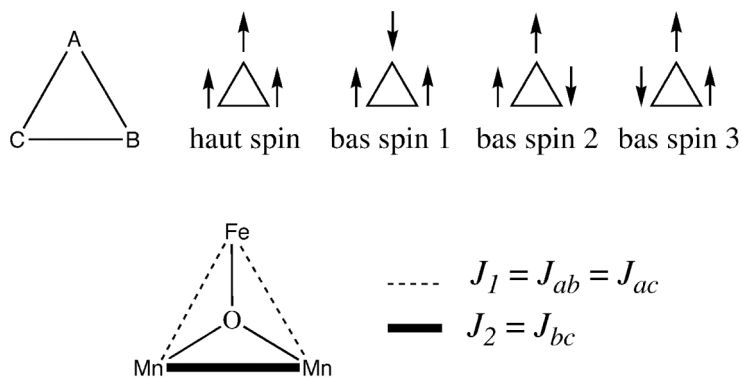
Au Chapitre IV, nous allons reprendre cette idée et la généraliser à tous les complexes dinucléaires, quelque soit le nombre d'électrons en jeu. Les approximations qui conduisent à ces équations seront alors détaillées. Quoiqu'il soit, il faut juste voir que l'association des orbitales des fonctions de type symétrie brisée aux orbitales magnétiques naturelles de Kahn, permet d'établir un lien direct entre la contribution antiferromagnétique de l'interaction et les densités de spin sur les métaux.

II.10 Étude des complexes polynucléaires

Rappelons que nous employons l'expression « complexes polynucléaires » pour signifier la présence de plus de deux centres paramagnétiques. Le terme nucléaire se réfère ainsi, dans cette thèse, aux seuls cations de métaux de transition. On indique par conséquent, avec cette expression le fait que le système possède plus d'une interaction magnétique. Afin d'illustrer le calcul des constantes de couplage pour les systèmes polynucléaires, nous allons considérer un complexe fictif ABC triangulaire (voir schéma 8). Notons, qu'à partir de maintenant, nous ne parlerons plus de fonctions de symétrie brisée mais de fonctions bas spin, notée pareillement BS.

Nous pouvons construire au moins trois fonctions de type symétrie brisée où l'un des cations A, B ou C est de spin opposé au deux autres. Imaginons par exemple, que A soit un cation Fe^{III} , B et C des cations Mn^{III} et que ces trois cations soient reliés par un pont μ_3-O . Si le système est symétrique, les interactions magnétiques J_{ab} et J_{ac} , entre le cation Fe^{III} et chacun des cations Mn^{III} , seront identiques et la dernière interaction J_{bc} correspond à l'échange entre les deux atomes de manganèse (voir 8). Pour simplifier la présentation, on suppose que le reste de la molécule, c'est-à-dire les autres ligands qui coordinent ce

complexe fictif, a un effet négligeable sur les interactions magnétiques. Pour cette raison, seul le cœur du système est représenté.



8

Avec la méthodologie que nous avons présentée, l'étude des systèmes polynucléaires ne présente pas de difficultés particulières. Car, les deux équations de Noodleman, générales pour tous les complexes dinucléaires, ne font apparaître que les spins locaux des deux cations qui interviennent dans l'interaction, au contraire de la formule de Yamaguchi. Par conséquent, la forme polynucléaire de l'équation que nous employons est simplement, à l'image de l'hamiltonien HDVV, une somme d'interactions d'échange entre les différents centres paramagnétiques, notés i et j .^[17, 18]

$$E^{BS} - E^{HS} = \sum_{ij} (2S_i S_j + S_{i < j}) J_{ij} \quad (60)$$

Cette équation, appliquée aux différents états bas spin de notre exemple fictif, permet de construire un système d'équations qui relie ces énergies, aux différentes constantes d'échanges :

$$\begin{aligned} E^{BS1} - E^{HS} &= (2S_a S_b + S_a) J_{ab} + (2S_a S_c + S_a) J_{ac} \\ E^{BS1} - E^{HS} &= 24 J_1 \\ E^{BS2} - E^{HS} &= 12 J_1 + 10 J_2 \\ E^{BS3} - E^{HS} &= 12 J_1 + 10 J_2 \end{aligned} \quad (61)$$

On remarque dès lors, qu'il est nécessaire de calculer au minimum, autant de distributions bas spin que d'interactions magnétiques différentes. C'est-à-dire, que pour un système possédant n J différentes, il faut calculer l'état haut spin et n états bas spin afin de former n équations. Il faut de plus, vérifier que les états bas spin choisis, forment un système d'équations linéairement dépendant. Ainsi, pour notre exemple, il n'est pas possible de calculer uniquement les états haut spin, bas spin 2 et 3, car la symétrie du système aboutit à des équations équivalentes. Rien ne nous empêche par contre, de calculer plus de distributions que nécessaire, afin de vérifier la stabilité des résultats. On procède alors à un ajustement par les moindres carrés pour obtenir les constantes d'échange.

Le dernier point, que nous allons aborder dans ce chapitre, concerne la comparaison de nos résultats DFT avec les mesures expérimentales. Comme nous l'avons souligné auparavant, les constantes d'échanges obtenues selon notre méthodologie, à partir d'états bas spin, fonctions propres du seul opérateur \hat{S}_z , sont rattachées à l'hamiltonien d'Ising. Cet hamiltonien d'Ising considère que les autres composantes du spin, S_x et S_y , sont nulles, alors que l'hamiltonien HDVV est isotrope avec $S_x = S_y = S_z$. Mais la composante S_z reste la même dans les deux cas ! On calcule ainsi les valeurs des constantes d'échange avec une fonction propre de l'hamiltonien d'Ising pour construire la matrice complète de l'hamiltonien HDVV et obtenir l'ensemble des états du système. Nous possédons alors, la description de ces états correspondant aux vecteurs propres de la matrice ainsi que leurs énergies associées aux valeurs propres. Par conséquent, avec l'équation fondamentale du magnétisme, équation 8 du Chapitre I, il est possible de reproduire notamment l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et comparer directement nos résultats théoriques aux mesures expérimentales. De cette façon, on évite les problèmes liés à l'ajustement des constantes d'échange directement à partir des mesures expérimentales.

Malheureusement la taille de la matrice complète de l'hamiltonien HDVV devient vite gigantesque. Dans le cas du complexe Mn_{25} , cette matrice nécessite $2,4 \cdot 10^{23}$ Gigaoctet de mémoire ! Même s'il est possible de la diviser en blocs de matrices, en fonction du spin total, la taille des blocs principaux reste parfois en dehors de notre portée actuelle.

Dans le cas où, justement, la matrice des énergies est trop grande, nous aurons recours à d'autres méthodes, pour obtenir les énergies des états ou même le spin total de l'état fondamental de la molécule. Il y a par exemple, la méthode Lanczos, qui par une diagonalisation partielle de la matrice, nous permet de connaître le spin de l'état fondamental.^[80] Il existe aussi de nombreuses méthodes approximatives différentes en physique, pour calculer des propriétés thermodynamiques. Nous pouvons citer par exemple, l'expansion à haute température de la fonction de partition, la procédure de la chaîne fermée ou bien la méthode DMRG pour *density matrix renormalization group approach* en anglais.^[81] Pendant la thèse, nous allons utiliser plutôt des méthodes de type Monte-Carlo, pour simuler la courbe de χT .^[81]

On distingue alors les méthodes Monte-Carlo classiques, des méthodes Monte-Carlo quantiques.^[81, 82] Une simulation de type Monte-Carlo classique avec l'algorithme de Metropolis considère les inversions de spin de manière classique alors qu'une simulation Monte-Carlo quantique calcule la probabilité de l'inversion de spin à partir de la diagonalisation exacte d'un sous-système. Ce sous système inclut le spin considéré et ses plus proches voisins. Les simulations Monte-Carlo quantiques sont ainsi généralement de meilleure qualité que les simulations Monte-Carlo classiques et si la taille du sous système correspond à la molécule complète et si la simulation est suffisamment longue, le résultat obtenu par simulation Monte-Carlo quantique doit être identique à celui obtenu par diagonalisation de la matrice complète. Les simulations Monte-Carlo représentent généralement bien la susceptibilité magnétique à haute température mais aboutissent souvent à des résultats incorrects à basse température, autour de 50 ou 100 K.^[82] Si une simulation de type Monte-Carlo quantique considère des probabilités plus affinées, elle n'est applicable que pour des complexes où le fragment à diagonaliser n'est pas trop grand. Ainsi, pour le complexe Mn_{25} de la fin de la thèse, le cation Mn^{IV} central possède douze voisins ! La matrice de ce fragment de treize cations n'est alors pas diagonalisable avec nos ressources informatiques actuelles.

Références

- [1] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, A* **1928**, *117*, 610.
- [2] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350.
- [3] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 2.
- [4] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- [5] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
- [6] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, *72*, 268.
- [7] J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4555.
- [8] P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4007.
- [9] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33.
- [10] L. Noodleman, E. R. Davidson, *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131.
- [11] J. Cano, P. Alemany, S. Alvarez, M. Verdaguer, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 476.
- [12] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3683.
- [13] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297.
- [14] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122.
- [15] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391.
- [16] A. Rodriguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 627.
- [17] E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 982.
- [18] E. Ruiz, *Struct. Bond.* **2004**, *113*, 71.
- [19] W. Pauli, *Z. Phys.* **1925**, *31*, 765.
- [20] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1926**, *38*, 411.
- [21] F. Hund, *Z. Phys.* **1927**, *43*, 788.
- [22] W. Pauli, in *Nobel Lecture*, **1945**.

- [23] M. Massini, *Pauli's Exclusion Principle*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
- [24] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1928**, *49*, 619.
- [25] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, A* **1929**, *123*, 714.
- [26] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, **1932**.
- [27] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 509.
- [28] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *6*, 287.
- [29] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *10*, 87.
- [30] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, *44*, 455.
- [31] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**.
- [32] J.-L. Rivail, in *Éléments de chimie quantique*, EDP Sciences, CNRS Éditions, **1999**, p. 107.
- [33] O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, J. Jaud, I. Morgensternbadarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2165.
- [34] J. Cano, A. Rodriguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 327.
- [35] S. Weinbaum, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 593.
- [36] M. F. Charlot, M. Verdaguer, Y. Journaux, P. Deloth, J. P. Daudey, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3802.
- [37] P. de Loth, J. P. Daudey, H. Astheimer, L. Walz, W. Haase, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5048.
- [38] H. Astheimer, W. Haase, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1427.
- [39] F. Nepveu, W. Haase, H. Astheimer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1986**, *82*, 551.
- [40] P. de Loth, P. Karafiloglou, J. P. Daudey, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5676.
- [41] V. M. Garcia, O. Castell, R. Caballol, J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 222.
- [42] O. Castell, R. Caballol, V. M. Garcia, K. Handrick, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1609.
- [43] O. Castell, R. Caballol, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 668.

- [44] J. Cabrero, N. Ben Amor, C. de Graaf, F. Illas, R. Caballol, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9983.
- [45] C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu, R. Caballol, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3985.
- [46] C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu, R. Caballol, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2728.
- [47] N. Queralt, C. De Graaf, J. Cabrero, R. Caballol, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 2095.
- [48] D. Taratiel, J. Cabrero, C. de Graaf, R. Caballol, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2409.
- [49] E. Bordas, R. Caballol, C. de Graaf, *J. Mol. Struct. Theochem* **2005**, *727*, 173.
- [50] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, B864.
- [51] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
- [52] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.
- [53] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [54] E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, J. Tercero, T. Cauchy, C. Massobrio, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 074102.
- [55] E. Ruiz, S. Alvarez, A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, Y. Pouillon, C. Massobrio, in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 2* (Eds.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, p. 227.
- [56] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [57] L. Noodleman, D. A. Case, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 423.
- [58] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [59] E. Ruiz, S. Alvarez, J. Cano, V. Polo, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164110.
- [60] C. Adamo, V. Barone, A. Bencini, R. Broer, M. Filatov, N. M. Harrison, F. Illas, J. P. Malrieu, I. D. R. Moreira, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*.
- [61] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, V. Polo, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 107102.
- [62] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 197.
- [63] J. P. Perdew, A. Savin, K. Burke, *Phys. Rev. A* **1995**, *51*, 4531.
- [64] V. Polo, E. Kraka, D. Cremer, *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 1771.

- [65] V. Polo, J. Grafenstein, E. Kraka, D. Cremer, *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *109*, 22.
- [66] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- [67] K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *33*, 330.
- [68] H. Fukutome, *Int. J. Quantum Chem.* **1981**, *20*, 955.
- [69] K. Yamaguchi, T. Tsunekawa, Y. Toyoda, T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *143*, 371.
- [70] S. Yamanaka, T. Kawakami, H. Nagao, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 25.
- [71] T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223.
- [72] J. M. Mouesca, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10505.
- [73] C. Desplanches, E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5197.
- [74] C. Blanchet-Boiteux, J. M. Mouesca, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 861.
- [75] C. Blanchet-Boiteux, J. M. Mouesca, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 257.
- [76] C. Blanchet-Boiteux, J. M. Mouesca, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2091.
- [77] R. Caballol, O. Castell, F. Illas, P. R. Moreira, J. P. Malrieu, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7860.
- [78] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [79] E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, S. Alvarez, M. Verdaguer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2135.
- [80] G. Rajaraman, E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 6.
- [81] J. Cano, Y. Journaux, in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 5*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, p. 189.
- [82] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4767.

Chapitre III

Interactions magnétiques fortes au travers de liaisons faibles au sein de radicaux organométalliques

III.1	Une question de ligands	117
III.2	Composés organométalliques et magnétisme	118
III.3	Trois radicaux [CpNi(dithiolène)] [*]	120
III.4	Synthèse des [CpNi(dithiolène)] [*]	121
III.5	Analyse de leurs structures cristallines	123
III.6	Propriétés magnétiques à l'état solide	127
III.7	Étude théorique des interactions d'échange	129
	Conclusion	137
	Références	139

Après deux chapitres d'introduction aux interactions magnétiques en chimie, abordons à présent le travail de recherche de cette thèse. Il est nécessaire toutefois de préciser que cette première étude est, sur plusieurs points, différente du reste de la thèse. En effet, alors que les chapitres suivants seront dédiés à l'étude de molécules inorganiques présentant plusieurs ions de métaux de transition reliés par des ponts liants, nous allons commencer par étudier des dimères de composés organométalliques en interaction faible. Cette dichotomie place ce chapitre un peu à part des autres. Son côté didactique le prédispose cependant à ouvrir le bal, car nous ne rencontrerons ici que des dimères ou des chaînes de centres paramagnétiques de spin $\frac{1}{2}$. Ainsi, il s'agit d'une excellente initiation, quoique non triviale, à notre méthodologie de calcul avant de traiter les systèmes polynucléaires. De fait, cette section organométallique correspond au travail de recherche effectué à l'Université d'Angers dans le cadre de la cotutelle entre Barcelone et Angers.

III.1 Une question de ligands

En magnétisme moléculaire, la présence, ou non, de ponts liants entre les centres paramagnétiques joue un rôle fondamental dans le contrôle de la force et de la nature des interactions magnétiques.^[1,2] Au départ, les études des couplages d'échange entre cations métalliques, nus pourrait-on dire, concernaient des interactions directes. Puis la magnétochimie et enfin le magnétisme moléculaire, notamment tel qu'il fut développé par Olivier Kahn, accordèrent une importance nouvelle aux ligands portant les cations métalliques, maintenant supports d'une interaction de couplage de superéchange.^[1] Il existe une variété considérable de ligands qui peuvent coordiner un ion de métal de transition. Cependant, dans cette chimie des aimants moléculaires, nous rencontrons principalement des ponts liants ayant une très faible interaction avec les centres paramagnétiques et un état d'oxydation parfaitement connu tels que, entre autres, les ponts oxo, oxalato, carboxylato, cyano ou azido.^[3] Le magnétisme de ces molécules est dès lors totalement dépendant et centré sur ces cations métalliques. Au contraire, toute la chimie des composés organométalliques se base sur une influence toujours grandissante des ligands dans l'interaction. L'utilisation de ligands non innocents, susceptibles de se réduire

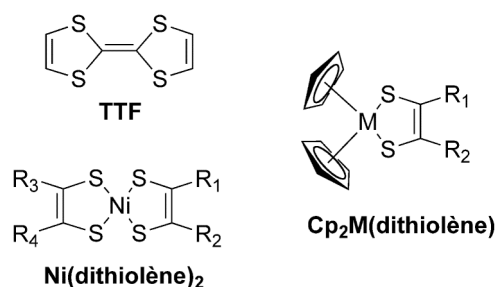
ou de s'oxyder facilement, apporte dans certains cas un doute sur l'état d'oxydation du métal et sur la forme des orbitales magnétiques.

De plus, l'interaction d'échange magnétique faible produite par de nombreux ponts liants coordonnés aux atomes métalliques, limite fortement les possibilités de synthèse dans ce domaine. La présence d'interactions de liaisons faibles comme les liaisons hydrogène, les interactions $\pi \cdots \pi$ ou les forces de van der Waals, dans le chemin d'échange, généralement donnent lieu à des interactions magnétiques faibles.^[4] Pour cette raison, l'obtention de nouveaux systèmes présentant des constantes de couplage d'échange relativement grandes au travers d'interactions faibles ouvrirait de nouvelles possibilités dans la conception d'aimants moléculaires originaux. L'approche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité présentée au chapitre précédent permet-elle d'évaluer quantitativement le rôle du ligand non innocent et d'étudier des chemins de couplage d'échange comprenant des interactions faibles et une densité de spin probablement assez délocalisée ?

III.2 Composés organométalliques et magnétisme

Le Chapitre I esquissa rapidement l'émergence des radicaux organiques dans le magnétisme moléculaire. L'électron célibataire de ces radicaux organiques est susceptible, au même titre que par exemple un cation Cu^{II} , d'interagir avec d'autres radicaux par interaction directe ou par mécanisme de superéchange. On peut alors construire, soit des aimants purement organiques basés sur des radicaux nitronyl nitroxyde ou plus récemment sur des radicaux soufrés, soit des aimants composés des cations organométalliques et d'anions organiques.^[5-8] Une des principales caractéristiques des radicaux organiques ou organométalliques est la présence d'interactions intermoléculaires faibles, liaison hydrogène, liaison halogène, interaction $\pi \cdots \pi$ ou force de Van der Waals. La conséquence à l'état solide est la formation de réseaux périodiques à une, deux ou trois dimensions.^[9] De plus, nous avons survolé rapidement au Chapitre I, certaines propriétés physiques originales de ces matériaux à l'état solide. Au fil des ans, des nombreux radicaux neutres, basés par exemple sur les fonctions aminoxyyles ou triarylméthyle ont ainsi trouvé de

nombreuses applications comme matériel en soi, ou bien combinés avec des ions métalliques paramagnétiques.^[10-12]



1

Une majorité de ces systèmes se base sur des radicaux anions des accepteurs tétracyanoéthylène et tétracyanoquinodiméthane, ainsi que sur des dérivées du donneur, tétrathiafulvalenium (TTF⁺) (voir 1).^[13-18] Par exemple, des systèmes d'échelles de spin ont été observés dans des complexes moléculaires basés sur des dérivés de TTF, et des antiferroaimants ont été obtenus à partir de sels de TTF⁺ avec une structure antiperovskite.^[19-21] Depuis quelques années, l'attention s'est portée sur des radicaux organométalliques comportant un groupement dithiolène et qui présentent également certaines de ces propriétés physiques. Ainsi, des complexes radicaux dithiolène plan carré, [Ni(*dmit*)₂]^{•-}, [Ni(*tfd*)₂]^{•-} et [Ni(*mnt*)₂]^{•-(a)} (voir 1) furent aussi étudiés abondamment pour leurs propriétés magnétiques à l'état solide.^[22] Finalement une troisième catégorie est constituée de complexes organométalliques hétéroleptiques associant ligands cyclopentadiényles et ligands dithiolène.^[23] Ces derniers incluent des complexes tel que les sels formellement d¹, [Cp₂M(dithiolène)]^{•+} (M = Mo, W), le complexe neutre S = ½, formellement d¹ [Cp^{*}M(*dmit*)₂][•] (M = Mo, W) ou le complexe formellement d⁷, S = ½ [CpNi(*dmit*)][•].^[24-32] Il existe de fait, bien d'autres composés organométalliques mononucléaires, étudiés pour leurs propriétés magnétiques et cela dépasse le cadre de cette présente étude. On pourrait toutefois citer la chimie des composés organométalliques homoleptiques du groupe du Professeur Menjón à Saragosse en Espagne.^[33]

(a) *dmit* = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate,
tfd = 1,2-trifluorométhyléthene-1,2-dithiolate,
mnt = maléonitriledithiolate

III.3 Trois radicaux [CpNi(dithiolène)][•]

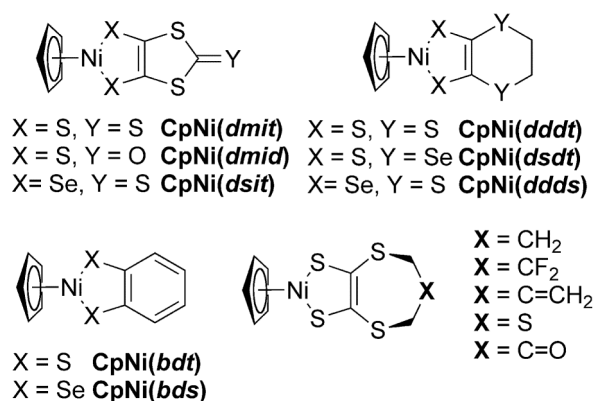
L'un des objectifs de ce chapitre est de savoir si l'approche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, utilisée jusqu'à maintenant pour évaluer quantitativement les interactions de couplage d'échange entre spin « métalliques », c'est à dire essentiellement localisés sur des orbitales d, peut aussi s'appliquer à l'étude de composés moléculaires organiques ou organométalliques, où la densité de spin est alors fortement délocalisée sur des orbitales moléculaires s ou p. Pour cela, nous avons choisi trois radicaux neutres de formule générale [CpNi(dithiolène)][•]. Ils offrent un excellent support à cette étude. Les moitiés dithiolènes sont connues pour délocaliser fortement la densité de spin. De plus, il n'y a aucun pont liant entre les radicaux et l'absence de tout contre ion limite les chemins d'interaction pour ne laisser que des interactions directes possibles. La modélisation de spins fortement délocalisés et des interactions faibles est un défi certain tant pour l'hamiltonien d'Heisenberg que pour la DFT. Soulignons tout de même, qu'il existe des études théoriques sur le magnétisme de composés purement organiques notamment celles menées par le groupe du Professeur Novoa à Barcelone.^[34]

Le choix de cette famille de composés a aussi une raison historique. Le groupe du Professeur Fourmigué a étudié une grande variété de ces complexes [CpNi(dithiolène)][•], où notamment la moitié dithiolène est unie à un cycle à cinq comme pour le cas du [CpNi(*dmit*)][•], à un cycle à six ([CpNi(*dddt*)]^{•(a)}) ou même à un cycle à sept atomes, avec de nombreux substituants (voir 2).^[35, 36] Tous sont caractérisés par la présence d'un grand nombre d'atomes de soufre, sauf le complexe [CpNi(*bdt*)]^{•(b)}. Ceux-ci favorisent des interactions intermoléculaires fortes à l'état solide. Or justement, le comportement magnétique des complexes [Ni(dithiolène)₂][•], dont dérivent les [CpNi(dithiolène)][•], est justifié essentiellement par l'analyse structurale des contacts intermoléculaires S...S « courts », car l'orbitale la plus haute occupée de ces systèmes, dénotée HO en français et HOMO en anglais, présente une contribution importante de la partie dithiolène. Mais les composés [CpNi(dithiolène)][•] ont-ils la même orbitale magnétique ? Ces radicaux neutres [CpNi(dithiolène)][•] offrent ainsi un contexte magnifique pour l'étude théorique des interactions d'échange au travers d'interactions faibles. Les monomères comprennent

^(a) *dddt* = 5,6-dihydro-1,4-dithin-2,3-dithiolate

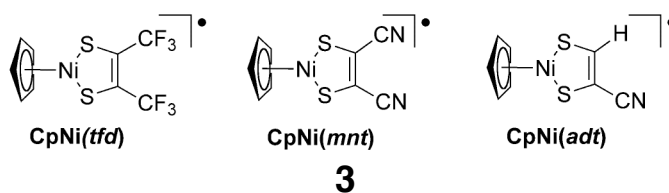
^(b) *bdt* = 1,2-benzènedithiolate

relativement peu d'atomes, comparés aux immenses complexes présentés à la fin du Chapitre I. Ils présentent par ailleurs des combinaisons variées d'interactions intermoléculaires de recouvrement entre les moitiés dithiolène et cyclopentadiényle.



2

Parmi les complexes [CpNi(dithiolène)][•] les plus simples, deux composés déjà connus furent choisis, les complexes [CpNi(tfd)][•][37] et [CpNi(mnt)][•][38] décrits dans le schéma 3. L'étude fut augmentée d'un troisième exemple, le complexe original [CpNi(adt)]^{•(a)}. Le but de la synthèse de cette moitié dithiolène comportant une fonction cyano et un atome d'hydrogène était aussi d'obtenir éventuellement des liaisons hydrogène de type C-H...NC. En outre, ce fut l'occasion lors de mes séjours à Angers de me familiariser avec le travail expérimental en chimie organométallique.



3

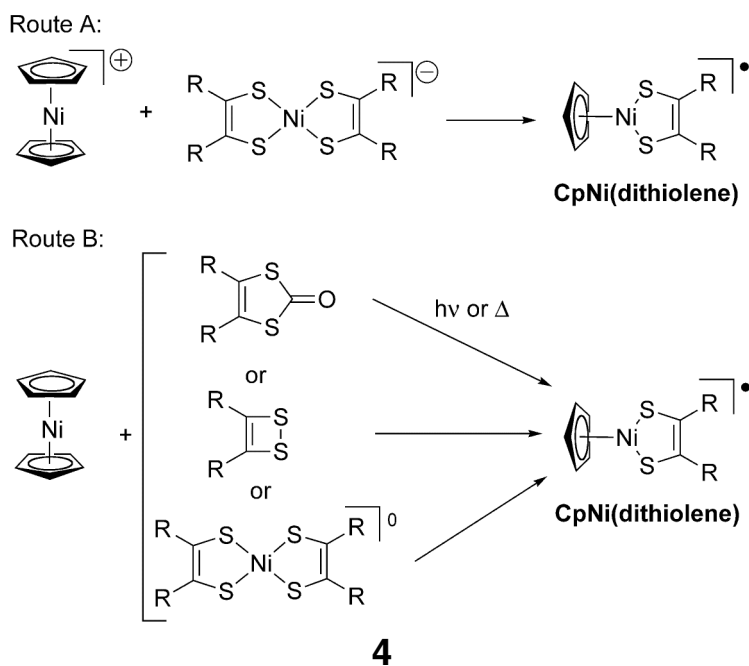
III.4 Synthèse des [CpNi(dithiolène)][•]

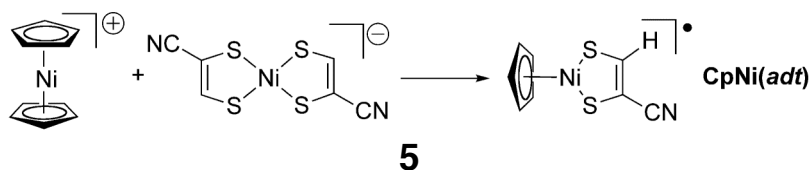
La synthèse de ces complexes, formellement Ni^{III}, [CpNi(dithiolène)][•] suit essentiellement deux routes, représentées en 4. La route A implique la réaction de deux espèces de Ni^{III}, c'est-à-dire une espèce radicalaire plan carré [Ni(dithiolène)₂]^{•-} avec le sel

^(a) *adt* = acrylonitrile-1,2-dithiolate

de nickelocénium $[\text{CpNi}][\text{BF}_4]$. Ce procédé a été décrit pour les composés $[\text{CpNi}(\text{mnt})]^+$ ou $[\text{CpNi}(\text{dmit})]^+$.^[25, 32, 38] La route B correspond à la réaction entre le précurseur dithiolène oxydé neutre tel que le dithiète, le 1,3-dithiole-2-one, ou le complexe neutre $[\text{Ni}(\text{dithiolène})_2]^0$ qui oxyde le nickelocène pour atteindre le complexe attendu, formellement Ni^{III} , $[\text{CpNi}(\text{dithiolène})]^+$.^[35, 38]

Pour la synthèse du $[\text{CpNi}(\text{adt})]^+$, nous avons utilisé la route A. on fait réagir une solution fraîchement préparée de $(\text{Cp}_2\text{Ni})(\text{BF}_4)$ (100 mg, 0,363 mmol) dans l'acétonitrile (50 mL) avec une solution de $[\text{PPh}_4][\text{Ni}(\text{adt})_2]$ (230 mg, 0,37 mmol) dans l'acétonitrile (10 mL), voir 5.^[39] La solution est placée sous agitation pendant 3 h puis est concentrée sous vide et chromatographiée sur SiO_2 par une élution de dichlorométhane. Les cristaux vert sombre de $[\text{CpNi}(\text{adt})]^+$ (27,5 mg, 32 %) sont obtenus en plaçant une couche de pentane sur les fractions de couleur vert sombre de la chromatographie. Voici les données de spectroscopie infrarouge sous KBr : 3099 (Cp C–H), 3032 (C–H), 2204 (C≡N). L'analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_8\text{H}_6\text{NNiS}_2$ est C 40,21 ; H 2,53 ; N 5,86 et les valeurs expérimentales sont C 40,15 ; H 2,45 ; N 5,90.





Ces trois composés sont des solides cristallins stables à l'air. Des mesures de voltamétrie cyclique effectuées dans le dichlorométhane (Tableau 1) montrent qu'ils peuvent être réversiblement oxydés en espèces cationiques (formellement d⁶) et aussi réversiblement réduits en espèces anioniques (formellement d⁸), comme cela fut observé pour les complexes analogues tels que le [CpNi(*dmit*)][•].^[25, 32]

Tableau 1. Données de Voltamétrie cyclique de ces complexes [CpNi(dithiolène)][•] en V vs. Fc⁺/Fc

Complexes	E _{1/2} (-1→0)	E _{1/2} (-1→0)	E _{ox} -E _{red}	Réf.
[CpNi(<i>adt</i>)] [•]	-0,81	+0,52	1,33	-
[CpNi(<i>mnt</i>)] [•]	-0,64 ^r	+0,79 ^{ir}	1,43	[38]
[CpNi(<i>tfd</i>)] [•]	-0,80	+0,64	1,44	-

r : réversible, ir : irréversible

III.5 Analyse de leurs structures cristallines

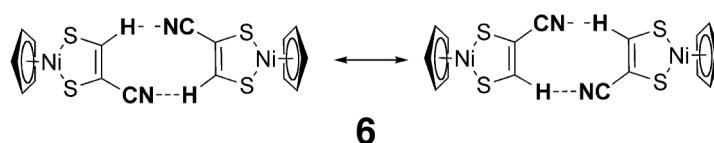
La structure cristalline du composé [CpNi(*adt*)][•] synthétisé, fut étudiée par diffraction des rayons X. Le cristal fut placé sur une fine fibre de verre et les mesures furent effectuées sur un système de diffraction de marque STOE (IPDS) avec une radiation Mo-K α monochromée par graphite ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes (SHELXS-97) et raffinée (SHELXS-97) par une méthode des moindres carrés sur les matrices complètes. Nous avons utilisé une correction d'absorption et les atomes d'hydrogène ont été introduits par calcul. Les données cristallographiques sont reportées en Annexe 1. Les autres complexes avaient été étudiés par Olivier Jeannin et Mitsushiro Nomura au Laboratoire CIMMA à l'Université d'Angers, mais nous allons également détailler les structures cristallines des radicaux [CpNi(dithiolène)][•] non originaux car cette information est capitale pour comprendre leurs propriétés magnétiques.

Afin de mieux les comparer, les distances de liaisons les plus significatives sont reportées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Distances intramoléculaires des composés [CpNi(dithiolène)]⁺, en Å.

Complexes	Ni-S	S-C	C=C	Réf.
[CpNi(<i>adt</i>)] ⁺	2,117; 2,123	1,711; 1,692	1,320	-
[CpNi(<i>mnt</i>)] ⁺	2,126; 2,128	1,715; 1,724	1,354	[38]
[CpNi(<i>tfd</i>)] ⁺	2,118	1,731	1,356	-

Débutons par le complexe [CpNi(*adt*)]⁺. Il cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace P-1, avec une molécule en position générale de la maille unitaire. Le groupe cyano est désordonné sur deux positions, avec des paramètres d'occupation équivalents. Chaque molécule est liée à sa voisine par une liaison hydrogène au travers d'une interaction CN...H-C. Sur le dessin **6** et sur la Figure 1, est représenté le motif cyclique bimoléculaire formé par ces deux moitiés dithiolènes et obtenue par cette liaison hydrogène. Ce motif cyclique a déjà été observé dans des composés comprenant des fonctions cyano tel que le 1,4-dicyanobenzène^[40] ou le 3-cyano-3',4'-ethylènedithiotetrathiafulvalène avec sel I₃⁻.^[14] Il a pour origine l'activation de l'atome d'hydrogène par, le groupe cyano électro-attracteur, situé en position *ortho*.^[41]



La structure du complexe [CpNi(*adt*)]⁺ est dessinée en Figure 2. La molécule centrale, notée Ni1, est en contact avec quatre voisins différents, ces interactions intermoléculaires sont numérotées en rouge de 1 à 4. La première interaction, 1, correspond au contact des Cp parallèles entre eux et séparés de 3,38 Å. L'interaction 2 correspond au contact latéral entre soufres, la distance entre ces atomes de deux chaînes différentes est de 3,89 Å. L'interaction 3 passe au travers du pont hydrogène C-H...NC décrit précédemment. Pour terminer, la quatrième interaction correspond au recouvrement

de la partie dithiolène avec celle située tête-bêche, cela correspond à une distance S...S de 4,29 Å.

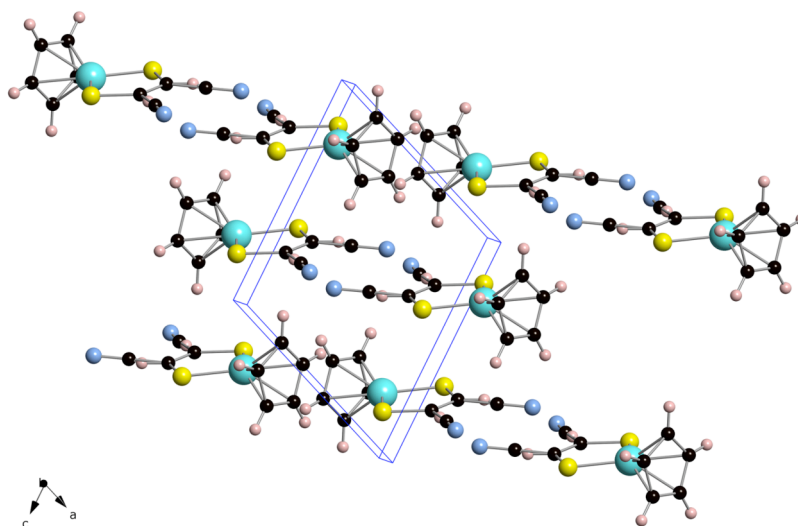


Figure 1. Projection selon b de la maille unitaire du composé [CpNi(*adf*)]*. Les deux positions désordonnées des fonctions –CN et –H sont représentées.

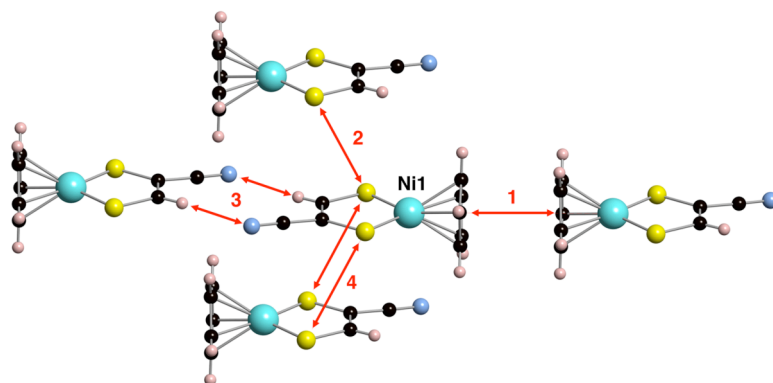


Figure 2. Vue détaillée des quatre interactions possibles, 1-4, entre un radical [CpNi(*adf*)]* et ses voisins. Une seule fonction –CN est représentée par souci de lisibilité.

Le composé [CpNi(*mnt*)]* cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$, avec une molécule en position générale dans la maille. Les complexes forment une chaîne alternée suivant la direction de l'axe c , les plans définis par les moitiés dithiolènes s'organisent parallèlement entre eux, deux par deux, avec une distance entre plans de 3,67 Å. Dans la Figure 3, sont représentés les deux types de contact observés dans la structure, le premier correspond à un arrangement tête-bêche avec un centre d'inversion

entre les deux radicaux, cette interaction est dénotée par le chiffre 1 de couleur bleue. Dans le second type de contact, les deux radicaux sont à peu près à 90° l'un de l'autre, c'est l'interaction 2. Aucune autre molécule voisine de cette colonne n'est suffisamment proche pour présenter la moindre interaction.

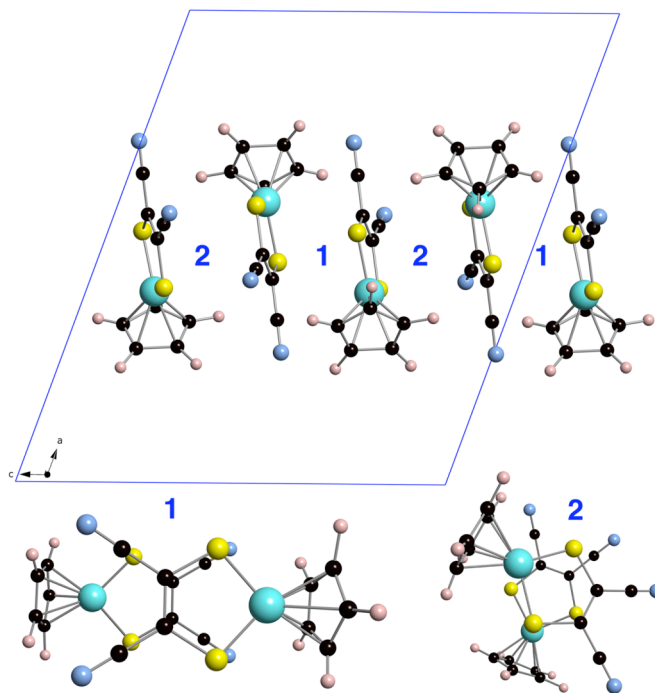


Figure 3. Projection selon l'axe b du composé $[\text{CpNi}(\text{mnt})]^\bullet$ et détail des deux chemins d'échange possibles, notés 1 et 2.

Terminons par le complexe $[\text{CpNi}(\text{tfd})]^\bullet$. Il cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace Pnma , avec une molécule située sur un plan miroir qui comprend l'atome de nickel et un atome de carbone du cyclopentadiényle. Il est important de préciser que chaque atome de fluor des substituants CF_3 , est désordonné sur deux positions. À l'état solide, les molécules sont orientées perpendiculairement entre elles, par couches parallèles au plan (a,c) , voir Figure 4. Les seules distances intermoléculaires courtes trouvées, correspondent au contact du cycle Cp d'un radical à la moitié dithiolène du voisin selon la direction a avec des distances $\text{C}_{\text{Cp}}\cdots\text{S}$ de 3,77 et 3,67 Å. Suivant la direction b , les molécules s'alternent en tête-à-queue avec une distance $\text{S}\cdots\text{S}$ minimale de 4,25 Å.

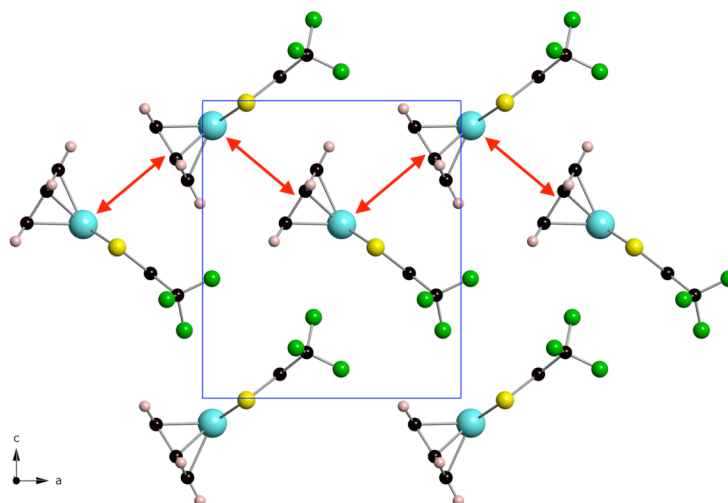


Figure 4. Projection selon le plan (a,c) du composé $[\text{CpNi}(tfd)]^*$. Les flèches rouges représentent les contacts intermoléculaires responsables de l'interaction magnétique principale.

Ainsi, ces trois complexes radicalaires décrits, présentent des agencements étonnamment différents. Par la simple substitution de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ du groupement dithiolène, les interactions intermoléculaires obtenues sont radicalement différentes. Tout d'abord, pour le complexe $[\text{CpNi}(adt)]^*$ (Figure 1 et 2), des possibles recouvrements σ entre des dithiolènes se faisant face (4), des recouvrements π entre dithiolènes voisins (2), une interaction au travers d'un pont hydrogène (3) ou alors une interaction $\pi\cdots\pi$ au travers du contact $\text{Cp}\cdots\text{Cp}$ (1). Ensuite, un empilement de molécules formant une chaîne alternée selon l'axe c , dans le cas de la structure du complexe $[\text{CpNi}(mnt)]^*$ caractérisée par deux recouvrements σ entre les orbitales π des fragments dithiolène (Figure 3). Finalement, des chaînes uniformes dans la structure du complexe $[\text{CpNi}(tfd)]^*$, au travers d'un recouvrement original σ entre les fragments Cp et dithiolène, perpendiculaires les uns des autres (Figure 4).

III.6 Propriétés magnétiques à l'état solide

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique fut mesurée à l'aide d'un magnétomètre MPMS-2 SQUID de Quantum Design. Les échantillons polycristallins

des trois composés [CpNi(dithiolène)]^{*} ont été placés sous un champ de 5000 G à des températures variant de 2 à 300 K. Les capsules de gélatines utilisées apportent une contribution à la magnétisation de $-2,37 \cdot 10^{-6} + (2,2 \cdot 10^{-6}/(T+2)) \text{ emuGg}^{-1}$. Cette contribution des capsules ainsi que celle due au diamagnétisme de Pascal furent corrigées des valeurs de la susceptibilité magnétique molaire.

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique de ces trois complexes est représentée dans la Figure 5. À l'image des empilements divers présentés par ces cristaux, les courbes de susceptibilité magnétique montrent trois comportements très différents. Les complexes [CpNi(*adt*)]^{*} et [CpNi(*mnt*)]^{*} présentent de fortes interactions antiferromagnétiques, avec un état fondamental singulet à basse température. Les données expérimentales furent ajustées, lignes continues, par des équations de type Bleaney-Bowers^[42] utilisant l'hamiltonien d'Heisenberg $\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2$. Une queue de Curie fut mesurée pour ces composés et éliminée après ajustement, toujours par souci de clarté. Elles correspondent à des impuretés magnétiques d'espèces $S = 1/2$, de 0,8 % pour le composé [CpNi(*adt*)]^{*} et de 1,2 % pour le [CpNi(*mnt*)]^{*}. Malgré les difficultés rencontrées, nous avons obtenu un ensemble de valeurs raisonnables pour les constantes de couplage d'échange, $J = -369,5 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,01$ ($R = 0,9995$) pour [CpNi(*adt*)]^{*} et $J = -236,7 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,04$ ($R = 0,9992$) pour [CpNi(*mnt*)]^{*}. Il faut souligner le caractère surprenant de ces résultats puisque ces interactions d'échange sont fortement antiferromagnétiques, surtout dans le cas du [CpNi(*adt*)]^{*}, alors qu'elles découlent d'interactions faibles, de contacts intermoléculaires. Finalement, dans le cas du complexe [CpNi(*tfd*)]^{*}, nous avons employé, pour simuler correctement sa susceptibilité, un modèle de chaîne uniforme proposé par Bonner et Fisher.^[43] Le meilleur ajustement, en ligne continue dans la Figure 5, correspond à une constante de couplage d'échange $J = -43,1 \text{ cm}^{-1}$ avec un $g = 2,01$ et 3,5 % d'impuretés de chaîne uniforme ($R = 0,997$). Par souci de lisibilité, la contribution des impuretés fut ainsi supprimée après ajustement.

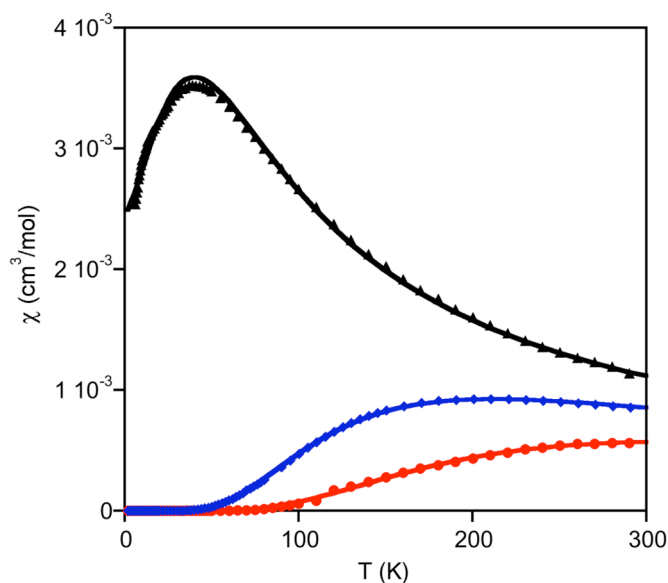


Figure 5. Dépendance en température de la susceptibilité magnétique des complexes $[\text{CpNi}(\text{tfd})]^+$ (\blacktriangle), $[\text{CpNi}(\text{mnt})]^+$ (\blacklozenge) et $[\text{CpNi}(\text{adt})]^+$ (\bullet). Les lignes continues correspondent aux meilleurs ajustements obtenus.

III.7 Étude théorique des interactions d'échange

L'ajustement de la mesure de la dépendance en température de la susceptibilité magnétique permet de quantifier la constante d'échange pour chacun de ces complexes, malheureusement il ne fournit aucune indication sur la géométrie du chemin d'échange. Si dans le cas du $[\text{CpNi}(\text{tfd})]^+$, le modèle de chaîne uniforme concorde avec les données de la structure cristalline et le chemin d'échange ne semble laisser aucun doute, ce n'est pas le cas des deux autres structures. Entre les différents contacts intermoléculaires des composés $[\text{CpNi}(\text{mnt})]^+$ et $[\text{CpNi}(\text{adt})]^+$, il serait hasardeux de désigner celui qui est responsable de ces interactions antiferromagnétiques fortes. C'est le calcul théorique de la constante d'échange qui nous permettra d'évaluer alors le rôle de chacun de ces contacts dans le comportement magnétique de ces complexes. Ces systèmes furent étudiés en isolant les deux radicaux impliqués dans chacune de ces interactions intermoléculaires, par conséquent on se place dans le cas de figure d'une interaction d'échange entre deux centres paramagnétiques de $S = \frac{1}{2}$ chacun. Au chapitre précédent, nous avons détaillé le lien pour ce cas précis entre la constante d'échange J et les énergies du triplet et du singulet de type symétrie brisée qui correspond à $J = E^{BS} - E^T$. Ainsi pour ces composés, il nous suffit de

calculer ces énergies pour les différents dimères rencontrés. Comme dans ce cas, nous étudions des ligands non innocents, avec une délocalisation probablement plus importante de la densité de spin au moins sur le fragment dithiolène, nous avons utilisé un jeu de fonctions de base de très grande qualité. Une base incluant tous les électrons, proposée par Weigend *et al.* et de qualité quadruple- ζ pour les atomes de nickel, triple- ζ pour les atomes de soufre et de carbone et finalement double- ζ pour les atomes d'azote, fluor et hydrogène.^[44]

La situation la plus compliquée correspond au complexe $[\text{CpNi}(\text{adt})]^\bullet$ où, à première vue, il nous est difficile de prédire quelles interactions, parmi les quatre chemins possibles, sont prépondérantes (Figure 2). Les constantes d'échange calculées sont (1) $J_{\text{adt}} = -143,4 \text{ cm}^{-1}$ pour le cas de l'interaction $\text{Cp}\cdots\text{Cp}$, (2) $J_{\text{adt}} = +5,8 \text{ cm}^{-1}$ pour l'interaction latérale $\text{S}\cdots\text{S}$, (3) $J_{\text{adt}} = -0,6 \text{ cm}^{-1}$ pour l'interaction au travers de la liaison hydrogène et enfin (4) $J_{\text{adt}} = +1,9 \text{ cm}^{-1}$ pour le recouvrement entre les moitiés dithiolène de chaînes voisines. Le magnétisme expérimental observé pour le composé $[\text{CpNi}(\text{adt})]^\bullet$ correspond à un couplage antiferromagnétique fort avec $J = -369,5 \text{ cm}^{-1}$. La seule interaction fortement antiferromagnétique obtenue est l'interaction (1). Celle qui correspond à une interaction $\pi\cdots\pi$ entre fragments cyclopentadiényles des deux radicaux. Ce résultat est des plus inattendus, car on désignait habituellement comme responsable du magnétisme de ces radicaux dithiolènes, riches en soufre, les contacts $\text{S}\cdots\text{S}$ ou $\text{S}\cdots\text{C}$. Le résultat des calculs est pourtant sans ambiguïté, les autres interactions au sein du système $[\text{CpNi}(\text{adt})]^\bullet$ correspondent à des constantes d'échange comparativement négligeables et cela démontre pour la première fois l'obtention d'un couplage antiferromagnétique fort au travers d'une interaction $\pi\cdots\pi$ due au contact $\text{Cp}\cdots\text{Cp}$.

Cependant, le contact $\text{Cp}\cdots\text{Cp}$, l'interaction 1 dans la Figure 2, est peu rigide. La différence notable entre la valeur calculée J_{adt} et la valeur expérimentale de l'interaction d'échange correspond peut-être, à un changement structural avec la température, car de manière générale, les structures de ces composés moléculaires sont plus sensibles à la température que les systèmes inorganiques rigides des chapitres suivants. Or, une petite variation dans la structure pourra avoir un impact important sur le contact en question et sur l'interaction d'échange. Nous avons donc réalisé une autre mesure de la diffraction des

rayons X sur le composé [CpNi(*adt*)], cette fois-ci à la température de 100 K et le composé présente effectivement une transition structurale. À 100 K, le complexe [CpNi(*adt*)] cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace P-1 avec maintenant deux molécules cristallographiquement indépendantes dans la maille, notées Ni1 et Ni2. Comme le montre la Figure 6, les caractéristiques principales du composé à température ambiante, noté RT, sont conservées, mais le motif du dimère lié par le pont hydrogène C-H...NC est maintenant observé sur des dyades homogènes Ni1...Ni1 et Ni2...Ni2 alors que l'interaction Cp...Cp relie ces deux complexes indépendants Ni1 et Ni2.

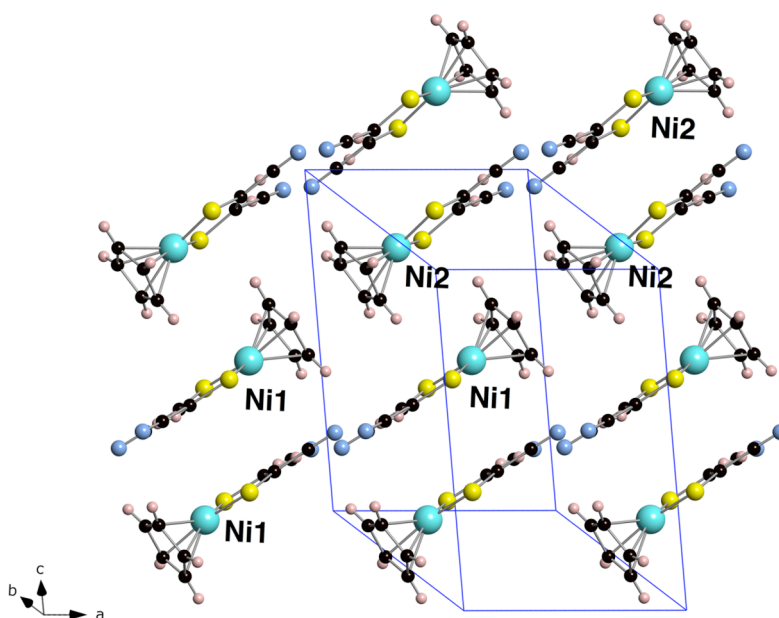


Figure 6. Vue d'un plan moléculaire du [CpNi(*adt*)] à 100 K. Le désordre des substituants du dithiolène est représenté.

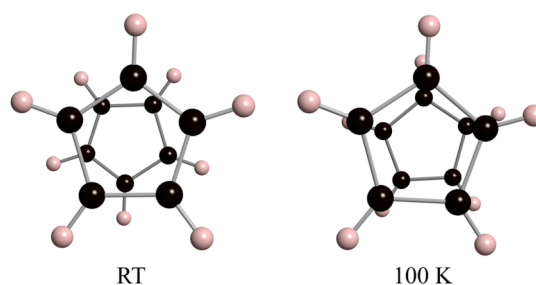


Figure 7. Détail du recouvrement entre Cp à température ambiante et à 100 K dans les structures cristallines du [CpNi(*adt*)].

La différence importante entre les structures cristallines à température ambiante et à basse température se trouve justement dans le détail de cette interaction Cp...Cp. En effet, les cycles cyclopentadiényles sont maintenant presque éclipsés suite à la rotation relative d'un des complexes par rapport à l'autre dans la phase à basse température (Figure 7). Leur distance relative diminue aussi pour se rapprocher à 3,27 Å à 100 K au lieu de 3,38 Å à RT, soit une diminution de 3,4 %.

Ces deux faits favorisent une augmentation de la contribution antiferromagnétique à basse température qui pourrait expliquer la difficulté d'ajustement des données expérimentales avec une valeur J_{adt} indépendante de T (Figure 5). Par conséquent, nous avons calculé la valeur de la constante J_{adt} pour cette interaction 1 au travers des ligands Cp pour la structure à basse température. La nouvelle constante obtenue est en effet plus grande, $J_{adt} = -166,8 \text{ cm}^{-1}$ au lieu de $J_{adt} = -143,4 \text{ cm}^{-1}$ précédemment (+16,3%), sans pour autant couvrir la différence avec la valeur ajustée des données expérimentales qui est de -369,5 cm^{-1} . Cette interaction antiferromagnétique très forte est difficile à ajuster. De plus, l'hamiltonien d'Heisenberg est prévu pour des spins localisés et comme nous le verrons par la suite, la densité de spin sur le nickel est à peine de 0,40.

Les orbitales contenant les électrons célibataires sont dessinées sur la Figure 8, elles correspondent à l'état triplet de la structure à température ambiante. Pour l'état triplet, il y a donc deux orbitales magnétiques occupées par un seul électron, appelée SOMO en anglais, de spin α . L'analyse de ces orbitales magnétiques révèle la présence d'une large contribution des atomes de carbone du fragment dithiolène, voir Figure 8a. Les études antérieures du magnétisme d'autres complexes organométalliques de type M(dithiolène) se sont souvent basées sur la topologie de ces orbitales pour discuter de contact entre fragments dithiolènes et notamment sur des recouvrements avec la double liaison carbone-carbone.^[24, 30, 31] Toutefois, la densité de spin totale, qui représente la densité électronique de ces deux électrons α , montre (Figure 8c) comment ces contributions sont en réalité négligeables et correspondent à un artefact provoqué par la polarisation de spin considérablement différente des orbitales α et β . Pour éviter cet effet, nous allons travailler avec les deux orbitales β vides correspondant aux orbitales magnétiques comme le proposa Cabrero *et al.*^[45] (appelés UMSOs en anglais^[4] pour spinorbitales magnétiques vacantes,

voir Figure 8). Ces orbitales vacantes présentent généralement une description plus réaliste de la distribution de la densité de spin. Effectivement, ces deux orbitales β (Figure 8b) sont plus proches de la densité de spin (Figure 8c) que les deux orbitales α (Figure 8a) et dès lors, la contribution de la double liaison C=C apparaît comme négligeable en regard à celle des atomes de carbone du Cp.

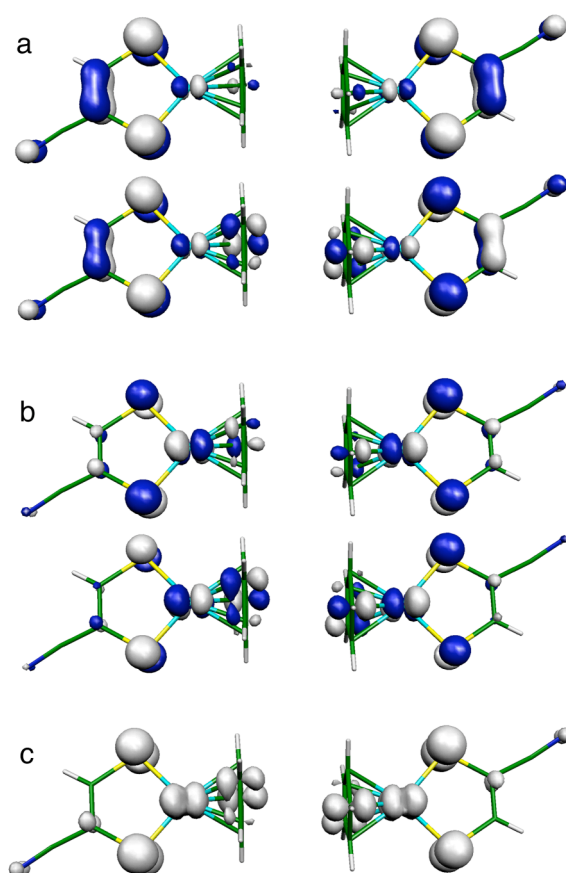


Figure 8. Représentation des deux orbitales magnétiques occupées α (a), et vacantes β correspondantes (b) et de la densité de spin (c) pour un dimère du composé [CpNi(*adt*)]. La surface d'isodensité dessinée correspond à une valeur de $0,005 e^-/\text{bohr}^3$.

Dans le but d'évaluer la délocalisation de spin, nous avons rapporté dans la Tableau 3, les populations de spin pour le complexe [CpNi(*adt*)]. Il y a ainsi presque autant de densité de spin sur les atomes de soufre de la moitié dithiolène que sur le nickel, et curieusement une fraction très importante sur les atomes de carbone du cyclopentadiényle mais la densité sur la double liaison C=C est bel et bien très faible,

contrairement au modèle théorique utilisé précédemment.^[24, 30, 31] Par conséquent, le calcul soutient effectivement l'image du ligand non innocent avec une densité de spin fortement délocalisée sur le cyclopentadiényle et sur le dithiolène, mais le mécanisme de polarisation de spin est très faible sur la double liaison C=C du groupement dithiolène et la densité de spin ne parvient pratiquement pas jusque là. Cela explique pourquoi l'interaction entre deux dithiolènes superposés, interaction 4, est très faible dès qu'il n'y a pas de contact proche entre les atomes de soufre. De même, la contribution du carbone portant l'hydrogène est beaucoup trop faible pour espérer une interaction sensible au travers de la liaison hydrogène. Finalement, il est intéressant à noter que le recouvrement des cycles Cp est clairement visible sur les orbitales magnétiques et sur la densité de spin. Le fait que les cyclopentadiényles soient en configuration étoilée à température ambiante et éclipsé à basse température justifie peut-être l'augmentation de plus de 10 % de l'interaction d'échange.

Tableau 3. Population de spin selon les analyses de Mulliken et NBO pour les complexes $[\text{CpNi}(\text{adt})]$ ($R = \text{H}$, $R' = \text{CN}$), $[\text{CpNi}(\text{mnt})]$ ($\text{RR}' = \text{CN}$) et $[\text{CpNi}(\text{tfd})]$ ($\text{RR}' = \text{CF}_3$).

	$[\text{CpNi}(\text{adt})]$		$[\text{CpNi}(\text{mnt})]$		$[\text{CpNi}(\text{tfd})]$	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
Cp	0,21	0,22	0,21	0,23	0,23	0,24
Ni	0,38	0,36	0,43	0,40	0,41	0,39
S2	0,36	0,36	0,34	0,34	0,34	0,34
C=C	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03
RR'	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00

Pour le complexe $[\text{CpNi}(\text{mnt})]$, nous avons calculé les constantes d'échange relatives aux interactions 1 et 2, identifiées sur la Figure 3. Pour le dimère possédant un centre d'inversion (1), la valeur calculé J_{mnt} est de $+2,6 \text{ cm}^{-1}$, alors que pour l'interaction entre molécules perpendiculaires (2), la valeur calculée pour J_{mnt} est de -157 cm^{-1} . Valeurs que l'on doit comparer à l'ajustement des données expérimentales qui donnait $J_{mnt} = -236,7 \text{ cm}^{-1}$. De fait, l'origine de l'interaction bien plus forte dans le cas de l'interaction (2)

est explicable par le détail du recouvrement entre orbitales des espèces radicalaires, combiné avec la distribution de la densité de spin (voir Tableau 3). Comme le détaille la Figure 3, l'interaction (1) implique deux complexes tête-bêche formant un dimère possédant un centre d'inversion avec une distance plan à plan courte, de 3,65 Å, mais avec en réalité une distance S...S longue, supérieure à 4,27 Å, et il n'y a pas de contact intermoléculaire Ni...S. La présence de distances intermoléculaires courtes entre les atomes de carbone des fragments dithiolène n'a pas pour résultat une forte interaction, du fait de la faible délocalisation de la densité de spin sur ces atomes (voir Figure 9). Il n'y a pas de recouvrement entre les orbitales magnétiques des deux fragments et nous obtenons logiquement une interaction (1) ferromagnétique faible. Par contre, l'interaction (2) implique deux radicaux non entièrement parallèles mais avec un recouvrement éclipsé entre les deux métallacycles, avec deux distances intermoléculaires courtes de 4,43 Å. La représentation de la distribution de la densité de spin au sein du complexe [CpNi(*mnt*)] (Figure 9) confirme cette analyse car elle apparaît de nouveau essentiellement localisée sur les atomes de nickel et de soufre (Tableau 3).

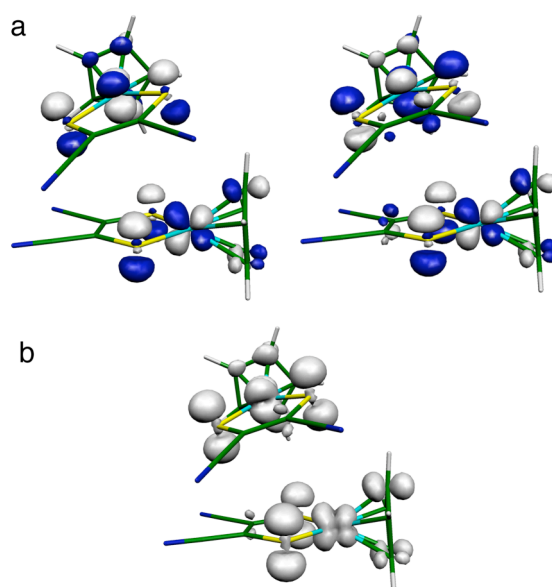


Figure 9. Représentation des deux orbitales magnétiques vacantes β (a) et de la densité de spin (b) pour un dimère du composé [CpNi(*mnt*)]. La surface d'isodensité dessinée correspond à une valeur de 0,005 e^-/bohr^3 .

Terminons cette étude par le troisième complexe, $[\text{CpNi}(tfd)]$. Il n'implique ni une interaction $\text{Cp}\cdots\text{Cp}$, ni même une interaction dithiolène \cdots dithiolène mais plutôt une interaction $\text{Cp}\cdots$ dithiolène vraiment peu commune et formant une chaîne uniforme. La constante de couplage d'échange liée au contact le plus court au sein du cristal du composé $[\text{CpNi}(tfd)]$ (voir Figure 10) est calculée pour une entité dimérique et aboutit à une valeur $J_{fd} = -30,0 \text{ cm}^{-1}$, pour une valeur déduite des mesures expérimentales (Figure 5) par l'équation de Bonner-Fischer, $J_{fd} = -43,1 \text{ cm}^{-1}$. Cela démontre que la fraction délocalisée de la densité de spin sur le fragment Cp, du complexe $[\text{CpNi}(tfd)]$ (Tableau 3 et Figure 11), peut en effet interagir à l'état solide, ici avec le métallacycle NiS_2C_2 pour fournir une interaction magnétique non négligeable. Nous avons aussi vérifié que l'interaction entre les plans, par contact latéral $\text{S}\cdots\text{S}$, est négligeable avec $J = +0,4 \text{ cm}^{-1}$.

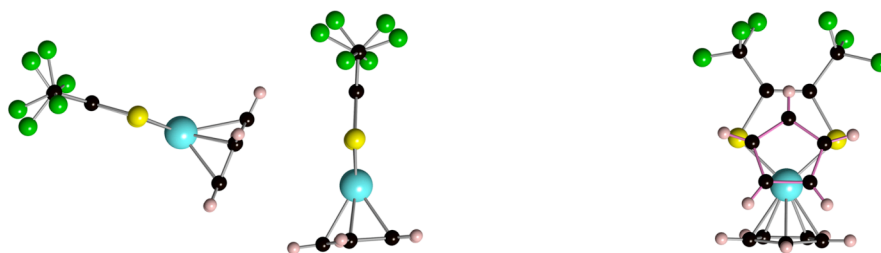


Figure 10. Détail, à gauche, de l'interaction principale au sein du complexe $[\text{CpNi}(tfd)]$, et du recouvrement, à droite, entre la moitié Cp d'un radical, en mauve, avec la molécule voisine.

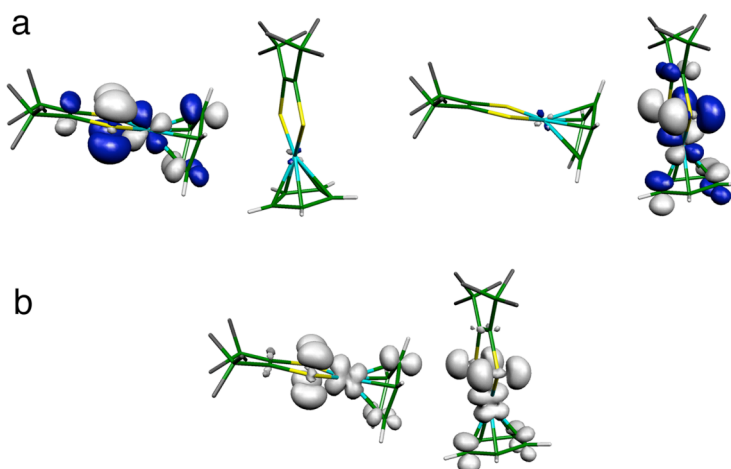


Figure 11. Représentation des deux orbitales magnétiques vacantes β et de la densité de spin pour un dimère du composé $[\text{CpNi}(tfd)]$. La surface d'isodensité dessinée correspond à une valeur de $0,005 \text{ e}^-/\text{bohr}^3$.

Conclusion

Ces radicaux composés d'un atome de nickel, formellement Ni^{III} , d'un ligand cyclopentadiényle et d'un ligand dithiolène, possèdent un unique électron célibataire. Comme les fragments organiques sont non innocents, l'électron célibataire est moins localisé sur le métal que dans le cas d'un complexe inorganique. Toutefois, nous avons vu que l'orbitale α , la plus haute occupée, présente pour quelques cas, une image trompeuse de la délocalisation électronique. Alors que les études précédentes concernant ce genre de complexes se basent principalement sur la topologie de l'orbitale α , dans notre cas, la polarisation de spin différencie beaucoup les orbitales α et β et alors les orbitales α cessent d'être une représentation correcte de la densité de spin et exagèrent le rôle des carbones du dithiolène dans l'orbitale magnétique. La densité de spin calculée confirme la délocalisation importante de l'électron célibataire formellement du cation Ni^{III} , mais uniquement sur ses proches voisins. Grossièrement, nous pouvons dire que deux cinquièmes de l'électron reste sur le nickel, deux cinquièmes sont délocalisés sur les soufres du dithiolène, à parts égales donc avec le métal et il en reste ainsi un cinquième sur les atomes de carbones du cyclopentadiényle. Avec cette représentation correcte de l'orbitale magnétique, il est possible de comprendre les résultats à priori étonnants obtenus lors de cette étude.

Les substituants de la moitié dithiolène jouent un rôle indirect fondamental dans le magnétisme de ces composés et cette étude démontre aussi que pour cette famille de complexes, la partie cyclopentadiényle peut participer à une interaction d'échange forte. Ainsi la liaison hydrogène au sein du composé [CpNi(*adt*)], favorise la formation d'un motif cyclique bimoléculaire conduisant à un recouvrement $\text{Cp}\cdots\text{Cp}$ inhabituel. La gêne stérique des cycles cyclopentadiényle limite strictement les interactions entre les chaînes. Pourtant le comportement magnétique mesuré correspond à une interaction antiferromagnétique, $J = -369,5 \text{ cm}^{-1}$, extraordinairement forte pour une interaction intermoléculaire faible. Ce chemin d'échange fut identifié par l'étude théorique du mécanisme d'échange pour l'ensemble des contacts intermoléculaires et si la valeur calculée, $J = -143,4 \text{ cm}^{-1}$, ne retrouve pas l'intensité des mesures expérimentales, les autres contacts correspondent à des interactions au moins vingt fois plus faibles. Mais la densité

de spin calculée est forte sur ces carbones, en interaction directe entre eux, ce qui justifie ce couplage antiferromagnétique très fort observé pour ce complexe.

Par contre, quand le substituant de la moitié dithiolène ne favorise pas la formation de ces dyades, il y aura des contacts par empilement π . Mais comme la moitié cyclopentadiényle gêne un recouvrement direct des parties dithiolènes, les contacts obtenus sont alors originaux avec une disposition tête-bêche des radicaux ou alors à 90° l'un de l'autre. Dans la disposition tête-bêche, il n'y a pas de contact S...S direct et le magnétisme implique les carbones du dithiolène, donc un recouvrement presque nul, par conséquent l'interaction magnétique résultante est négligeable avec une interaction calculée de $J = +2,6 \text{ cm}^{-1}$. Au contraire, si la partie dithiolène est en contact direct avec un autre soufre ou bien avec le nickel d'une molécule voisine, comme pour l'interaction principale du [CpNi(*mnt*)], le recouvrement est alors conséquent et l'interaction antiferromagnétique très forte, avec une constante d'échange calculée $J = -157 \text{ cm}^{-1}$, associée à une constante expérimentale de $J = -236,7 \text{ cm}^{-1}$.

Finalement, si les substituants du dithiolène s'opposent à un recouvrement des parties dithiolènes, comme pour le cas du [CpNi(*tfd*)], nous obtenons alors une interaction directe entre Cp...dithiolène. Ce contact est faible mais entraîne la formation d'une chaîne uniforme correspondant à une interaction antiferromagnétique faible, $J_{calc} = -30 \text{ cm}^{-1}$ et $J_{exp} = -43,1 \text{ cm}^{-1}$. Ce chapitre présente donc l'étude d'une famille de radicaux de formule générale [CpNi(dithiolène)], les trois exemples varient uniquement sur la substitution du fragment dithiolène mais correspondent à des structures cristallines et des comportements magnétiques uniques. Les chemins de l'interaction d'échange, identifiés par l'étude théorique, ont permis d'isoler le rôle de trois recouvrements intermoléculaires originaux.

Références

Ce chapitre fut l'objet d'une publication dont voici la référence : T. Cauchy, E. Ruiz, O. Jeannin, M. Nomura, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.* **2007**, DOI : 10.1002/chem.200700081

- [1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**.
- [2] J. S. Miller, M. Drillon, in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 1-5*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001-2005**.
- [3] G. Aromi, E. K. Brechin, *Struct. Bond.* **2006**, *122*, 1.
- [4] C. Desplanches, E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5197.
- [5] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769.
- [6] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401.
- [7] R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholence, *Nature* **1993**, *363*, 147.
- [8] F. Palacio, G. Antorrena, M. Castro, R. Burriel, J. Rawson, J. N. B. Smith, N. Bricklebank, J. Novoa, C. Ritter, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2336.
- [9] C. Faulmann, P. Cassoux, in *Prog. Inorg. Chem., Vol. 52*, **2004**, pp. 399.
- [10] D. B. Amabilino, J. Veciana, in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 2* (Eds.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, p. 1.
- [11] R.-J. Bushby, in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 2* (Eds.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, p. 149.
- [12] H. Iwamura, K. Inoue, in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 2* (Eds.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, p. 61.
- [13] N. Avarvari, M. Fourmigué, *Chem. Commun.* **2004**, 1300.
- [14] T. Devic, J. N. Bertran, B. Domercq, E. Canadell, N. Avarvari, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1418.
- [15] K. Heuze, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2971.
- [16] J. L. Musfeldt, in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 1* (Eds.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, p. 95.
- [17] M. C. Cross, *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 4606.
- [18] M. C. Cross, D. S. Fisher, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 402.
- [19] P. Batail, C. Livage, S. S. P. Parkin, C. Coulon, J. D. Martin, E. Canadell, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1498.
- [20] C. Rovira, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1723.
- [21] C. Rovira, *Struct. Bonding* **2001**, *100*, 163.

- [22] H. Imai, T. Otsuka, T. Naito, K. Awaga, T. Inabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8098.
- [23] M. Fourmigue, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 179.
- [24] M. Fourmigue, C. Coulon, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 948.
- [25] C. Faulmann, F. Delpéch, I. Malfant, P. Cassoux, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2261.
- [26] M. Fourmigue, B. Domercq, I. V. Jourdain, P. Molinie, F. Guyon, J. Amaudrut, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1714.
- [27] R. Clerac, M. Fourmigue, J. Gaultier, Y. Barrans, P. A. Albouy, C. Coulon, *Eur. Phys. J. B* **1999**, *9*, 431.
- [28] R. Clerac, M. Fourmigue, J. Gaultier, Y. Barrans, P. A. Albouy, C. Coulon, *Eur. Phys. J. B* **1999**, *9*, 445.
- [29] R. Clerac, M. Fourmigue, C. Coulon, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 413.
- [30] B. Domercq, C. Coulon, M. Fourmigue, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 371.
- [31] B. Domercq, C. Coulon, P. Fenevrou, V. Dentan, P. Robin, M. Fourmigue, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 359.
- [32] M. Fourmigue, N. Avarvari, *Dalton Trans.* **2005**, 1365.
- [33] M. A. Garcia-Monforte, P. J. Alonso, J. Fornies, B. Menjon, *Dalton Trans.* **2007**, 3347.
- [34] J. J. Novoa, P. Lafuente, M. Deumal, F. Mota, in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 4* (Eds.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, p. 65.
- [35] M. Nomura, T. Cauchy, M. Geoffroy, P. Adkine, M. Fourmigue, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8194.
- [36] M. Nomura, M. Geoffroy, P. Adkine, M. Fourmigué, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5012.
- [37] R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 469.
- [38] M. Nomura, R. Okuyama, C. Fujita-Takayama, M. Kajitani, *Organometallics* **2005**, *24*, 5110.
- [39] M. Fourmigué, J. N. Bertran, *Chem. Commun.* **2000**, 2111.
- [40] H. Guth, G. Heger, U. Druck, *Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 185.
- [41] G. R. Desijaru, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, Vol. 9*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [42] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, A* **1952**, *214*, 451.
- [43] J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev. A* **1964**, *135*, A640.
- [44] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753.
- [45] J. Cabrero, C. J. Calzado, D. Maynau, R. Caballol, J. P. Malrieu, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8146.

Chapitre IV

Études magnétostructurales de complexes papillons de fer

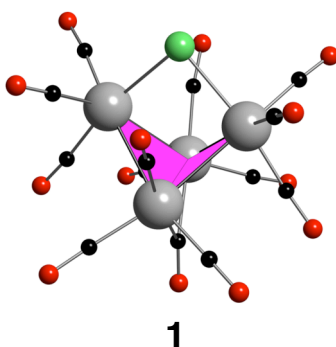
IV.1	$[\text{Fe}_4\text{O}_2]^{8+}$, un cœur de papillon ?	146
IV.2	Interactions d'échange au sein des composés papillons	147
IV.3	Données expérimentales	149
IV.4	Corrélations magnétostructurales	154
IV.5	Corrélations selon le modèle HTH	159
IV.6	Corrélations basées sur la densité de spin	161
IV.7	Distribution de la densité de spin	166
	Conclusion	168
	Références	170

Nous allons à présent traiter la thématique principale de cette thèse : les couplages d'échange au sein de composés polynucléaires de fer et manganèse liés par ponts oxo. Après une incartade en chimie organométallique, nous revenons ainsi à une chimie de coordination plus classique dans le sens du magnétisme moléculaire. À la fin du premier chapitre, deux aimants unimoléculaires furent présentés, le Mn_{12} et le Fe_8 . Les ponts liants entre cations métalliques pour ces deux composés sont des ponts oxo ou hydroxo, simples ou doubles, accompagnés parfois de ponts carboxylato. De fait, l'immense majorité des complexes synthétisés dans le cadre du magnétisme moléculaire sont basés sur des cations métaux de transition, notamment de fer et de manganèse liés par des ponts oxo.^[1] On associe généralement les ponts oxo à une interaction antiferromagnétique et les ponts azido, plus rares, à des interactions ferromagnétiques. Mais, les ponts oxo, hydroxo, et cetera présentent une grande liberté dans leurs modes de coordination, l'atome d'oxygène peut ainsi être lié à un nombre de métal compris entre un et quatre. De plus, les distances métal-oxygène et les angles métal-oxygène-métal varient énormément au sein de ces complexes. L'interaction sera-t-elle toujours antiferromagnétique, forte ou faible ?

Cette thèse traite de l'influence de la géométrie et de la coordination de ces ponts de type oxo sur la constante d'échange. Quelle est la différence entre une interaction magnétique au travers d'un pont oxo simple ou au travers d'un pont oxo double ? Comment évolue l'interaction d'échange quand la distance métal-oxygène change ? Notre étude se focalise sur les complexes de fer et de manganèse car ils constituent l'immense majorité des aimants unimoléculaires. Et nous allons débiter par deux chapitres consacrés aux complexes de fer avant d'aborder les complexes de manganèse. Ces derniers présentent plus de difficulté à cause de la présence de plusieurs états d'oxydation pour le manganèse quand le fer est, ici, toujours sous forme de cation Fe^{III} . Parmi les composés de Fe^{III} contenant des ponts oxo, nous avons choisi une famille de complexes de Fe_4 relié par un double pont μ_3 -oxo. Ils présentent deux avantages, d'une part ces molécules sont d'une taille intermédiaire entre les simples dimères et les grandes molécules avec plus d'une dizaine de centres paramagnétiques, d'autre part, cette unité se retrouve répétée au sein de nombreux autres complexes à plus haute nucléarité, comme par exemple les composés de Fe_6 ,^[2] Fe_8 ,^[3-7] Fe_{10} ^[8,9] et Fe_{19} .^[10-12]

IV.1 $[\text{Fe}_4\text{O}_2]^{8+}$, un cœur de papillon ?

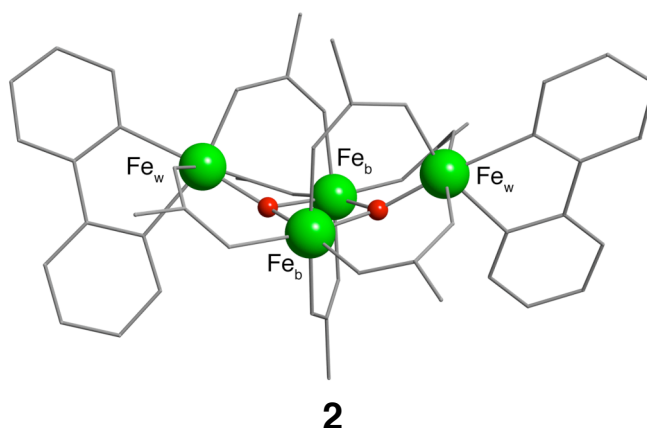
Voilà une expression qu'il est nécessaire de définir avant toute méprise. L'expression de cluster papillon, « butterfly cluster », apparaît au milieu des années 1970^[13] pour décrire des composés comprenant quatre atomes particuliers disposés en losange, comme par exemple le composé $[\text{ClRu}_4(\text{CO})_{13}]^+$ représenté en **1**.^[14] Les ailes de ce papillon sont colorées en mauve.



Les premiers complexes possédant le cœur $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ sont obtenues en laboratoire par Ponomarev et Lippard, à partir de 1984.^[15-17] Ils furent synthétisés à partir de dimères $\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O})$ avec l'idée de simuler les propriétés biochimiques de plusieurs protéines. Mais l'utilisation de l'imagerie animale pour cette famille de composés provient des travaux contemporains de Hendrickson sur les complexes équivalents comportant le motif $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{n+}$.^[18] Ces derniers seront d'ailleurs étudiés au Chapitre VI. Enfin, c'est en 1991 que Hendrickson, encore, effectua la première étude approfondie des propriétés magnétiques d'un composé de type $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$.^[19] Depuis, l'expression est passée à la postérité dans la littérature, l'ensemble des complexes possédant le cœur $[\text{M}_4\text{O}_2]^{n+}$ forme ainsi la famille des lépidoptères de la chimie.

Un exemple typique de complexe papillon est représenté dans le schéma **2**. Seuls les atomes du cœur $[\text{Fe}_4\text{O}_2]^{8+}$, qui forme le papillon, sont modélisés en sphères. Le reste, simplement représenté par un trait, varie d'un complexe à l'autre. Le rôle de corps du papillon est joué par les deux cations Fe^{III} centraux, notés Fe_b , accompagnés des deux anions $\mu_3\text{-oxo}$. Les deux autres cations Fe^{III} , notés Fe_w , de chaque côté du corps, forment

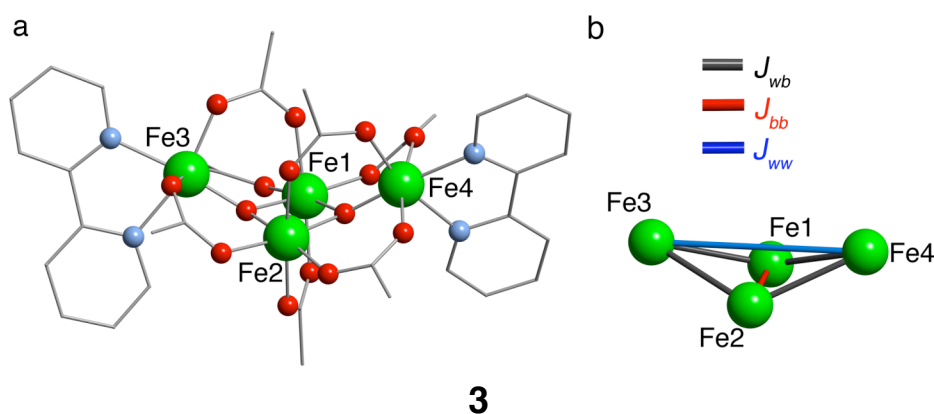
les ailes de notre insecte. Nous avons choisi de conserver la notation anglophone avec b de body, et w de wing, car ces initiales sont d'usage répandu dans la littérature.



Les deux cations Fe_w sont ici représentés en configuration *cis*, pourrait-on dire, par rapport au corps du papillon, ce qui alimenta au départ la comparaison animalière. Il existe toutefois des complexes papillon *trans* voire d'autres configurations intermédiaires où l'une des ailes est quasiment alignée avec le corps.^[20] Le cœur du sujet ainsi exposé, intéressons-nous maintenant aux interactions magnétiques présentes dans cette structure !

IV.2 Interactions d'échange au sein des composés papillons

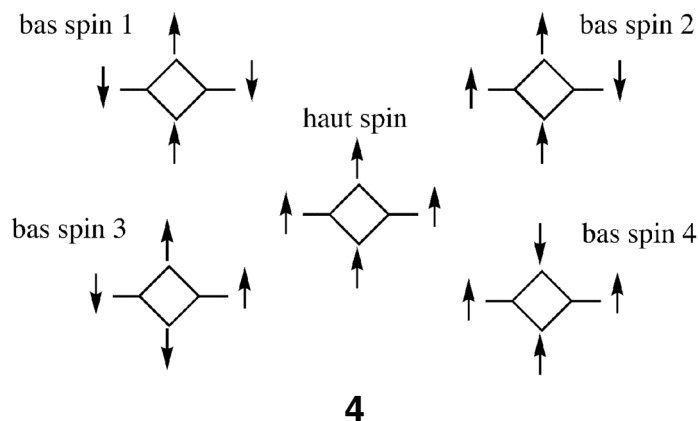
Pour faciliter l'étude des différentes interactions, nous établissons une numérotation de ces quatre cations Fe^{III} (voir 3). Furent élus Fe1 et Fe2 les cations du corps du papillon, Fe3 et Fe4 correspondent chacun à une aile.



Alors l'hamiltonien HDVV de ce complexe, en ne considérant que les termes d'échange, est exprimé ainsi :

$$\hat{H} = -J_{wb} [\hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4] - J_{bb} \hat{S}_1\hat{S}_2 - J_{ww} \hat{S}_3\hat{S}_4 \quad (1)$$

où les opérateurs \hat{S}_i représentent les opérateurs de spin sur chaque centre paramagnétique Fe^{III} . Les six chemins d'échange sont répartis en trois interactions différentes (voir **3b**). Il y a quatre interactions magnétiques aile-cœur notées J_{wb} , entre un atome de fer du cœur (Fe_b) et un cation des ailes (Fe_w) au travers d'un pont $\mu_3\text{-O}$ accompagné d'un nombre variable de pont carboxylato. Comme le montre le schéma **3**, le nombre de carboxylato intervenant dans le mécanisme d'échange entre les cations $\text{Fe}_1\text{-Fe}_3$ et $\text{Fe}_2\text{-Fe}_3$ sont différents, pour le complexe choisi comme exemple, il y en a deux pour le premier cas et un seul dans le second cas. Mais, nous allons en première approximation, à l'image des études expérimentales sur ces composés, considérer que le nombre de ponts carboxylato a un impact négligeable sur l'interaction magnétique. Ainsi les quatre chemins d'échange seront regroupés sous la même interaction J_{wb} . L'interaction entre les deux cations du corps Fe_b par le double pont $\mu_3\text{-O}$, est désignée par la constante J_{bb} . Comme pour l'interaction aile-cœur, le pont carboxylato qui souvent accompagne le double pont oxo est négligé. Finalement, la troisième interaction, de constante J_{ww} , entre les deux cations des ailes Fe_w passe par l'ensemble du groupe central Fe_2O_2 . Puisque la distance entre les deux cations des ailes $\text{Fe}_3\cdots\text{Fe}_4$ est grande et le chemin d'échange, $\text{O-Fe}_b\text{-O}$, est équivalent à une interaction au second voisin, cette interaction est généralement négligée pour éviter un excès de paramètres dans l'ajustement des mesures expérimentales. C'est un problème que ne connaît pas le calcul théorique. Pour obtenir ces trois interactions, il faut juste calculer, au minimum, quatre configurations de spin différentes afin de construire le système d'équations liant les énergies des configurations et les constantes d'échanges comme décrit au Chapitre II.^[21] Ces configurations de spin sont schématisées en **4**. Une configuration de spin supplémentaire fut aussi calculée pour vérifier la stabilité des résultats et si le nombre de carboxylato est vraiment négligeable.



IV.3 Données expérimentales

Depuis la première étude magnétochimique en 1991 de ce type de complexe, d'autres complexes papillon furent synthétisés. Au total, nous avons retrouvé huit composés papillon de fer présentant une étude expérimentale du magnétisme. Dans la Figure 1 est reportée la dépendance en température de la susceptibilité magnétique de sept de ces molécules papillon. Toutes ces courbes présentent un comportement global antiferromagnétique. Le huitième complexe $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(\text{bpy})_2]^+$ présente une courbe expérimentale étrange avec une valeur maximale de $\chi_{\text{M}}T$ égale à $1,3 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ pour 300 K.^[22]

Pour effectuer l'étude théorique, nous avons choisi trois de ces complexes Fe_4 , le premier de cette lignée, $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{bpy})_2]^+$,^[19] ainsi que deux complexes plus récents, $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{phen})_2]^+$ et $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{phen})_2]$.^[23] Nous avons complété cette étude avec un composé papillon modèle que nous avons fabriqué à partir de la structure du complexe de Fe_8 . Puisque le complexe Fe_8 présente des ponts liant hydroxo, il fut aisé de simplement retirer les quatre cations Fe^{III} extérieurs avec leurs ligands tacn associés. Au final, nous obtenons ainsi un composé Fe_4 en tout point semblable à un papillon traditionnel mais sans ponts carboxylato. Toutes ces structures sont représentées dans la Figure 2. Observez pour le composé modèle, en bas à droite, sa structure superposée au complexe Fe_8 complet, dessiné en trait fin.

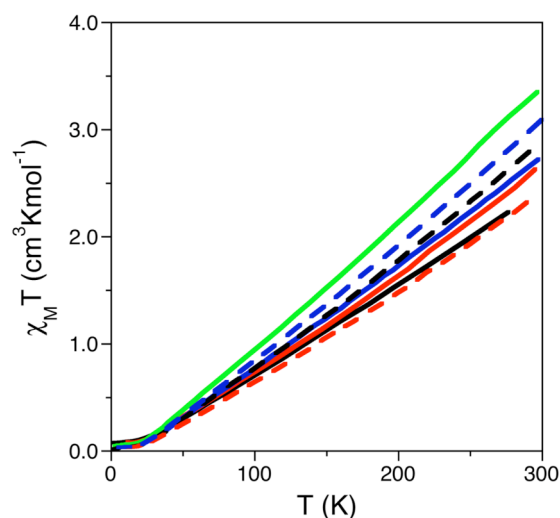


Figure 1. Dépendance en température du produit $\chi_M T$ pour sept complexes papillon. $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{bpy})_2]^+$ (—),^[19] $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{bpy})_2]^{2+}$ (—),^[24] $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{phen})_2]^+$ (—), $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{phen})_2]$ (—),^[23] $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_8(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})_2]$ (—),^[25] $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{salox})_2(\text{dpg})_3\text{L}_2^{(a)+}]$ (—)^[26] et $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{N}_3)_2(\text{phen})_2]$ (—).^[20]

Tableau 1. Constantes d'échange expérimentales et calculées, en cm^{-1} , pour les complexes décrits dans la Figure 2.

	Calculées			Expérimentales			Réf.
	J_{wb}	J_{bb}	J_{ww}	J_{wb}	J_{bb}	J_{ww}	
$[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{bpy})_2]^+$	-80,0	8,3	-5,3	-91,0	-18,8	-	[19]
$[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{phen})_2]^+$	-84,2	-0,9	-7,2	-77,6	-2,4	-	[23]
$[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{phen})_2]$	-82,8	-15,2	-6,3	-65,7	-15,6	-	[23]
$[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_2]^{8+}$	-82,8	-7,6	-5,6	-	-	-	
$[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$	-66,5	5,1	-	-120	-25	-	[3, 6]

(a) salox : salicylaldoximate dianion.

dpg : diphenylglycolate.

L : 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triavacyclonane.

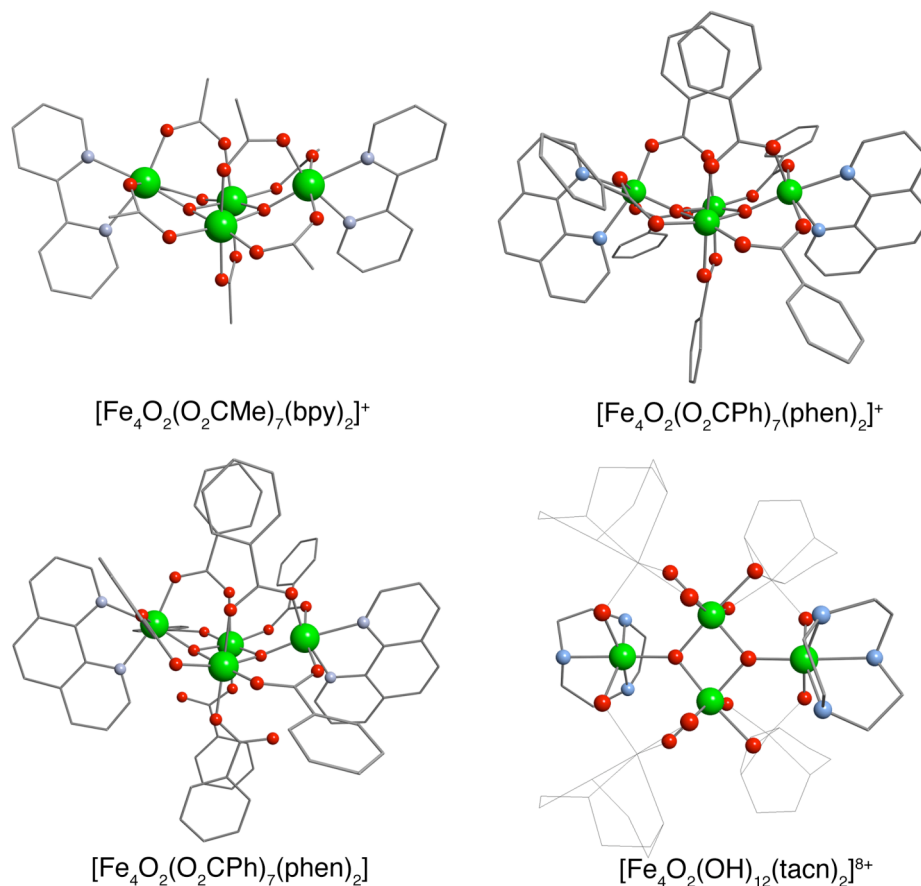


Figure 2. Structures moléculaires des quatre complexes papillon étudiés. Le modèle de Fe_4 est mis en valeur par une représentation sphérique sur le modèle squelettique du Fe_8 . Les sphères de couleur verte, rouge et bleue correspondent respectivement aux atomes de fer, d'oxygène et d'azote. Les atomes de carbone sont représentés en mode cylindrique et les atomes d'hydrogène sont cachés par souci de lisibilité.

Les constantes d'échange expérimentales et théoriques des complexes représentés en Figure 2, sont reportées dans le Tableau 1. Elles furent calculées avec le programme Gaussian,^[27] la fonctionnelle B3LYP^[28] et une base d'orbitales atomiques de qualité triple- ζ , incluant tous les électrons,^[29] à partir de l'état haut spin et de plusieurs états de bas spin comme indiqué au Chapitre II. On remarque en premier lieu que l'interaction principale, modérément antiferromagnétique, correspond à la constante d'échange J_{wb} . Elle oscille entre -65 et -90 cm^{-1} dans les études expérimentales et autour de -80 cm^{-1} , donc très proche, pour les calculs théoriques. Les deux autres constantes d'échange sont de l'ordre

d'une dizaine de nombres d'onde. Cette prépondérance de J_{wb} est amplifiée par le fait qu'elle apparaît quatre fois dans la molécule, alors qu'il n'y a qu'une interaction cœur-cœur et aile-aile. Pour vérifier l'effet du nombre de carboxylato dans ce chemin d'échange prépondérant, nous avons calculé un état bas spin supplémentaire pour le premier complexe. Cela aboutit à une constante d'échange $J_{wb} = -80,2 \text{ cm}^{-1}$ quand il y a un seul pont carboxylato avec le pont oxo et à une constante d'échange $J_{wb} = -79,9 \text{ cm}^{-1}$ quand il y en a deux. On peut donc bien simplifier le système à une seule interaction aile-cœur.

Depuis l'étude séminale de 1991, l'interaction J_{ww} fut toujours négligée.^[19] Cela est dû à la difficulté d'obtenir un ajustement pertinent de la susceptibilité magnétique avec plusieurs constantes différentes. Toutefois, au vu de la différence entre les constantes d'échange, les valeurs proposées expérimentalement pour J_{bb} sont-elles fiables ? Nous avons simulé des courbes de susceptibilité magnétique pour différentes valeurs de la constante J_{bb} (voir Figure 3). Des variations importantes dans cette interaction sont quasiment transparentes pour l'évolution du produit $\chi_M T$. De fait, McCusker *et al.* avaient déjà souligné cette incertitude attachée à J_{bb} , affirmant que des valeurs de $+30$ à -200 cm^{-1} aboutissaient à des courbes presque identiques.^[19] Toutefois, ils ont alors proposé une valeur de $J_{bb} = -18,8 \text{ cm}^{-1}$. Malheureusement, de nombreux travaux proposèrent par la suite, des valeurs similaires, tout en reconnaissant la forte incertitude attachée à cette constante.

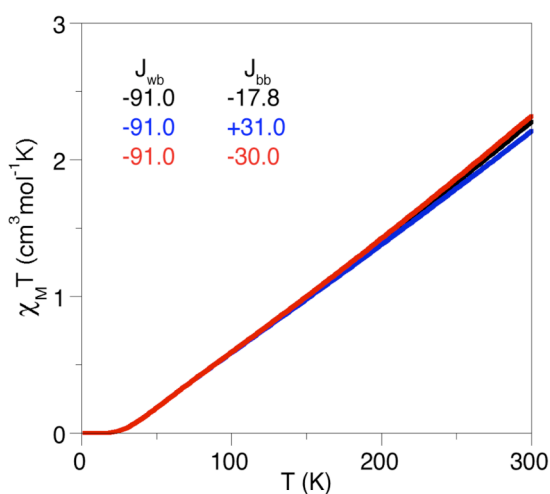


Figure 3. Simulation de la variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température, pour différentes valeurs de J_{bb} .

L'un des intérêts du calcul des constantes d'échange par la DFT est l'indépendance de ces résultats vis-à-vis des mesures de la susceptibilité magnétique. De cette manière, il n'y a pas de risque d'excès de paramètres. Donc, il est possible d'étudier des interactions d'échange faibles sans autres approximations que celles de la méthode employée. On remarque ainsi que les valeurs obtenues de J_{bb} pour les complexes de Boudalis *et al.* sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales, alors que dans le cas du premier complexe nous obtenons une valeur ferromagnétique, contrairement aux $-18,8 \text{ cm}^{-1}$ cités plus haut.^[23] Nous pouvons constater que les valeurs de cette constante J_{bb} varient énormément en fonction du système. Au contraire, la troisième interaction, J_{ww} , est sensiblement identique pour les trois systèmes. Elle est de plus, du même ordre de grandeur que J_{bb} . Ainsi contrairement à l'opinion largement répandue, pour l'ajustement de la susceptibilité magnétique, J_{bb} et J_{ww} ont sensiblement le même poids. Une autre constatation intéressante concerne le modèle créé. Les constantes d'échange obtenues pour ce modèle sont très proches de celles des structures papillon complètes. De plus, ce complexe modèle est issu du complexe Fe_8 qui ne possède pas de pont carboxylato. Ces derniers nous auraient gêné pour l'étude magnétostructurale qui suit. On vérifie ainsi que pour des structures similaires, la présence de pont carboxylato n'a pas d'impact fondamental sur la constante aile-cœur. Ainsi, en supprimant les quatre fer « des coins » du complexe Fe_8 , nous récupérons la différence qui existait dans l'interaction aile-cœur et même cœur-cœur, cette dernière changeant même de signe. Finalement, il est important de noter que les ordres de grandeur relatifs des différentes interactions concordent avec les résultats obtenus pour d'autres composés polynucléaires de fer tels que les complexes Fe_8 , Fe_{10} , Fe_{11} et Fe_{19} où les interactions au travers d'un pont oxo simple, avec ou sans pont carboxylato, sont toujours plus fortes que les interactions correspondantes au travers d'un double pont oxo.^[3-12, 21]

Si bien qu'à la fin, le magnétisme de cette famille de complexes se résume à une seule constante antiferromagnétique et deux autres presque négligeables. L'ajustement est alors trivial, mais l'appareil informatique nous permet justement d'étudier ces interactions faibles, et nous fournit des informations utiles pour des complexes de nucléarité plus élevée, notamment sur leur sensibilité vis-à-vis de modifications de la géométrie du système.

IV.4 Corrélations magnétostructurales

Au Chapitre II, nous avons présenté deux modèles théoriques basés sur des raisonnements orbitaux qui furent abondamment utilisés pour établir des corrélations magnétostructurales dans des systèmes dinucléaires. Il s'agit dans ce chapitre, d'étudier pareillement la relation entre la constante d'échange et la structure du pont, pour un système plus complexe. Or, cela n'a jamais été fait pour de tels systèmes polynucléaires ni pour d'aussi nombreux paramètres structuraux. Ainsi, notre principal objectif lors de la fabrication du modèle de Fe_4 à partir du Fe_8 était d'obtenir une structure sans carboxylato ni aucun autre pont que le pont oxo, qui est aisément malléable afin d'étudier des corrélations magnétostructurales. Nous avons alors analysé les variations des paramètres structuraux au sein des complexes de Fe_4 trouvés dans la littérature, ainsi que la dépendance des constantes d'échange, voir Tableau 2. Ces paramètres géométriques étudiés incluent les deux distances $Fe\cdots O$ possibles, Fe_b-O et Fe_w-O (voir 5). Pour les complexes asymétriques, nous avons considéré la moyenne du paramètre. Les lettres α et β correspondent aux angles Fe_b-O-Fe_b à l'intérieur du corps et Fe_b-O-O , mesurant le décalage de l'aile par rapport au corps. Finalement, γ représente l'angle dièdre $O-Fe_b-Fe_b-O$ décrivant les écarts à la planéité du corps.

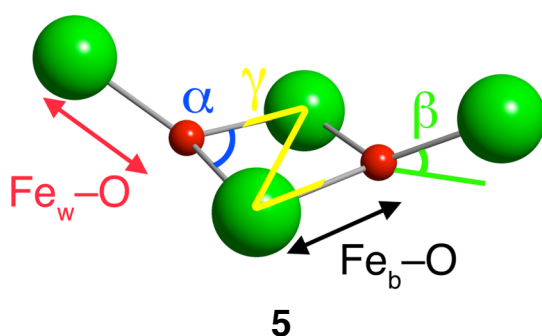


Tableau 2. Valeurs moyennes des distances (Å), et angles (°) pour les complexes papillon de fer. Pour des angles β très différents, les deux valeurs sont données. Les constantes J expérimentales sont indiquées en cm^{-1} .

Complexes	Fe _b -O	Fe _w -O	α	β	γ	J_{wb}	J_{bb}	Réf.
[Fe ₄ O ₂ (O ₂ CMe) ₇ (bpy) ₂] ⁺	1,94	1,82	95	31	12	-91,0	-18,8	[19]
[Fe ₄ O ₂ (O ₂ CMe) ₆ (bpy) ₂] ²⁺	1,96	1,82	95	48 ; 17	25	-82,0	-21,8	[24]
[Fe ₄ O ₂ (O ₂ CEt) ₇ (bpy) ₂] ⁺	1,94	1,82	96	31	0	-83,2	-14,6	[22]
[Fe ₄ O ₂ (O ₂ CPh) ₇ (phen) ₂] ⁺	1,93	1,81	96	25	10	-77,6	-2,4	[23]
[Fe ₄ O ₂ (O ₂ CPh) ₈ (phen) ₂]	1,95	1,82	97	29	7	-65,7	-15,6	[23]
[Fe ₄ O ₂ (O ₂ CCMe) ₈ (NC ₅ H ₄ Me) ₂]	1,94	1,85	99	32	0	-74,4	-	[25]
[Fe ₄ O ₂ (salox) ₂ (dpg) ₃ L ₂] ⁻	1,97	1,87	92	28	33	-82,8	-	[26]
[Fe ₄ O ₂ (O ₂ CMe) ₆ (N ₃) ₂ (phen) ₂]	1,95	1,83	95	39 ; 12	19	-70,0	-11,0	[20]
[Fe ₈ O ₈ (OH) ₁₂ (tacn) ₆] ⁸⁺	1,96	1,86	97	17	3	-	-	[7]

Afin de comprendre cette dépendance structurale des constantes d'échange, nous avons calculé une série de géométries différentes dérivées du composé modèle, avec comme valeurs de départ pour les paramètres étudiés, Fe_b-O = 1,94 Å, Fe_w-O = 1,84 Å, $\alpha = 96^\circ$, $\beta = 20^\circ$ et $\gamma = 0^\circ$. À partir de ce point de référence, nous avons fait varier ces paramètres un par un, pour couvrir le panel des valeurs expérimentales. Les résultats sont représentés dans la Figure 4 et 5. Il en ressort que les constantes d'échange présentent clairement une plus forte dépendance envers deux paramètres structurels, à savoir la distance Fe_b-O et l'angle α Fe_b-O-Fe_b (Figure 4).

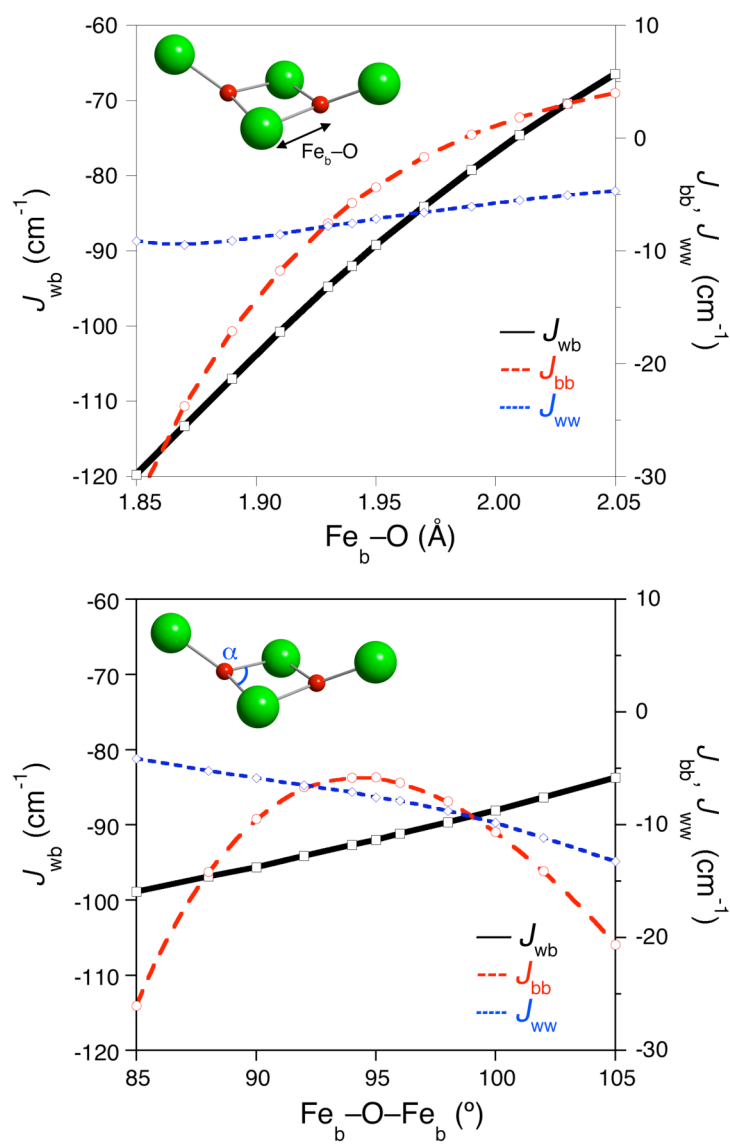


Figure 4. Dépendance des constantes de couplage d'échange en fonction de la distance Fe_b-O et de l'angle α .

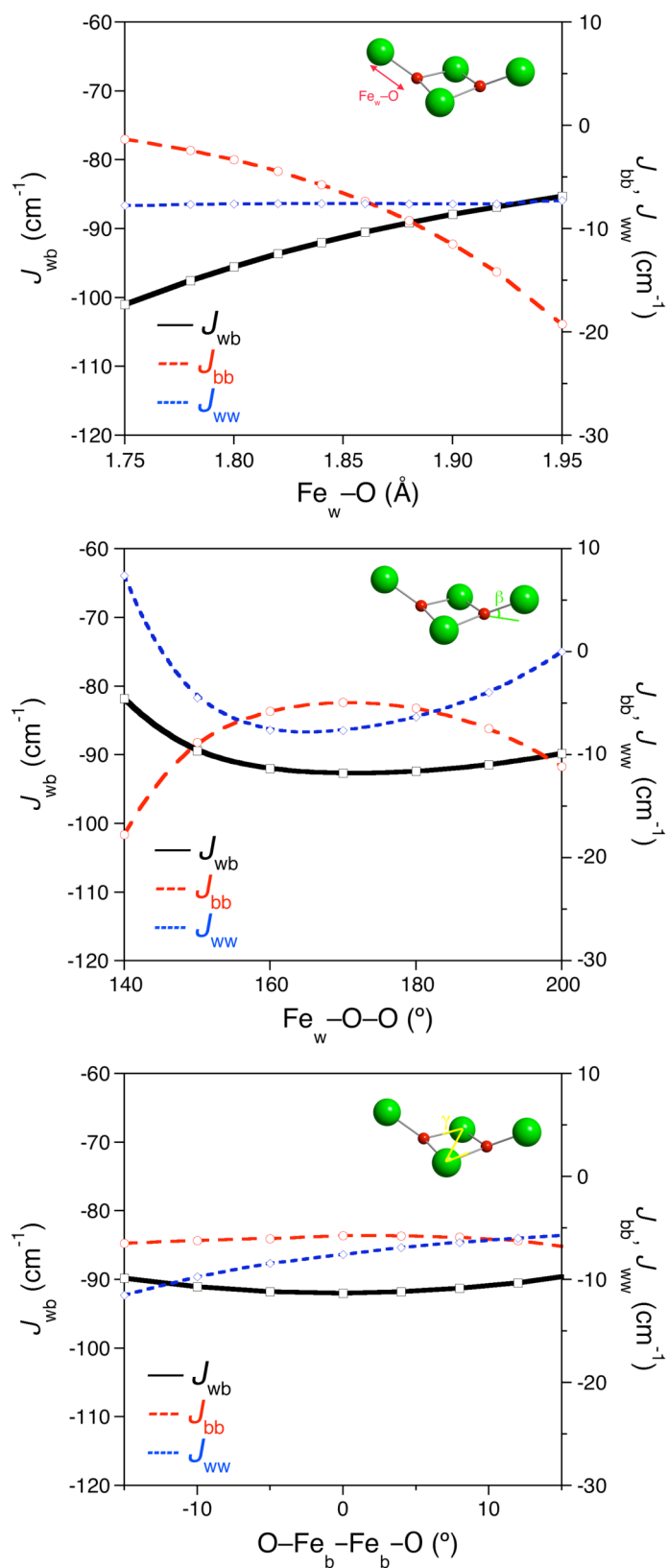


Figure 5. Variation des constantes de couplage en fonction de la distance $\text{Fe}_w\text{-O}$, de l'angle β et γ .

Le résultat le plus important est donc, la forte influence de la distance $\text{Fe}_b\text{-O}$ sur l'interaction principale aile-cœur. Ainsi, une distance $\text{Fe}_b\text{-O}$ courte, accompagnée d'un angle α grand, signifie une interaction aile-cœur plus antiferromagnétique. Or, toutes les valeurs expérimentales pour la distance $\text{Fe}_b\text{-O}$ et l'angle α , sont très proches les unes des autres. Ce qui explique les valeurs de J_{wb} , similaires tant expérimentales que théoriques. L'interaction cœur-cœur présente aussi de grandes variations avec ces deux paramètres structuraux. Un comportement ferromagnétique peut même apparaître pour des distances de liaison $\text{Fe}_b\text{-O}$ longues. L'interaction antiferromagnétique aile-cœur forte, force un alignement parallèle des spins des deux atomes centraux Fe_b , produisant une frustration de spin quand l'interaction cœur-cœur est antiferromagnétique. La dépendance parabolique de la constante d'échange J_{bb} , par rapport à l'angle de liaison α , est similaire à la dépendance obtenue avec des composés dinucléaires de cuivre et l'angle de liaison équivalent Cu-O-Cu .^[30] La dernière interaction, aile-aile, est moins affectée par les changements de géométrie. Ainsi les valeurs de la constante d'échange J_{ww} restent dans la région des couplages faiblement antiferromagnétiques sur l'ensemble des paramètres structuraux explorés.

La dépendance, sur les constantes d'échange, de la distance de liaison $\text{Fe}_w\text{-O}$, des angles β et γ , est bien plus faible que pour la distance $\text{Fe}_b\text{-O}$ et l'angle α (Figure 5). On remarque aussi quelques résultats surprenants, qui montrent le subtil entrelacs entre les facteurs qui contrôlent l'interaction d'échange. Par exemple, des changements sur la distance de liaison $\text{Fe}_w\text{-O}$ ont plus d'impact sur les valeurs de J_{wb} et J_{bb} que sur J_{ww} . Cependant, une étude magnétostructurale d'une chaîne de cations Cu^{II} , séparés par des ponts hydroxo, avait abouti à un résultat similaire pour la constante d'échange au second voisin, pratiquement inchangée quelque soit la géométrie et aussi légèrement antiferromagnétique.^[31]

Jongler avec cinq paramètres n'est pas chose aisée pour interpréter ces corrélations magnétostructurales. Dans le cadre des composés dinucléaires, les modèles orbitaux de Hay-Thibeault-Hoffmann^[32] et Kahn-Briat^[33,34] ont permis d'établir des corrélations entre la constante d'échange et un nombre restreint de paramètres. Ces deux modèles furent présentés au Chapitre II, mais rappelons juste, que le modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann

établit une corrélation entre les constantes d'échange et le gap énergétique entre les orbitales moléculaires portant les électrons célibataires, alors que le modèle Kahn-Briat lie les constantes J au recouvrement entre « orbitales magnétiques naturelles », localisées sur les centres paramagnétiques.

IV.5 Corrélations selon le modèle HTH

Dans une première approche de type Hay-Thibeault-Hoffmann, la difficulté provient du fait que les orbitales α occupées sont difficilement utilisables à cause du fort mélange entre les atomes métalliques et les ligands. Cela empêche l'identification des nombreuses, cinq pour chaque cation Fe^{III} , orbitales moléculaires contenant les électrons célibataires dans le complexe papillon Fe_4 . Tout comme au chapitre précédent, nous sommes obligés d'avoir recours aux orbitales moléculaires β virtuelles. Ces spinorbitales magnétiques vacantes sont notés UMSO pour *unoccupied magnetic spinorbital*.^[35] Il a d'ailleurs déjà été noté dans une étude antérieure que, pour d'autres complexes, ces spinorbitales magnétiques vacantes décrivent qualitativement mieux le système que les orbitales α équivalentes.^[36]

Dans le cas qui nous concerne, le choix des orbitales β UMSOs de la solution haut spin, équivalentes aux vingt SOMOs α , est bien plus facile. Nous obtenons une corrélation entre la valeur de la constante d'échange principale, J_{wb} , et l'énergie de ces orbitales (voir Figure 6). Pour simplifier l'analyse du large nombre d'orbitales impliquées, nous avons sélectionné l'orbitale la plus haute et la plus basse en énergie, ayant une contribution notable des cations Fe_b et des cations Fe_w . Cette approche est similaire à celle utilisée pour les composés à l'état solide, pour lesquels ce sont les largeurs des bandes qui sont employées pour établir des corrélations.^[37, 38] Malgré ces approximations, nous obtenons une corrélation raisonnable entre la valeur de J_{wb} et le carré de la différence des énergies de ces deux orbitales (Figure 6). Les variations des deux paramètres structuraux principaux, la distance de liaison $\text{Fe}_b\text{-O}$ et l'angle $\text{Fe}_b\text{-O-Fe}_b$, donnent des différences énergétiques similaires. Comme attendue, une augmentation de la différence énergétique a pour conséquence une augmentation de la contribution antiferromagnétique.

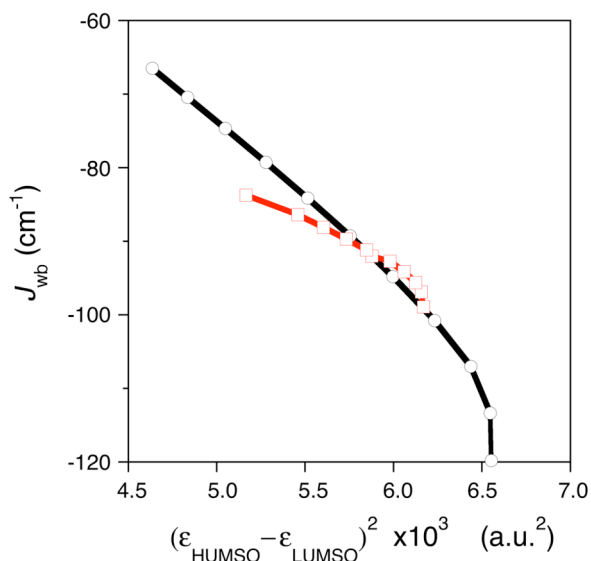


Figure 6. Corrélation entre la constante de couplage J_{wb} et la différence au carré des énergies des orbitales virtuelles possédant une contribution significative des quatre cations. Et ceci, pour la distance de liaison $\text{Fe}_b\text{-O}$ (O) et l'angle α (□).

Les deux orbitales impliquées dans cette corrélation sont représentées dans la Figure 7. L'orbitale dont l'énergie est la plus haute, a un caractère non liant $\text{Fe}_b\text{-O}$. Donc son énergie reste constante lorsque évoluent la distance de liaison $\text{Fe}_b\text{-O}$ et l'angle α ($\text{Fe}_b\text{-O-Fe}_b$). Au contraire, l'orbitale ayant l'énergie la plus basse possède un caractère liant $\text{Fe}_b\text{-O}$ et par conséquent, son énergie augmente quand s'allonge la distance $\text{Fe}_b\text{-O}$. Ainsi, la différence d'énergie entre ces orbitales diminue et la valeur de J_{wb} devient moins antiferromagnétique (Figure 4). L'augmentation de l'angle α devrait apparemment provoquer une stabilisation de la dernière orbitale à cause du recouvrement supérieur entre les orbitales du Fe_b et de l'oxygène ; toutefois, il y a une augmentation importante de la contribution des orbitales π de l'oxygène ce qui augmente l'énergie de l'orbitale moléculaire à cause de l'interaction antiliante $\text{Fe}_w\text{-O}$. L'augmentation de l'angle α réduit aussi la différence d'énergie entre les orbitales ce qui correspond à une constante J_{wb} moins antiferromagnétique (Figure 4). Au final, en étudiant simplement l'évolution de deux orbitales définissant le bloc des orbitales magnétiques vacantes, il est possible de justifier l'évolution de la constante d'échange principale, en fonction des paramètres structuraux importants.

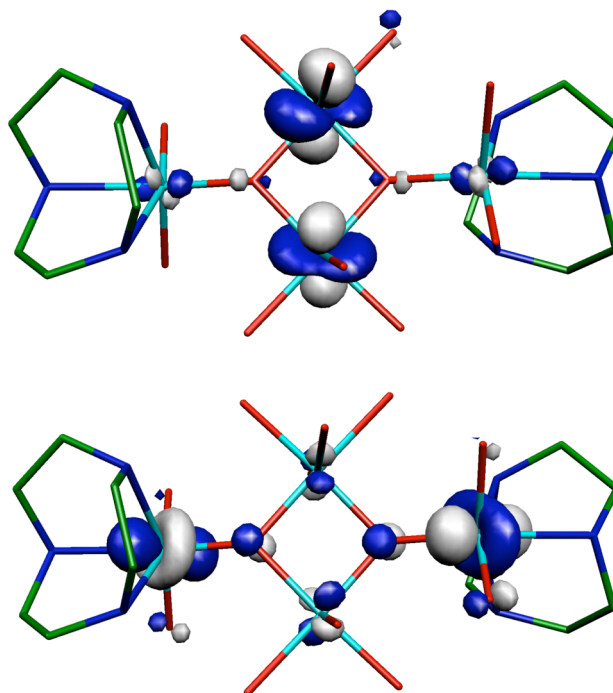


Figure 7. Représentation des deux orbitales magnétiques virtuelles β (UMSOs) de plus haute (en haut) et plus basse énergie et possédant une contribution significative des quatre cations Fe^{III} .

IV.6 Corrélations basées sur la densité de spin

Dans une seconde approche, l'utilisation directe du modèle de Kahn-Briat est, par contre, presque utopique pour des complexes polynucléaires, car il n'est pas possible d'obtenir des orbitales magnétiques non orthogonales localisées, les orbitales magnétiques naturelles de Kahn, sur chacun des centres paramagnétiques, directement à partir des calculs DFT. Cela n'est possible que pour les complexes dinucléaires, pour lesquels les orbitales comportant les électrons célibataires obtenues pour les solutions de symétrie brisée remplissent ces conditions.^[35] Néanmoins, au Chapitre II, nous avons vu que la théorie de la liaison de valence, sur laquelle se base le modèle de Kahn-Briat, prévoit une dépendance de la contribution antiferromagnétique proportionnelle au carré du recouvrement entre les orbitales magnétiques. De même, nous avons montré que notre groupe avait précédemment proposé un lien entre la différence de densité de spin sur les cations métalliques entre la configuration triplet et de symétrie brisée, avec la constante

d'échange, dans le cas d'une interaction d'échange entre deux centres paramagnétiques possédant chacun un électron célibataire .^[39]

$$\rho_T^2 - \rho_{BS}^2 = \langle a | b \rangle^2 \quad (2)$$

Plus tard, dans le cadre d'une étude de modèles dinucléaires dérivés des complexes de type Bleus de Prusse, une nouvelle formulation fut proposée pour deux électrons célibataires dans les orbitales t_{2g} parallèles aux ponts cyano, où HS désigne l'état haut spin et LS, l'état bas spin .^[40]

$$J \propto \left(\sqrt{(\rho_{HS}^A)^2 - (\rho_{LS}^A)^2} + \sqrt{(\rho_{HS}^B)^2 - (\rho_{LS}^B)^2} \right)^2 \quad (3)$$

Ces deux équations dépendent d'approximations liées à la symétrie du système. Or, dans le cas présent, le nombre d'électrons célibataires sur chacun des centres est de cinq au lieu de deux et il n'y a plus de simplifications dues à la symétrie. Nous désirons donc ici étendre, si possible, ces relations précédentes à toutes les configurations électroniques concevables sur les cations A et B. Ainsi, dans le cas général, le centre paramagnétique A possède un maximum de cinq orbitales magnétiques localisées, notées $a_1..a_5$, qui proviennent principalement d'une combinaison linéaire des cinq spinorbitales d de A (χ_j^A) plus une petite contribution des spinorbitales (χ_j^B) de B et des orbitales des ligands (φ). De la même façon, sont construites les orbitales magnétiques de B. Le recouvrement entre une orbitale magnétique de A et une orbitale de B s'écrit ainsi :

$$\begin{aligned} a_i &= \sum_{j=1}^5 \alpha_{ij}^A \chi_j^A + \sum_{j=1}^5 \beta_{ij}^B \chi_j^B + \varepsilon \varphi \\ b_i &= \sum_{j=1}^5 \alpha_{ij}^B \chi_j^B + \sum_{j=1}^5 \beta_{ij}^A \chi_j^A + \varepsilon' \varphi' \\ \langle a_i | b_k \rangle &= \left\langle \sum_{j=1}^5 \alpha_{ij}^A \chi_j^A + \sum_{j=1}^5 \beta_{ij}^B \chi_j^B + \varepsilon \varphi \left| \sum_{j=1}^5 \alpha_{kj}^B \chi_j^B + \sum_{j=1}^5 \beta_{kj}^A \chi_j^A + \varepsilon' \varphi' \right. \right\rangle \end{aligned} \quad (4)$$

On se place alors dans la situation où il n'y a pas de liaison métal-métal et donc le recouvrement entre les orbitales atomiques $\langle \chi_i^A | \chi_j^B \rangle$ est nul. De plus, nous allons négliger la contribution des ligands. De cette façon, seul restent les termes situés sur un même centre :

$$\langle a_i | b_k \rangle \approx \sum_{j=1}^5 \alpha_{ij}^A \beta_{kj}^A + \sum_{j=1}^5 \beta_{ij}^B \alpha_{kj}^B \quad (5)$$

Comme indiqué auparavant, nous nous inspirons du modèle de Kahn-Briat qui considère le carré des recouvrements, ici une somme de carré de recouvrement entre paires d'orbitales magnétiques $\sum_{i,k=1}^n \langle a_i | b_k \rangle^2$ qui s'écrit :

$$\begin{aligned} \sum_{i,k=1}^n \langle a_i | b_k \rangle^2 &= \sum_{i,k=1}^n \left(\sum_{j=1}^5 (\alpha_{ij}^A \beta_{kj}^A + \beta_{ij}^B \alpha_{kj}^B) \right)^2 \\ \sum_{i,k=1}^n \langle a_i | b_k \rangle^2 &= \sum_{i,k=1}^n \left(\sum_{j=1}^5 (\alpha_{ij}^A \beta_{kj}^A + \beta_{ij}^B \alpha_{kj}^B) \cdot \sum_{l=1}^5 (\alpha_{il}^A \beta_{kl}^A + \beta_{il}^B \alpha_{kl}^B) \right) \\ \sum_{i,k=1}^n \langle a_i | b_k \rangle^2 &= \sum_{i,k=1}^n \sum_{j,l=1}^5 (\alpha_{ij}^A \beta_{kj}^A \alpha_{il}^A \beta_{kl}^A + 2\alpha_{ij}^A \beta_{kj}^A \beta_{il}^B \alpha_{kl}^B + \beta_{ij}^B \alpha_{kj}^B \beta_{il}^B \alpha_{kl}^B) \end{aligned} \quad (6)$$

Pour la suite, il est nécessaire de simplifier cette expression. Nous allons considérer que chaque orbitale magnétique est principalement décrite par une orbitale atomique, d'où $\sum_{j=1}^5 \alpha_{ij}^A \chi_j^A \approx \alpha_i^A \chi_i^A$ et que dans tous les cas, elle présente le même degré de localisation sur l'atome A, c'est à dire que $\alpha \approx \alpha_1 \approx \dots \approx \alpha_5$. Finalement, nous allons considérer que chaque orbitale magnétique de A, n'interagit qu'avec une seule orbitale magnétique de B. Ainsi l'équation précédente devient :

$$\sum_{i=1}^n \langle a_i | b_i \rangle^2 = n(\alpha^A \beta^A + \beta^B \alpha^B)^2 \quad (7)$$

Nous allons à présent essayer d'obtenir une expression similaire pour les densités de spin sur les métaux. L'approximation consiste à négliger la contribution des orbitales des ligands et d'écrire la densité électronique de l'orbitale magnétique de cette façon :

$$\begin{aligned} |a_i|^2 &\approx \sum_{j=1}^5 \left((\alpha_{ij}^A)^2 + (\beta_{ij}^B)^2 \right) \\ |b_k|^2 &\approx \sum_{j=1}^5 \left((\alpha_{kj}^B)^2 + (\beta_{kj}^A)^2 \right) \end{aligned} \quad (8)$$

À partir de ces relations, nous pouvons écrire la densité de spin sur les atomes A et B, dans l'état haut spin, noté HS et l'état bas spin, noté LS :

$$\begin{aligned} \rho_{HS}^A &= \sum_{i,k=1}^n \rho_{ik,HS}^A = \sum_{i,k=1}^n (|a_i|^2_A + |b_k|^2_A) = \sum_{i=1}^n (|a_i|^2_A + |b_i|^2_A) \\ \rho_{HS}^A &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^5 \left((\alpha_{ij}^A)^2 + (\beta_{ij}^A)^2 \right) \quad \rho_{LS}^A = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^5 \left((\alpha_{ij}^A)^2 - (\beta_{ij}^A)^2 \right) \\ \rho_{HS}^B &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^5 \left((\alpha_{ij}^B)^2 + (\beta_{ij}^B)^2 \right) \quad \rho_{LS}^B = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^5 \left((\alpha_{ij}^B)^2 - (\beta_{ij}^B)^2 \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Pour obtenir une relation similaire à celle des carrés des recouvrements, nous allons travailler sur une expression qui combine la densité de spin des métaux dans les deux configurations de spin. Il s'agit de mesurer la différence entre la population à l'état haut spin et à l'état bas spin avec :

$$\begin{aligned} \sqrt{(\rho_{HS}^A)^2 - (\rho_{LS}^A)^2} &= \sqrt{(\rho_{HS}^A + \rho_{LS}^A)(\rho_{HS}^A - \rho_{LS}^A)} \\ \sqrt{(\rho_{HS}^A)^2 - (\rho_{LS}^A)^2} &= \sqrt{4 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^5 (\alpha_{ij}^A)^2 \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^5 (\beta_{ij}^A)^2} = 2 \sqrt{\sum_{i=1}^n \sum_{j,l=1}^5 (\alpha_{ij}^A)^2 (\beta_{il}^A)^2} \\ \sqrt{(\rho_{HS}^A)^2 - (\rho_{LS}^A)^2} &= 2 \sqrt{\sum_{i=1}^n \sum_{j,l=1}^5 (\alpha_{ij}^A)^2 (\beta_{il}^A)^2} \end{aligned} \quad (10)$$

Finalement, il nous faut de nouveau assumer la localisation semblable des cinq orbitales d ($\alpha \approx \alpha_1 \approx \dots \approx \alpha_5$) et le fait que chaque orbitale magnétique d'un métal

n'échange qu'avec une orbitale magnétique de l'autre. Dans ce cas l'expression précédente se simplifie :

$$\begin{aligned}\sqrt{(\rho_{HS}^A)^2 - (\rho_{LS}^A)^2} &= 2\sqrt{n^2(\alpha^A)^2(\beta^A)^2} \\ \sqrt{(\rho_{HS}^A)^2 - (\rho_{LS}^A)^2} &= 2n\alpha^A\beta^A \\ \left(\sqrt{(\rho_{HS}^A)^2 - (\rho_{LS}^A)^2} + \sqrt{(\rho_{HS}^B)^2 - (\rho_{LS}^B)^2}\right)^2 &= 4n^2(\alpha^A\beta^A + \alpha^B\beta^B)^2\end{aligned}\quad (11)$$

Si l'on compare l'équation obtenue pour les densités de spin (11) et celle obtenue avec les recouvrements entre orbitales magnétiques (7), nous aboutissons à une corrélation entre ceux-ci :

$$\Delta_{AB} = \left(\sqrt{(\rho_{HS}^A)^2 - (\rho_{LS}^A)^2} + \sqrt{(\rho_{HS}^B)^2 - (\rho_{LS}^B)^2}\right)^2 = 4n \sum_{i=1}^n \langle a_i | b_k \rangle^2 \quad (12)$$

On peut alors vérifier que dans le cas où $n = 1$, qui correspond à l'interaction entre deux cations possédant un électron célibataire chacun, l'expression se simplifie et on retrouve la forme proposée antérieurement (équation 2), dans laquelle le recouvrement est lié au carré des densités de spin du triplet et du singulet :

$$\rho_T^2 - \rho_{BS}^2 = \langle a | b \rangle^2 \quad (13)$$

Par conséquent, l'équation 12 relie les densités de spin au carré du recouvrement entre orbitales magnétiques. Cette formulation représente en quelque sorte, le rôle du ligand dans l'interaction par la mesure indirecte de la délocalisation de spin perdue par les cations métalliques. Selon le modèle de Kahn-Briat, nous devrions observer que l'intensité du couplage antiferromagnétique est linéairement dépendante de Δ_{AB} . Nous obtenons effectivement une magnifique corrélation linéaire (Figure 8), entre la constante de couplage J_{wb} et Δ_{wb} . De plus, la corrélation ne dépend pas de la méthode employée pour calculer les populations de spin, que cela soit par Mulliken ou par *Natural Bond Orbitals* (NBO).^[41] Ces résultats montrent qu'une augmentation de la différence de spin entre les

fonctions haut spin et bas spin sur l'un des centres paramagnétiques correspond à une interaction antiferromagnétique plus forte.

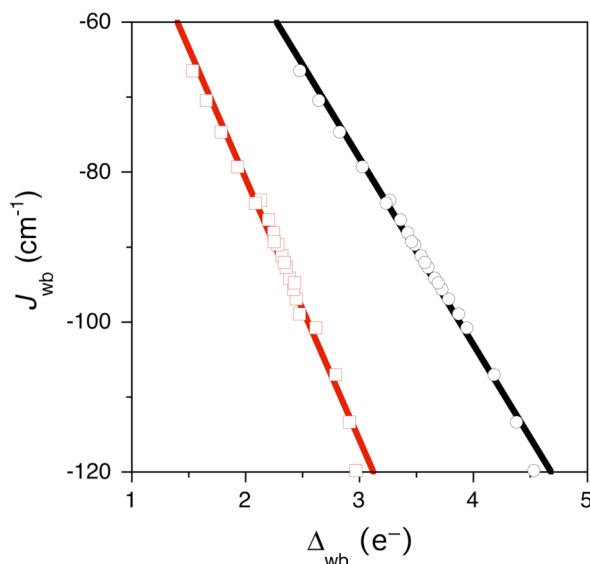


Figure 8. Corrélation entre la constante de couplage J_{wb} et Δ_{wb} pour l'ensemble des différentes distances Feb–O et angles Feb–O–Feb (α) calculés. Sont représentés les résultats obtenus avec la méthode Mulliken (\square) et NBO (\circ).

IV.7 Distribution de la densité de spin

Les distributions de la densité de spin correspondant à l'état fondamental $S = 0$ se ressemblent énormément, dans tous les cas étudiés. L'une d'elles est représentée à la Figure 9. La distribution de spin des cations Fe^{III} est quasiment sphérique sur les centres paramagnétiques à cause de la configuration électronique d^5 .^[42] En règle générale, on explique le signe de la densité de spin sur les ligands à l'aide de deux mécanismes.

Le mécanisme prédominant est celui de délocalisation de spin. Il provient du mélange entre les orbitales atomiques du métal et celles des ligands, principalement à travers les orbitales e_g . Par conséquent, une fraction de la densité de spin du métal, se retrouve délocalisée sur les ligands voisins.^[42, 43] On observe ainsi une densité de spin de même signe que celle du métal voisin, sur les atomes d'azote des ligands bipyridines et d'oxygène des ponts carboxylato.

Le second mécanisme est appelé mécanisme de polarisation de spin.^[43] La densité de spin du cation Fe^{III} , provoque une polarisation des orbitales moléculaires doublement occupées. Cela correspond à l'éloignement des deux électrons d'une même orbitale moléculaire doublement occupée, afin de minimiser l'intégrale coulombienne et de maximiser l'intégrale d'échange avec les électrons célibataires de même spin. Par conséquent, on peut observer une faible densité de spin de signe opposé entre atomes voisins.^[43, 44] Ce mécanisme de polarisation de spin est plus faible que celui de délocalisation, ainsi dans le cas de cations Fe^{III} , possédant des orbitales e_g occupées, seul est observé le mécanisme de délocalisation.

Les populations de spin sur les atomes de fer sont d'environ $4,2 e^-$. La densité de spin manquante, en comparaison des 5 électrons célibataires théoriques, apparaît ainsi délocalisée sur les ligands. Il est intéressant de noter, que sur les atomes d'oxygène centraux, il y a deux lobes de densités de spin de signes différents. Ils apparaissent à cause de la présence de deux cations Fe^{III} aux densités de spins de signe opposés. Cette densité de spin sur les atomes centraux est un artefact probablement dû à l'utilisation d'une fonction d'onde monodéterminantale.

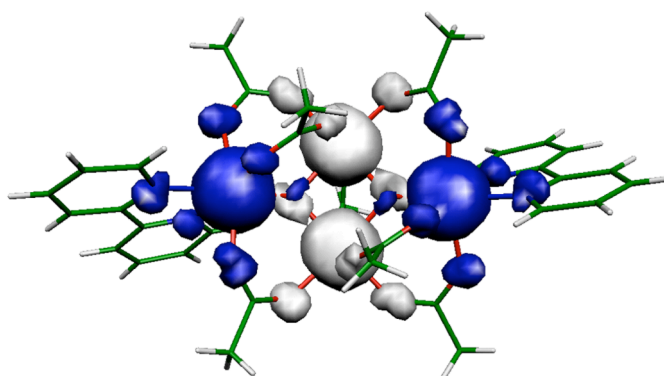


Figure 9. Distribution de la densité de spin, pour le complexe $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{bpy})_2]^+$, correspondant à la solution monodéterminantale $S = 0$ de plus basse énergie. La surface d'isodensité correspond à une valeur de $0,005 e^-/\text{bohr}^3$ (les surfaces de valeurs positives et négatives sont représentées respectivement en blanc et bleu).

Conclusion

Nous venons d'étudier, à l'aide de la DFT, les interactions d'échange ainsi que les corrélations magnétostructurales pour une famille de complexes papillon de fer. Ce système de quatre cations Fe^{III} reliés par deux ponts $\mu_3\text{-oxo}$ est un motif que l'on retrouve dans de nombreux autres complexes à plus forte nucléarité. Il présente trois interactions d'échange différentes. L'interaction la plus forte correspond à un couplage antiferromagnétique entre les atomes du corps, Fe_b , et ceux de l'aile, Fe_w , au travers d'un simple pont $\mu_3\text{-oxo}$, accompagné d'un nombre variable de ponts carboxylato, qui dans le cas du fer s'avèrent avoir peu d'impact. Les valeurs théoriques sont très proches des valeurs expérimentales. L'interaction cœur-cœur est faible, soit ferromagnétique, soit antiferromagnétique selon les paramètres structuraux. Finalement, l'interaction aile-aile, généralement négligée lors de l'ajustement des données expérimentales de la susceptibilité, montre un couplage antiferromagnétique similaire pour tous les complexes et du même ordre de grandeur que l'interaction cœur-cœur. À partir d'un complexe modèle, nous avons pu analyser la dépendance de ces constantes d'échange vis à vis de cinq paramètres géométriques. Il en ressort une forte dépendance des interactions aile-cœur et cœur-cœur avec la distance de liaison $\text{Fe}_b\text{-O}$ et l'angle α , $\text{Fe}_b\text{-O-Fe}_b$.

La possibilité d'appliquer les modèles de Hay-Thibeault-Hoffman et de Kahn-Briat pour ces complexes polynucléaires fut aussi étudiée. La forte contribution des ligands dans les orbitales moléculaires occupées gêne l'identification directe des orbitales moléculaires contenant les électrons célibataires. Par conséquent, nous avons utilisé pour le modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann, les orbitales équivalentes β virtuelles, obtenues dans la configuration de haut spin. Malgré les approximations employées, nous observons alors une corrélation presque linéaire, entre l'interaction forte J_{wb} et la différence au carré des énergies de la plus haute et de la plus basse de ces spinorbitales magnétiques β vacantes. Le modèle de Kahn-Briat, n'est pas applicable en l'état aux complexes polynucléaires car il n'est pas possible, à partir des calculs, d'obtenir des orbitales magnétiques non orthogonales localisées. Toutefois, il prévoit que la contribution antiferromagnétique dépend du recouvrement entre ces orbitales magnétiques. Alors à la suite de ce modèle, nous avons généralisé une expression mathématique qui nous permet d'évaluer le

recouvrement entre ces orbitales, à partir des populations de densité de spin sur les centres paramagnétiques. Ces densités de spin sont obtenues par le calcul DFT et ne présentent aucune difficulté majeure. Par conséquent, cette expression relie les populations de densité de spin des métaux à la contribution antiferromagnétique de l'interaction d'échange et avec cette expression, nous obtenons une excellente corrélation entre J_{wb} et le carré du recouvrement des orbitales magnétiques, comme prévu par le modèle de Kahn-Briat.

Références

Ce chapitre fut l'objet d'une publication dont voici la référence : T. Cauchy, E. Ruiz, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15722.

- [1] G. Aromi, E. K. Brechin, *Struct. Bond.* **2006**, *122*, 1.
- [2] C. J. Harding, R. K. Henderson, A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 570.
- [3] A. L. Barra, F. Bencini, A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Paulsen, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 523.
- [4] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1608.
- [5] C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D. Hanke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3099.
- [6] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4767.
- [7] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 77.
- [8] C. Benelli, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1825.
- [9] G. Rajaraman, E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 6.
- [10] J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. Heath, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1835.
- [11] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Delgiallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491.
- [12] E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, J. Cano, S. Alvarez, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 799.
- [13] M. Manassero, M. Sansoni, G. Longoni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 919.
- [14] G. R. Steinmetz, A. D. Harley, G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2985.
- [15] V. I. Ponomarev, L. O. Atovmian, S. A. Bobkova, K. I. Turte, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1984**, *274*, 368.
- [16] W. H. Armstrong, M. E. Roth, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6318.
- [17] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 149.

- [18] J. B. Vincent, C. Christmas, J. C. Huffman, G. Christou, H. R. Chang, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 236.
- [19] J. K. McCusker, J. B. Vincent, E. A. Schmitt, M. L. Mino, K. Shin, D. K. Coggin, P. M. Hagen, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3012.
- [20] A. K. Boudalis, V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, J. P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1345.
- [21] E. Ruiz, *Struct. Bond.* **2004**, *113*, 71.
- [22] B. Yan, Z. D. Chen, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 138.
- [23] A. K. Boudalis, N. Lalioti, G. A. Spyroulias, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Bousseksou, V. Tangoulis, J. P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6474.
- [24] M. W. Wemple, D. K. Coggin, J. B. Vincent, J. K. McCusker, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 719.
- [25] J. Overgaard, D. E. Hibbs, E. Rentschler, G. A. Timco, F. K. Larsen, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7593.
- [26] P. Chaudhuri, E. Rentschler, F. Birkelbach, C. Krebs, E. Bill, T. Weyhermuller, U. Florke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 541.
- [27] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, 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, H. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. 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, J. A. Pople, Gaussian 03 (Revision C.1), Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, **2003**.
- [28] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [29] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [30] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297.

- [31] A. Rodriguez-Forteza, E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 307.
- [32] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- [33] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, *72*, 1441.
- [34] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, *72*, 268.
- [35] C. Desplanches, E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5197.
- [36] J. Cabrero, C. J. Calzado, D. Maynau, R. Caballol, J. P. Malrieu, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8146.
- [37] M.-F. Charlot, J. J. Girerd, O. Kahn, *Phys. Status Solidi B* **1978**, *86*, 497.
- [38] J. J. Girerd, M.-F. Charlot, O. Kahn, *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 1063.
- [39] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391.
- [40] E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, S. Alvarez, M. Verdaguer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2135.
- [41] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [42] E. Ruiz, J. Cirera, S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2649.
- [43] J. Cano, E. Ruiz, S. Alvarez, M. Verdaguer, *Comments Inorg. Chem.* **1998**, *20*, 27.
- [44] E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4881.

Chapitre V

Motif papillon dans deux complexes Fe_5 et

Fe_6

V.1	Le complexe Fe_5	179
V.2	Le complexe Fe_6	185
	Conclusion	192
	Références	194

L'étude magnétostructurale du chapitre précédent, sur les complexes papillons de fer, appelle naturellement à la recherche de telles corrélations sur d'autres complexes de fer. À priori, si le composé cible possède une interaction magnétique au travers d'un pont oxo simple, équivalent à l'interaction aile-cœur J_{wb} , celle-ci devrait être antiferromagnétique et correspondre à une constante autour de -80 cm^{-1} . De même, on attend d'une interaction au travers d'un double pont oxo, reliant deux cations de Fe^{III} d'être associée à une constante d'échange faible, souvent antiferromagnétique, autour de -5 cm^{-1} . Même si le domaine de géométrie parcouru avec le modèle du papillon n'est pas exhaustif, il devrait toutefois correspondre à de nombreux systèmes possédant ce genre de ponts liants. L'objectif de ce chapitre est d'étudier des complexes de Fe^{III} dont la géométrie rappelle le motif papillon et qui possèdent un minimum de centres paramagnétiques.

Car la littérature ne manque pas d'exemples de clusters de Fe^{III} reliés par des ponts oxo ou dérivés et dont le comportement magnétique fut étudié et la diffraction des rayons X résolue.^[1,2] De fait, notre groupe a déjà eu l'occasion de travailler sur les interactions d'échange de tels complexes.^[3,4] Nous avons ainsi présenté le complexe Fe₈ au premier chapitre comme le premier aimant unimoléculaire de fer et au Chapitre IV, nous avons souligné que le double pont oxo central, de cette même structure, forme avec les cations qui lui sont coordonnés un cœur semblable au motif papillon (voir Figure 1). L'autre exemple est le complexe Fe₁₉, bien plus volumineux et qui fut aussi nommé au Chapitre I pour avoir été un temps l'aimant unimoléculaire de plus haut spin. Il est représenté à droite du complexe Fe₈ sur la Figure 1. Le complexe Fe₁₉ présente de nombreuses interactions d'échange différentes dues à la présence de plusieurs ponts hydroxo et carboxo en plus des ponts oxo. De même, les interactions d'échange avec les quatre cations Fe^{III} formant les coins de la molécule Fe₈ correspondent à des ponts hydroxo. Les constantes d'échange de ces ponts hydroxo sont apparemment plus faibles que leurs équivalents oxo, mais suivent la même tendance que ces derniers avec une interaction plus antiferromagnétique dans le cas d'un pont simple.^[3,4]

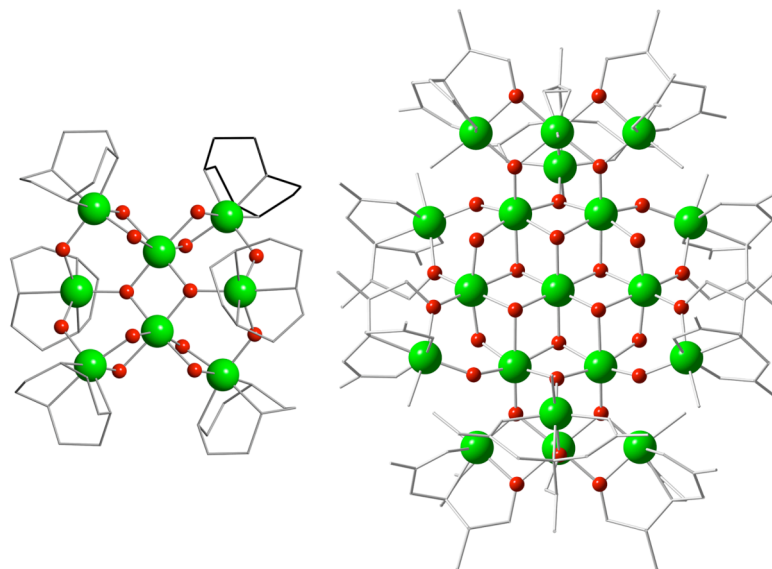


Figure 1. Représentation des structures des complexes Fe_8 et Fe_{19} .^[5, 6-8] Les sphères vertes et rouges correspondent respectivement aux cations Fe^{III} et aux oxygènes des seuls ponts oxo et hydroxo, le reste des atomes est indifféremment représenté en cylindres et les hydrogènes sont masqués.

Ainsi pour ces deux complexes, l'étude théorique retrouve effectivement la tendance générale d'un simple pont oxo associé à une interaction plus antiferromagnétique que pour une interaction au travers d'un pont oxo double. Toutefois, la présence d'autres cations dans la molécule gêne la comparaison directe avec le modèle du Fe_4 . Comme cela fut noté au chapitre précédent, les autres cations affectent l'ensemble des interactions à l'image des constantes calculées lors de la transformation de la molécule Fe_8 en un modèle Fe_4 . De plus, les systèmes composés de nombreuses interactions d'échanges différentes présentent des difficultés à l'heure de la comparaison avec les mesures expérimentales du magnétisme. Quelques cm^{-1} sur un groupe de huit constantes d'échange a un effet notable sur la courbe de la dépendance du produit χT alors que les constantes calculées peuvent être proches d'une solution mathématique. C'est un problème que nous aborderons à partir du Chapitre VII. Par conséquent, les complexes étudiés dans le présent chapitre, comportent moins d'atomes.

Toutefois, la raison principale qui motiva l'étude des complexes Fe_5 ^[9] et Fe_6 ^[10] repose sur le caractère visiblement anormal du magnétisme expérimental, que ce soit au niveau des constantes d'échange proposées ou des mesures de la susceptibilité magnétique.

V.1 Le complexe Fe₅

Débutons ce chapitre avec le complexe Fe₅. La structure obtenue avec la résolution de la diffraction des rayons X est représentée ci-dessous, dans la Figure 2.^[9] C'est une molécule originale à plusieurs égards. Tout d'abord, la molécule possède un nombre impair de cations car le réactif utilisé est le chlorure de fer(III), mononucléaire, alors que les complexes papillons sont obtenus par condensation de dimères, ce qui impose un nombre pair de centres paramagnétiques dans le produit. Malgré tout, la disposition des cations rappelle fortement le motif papillon, puisque la molécule ressemble à deux corps partageant la même aile, incarnée par le cation central. Les deux paires de cations des extrémités sont perpendiculaires entre elles et forment une espèce de tétraèdre allongé. La présence du ligand benzotriazole est aussi peu commune pour ce genre de complexe, avec quatre fragments benzotriazole en position équatoriale de la configuration octaédrique du cation central. La coordination des cations représente la dernière originalité du complexe, car ils sont tous en configuration octaédrique sauf l'un des cations des extrémités (Fe2 dans la Figure 2) qui est pentacoordiné avec un arrangement en bipyramide trigonale dû à la présence de deux atomes de chlore.

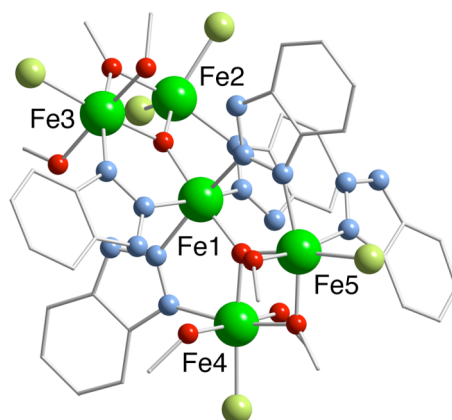


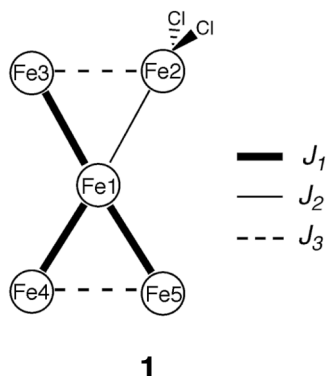
Figure 2. Représentation de la structure cristalline du complexe Fe₅. Les sphères représentent les atomes de fer (vert), oxygène (rouge), azote (bleu) et chlore (jaune verdâtre). Les carbones sont représentés en cylindres et les hydrogènes sont masqués.

Pour ce complexe, nous pouvons distinguer trois chemins d'échange différents. Le cation central, Fe1, est lié aux quatre extrémités du tétraèdre par un pont μ_3 -oxo et un pont

μ_2 -1,2-benzotriazole. Toutefois, nous allons différencier l'interaction entre cations octaédriques, dénoté J_1 , de l'interaction J_2 entre le cation central Fe1 et l'atome de fer pentacoordiné Fe2 (voir le schéma 1). Finalement, le pont double (μ_3 -oxo)(μ_2 -méthoxo) qui relie les deux cations Fe^{III} des extrémités, correspond à la troisième interaction d'échange notée J_3 . Si l'on assigne le numéro 1 au cation central, le numéro 2 à l'atome de fer pentacoordiné et le numéro 3 à son plus proche voisin (voir 1), l'hamiltonien de Heisenberg-Dirac-Van Vleck pour ce système s'écrit alors :

$$\hat{H} = -J_1[\hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_1\hat{S}_5] - J_2\hat{S}_1\hat{S}_2 - J_3[\hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_4\hat{S}_5], \quad (1)$$

où le terme \hat{S}_i désigne l'opérateur de spin du centre paramagnétique i .



La Figure 3 reproduit la courbe expérimentale de l'évolution du produit χT en fonction de la température telle qu'elle fut publiée dans l'article original.^[9] Elle indique une interaction globale ferromagnétique avec un maximum autour de $32 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ à basse température et un palier autour de $20 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ à température ambiante, légèrement inférieure aux $22 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ correspondant à cinq centres $S = 5/2$ isolés. Les mesures expérimentales de la magnétisation saturent autour d'une valeur comprise entre $10/2$ et $15/2$. L'ajustement proposé en ligne continue correspond à un modèle à deux interactions d'échange différentes où les quatre interactions, entre le cation central et les cations des extrémités sont considérées identiques. Les valeurs des constantes d'échanges obtenues par cet ajustement sont $J_1 = J_2 = -14,6 \text{ cm}^{-1}$ et $J_3 = +17,2 \text{ cm}^{-1}$ avec une valeur de g de $1,99$.^[9]

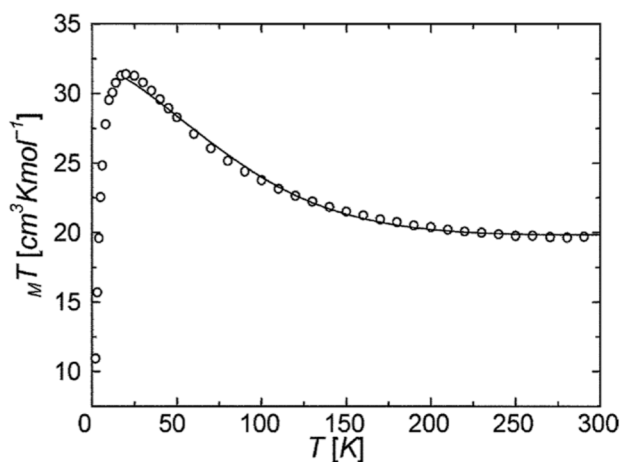
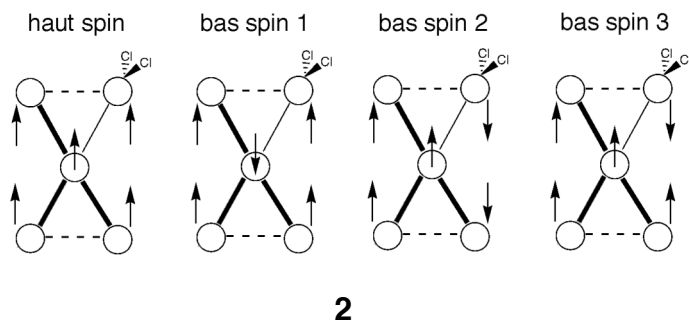


Figure 3. Mesure expérimentale de la dépendance en température du produit $\chi_M T$ du complexe Fe₅. La ligne continue correspond à l'ajustement expérimental avec $g = 1,99$.

Les valeurs proposées surprennent pour plusieurs raisons. D'une part, l'interaction au travers du pont oxo-benzotriazole est particulièrement faible. Si en première approximation, on assimile l'impact du pont benzotriazole à celui d'un pont carboxylato, on observe alors une réduction drastique de l'interaction principale par rapport aux complexes de type papillon. Cette différence est-elle imputable à la présence du pont benzotriazole à la place d'un groupement carboxylato ? Or, l'influence du pont μ_2 -benzotriazole est peu connue car le seul autre complexe de fer possédant un pont oxo-benzotriazole est le complexe Fe₁₄ est la constante calculée par Rajaraman *et al.* donne une constante antiferromagnétique équivalente à celle d'un pont simple oxo.^[11] D'autre part, la seconde constante proposée pour l'échange au travers du pont double oxo-méthoxo est fortement ferromagnétique alors que la structure ne correspond pas au maximum ferromagnétique observé pour les corrélations magnétostructurales du chapitre précédent.

Pour cette raison, nous avons calculé les interactions d'échange de ce complexe. Pour cela, nous avons construit quatre distributions de spin illustrées par le schéma 2. Les énergies de ces distributions furent calculées avec la fonctionnelle hybride B3LYP^[12] et un ensemble de fonctions de base identique à celui du chapitre précédent.



Le système d'équations formées, voir Annexe 2, par ces quatre configurations de spin aboutit aux constantes d'échanges théoriques $J_1 = -67,2 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -69,0 \text{ cm}^{-1}$ et $J_3 = -26,8 \text{ cm}^{-1}$, répertoriées dans le Tableau 1. Les calculs sont par conséquent, en désaccord profond avec les valeurs obtenues par l'ajustement des mesures expérimentales.

Tableau 1. Les différentes interactions d'échange du complexe Fe_5 . Description des ponts liants, des distances $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ et des angles Fe-O-Fe moyens, accompagnée des constantes d'échanges expérimentales et calculées, en cm^{-1} .

	Ponts liants	$d(\text{Fe}\cdots\text{Fe})$ (Å)	Fe-O-Fe (°)	J_{exp}	J_{calc}
J_1	$(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-}1,2\text{-Bta})$	3,460	128,5	-14,6	-67,2
J_2	$(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-}1,2\text{-Bta})$	3,467	130,2	-14,6	-69,0
J_3	$(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OR})$	3,020	102,1 ; 99,3	+17,2	-26,8

BtaH = benzotriazole

À première vue, les deux interactions J_1 et J_2 sont comparables à l'interaction principale, aile-cœur dénotée J_{wb} , du chapitre précédent. Nous avons conclu alors que cette interaction dépendait principalement de la distance séparant les cations Fe^{III} du cœur papillon, de l'anion du pont $\mu_3\text{-oxo}$ associé, c'est-à-dire les distances $\text{Fe}2\cdots\text{O}$, $\text{Fe}3\cdots\text{O}$, $\text{Fe}4\cdots\text{O}$ et $\text{Fe}5\cdots\text{O}$. Pour le complexe Fe_5 , la distance moyenne correspondante, de 1,94 Å, est similaire à celle mesurée dans les complexes papillons avec une constante d'échange correspondante autour de -90 cm^{-1} . Le second paramètre structural décisif est l'angle formé par les deux cations du double pont avec l'atome d'oxygène. L'interaction d'échange devenait moins antiferromagnétique quand l'angle Fe-O-Fe , dénoté α dans la Figure 4 du chapitre précédent, augmentait. Or pour le complexe Fe_5 , cet angle est de

102,2°, soit dans la partie la moins antiferromagnétique de la corrélation obtenue. De plus, la distance entre le cation central et le pont liant, ce qui correspondait au paramètre Fe_w-O, est de 1,90 Å favorisant une contribution antiferromagnétique faible. Ainsi la géométrie de ce complexe correspond effectivement à une interaction J_1 et J_2 plus faible que l'interaction J_{wb} des complexes papillon de fer. Les constantes J_1 et J_2 calculées, coïncident ainsi avec les corrélations magnétostructurales du chapitre précédent et le pont benzotriazole semble jouer un rôle secondaire à l'image du pont carboxylato pour ce type de complexes.

Dans le cas de l'interaction J_3 , l'analogie avec l'interaction J_{bb} des complexes papillon est certainement plus hasardeuse à cause de la présence d'un pont μ_2 -méthoxo en lieu et place d'un second pont μ_3 -oxo. Le remplacement d'un cation paramagnétique par un groupement méthyle a certainement un impact important. Les études antérieures de notre groupe sur des ponts semblables confirme l'interaction antiferromagnétique plus faible calculée par rapport à l'interaction au travers d'un pont oxo simple, avec une constante calculée pour un pont similaire dans le complexe Fe₁₉ de $J = -22,1 \text{ cm}^{-1}$.^[3] On peut tout de même remarquer que l'angle Fe-O-Fe formé par le pont oxo, de 102,2°, correspond aussi à une interaction J_{bb} antiferromagnétique dans les complexes papillon du chapitre précédent.

Il reste toutefois une question en suspens. Les valeurs calculées pour les constantes d'échanges au sein de ce cristal correspondent-elles de près ou de loin, au comportement magnétique mesuré ? Comme nous l'avons vu au Chapitre II ; pour simuler l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, il est nécessaire de retrouver les énergies pour chaque état de spin. Il est facile de calculer l'énergie de tous les états de spin avec les constantes d'échange théoriques et l'hamiltonien effectif du système. On forme alors une matrice d'énergie avec toutes les fonctions de spin possibles. La diagonalisation de cette matrice fournit les valeurs propres exactes du système correspondant aux constantes introduites. Ces valeurs propres introduites dans la distribution de Boltzmann présentée au premier chapitre (équation 8) permettent de simuler l'évolution exacte de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les constantes calculées. De plus, cet outil nous permet aussi de connaître le spin de l'état fondamental, qu'il soit

monodéterminantal ou non. La simulation de l'évolution du produit χT en fonction de la température, obtenue à partir des constantes théoriques est représentée dans la Figure 4. Elle est très proche du comportement expérimental pour des températures inférieures à 150 K. Par contre, le plateau à haute température est trop proche d'un état sans interactions pour être correctement reproduit par nos constantes d'échange calculées, fortement antiferromagnétiques.

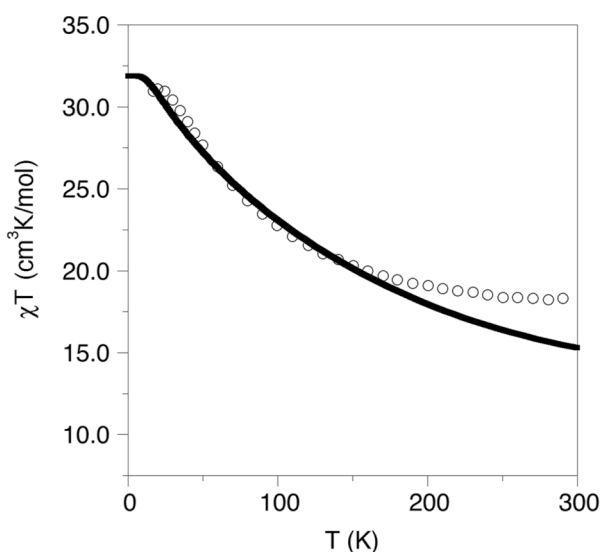


Figure 4. Simulation de la dépendance en température du produit $\chi_M T$ pour le complexe Fe_5 . Les points et la ligne continue représentent respectivement les mesures expérimentales et la simulation obtenue par diagonalisation exacte.

Pour finir, soulignons que la diagonalisation des énergies aboutit à un état de spin à l'état fondamental de $S = 15/2$ comme attendu dans l'article original. De plus, deux états de spin $S = 13/2$ sont très proches en énergie, à moins de 100 cm^{-1} . Ce fait concorde avec la saturation rapide de la magnétisation expérimentale. Dans la Figure 5, nous avons représenté la population de densité de spin, dans la configuration monodéterminantale de spin $S = 15/2$ calculée. La densité de spin est principalement située sur les cations métalliques. L'analyse des populations selon Mulliken confirme cette localisation avec des moments magnétiques locaux compris entre 4,09 et 4,20 sur les cations Fe^{III} . De plus, la densité de spin sur les cations Fe^{III} est quasiment sphérique comme le souligne une étude antérieure, sur les densités de spin des cations de métaux de transition.^[13] Cela justifie le faible impact de la coordination du cation sur l'interaction d'échange avec des constantes

J_1 et J_2 presque identiques. Notez la délocalisation de spin plus forte sur les ponts oxo et méthoxo, que sur les atomes de chlore et les atomes d'azote du benzotriazole en position équatoriale du cation central. Ce qui concorde avec l'idée du rôle secondaire du pont benzoate.

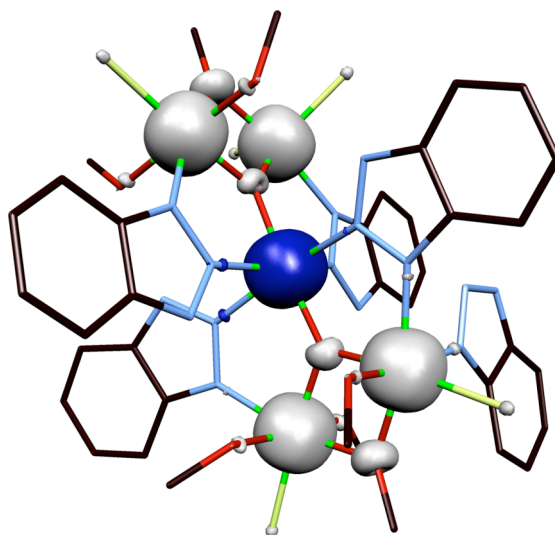


Figure 5. Distribution de la densité de spin, pour le complexe Fe₅, associée à la configuration de bas spin $S = 15/2$ de plus basse énergie. La surface d'isodensité correspond à une valeur de $0,03 \text{ e}^-/\text{bohr}^3$ (les surfaces de valeurs positives et négatives sont représentées respectivement en blanc et bleu).

V.2 Le complexe Fe₆

L'autre objet d'étude de ce chapitre est un complexe possédant six cations Fe^{III} de formule $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_6(\text{HN}(\text{CH}_2\text{COO}))_6]^{4-}$.^[10] La structure cristalline de ce composé fut publiée en 1993 et nous avons représenté ce complexe Fe₆ dans la Figure 6. De nouveau, on retrouve ce motif de trois cations Fe^{III} reliés par un même anion O²⁻, à l'image d'un complexe papillon ne possédant qu'une seule aile. Il est alors possible de visualiser le complexe Fe₆ comme deux moitiés identiques de papillon superposées en conformation tête-à-queue. Ces deux motifs sont reliés par des ponts liants hydroxo.

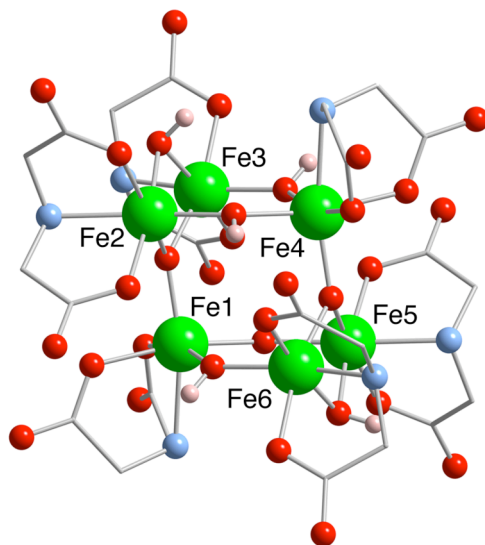


Figure 6. Représentation de la structure cristalline du complexe Fe_6 . Les atomes de fer, d'oxygène et d'azote sont représentés par des sphères respectivement de couleurs vertes, rouges et bleues. Les atomes de carbone sont représentés en cylindres et les atomes d'hydrogène sont masqués sauf ceux des ponts hydroxo en sphères roses.

Au-delà de cette géométrie proche de celle des composés papillons, nous avons aussi choisi ce composé, parce que le travail expérimental ne parvint pas obtenir d'ajustement correct de l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. La mesure expérimentale du produit χT pour ce complexe Fe_6 à différentes températures est reproduite ci-dessous, dans la Figure 7.^[10] Le comportement étrange à basse température est vraisemblablement dû à des impuretés ferromagnétiques alors que la courbe paraît connaître un maximum autour de $15 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. À température ambiante, la courbe descend autour de $12 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, ce qui indique une interaction antiferromagnétique forte, car la valeur attendue pour six cations Fe^{III} isolés est d'environ $26 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$.

Comme le complexe Fe_6 est centrosymétrique, le système se réduit à trois interactions d'échange différentes. Si l'on emploie la numérotation de la Figure 6 pour désigner les centres paramagnétiques, les interactions entre les cations $\text{Fe1}\cdots\text{Fe2}$, $\text{Fe1}\cdots\text{Fe3}$, $\text{Fe4}\cdots\text{Fe5}$ et $\text{Fe4}\cdots\text{Fe6}$ correspondent à une interaction au travers d'un pont oxo simple. Elle sera dénotée J_1 . L'interaction notée J_2 relie les deux moitiés de papillon. Elle est aussi

associée à une interaction au travers d'un pont unique, mais, dans ce cas-là, il s'agit d'un pont μ_2 -hydroxo. La troisième interaction J_3 correspond aux interactions Fe2...Fe3 et Fe5...Fe6 au travers du pont double (μ_3 -oxo)(μ_2 -hydroxo). Au final, l'hamiltonien de Heisenberg-Dirac-Van Vleck pour ce complexe Fe₆ s'écrit ainsi :

$$\hat{H} = -J_1[\hat{S}_1\hat{S}_5 + \hat{S}_1\hat{S}_6 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_4] - J_2[\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_6] - J_3[\hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_5\hat{S}_6], \quad (2)$$

où les termes \hat{S}_i désignent les opérateurs de spin de chacun des centres paramagnétiques Fe^{III}. Nous avons représenté le diagramme des interactions au schéma 3.

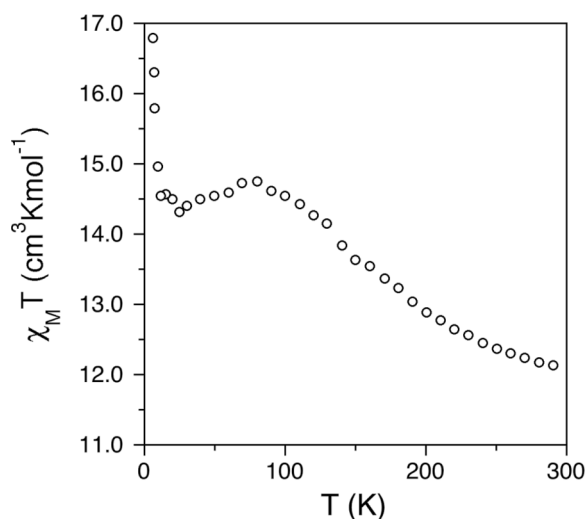
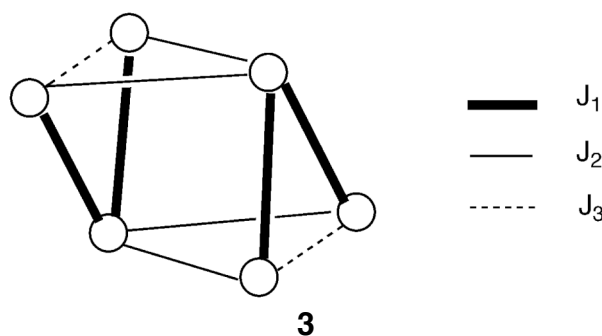


Figure 7. Mesure expérimentale de la dépendance en température du produit χT pour le complexe Fe₆.



Afin de calculer les constantes d'échange, nous avons suivi exactement la même procédure que pour le complexe Fe₅ et les complexes papillons, avec la même

fonctionnelle hybride et les mêmes fonctions de base atomiques. Les différentes configurations de spin calculées sont dessinées dans le schéma 4. Comme toujours nous employons la structure cristalline comme base de calcul, sans l'optimiser puisque nous avons pu vérifier au chapitre précédant la grande sensibilité des constantes d'échanges vis-à-vis de la structure. Toutefois, le complexe Fe_6 souligne un problème important de notre méthode, car la position des atomes d'hydrogène ne fut pas déterminée par diffraction des rayons X. C'est d'ailleurs souvent le cas encore aujourd'hui. Malheureusement, dans ce cas précis, la position des atomes d'hydrogène des pont hydroxo aura un impact certain sur les constantes d'échanges, alors que pour les complexes Fe_5 et Fe_4 , aucun atome d'hydrogène n'était lié directement aux ligands intervenant dans l'interaction d'échange. Nous avons alors optimisé la position des atomes d'hydrogène en conservant le reste de la structure figée à l'aide d'une technique simple de champs de force de type *Universal Force Field* du programme Cerius2.^[14] Nous avons alors déterminé les constantes d'échange pour cette structure, J_{opti} dans le Tableau 2. La géométrie finale adoptée par les atomes d'hydrogène est présentée dans la Figure 6. Elle montre un fort déplacement des atomes d'hydrogène, hors du plan du double pont. Afin de vérifier l'impact de cette géométrie sur les constantes, nous avons aussi étudié une structure dont les atomes d'hydrogène sont placés dans le plan Fe-O-Fe. Les constantes d'échange de cette seconde structure sont notées J_{ali} dans le Tableau 2.

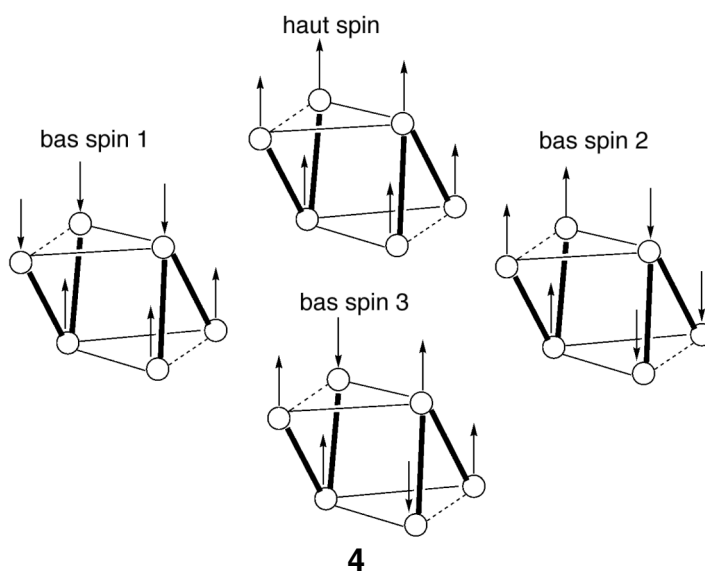


Tableau 2. Description des différentes interactions d'échange du complexe Fe₆ avec les ponts liants, les distances Fe...Fe et les angles Fe-O-Fe moyens ainsi que les constantes d'échanges calculées, en cm⁻¹, pour des positions des atomes d'hydrogène optimisées ou alignées.

	Ponts liants	$d(\text{Fe}\cdots\text{Fe})$ (Å)	Fe-O-Fe (°)	J_{opti}	J_{ali}
J_1	$\mu_3\text{-O}$	3,462 ; 3,469	128,4	-81,8	-98,6
J_2	$\mu_2\text{-OH}$	3,634	132,4	-54,9	-62,7
J_3	$(\mu_2\text{-O})(\mu_2\text{-OH})$	2,940	97,9 ; 96,3	+30,7	-8,3

Les constantes d'échange calculées sont présentées dans la Tableau 2. Elles montrent la même tendance que pour les complexes papillon. L'interaction la plus fortement antiferromagnétique correspond à l'interaction au travers d'un pont unique, J_1 . Si l'on néglige l'effet des ponts carboxylato et benzoato elle est équivalente aux l'interaction principale des complexes Fe₄ papillons et Fe₅. De même, l'interaction J_3 , au travers du pont double ($\mu_3\text{-oxo})(\mu_2\text{-hydroxo})$ est similaire à l'interaction J_3 du complexe Fe₅ avec le pont méthoxo remplacé par le pont hydroxo. On peut aussi rapprocher cette interaction à l'interaction cœur-cœur des complexes papillons. De fait, il existe de fortes similitudes dans la structure du double pont pour les complexes Fe₆ et Fe₅. Ainsi, les distances Fe...O moyennes pour le complexe Fe₆ sont $d(\text{Fe}1\cdots\text{O}) = 1,90$ Å, $d(\text{Fe}2,3\cdots\text{oxo}) = 1,95$ Å et $d(\text{Fe}2,3\cdots\text{hydroxo}) = 1,98$ Å à comparer aux distances équivalentes du complexe Fe₅, respectivement 1,90 Å, 1,94 Å et 1,98 Å (méthoxo). Par contre, les angles Fe-O-Fe à l'intérieur du double pont sont plus fermés dans le complexe Fe₆ avec pour le pont oxo et hydroxo des angles de 97,9° et 96,3° au lieu de 102,2° et 99,2°. Avec les corrélations obtenues au chapitre précédent, pour des distances similaires, la réduction de l'angle Fe-O-Fe favorise une interaction J_1 plus antiferromagnétique et une interaction J_3 moins antiferromagnétique. Cela concorde parfaitement avec les constantes calculées puisque dans le cas du complexe Fe₅, ces constantes étaient -67,2 cm⁻¹ et -26,8 cm⁻¹.

Si on compare les résultats obtenus ici pour le pont double oxo-hydroxo avec l'étude du cas Fe₁₉^[3] qui possède aussi ce type de chemin d'échange, la constante J_3

apparaît moins antiferromagnétique dans le cas aligné que l'interaction correspondante du Fe_{19} ($-19,6 \text{ cm}^{-1}$). Mais dans la molécule Fe_{19} , la distance $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ est de $3,097 \text{ \AA}$ et par conséquent l'angle Fe-O-Fe est plus grand. Ces données concordent avec les corrélations du Chapitre IV qui prévoient une interaction, au travers du double pont, plus forte quand l'angle s'éloigne du maximum de 95° . Il faut noter toutefois, que l'interaction J_3 , passant par le pont double oxo-hydroxo, présente un comportement particulièrement différent en fonction de la position des atomes d'hydrogène. Dans le cas d'un déplacement hors du plan conséquent, la constante d'échange J_3 devient fortement ferromagnétique. On retrouve qualitativement le comportement observé pour le déplacement hors du plan de l'atome d'hydrogène dans les complexes dinucléaires de Cu^{II} liés par des pont hydroxo.^[15, 16] Quand les atomes d'hydrogène sont alignés, on retrouve une interaction légèrement antiferromagnétique. On peut apprécier l'entrelacs subtil des effets gouvernant les mécanismes d'échange pour les composés polynucléaires avec justement la position de l'atome d'hydrogène du pont méthoxo. Il n'intervient directement que dans l'interaction J_3 et pourtant l'interaction principale J_1 est aussi fortement affectée avec une constante d'échange que passe de $-98,6 \text{ cm}^{-1}$ à $-81,8 \text{ cm}^{-1}$.

Finalement, l'interaction notée J_2 qui relie les deux moitiés de papillon, est associée à un pont simple μ_2 -hydroxo. Il n'y a pas de pont simple hydroxo ni dans le complexe Fe_5 ni dans les complexes Fe_4 papillons. Cependant, les études théoriques des complexes Fe_8 et Fe_{19} , indiquent que ce type de pont est associé à une interaction d'échange antiferromagnétique légèrement moins forte que celle d'un pont simple oxo.^[3, 4] Dans ce cas, la constante J_2 calculée est effectivement plus petite que J_1 .

Comme pour le complexe de Fe_5 , nous avons procédé à la diagonalisation exacte de la matrice des énergies des états de spin. Les simulations de l'évolution du produit χT en fonction de la température, pour les deux géométries, sont rapportées à la Figure 8. Le couplage antiferromagnétique plus faible obtenu pour la structure optimisée a pour conséquence une diminution moins prononcée de la valeur de χT à 300 K . Aucune des deux simulations ne reproduit vraiment la courbe expérimentale car la position incertaine des atomes d'hydrogène rend hasardeuse la moindre comparaison à température ambiante. De plus l'article original critiquait déjà la fiabilité de la mesure expérimentale et appelait à

un nouveau travail de caractérisation.^[10] Toutefois, quand la constante J_3 perd de son importance, c'est-à-dire à basse température, puisque la disposition des spins sera principalement dictée par les constantes les plus fortes, les deux simulations se rejoignent incontestablement alors vers une même valeur de $\chi T = 15 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$.

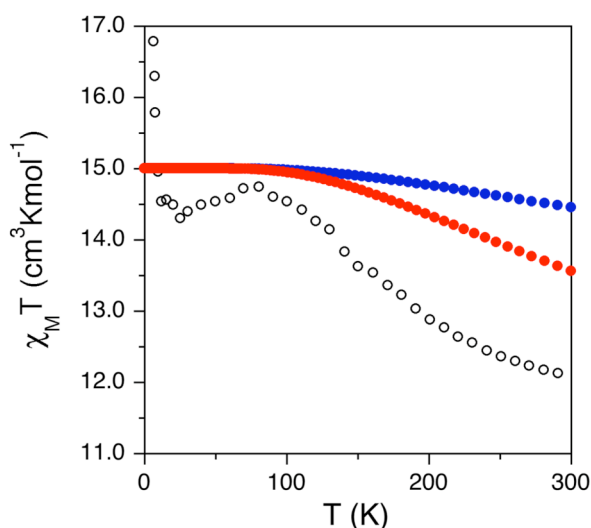


Figure 8. Dépendance en température des produits χT , pour le complexe Fe₆, obtenue après diagonalisation exacte à partir des constantes d'échanges calculées en considérant $g = 2,0$. Les cercles bleus et rouges correspondent respectivement aux structures ayant les hydrogènes des ponts hydroxo optimisés ou dans le plan.

De plus, les deux ensembles de valeurs calculées pour les constantes d'échange donnent un état fondamental de spin $S = 5$, avec un premier état excité de $S = 4$ à 332 et 362 cm^{-1} de l'état fondamental, pour respectivement les structures optimisées et alignées. La distribution de la population de densité de spin pour ce complexe est représentée dans la Figure 9. Nous avons utilisé la distribution bas spin numéro un, de $M_s = 5$ et de plus basse énergie. De nouveau, on observe que le spin est principalement localisé sur les cations métalliques et que leur densité de spin est sphérique.^[13] Les moments magnétiques locaux confirment cette analyse puisqu'une méthode de calcul *Natural Bond Orbital*^[17] donne entre 3,83 et 4,05 et une analyse de population selon Mulliken entre 3,94 et 4,12. Finalement, une délocalisation de spin vers les atomes donneurs est observée,^[13, 18] tout particulièrement sur un des atomes d'oxygène du ligand terminal carboxylato, principalement associé aux électrons des orbitales $e_g \sigma$ antiliantes. Les atomes d'oxygène

des ponts centraux ont des densités de spin faibles car ils sont entourés de cations Fe^{III} aux signes opposés.

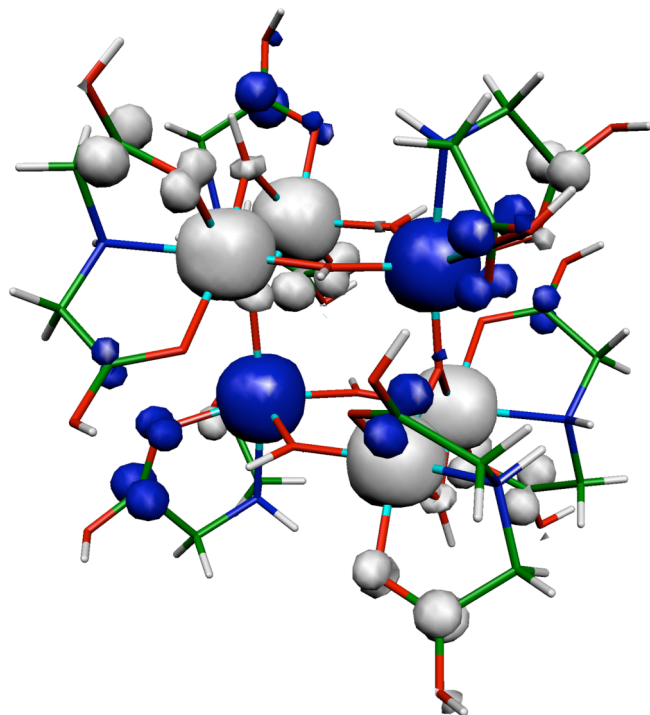


Figure 9. Distribution de la densité de spin pour le complexe Fe_6 , correspondant à la configuration de bas spin de plus basse énergie. La surface d'isodensité correspond à une valeur de $0,03 \text{ e}^-/\text{bohr}^3$ (les surfaces de valeurs positives et négatives sont représentées respectivement en blanc et bleu).

Conclusion

Ce chapitre clôture la partie dédiée aux complexes de fer avec une étude de deux systèmes difficiles puisqu'ils furent choisis à cause de leurs propriétés magnétiques anormales. D'une part, les constantes d'échanges expérimentales du complexe Fe_5 sont en désaccord avec les résultats du chapitre précédent et d'autre part, le comportement magnétique à basse température du complexe Fe_6 est particulièrement étrange. Au contraire, l'étude théorique des constantes d'échange pour ces complexes confirme les corrélations et les tendances obtenues au Chapitre IV pour les complexes de type papillon. De plus, les constantes calculées, forment un ensemble cohérent avec les études antérieures sur les complexes Fe_8 ^[4] et Fe_{19} ^[3].

En règle générale, pour les complexes de Fe^{III}, quand le chemin d'échange inclut un pont oxo et un pont au travers de plusieurs atomes comme un carboxylato ou un benzotriazole, le pont principal est le pont oxo. Ce pont oxo correspond à une constante d'échange antiferromagnétique forte. Si à la place du pont oxo, il s'agit d'un pont hydroxo ou alkoxo, l'interaction sera un peu plus faible. Quand le chemin d'échange comprend deux ponts oxo ou dérivés, l'interaction sera beaucoup plus faible. En fonction de la géométrie, il est même possible que l'interaction soit ferromagnétique car elle dépend énormément de la géométrie des substituants. Quand le système présente un motif de type papillon avec d'une part, une interaction au travers d'un double pont de type oxo et d'autre part, une interaction voisine au travers d'un pont simple oxo, nous avons observé que la structure du double pont aura un impact important sur les deux interactions. Les distances Fe...O et les angles Fe-O-Fe comptent énormément, mais il faut aussi prêter attention à la disposition des atomes liés aux anions O²⁻. Ainsi les deux géométries étudiées pour le complexe Fe₆ présentent un comportement magnétique différent alors que seule change la position de l'hydrogène. Mais dans ce cas-là, l'étude théorique est limitée par la difficulté de déterminer expérimentalement la position de l'atome d'hydrogène dans le cristal. Même si la déviation correspond à quelques nombres d'ondes, l'impact sur le produit χT simulé est clairement perceptible.

Références

Les résultats concernant le complexe Fe₆ furent l'objet d'une publication dont voici la référence : T. Cauchy, E. Ruiz, S. Alvarez, *Physica B* **2006**, 384, 116.

- [1] G. Aromi, E. K. Brechin, *Struct. Bond.* **2006**, 122, 1.
- [2] D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.* **2000**, 725.
- [3] E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, J. Cano, S. Alvarez, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 65, 799.
- [4] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4767.
- [5] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 77.
- [6] C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D. Hanke, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3099.
- [7] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Delgiallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2491.
- [8] C. Benelli, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1825.
- [9] J. Tabernor, L. F. Jones, S. L. Heath, C. Muryn, G. Aromi, J. Ribas, E. K. Brechin, D. Collison, *Dalton Trans.* **2004**, 975.
- [10] C. J. Harding, R. K. Henderson, A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 570.
- [11] G. Rajaraman, J. Cano, E. K. Brechin, E. J. L. McInnes, *Chem. Commun.* **2004**, 1476.
- [12] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [13] E. Ruiz, J. Cirera, S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2649.
- [14] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024.
- [15] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3683.
- [16] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1297.
- [17] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [18] J. Cano, E. Ruiz, S. Alvarez, M. Verdaguer, *Comments Inorg. Chem.* **1998**, 20, 27.

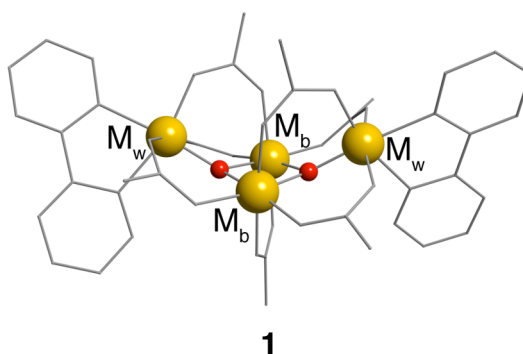
Chapitre VI

Complexes de manganèse de type papillon

VI.1	Structure moléculaire de cinq complexes papillon	200
VI.2	Susceptibilité magnétique des papillons	205
VI.3	Constantes d'échange calculées	208
VI.4	Distributions de la densité de spin	214
VI.5	Étude magnétostructurale	217
VI.6	Rôle de la configuration électronique	219
	Conclusion	223
	Références	225

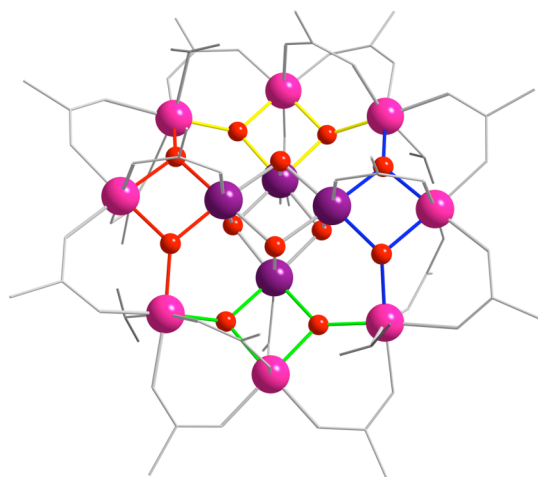
À l'heure de commencer l'étude des interactions d'échange au sein de complexes de manganèse présentant des oxo, il paraît logique de l'amorcer par les complexes de type papillon. Le but est ainsi d'essayer d'établir des corrélations magnétostructurales semblables à celles obtenues pour les complexes de fer au Chapitre IV et d'étudier l'influence de la configuration électronique sur les propriétés magnétique de ces complexe de type papillon car les cations Mn^{III} possèdent une configuration électronique d^4 et donc un électron célibataire de moins qu'un cation Fe^{III} .

Rappelons simplement, que dans cette thèse, l'expression de complexe de type papillon désigne un complexe qui possède quatre cations de métal de transition liés par deux ponts oxo. Le schéma 1 représente un cas général où les cations sont symbolisés par des sphères dorées et les ponts oxo par des sphères rouges. Les cations du centre, notés M_b , forment avec les anions O^{2-} , le cœur du papillon et les deux cations M_w sont apparentés aux ailes du papillon. La nature et le nombre de ponts liants en sus des ponts oxo, généralement des ponts carboxylato, varient en fonction de chaque complexe, de même que la nature des ligands terminaux.



À l'image des fragments papillon $[Fe_4O_2]^{8+}$ qui se retrouvent dans de nombreux autres complexes de fer, on rencontre aussi la configuration papillon $[Mn_4O_2]^{X+}$ dans plusieurs complexes de nucléarité plus élevée. Comme dans le cas du complexe paradigmatique Mn_{12} , présenté au Chapitre I. Le schéma 2 reproduit la structure moléculaire du complexe Mn_{12} avec les cations Mn^{III} et Mn^{IV} symbolisés par des sphères respectivement roses et mauves et seuls les atomes d'oxygène des ponts oxo sont

représentés en sphères rouges. La présence des quatre fragments papillons dans cette molécule est soulignée par des liaisons de couleur rouge, jaune, bleu et vert, voir **2**.

**2**

Les complexes papillons de fer et de manière générale, l'immense majorité des complexes de fer du magnétisme moléculaire ne présentent que l'état d'oxydation +3 pour l'élément fer. Au contraire, les complexes de manganèse sont très souvent de valence mixte, comme le Mn_{12} justement. Ces configurations électroniques différentes pour le manganèse, Mn^{II} , Mn^{III} ou Mn^{IV} , ont un impact très important sur les interactions d'échange à cause des orbitales d occupées ou non et des distances de liaisons différentes. Par conséquent, après l'étude des interactions d'échange dans les complexes papillons avec quatre cations Mn^{III} , nous allons détailler l'impact de la configuration électronique sur l'échange au travers des ponts oxo pour essayer de comprendre le rôle des différentes orbitales d des métaux dans les interactions d'échange et la différence entre les interactions d'échange au travers d'un pont oxo ou d'un double pont oxo.

VI.1 Structure moléculaire de cinq complexes papillon

L'expression de « butterfly complexe » fut utilisée pour la première fois pour ce genre de composé précisément pour des complexes de manganèse.^[1,2] Les premiers complexes possédant un cœur $[Mn_4O_2]^{8+}$ avec cette conformation, ont été obtenu en 1987, dans le laboratoire de George Christou à l'époque à l'Université de l'Indiana aux Etats-

Unis et l'étude détaillée, avec notamment celle des propriétés magnétiques, fut publiée en 1989.^[1, 2] Comme pour les complexes de fer, la vocation initiale de ces composés était d'intérêt biochimique. Vincent *et al.* désiraient ainsi modéliser le cycle d'oxydation de l'eau lié au site donneur du Photosystème II. Dans cette publication originale, la synthèse et les différentes propriétés physiques de deux complexes de manganèse de type papillon, de formules $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{bipy})_2]^+$ et $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{bipy})_2]$, sont détaillées.^[2] Le premier complexe est constitué de quatre cations Mn^{III} alors que le second complexe est de valence mixte $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}}$. Ce chapitre est toutefois dédié aux complexes papillon possédant quatre cations Mn^{III} . Tout simplement parce que les rares complexes papillon de valence mixte ont posé de nombreuses difficultés liées probablement à la fiabilité des structures cristallographiques des composés à valence mixte et à la délocalisation électronique. Ils ont donc été mis de côté pour l'instant.^[2-5] Ainsi, après les complexes papillon de Fe^{III} du Chapitre IV, nous allons étudier les complexes papillon de Mn^{III} et l'impact de la configuration électronique sera abordé en fin de chapitre.

Le premier complexe papillon de Mn^{III} est ainsi obtenu à la fin des années 1980.^[1, 2] Il est d'ailleurs isostructural au complexe papillon de Fe^{III} de 1991, décrit au Chapitre IV.^[6] Pourtant le complexe de fer est obtenu à partir de la condensation de composés dinucléaires alors que le complexe de manganèse est synthétisé par la réaction de composés trinucléaires $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$ en solution aqueuse de ligand bipyridine. Les deux structures moléculaires sont représentées dans la Figure 1. Après cette étude séminale de 1989, de nombreux autres complexes papillon de Mn^{III} furent publiés. Plus de la moitié ne présentent cependant pas d'étude des propriétés magnétiques et se focalisent par exemple sur les propriétés d'oxydoréduction. Les cinq complexes que nous avons alors sélectionnés, ont tous été synthétisés dans le laboratoire de George Christou et l'étude des propriétés magnétiques a souvent été réalisée dans le laboratoire de David Hendrickson de l'Université de Californie à San Diego.^[2, 7-10]

En 1991, est publiée une étude du complexe $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{pic})_2]^-$.^[7] Il sera dénoté dans ce chapitre, par la lettre B et picH désigne le ligand acide picolinique, voir Figure 1. Il est obtenu à partir de composés mononucléaires $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ et aboutit pourtant à une structure très proche de celle du complexe A avec l'acide picolinique qui remplace simplement le ligand bipyridine comme ligand terminal. On observe ainsi des

distances de liaisons métal-oxo similaires entre ces deux complexes, voir Tableau 1 et numérotation du schéma 3.

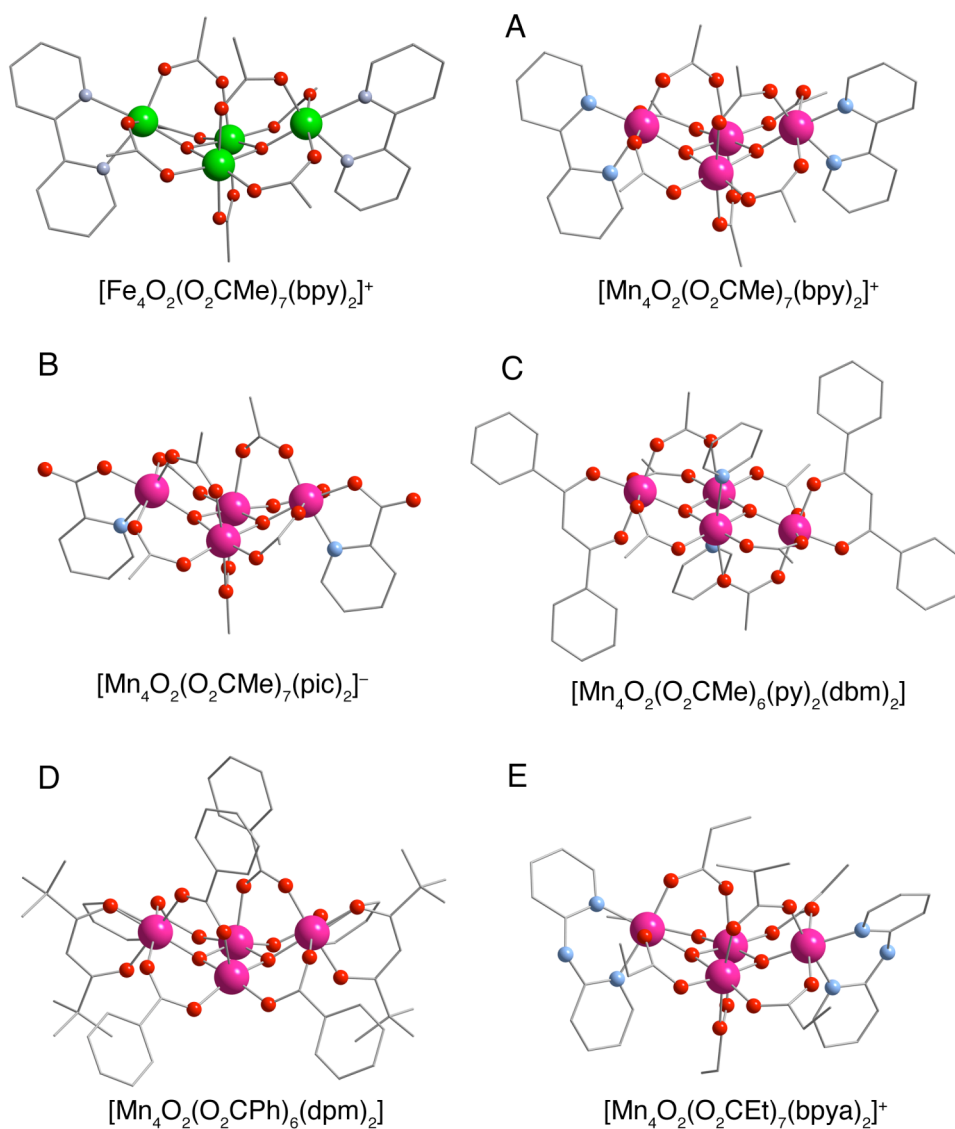
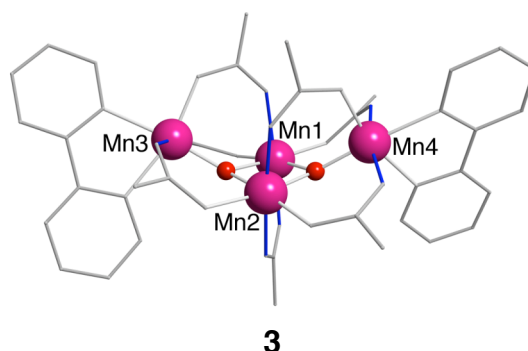


Figure 1. Structures moléculaires de plusieurs complexes de type papillon, avec un complexe de fer et cinq complexes de manganèse. Ces derniers sont notés de A à E. Les sphères vertes, roses, rouges et bleues correspondent respectivement aux cations Fe^{III} et Mn^{III} et aux atomes d'oxygène et d'azote, les atomes de carbone sont représentés en cylindre et les atomes d'hydrogène sont masqués.

À partir des années 2000, une série de nouveau complexes papillon de manganèse apparaît. Le complexe C, de formule $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_2(\text{dbm})]$ où l'acronyme dbm^-

désigne l'anion dibenzoylméthane, est obtenu à partir du même composé trinuécléaire que le complexe A, mais la solution de ligand utilisée contient des anions dbm mais pas de ligands carboxylato.^[8] Ainsi, le produit final C possède encore un ligand terminal pyridine sur chacun des cations du cœur et le ligand dbm remplace les ligands terminaux des cations des ailes, voir Figure 1. Ce complexe possède un centre d'inversion et les distances de liaisons mesurées sont donc symétriques (Tableau 1). Le complexe D, de formule $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{dpm})_2]$ où dpm^- désigne l'anion dipivaloylméthane, se différencie des autres complexes papillon car les cations du centre sont pentacoordinés de forme pyramide à base carrée et les ligands carboxylato ne sont plus des ligands acétate mais phénolate.^[9] Finalement, le complexe E de formule $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(\text{bpya})_2]^+$, a été synthétisé en 2002 par Aromi *et al.* à partir du composé mononucléaire $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ et présente des ligands ponts propionate en lieu et place des ligands acétate, ainsi que des ligands terminaux bis(2-pyridyl)amine (bpya), voir Figure 1.^[10] Tous les cations Mn^{III} présentent donc une coordination octaédrique sauf les deux cations centraux du complexe D, de géométrie pyramidale à base carrée. Les cations présentent aussi une déformation Jahn-Teller avec quatre distances de liaison courtes et deux distance plus longues, une seule dans le cas des cations pentacoordinés. Les distances de liaison les plus longues sont toujours disposées de la même façon pour tous les complexes, elles sont coloriées en bleu dans le schéma 3. On constate ainsi que les cations centraux présentent une élévation Jahn-Teller des liaisons perpendiculaires au double pont oxo.



Les distances de liaison métal-oxo et les angles $\text{M}_b\text{-O-M}_b$ de ces composés sont reportés au Tableau 1. La numérotation adoptée pour les cations est schématisée en 3. Les numéros 1 et 2 sont associés aux cations du cœur et les numéros 3 et 4 aux cations des ailes. De plus, la disposition des numéros est choisie pour que les paires Mn1-Mn3 et Mn2-

Mn4 correspondent aux interactions d'échange au travers d'un pont oxo et de deux ponts carboxylato. Ainsi les paires Mn1-Mn4 et Mn2-Mn3 ne sont liées que par un pont oxo et un seul pont carboxylato.

Tableau 1. Distances de liaisons entre cations et ponts oxo (Å), ainsi que angles M_b-O-M_b ($^\circ$) pour les complexes papillon de la Figure 1.

Composé	M_b-O		M_w-O		Réf.
	Mn1-O	Mn2-O	Mn1-O-Mn2	Mn3-O Mn4-O	
$[Fe_4O_2(O_2CMe)_7(bipy)_2]^+$	1,925 1,946	1,946 1,925	95,0 95,0	1,820 1,820	[6]
$[Mn_4O_2(O_2CMe)_7(bipy)_2]^+$ (A)	1,919 1,911	1,870 1,930	96,8 95,7	1,844 1,804	[2]
$[Mn_4O_2(O_2CMe)_7(pic)_2]^-$ (B)	1,890 1,911	1,907 1,888	97,0 96,9	1,848 1,840	[7]
$[Mn_4O_2(O_2CMe)_6(py)_2(dbm)_2]$ (C)	1,885 1,894	1,894 1,885	99,1 99,1	1,877 1,877	[8]
$[Mn_4O_2(O_2CPh)_6(dpm)_2]$ (D)	1,865 1,883	1,883 1,865	98,5 98,5	1,890 1,890	[9]
$[Mn_4O_2(O_2CEt)_7(bpya)_2]^+$ (E)	1,876 1,957	1,949 1,873	97,2 97,1	1,838 1,833	[10]

On remarque ainsi que toutes les distances de liaison Mn^{III} -oxo sont courtes, inférieures à 2,0 Å. Entre les cinq complexes papillons de manganèse étudiés, les distances de liaison M_b-O et M_w-O varient respectivement entre 1,865 et 1,957 Å et entre 1,804 et 1,890 Å. Dans les complexes papillon de fer, les distances de liaison étaient légèrement plus longues à l'intérieur du cœur mais les distances de liaison M_w-O variaient pareillement entre 1,80 et 1,90 Å. De la même façon, les angles au sein du cœur, M_b-O-M_b sont tout à fait comparables entre les deux métaux, avec des valeurs comprises entre 95 et 100°.

Avant d'aborder, l'étude des propriétés magnétiques de ces composés, il est nécessaire de préciser qu'il existe un autre complexe papillon de Mn^{III} publié récemment par Chaudhuri *et al.* de l'Institut Max Planck de Mülheim en Allemagne.^[11] Il s'agit d'une étude très intéressante de plusieurs complexes papillon, de fer, de manganèse et hybrides fer-manganèse. Malheureusement, ce complexe papillon de manganèse possède un nombre plus important d'atomes et il ne fut pas possible de finir son étude à temps.

VI.2 Susceptibilité magnétique des papillons

Les mesures expérimentales de la susceptibilité magnétiques des composés présentés dans la Figure 1 sont reproduites dans la Figure 2. Pour le complexe C, il n'est pas possible de tracer la mesure en ligne continue puisque les données expérimentales ne sont spécifiées que pour trois températures.^[8]

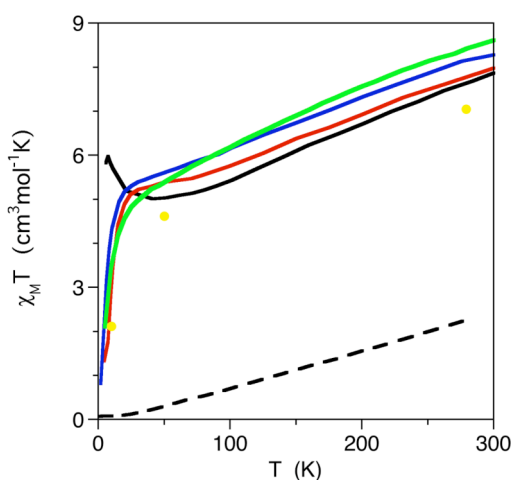


Figure 2. Mesure expérimentale de la dépendance en température du produit $\chi_M T$ pour les complexes A (—), B (—), C (●), D (—), E (—) et du complexe papillon de fer $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{bpy})_2]^+$ (--).

Le comportement magnétique est globalement antiferromagnétique puisque la valeur attendue pour χT , pour quatre cations $S = 2$ isolés est d'environ $12 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Mais la ligne noire discontinue de la Figure 2, qui correspond à la mesure expérimentale du produit χT pour un complexe papillon de fer, montre que les interactions antiferromagnétiques au sein des complexes papillon de Mn^{III} sont globalement moins fortes que dans le cas des complexes papillon de Fe^{III} . De plus, l'état fondamental est visiblement un état $S = 0$, sauf peut-être pour le complexe A, mais la chute du produit χT se note uniquement à basse température. Or, à basse température, des interactions intermoléculaires peuvent aussi apparaître. Pour le complexe A, la mesure remonte jusqu'à une valeur de $6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ puis semble redescendre vers un état fondamental incertain. Le comportement magnétique de ces composés apparaît plus complexe que leurs équivalents

de fer où le comportement magnétique était largement dominé par une interaction d'échange, l'interaction aile-cœur J_{wb} fortement antiferromagnétique.

Pour obtenir un ajustement des mesures expérimentales de la susceptibilité magnétique de la Figure 1, les études précédentes ont utilisé un hamiltonien de Heisenberg-Dirac-Van Vleck à trois interactions d'échange différentes :

$$\hat{H}_{\text{exp}}^{\text{HDVV}} = -\mathbf{J}_{\text{bb}} \hat{S}_1 \hat{S}_2 - J_{\text{wb}} \left[\hat{S}_1 \hat{S}_3 + \hat{S}_1 \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \hat{S}_4 \right] - J_{\text{ww}} \hat{S}_3 \hat{S}_4 \quad (1)$$

et donc comme dans le cas des complexes de fer, ils ont considéré équivalentes les quatre interactions d'échange aile-cœur J_{wb} et ont de plus négligé l'interaction d'échange entre les deux cations des ailes, soit $J_{\text{ww}} = 0$.^[2, 7-9] Sauf pour le complexe E où la valeur de l'interaction J_{ww} est fixée à $-1,5 \text{ cm}^{-1}$.^[10]

Tableau 2. Constantes d'échange (cm^{-1}), facteur g et spin de l'état fondamental proposés expérimentalement, pour les complexes représentés dans la Figure 1.

Composé	\mathbf{J}_{bb}	J_{wb}	J_{ww}	g	S	Réf.
$[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{bipy})_2]^+$	-17,8	-91,0	-	2,00	0	[6]
$[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{bipy})_2]^+$ (A)	-47,0	-15,6	-	2,00	3	[2]
$[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{pic})_2]^-$ (B)	-49,2	-10,6	-	1,96	3	[7]
$[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_2(\text{dbm})_2]$ (C)	-43,8	-11,2	-	1,88	3	[8]
$[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{dpm})_2]$ (D)	-55,0	-0,8	-	1,87	3	[9]
$[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(\text{bpya})_2]^+$ (E)	-51,1	-6,6	-1,5	1,99	0	[10]

Les constantes d'échange proposées par l'ajustement des mesures expérimentales sont reportées dans le Tableau 2. Les constantes d'échange proposées pour les complexes papillon de manganèse sont totalement différentes de celles proposées pour les complexes de fer. Alors que l'interaction la plus forte dans les complexe de fer est l'interaction d'échange aile-cœur J_{wb} , dans le cas des complexe de manganèse, l'interaction la plus forte

est l'interaction cœur-cœur J_{bb} , autour de -50 cm^{-1} . Toutefois, la différence entre les différentes constantes d'échange est moins nette dans les complexes de manganèse, car les quatre interactions aile-cœur représentent une différence énergétique comparable entre quatre fois -10 cm^{-1} et quatre fois -15 cm^{-1} . Hormis la constante d'échange J_{wb} du complexe D, les valeurs des constantes d'échange sont assez similaires dans tous les cas. On remarque par contre, des valeurs assez différentes pour les facteurs g , comprises entre 1,87 et 2,00. Les courbes de χT simulées à partir de la diagonalisation exacte de l'hamiltonien pour ces différentes constantes d'échange sont représentées dans la Figure 3b. Ces simulations ne prennent pas en compte ni l'éclatement à champ nul, ni le paramagnétisme indépendant du temps introduit dans plusieurs cas, avec des valeurs comprises entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [2, 7-10]

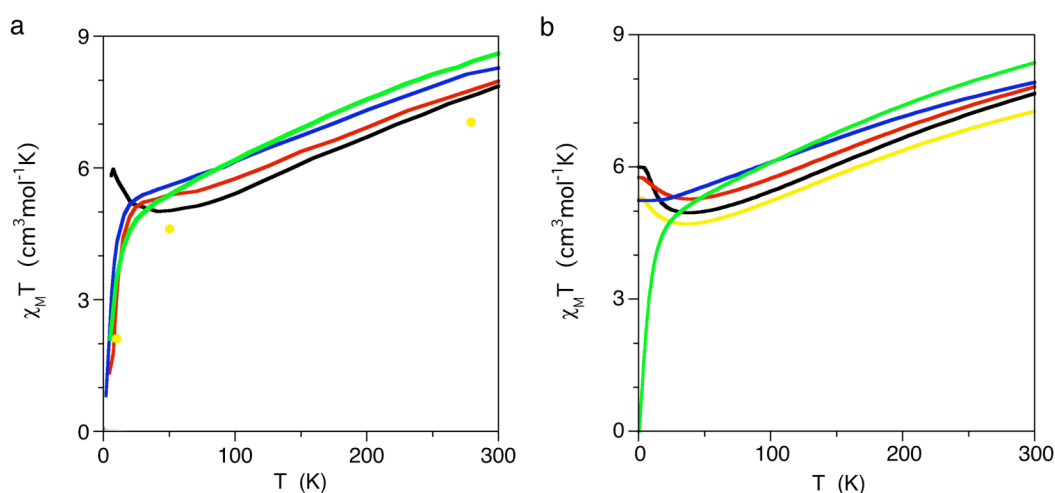


Figure 3. Mesures expérimentales (a) et simulations à partir des constantes d'échange expérimentales (b) de la dépendance en température du produit $\chi_M T$, pour les complexes A (—), B (—), C (—), D (—), E (—).

Alors que les mesures expérimentales du produit χT chutent clairement à zéro pour les complexes B à E, seul l'ajustement expérimental du complexe E reproduit ce comportement. Pour le complexe A, l'ajustement expérimental reproduit la remontée à basse température mais néglige la dernière mesure à basse température qui semble indiquer une chute de χT . De fait, pour les auteurs des complexes B et C, l'état fondamental $S = 0$ est dû à l'éclatement à champ nul mais la valeur proposée pour le paramètre D est très élevée, dans les deux cas supérieure à $+3,00 \text{ cm}^{-1}$. Pour le complexe D, l'ajustement

expérimental est coupé juste avant la descente et finalement pour le complexe E, l'état fondamental $S = 0$ est obtenu par l'introduction de la constante d'échange $J_{ww} = -1,5 \text{ cm}^{-1}$.

Dans les complexes de fer de type papillon, les quatre interactions d'échange aile-cœur J_{wb} dominent largement l'interaction d'échange cœur-cœur \mathbf{J}_{bb} . Au contraire, dans les complexes de manganèse de type papillon, l'interaction principale cœur-cœur \mathbf{J}_{bb} n'est pas beaucoup plus forte que l'ensemble des interactions d'échange J_{wb} . Par conséquent l'état fondamental singulet est certainement très proche en énergie d'états de multiplicités plus élevées, ce qu'indique la chute à très basse température. Ainsi, l'ajustement des mesures expérimentales avec trois interactions d'échange, un facteur g et un paramètre d'anisotropie rend incertain l'origine effective du comportement magnétique observé.

VI.3 Constantes d'échange calculées

Afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques des complexes papillon de manganèse, nous allons considérer un hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck où chaque interaction d'échange est explicitée. On obtient ainsi six chemins d'échange différents :

$$\hat{H}_{\text{théo}}^{\text{HDVV}} = -\mathbf{J}_1 \hat{S}_1 \hat{S}_2 - J_2 \hat{S}_1 \hat{S}_3 - J_3 \hat{S}_2 \hat{S}_4 - J_4 \hat{S}_1 \hat{S}_4 - J_5 \hat{S}_2 \hat{S}_3 - J_6 \hat{S}_3 \hat{S}_4 \quad (2)$$

L'interaction \mathbf{J}_1 correspond à l'interaction \mathbf{J}_{bb} entre les deux cations du cœur et nous les avons marquées en gras. Les interactions J_2 à J_5 représentent les quatre interactions aile-cœur J_{wb} et finalement l'interaction J_6 correspond à l'interaction J_{ww} , notées en italique. Pour vérifier la stabilité de nos constantes, nous avons calculé toutes les configurations de spin possible, au nombre de huit et le système d'équation est reporté en Annexe 2. Pour le calcul des énergies, nous avons employé la fonctionnelle B3LYP et le logiciel Gaussian, comme pour les deux chapitres précédents.^[12, 13] Nous avons aussi utilisé des fonctions de base atomiques de qualité triple- ζ pour tous les atomes, proposées par Schaefer *et al.*^[14] Les constantes d'échange calculées sont reportées au Tableau 3.

On remarque tout d'abord, que les constantes d'échange calculées sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales. L'interaction \mathbf{J}_1 est dans tous les cas, l'interaction la plus fortement antiferromagnétique avec des valeurs comprises entre -35 et -60 cm^{-1} . Notons tout de même, que si le complexe D, qui possède la constante d'échange \mathbf{J}_{bb} la plus forte expérimentalement, correspond à une interaction d'échange calculée \mathbf{J}_1 forte et dont la constante d'échange est très proche, la constante d'échange \mathbf{J}_1 calculée la plus forte (complexe C) est associée à la constante d'échange \mathbf{J}_{bb} expérimentale la plus faible.

Tableau 3. Comparaison entre les constantes d'échange (cm^{-1}) expérimentales et celles calculées avec le logiciel Gaussian et la fonctionnelle B3LYP.

Composé	J_{exp}			J_{B3LYP}					
	\mathbf{J}_{bb}	J_{wb}	J_{ww}	\mathbf{J}_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6
A	-47,0	-15,6	-	-37,5	-14,3	-15,1	-16,5	-15,2	-1,6
B	-49,2	-10,6	-	-47,5	-14,0	-13,8	-6,0	-10,9	-1,8
C	-43,8	-11,2	-	-59,7	-12,9	-13,0	-18,2	-18,3	-1,0
D	-55,0	-0,8	-	-58,8	-7,7	-7,7	-9,4	-9,4	-0,5
E	-51,1	-6,6	-1,5	-39,7	-10,1	-12,9	-10,0	-14,4	-1,5

De même, les constantes d'échange calculées, associées aux interactions aile-cœur sont vraiment proches des valeurs proposées expérimentalement. Sauf dans le cas du complexe D, où la constante d'échange J_{wb} expérimentale est anormalement faible alors que les calculs aboutissent à des constantes d'échange, certes plus faibles que les autres, mais du même ordre de grandeur. Les quatre constantes d'échange J_2 à J_5 sont, bien entendu, fort similaires entre elles, mais elles présentent parfois des différences de près de 8 cm^{-1} pour des constantes d'échange de -15 cm^{-1} (complexe B). Il semble que le nombre de ponts carboxylato dans le chemin d'échange n'a pas d'effet net, car les interactions les plus fortes ne sont pas systématiquement attachées au même nombre de ponts liants carboxylato. On peut donc penser que la différence provient surtout de structure géométrique. Dans le cadre des complexes symétriques, on vérifie alors bien que les constantes d'échange associées à des ponts identiques, c'est à dire J_2 - J_3 et J_4 - J_5

correspondent à des constantes d'échange identiques. Finalement, l'interaction d'échange J_{ww} est effectivement bien plus faible que les autres, de l'ordre de l'unité et curieusement la seule valeur expérimentale, proposée pour le complexe D est exactement celle trouvée par le calcul.

Pour comparer l'impact des différences entre constantes d'échange expérimentales et constantes d'échange obtenues avec la fonctionnelle B3LYP, nous avons simulé l'évolution en fonction de la température du produit χT pour ces cinq complexes. Ces simulations sont obtenues par diagonalisation de la matrice hamiltonienne complète présentée, comme cela fut présenté au Chapitre II et nous avons déjà utilisé cette méthode au chapitre précédent. De plus, nous avons choisi un facteur g de 2,00 pour tous les complexes. Les différentes simulations sont représentées dans la Figure 4, accompagnées des mesures expérimentales (points noirs).

On remarque tout d'abord, que l'accord avec les mesures expérimentales pour des températures supérieures à 100 K est excellent. Cela signifie que les énergies relatives des différents états de spin est globalement bien reproduit, par conséquent le rapport entre les différentes constantes d'échange calculées est correct pour l'ensemble de ces complexes. Pour le complexe A, il y a un décalage à basse température entre les mesures expérimentales et les constantes théoriques, cependant les constantes d'échange calculées reproduisent effectivement une remontée du produit χT à très basse température, suivit d'une chute finale vers un état fondamental non singulet, de $S = 2$. Pour les complexes B, C et D, l'état fondamental $S = 0$ est correctement reproduit, l'accord est même excellent pour les complexes C et D alors que pour le complexe B, le léger plateau observé à $\chi T = 5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour $T = 50 \text{ K}$ n'apparaît pas avec les constantes d'échange calculées. Il faut rappeler que de nombreux effets peuvent modifier la susceptibilité magnétique à très basse température, éclatement à champ nul, interaction intermoléculaire. Toutefois, les calculs théoriques reproduisent d'excellente façon le comportement magnétique expérimental sans avoir besoin de modifier le facteur g ou de forcer l'anisotropie du système. D'après Aromi *et al.* l'état fondamental singulet est du à l'interaction J_{ww} et l'ajustement expérimental est effectivement le seul qui reproduit correctement la chute du produit χT (complexe E).^[10] Néanmoins, les constantes d'échange J_6 calculées pour les

complexe A et E, équivalentes à J_{ww} , sont sensiblement identiques à celles des autres complexes et pourtant l'état fondamental calculé est un $S = 2$ (A) et $S = 3$ (E).

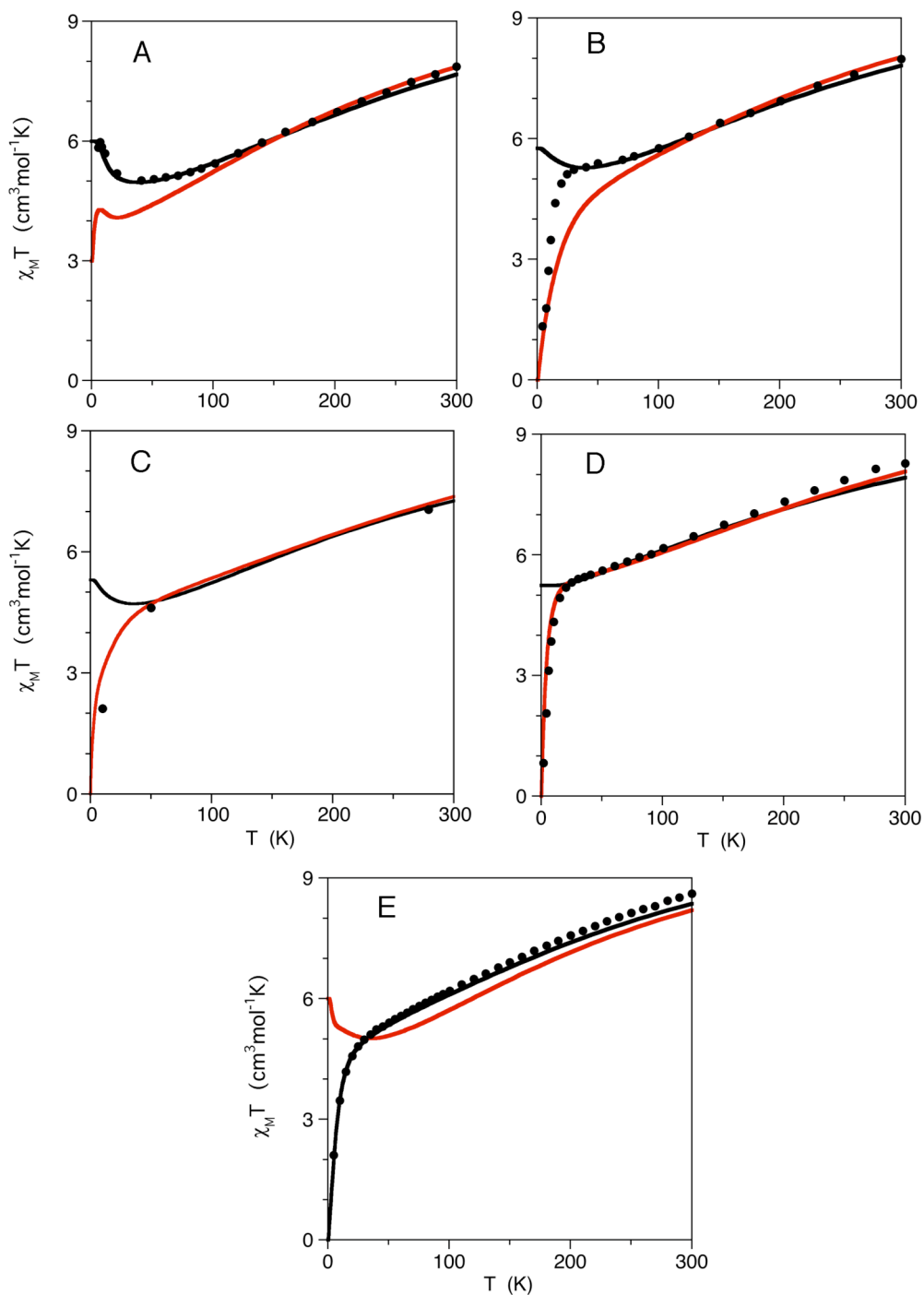


Figure 4. Mesures expérimentales (●) et simulations de la dépendance en température du produit $\chi_M T$ pour les complexes A à E, à partir des constantes d'échange expérimentales (—) ou calculées avec la fonctionnelle B3LYP (—).

Ainsi, nous avons vu que le seul ajustement obtenu directement des valeurs expérimentales qui reproduit l'état fondamental singulet est celui du complexe E, qui utilise une constante d'échange J_{ww} non nulle. Cependant, les simulations associées aux constantes d'échange calculées incluent des interactions J_{ϕ} non nulles, équivalentes à J_{ww} , mais aboutissent à des états fondamentaux non singulet pour les complexes A et E. L'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck que nous avons employé, diffère aussi de celui utilisé pour l'ajustement direct des valeurs expérimentales dans la représentation des interactions d'échange aile-cœur. De ce fait, nous avons considéré quatre interactions d'échange différentes quand l'hamiltonien appliqué lors de l'ajustement direct des valeurs expérimentales repose sur l'hypothèse de quatre interactions aile-cœur identiques.

Alors, pour vérifier l'impact des différences entre ces hamiltoniens (J_{ww} non nulle et quatre interactions J_{wb} différentes), nous avons simulé l'évolution en fonction de la température du produit χT avec quatre hamiltoniens différents que l'on compare avec l'hamiltonien employé pour l'ajustement direct des valeurs expérimentales, voir Figure 5. Nous avons alors choisi le complexe C, car l'accord entre les deux ajustements est très bon à haute température mais diverge justement au niveau de la chute de χT . En noir, nous avons simulé la situation obtenue avec les constantes d'échange obtenues par ajustement direct des mesures expérimentales pour le complexe C, c'est-à-dire avec quatre interactions d'échange J_{wb} identiques, notés \bar{J}_{wb} et une interaction $J_{ww} = 0$. Les quatre simulations de couleur rouge, vert, bleu et jaune sont elles, obtenues à partir des constantes d'échanges calculées avec la fonctionnelle B3LYP. La simulation rouge correspond à l'hamiltonien de l'équation 2, c'est à dire avec quatre interactions d'échange aile-cœur différentes et une interaction aile-aile non nulle. Les simulations de couleur vert, bleu et jaune détaillent l'impact des approximations, $J_{ww} = 0$ et moyenne des quatre interactions aile-cœur théoriques, noté \bar{J}_{wb} , sur l'évolution en fonction de la température du produit χT , voir Figure 5. Ainsi, les hamiltoniens des simulations de couleur noir et jaune sont équivalents, avec toutefois des constantes d'échange différentes, la simulation de couleur noire est associée aux constantes d'échange obtenues par ajustement direct des valeurs expérimentales et la simulation de couleur jaune est associée aux constantes d'échange obtenues par les calculs théoriques.

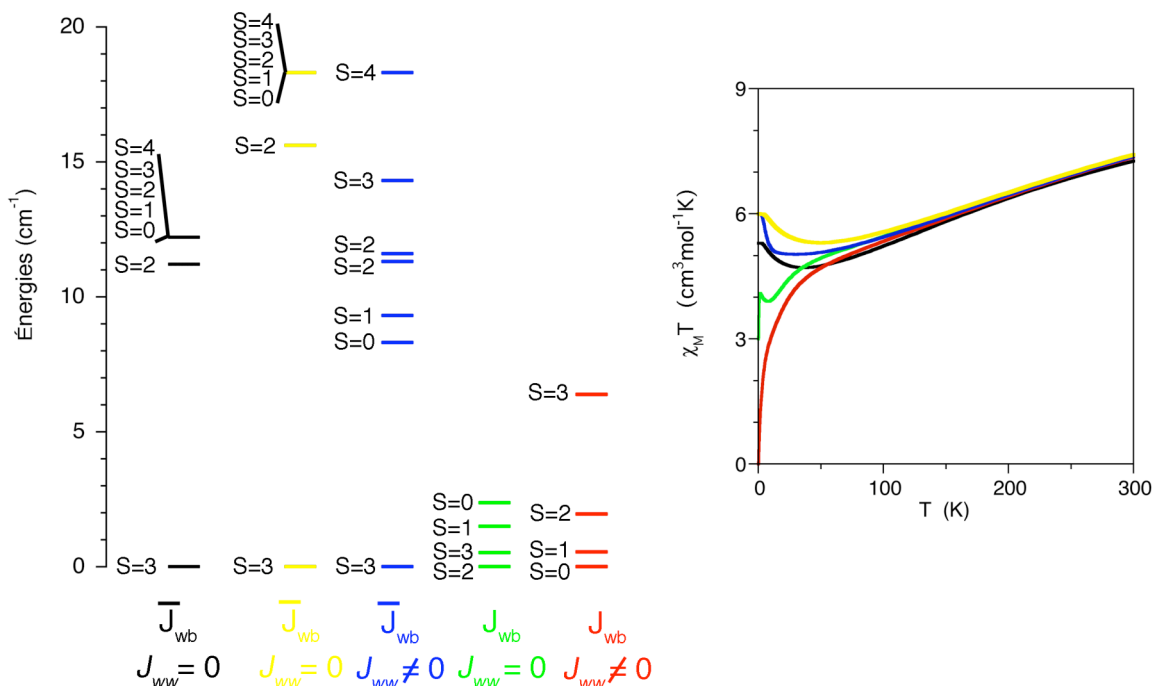


Figure 5. Impact de la constante d'échange J_{ww} et de l'asymétrie des différentes constantes d'échange J_{wb} sur les énergies des différents états de spin et sur la dépendance en température du produit χT pour le complexe C.

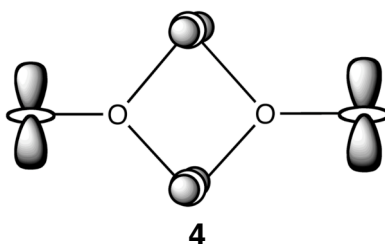
On observe ainsi un diagramme des énergies des différents états de spin les plus stables, complètement différents en fonction de l'hamiltonien utilisé ! À haute température, l'ensemble de ces états et de nombreux autres seront peuplés librement et pour cette raison aucune différence entre les simulations n'est identifiable pour des températures supérieures à 100 K. Mais à très basse température, seul l'état fondamental sera occupé. Or, la simulation rouge prévoit un état fondamental $S=0$ alors que les autres simulations correspondent à des états fondamentaux $S=2$ et $S=3$. Ainsi, à partir des mêmes constantes d'échange théoriques, le fait de négliger l'interaction aile-aile, c'est-à-dire le passage de la simulation de couleur rouge à la simulation de couleur vert, aboutit à un état fondamental non singulet. On observe alors, une remontée du produit χT à basse température, quand les états singulet et triplet se dépeuplent et finalement le produit χT redescend quand le premier état excité, l'état triplet est dépeuplé. Cela ressemble fortement au comportement du complexe A. Par conséquent, il est nécessaire de prendre en compte l'interaction aile-aile pour simuler correctement l'état fondamental singulet du complexe C.

Toutefois la stabilisation de l'état $S = 0$ est aussi causée par l'asymétrie entre les différentes interactions d'échange aile-cœur, car si on considère une interaction aile-aile non nulle mais quatre interactions d'échange aile-cœur identiques, c'est à dire passer de la simulation de couleur rouge à la simulation de couleur bleu, l'état fondamental n'est pas non plus un état singulet. L'interaction aile-aile n'est donc pas suffisante pour forcer un état fondamental singulet pour le complexe C. Comme toutes les interactions d'échange au sein de ces complexes sont antiferromagnétiques, si on considère quatre interactions d'échange aile-cœur non nulles, le problème de frustration de spin est simplifié par rapport au cas où toutes les interactions d'échange aile-cœur sont identiques. On observe donc, quand on considère la moyenne des interactions aile-cœur J_{wb} , que l'état fondamental devient $S = 3$ (couleur jaune et bleu). Finalement, quand nous considérons les constantes d'échange calculées avec la fonctionnelle B3LYP et un hamiltonien équivalent à celui utilisé pour l'ajustement direct des mesures expérimentales, c'est à dire quatre interactions d'échange aile-cœur identiques et une interaction d'échange aile-aile nulle (couleur jaune), nous vérifions que nous obtenons un diagramme d'énergie presque identique à celui associé aux constantes d'échange proposées avec l'ajustement direct des mesures expérimentales (couleur noire).

VI.4 Distributions de la densité de spin

Comme J_1 est l'interaction la plus forte, on peut penser que la configuration de spin la plus stable correspond à un alignement antiparallèle des deux cations du centre. De plus, il doit y avoir un alignement antiparallèle des spins entre les cations Mn1 et Mn4 (J_4) et entre Mn2 et Mn3 (J_5), car dans le cas du complexe C, les interactions J_2 et J_3 sont plus faibles que les interactions J_4 et J_5 . Les interactions d'échange frustrées sont ainsi les interactions les plus faibles, c'est à dire J_2 , J_3 et J_6 . Les calculs théoriques confirment que cette configuration de spin est la plus stable. De fait, puisque c'est la seule configuration de spin qui minimise la frustration magnétique, il est possible de penser que le poids de cette configuration dans l'état singulet est important, ce qui explique les excellents résultats obtenus pour ces complexes et surtout pour les deux complexes symétriques, C et D. Nous avons donc représenté la densité de spin calculée pour cette configuration, voir Figure 6.

Avant d'étudier ces populations de densité de spin, il faut préciser que les cations Mn^{III} sont de configuration électronique d^4 , ce qui signifie qu'une orbitale d de type e_g sera inoccupée. Les cations Mn^{III} de géométrie octaédrique présentent une déformation Jahn-Teller des deux liaisons Mn-L axiales, plus longues que les autres. Pour le fragment MnL_6 , cette déformation Jahn-Teller correspond à la stabilisation de l'orbitale antiliante contenant l'orbitale d_{z^2} du cation Mn^{III} . Pour les deux cations Mn^{III} de type MnL_5 dans le complexe D, l'orbitale moléculaire antiliante de type d_{z^2} est de plus stabilisée par la coordination en pyramide à base carrée.^[15] La disposition des orbitales d_{z^2} occupées par un électron célibataire est représentée au schéma 4. Les trois autres électrons célibataires sont répartis dans les trois orbitales de symétrie t_{2g} .



Les populations de densité de spin mesurées par une analyse de Mulliken sur chacun des cations Mn^{III} est de $3,86 e^-$. Cela confirme la forte localisation sur le cation métallique associée à des interactions antiferromagnétiques faibles. On remarque aussi la forme cubique de la densité de spin due à la configuration électronique d^4 .^[16] De plus, avec une valeur limite pour la surface d'isodensité de $0,02 e^-/\text{bohr}^3$, on observe uniquement le mécanisme de délocalisation électronique sur les atomes d'oxygène associés aux distances de liaison Mn-L longues, voir schéma 4 et Figure 6. Ces distances de liaison longues correspondent à l'orbitale antiliante d_{z^2} et les quatre autres atomes d'oxygène sont associés à l'orbitale antiliante $d_{x^2-y^2}$ vide. Comme le recouvrement est très faible avec les orbitales non liantes de type t_{2g} , on observe donc uniquement le mécanisme de délocalisation sur les ligands associés à la déformation Jahn-Teller.

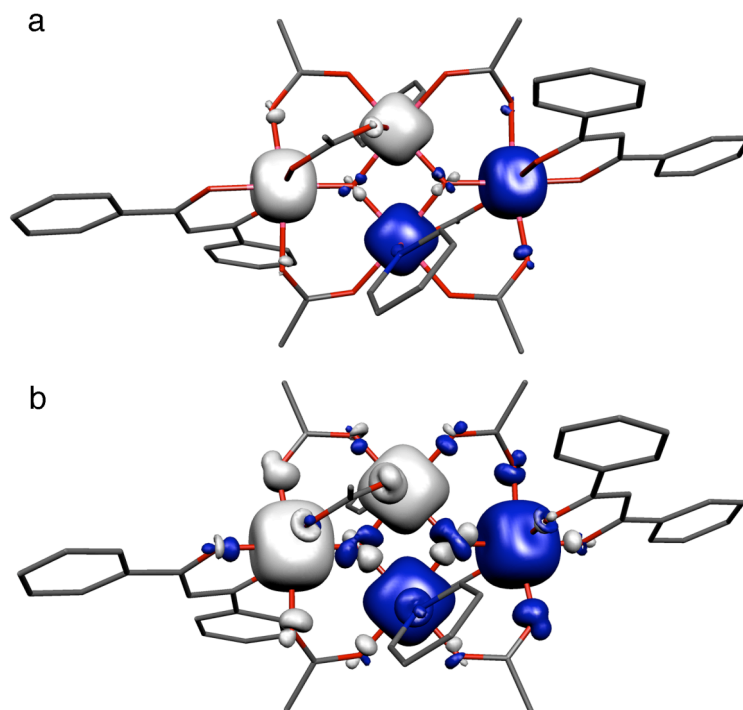


Figure 6. Distributions de la densité de spin, pour le complexe C, correspondant à la solution monodéterminante $S=0$ de plus basse énergie. La surface d'isodensité correspond à une valeur de $0,02 \text{ e}^-/\text{bohr}^3$ (a) et $0,005 \text{ e}^-/\text{bohr}^3$ (b) (les surfaces de valeurs positives et négatives sont représentées respectivement en blanc et bleu).

De plus, on observe un mécanisme de polarisation de spin sur les deux atomes des ponts oxo. Au Chapitre IV, nous avons associés la densité de spin de ces ponts oxo à un artefact du au calcul à couche ouverte. Toutefois, ce complexe plus symétrique, nous permet de distinguer clairement deux orbitales sp orthogonales, de l'atome d'oxygène qui présentent des densités de spin de signe opposé à la densité de spin du cation métallique correspondant. Cette polarisation de spin s'observe car l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est vide et par conséquent le recouvrement σ Mn-oxo est nul, il n'y a pas de délocalisation électronique possible.^[17] Si on diminue la valeur limite d'isodensité à $0,005 \text{ e}^-/\text{bohr}^3$, apparaît alors le mécanisme de polarisation de spin pour les autres atomes d'oxygène associés aux distances Mn-L courtes mais de manière moins prononcée que pour les atomes d'oxygène des ponts oxo.

VI.5 Étude magnétostructurale

Par rapport aux complexes papillon de fer, l'étude magnétostructurale des complexes papillon de manganèse est limitée par deux difficultés. Tout d'abord, dans les complexes de fer, l'interaction principale est l'interaction aile-cœur et il est possible de travailler sur une configuration de spin où seul apparaît cette interaction d'échange. Au contraire l'interaction la plus forte pour les complexes du manganèse est l'interaction cœur-cœur et il est impossible de construire une configuration de spin où n'apparaît que l'interaction d'échange cœur-cœur sans interactions d'échange aile-cœur.

De plus, nous n'avons pas accès à un modèle de complexe papillon de manganèse sans ponts carboxylato. Au Chapitre IV, nous avons utilisé le complexe Fe_8 pour obtenir un complexe modèle car il n'y avait pas de ponts carboxylato à supprimer. Au contraire, le complexe Mn_{12} , par exemple, présente des ponts carboxylato dans tous les fragments papillon. Nous n'avons donc pas accès à un modèle simple et il faut passer par une étape où nous supprimons les ponts carboxylato d'un complexe papillon réel, voir Figure 7.

Pour supprimer l'échange au travers d'un pont carboxylato, nous avons remplacé ce pont liant par d'un côté une molécule d'eau et de l'autre un ligand terminal hydroxyde ou bien deux molécule d'eau, en veillant à ne pas créer de liaisons hydrogène. Il existe alors deux possibilités avec le ligand hydroxyde associé à la distance de liaison Mn-L la plus longue ou associé à la distance de liaison la plus courte. Nous nous sommes basé sur le complexe qui possède le moins d'atome et des ligands terminaux au niveau des ailes qui ne poseront pas de gêne d'ordre stérique lors de la modification de la structure, c'est à dire le complexe B, voir Figure 7.

Malheureusement, ces manipulations ont un impact très important sur les constantes d'échange. Il apparaît possible de remplacer le pont liant carboxylato entre les deux cations du centre par une molécule d'eau et un ligand hydroxyde ou par deux molécules d'eau (Figure 7 complexe F et G). On obtient dans le dernier cas, un complexe neutre. Les constantes d'échange calculées après le remplacement du pont carboxylato montrent que la constante cœur-cœur J_{bb} est celle qui logiquement change le plus mais seulement légèrement, voir Tableau 4. Par contre, le remplacement des ponts liants

carboxylato reliant les cations du cœur aux cations des ailes, aboutit à des constantes d'échange radicalement différentes de celles du complexe original. De plus, la position des groupements hydroxyde, soit sur les distances Mn-O courtes, complexes dénotés F1 et H1 dans le Tableau 4. soit sur les distances Mn-O longues, complexes dénotés F2 et H2, correspondent à des constantes d'échange fort distinctes.

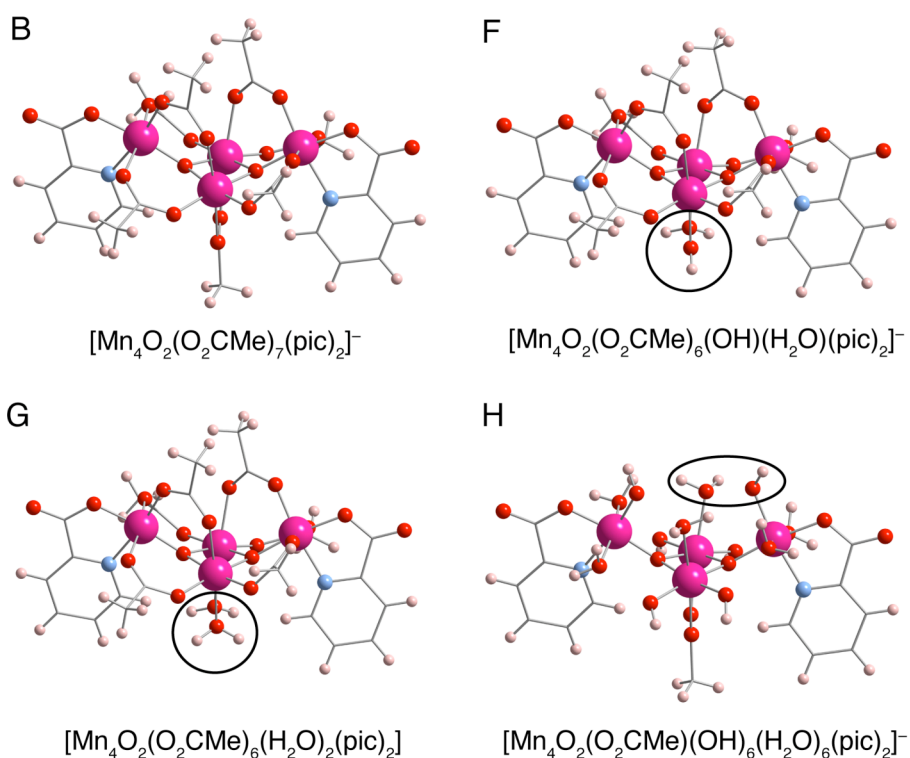


Figure 7. Étapes de construction du complexe modèle à partir du complexe B. Les sphères roses, rouges, bleues et blanches correspondent respectivement aux atomes de manganèse, d'oxygène, d'azote et d'hydrogène. Les atomes de carbone sont représentés en cylindre. Les cercles indiquent les type de ponts carboxylato centraux ou aile-cœur transformés. Pour le complexe H un seul des ponts carboxylato aile-cœur transformés est indiqué par soucis de lisibilité.

Tableau 4. Impact du démantèlement des ponts carboxylato sur les constantes d'échange calculées (cm⁻¹).

Composé	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6
[Mn ₄ O ₂ (O ₂ CMe) ₇ (pic) ₂] ⁻ B	-45,7	-14,0	-13,8	-6,0	-10,9	-1,8
[Mn ₄ O ₂ (O ₂ CMe) ₆ (OH)(H ₂ O)(pic) ₂] ⁻ F1	-50,9	-12,5	-12,8	-7,8	-8,2	-2,4
[Mn ₄ O ₂ (O ₂ CMe) ₆ (OH)(H ₂ O)(pic) ₂] ⁻ F2	-51,0	-14,8	-12,4	-4,1	-13,0	-2,6
[Mn ₄ O ₂ (O ₂ CMe) ₇ (H ₂ O) ₂ (pic) ₂] ⁻ G	-58,8	-14,3	-14,3	-8,4	-13,6	-1,7
[Mn ₄ O ₂ (O ₂ CMe)(OH) ₆ (H ₂ O) ₆ (pic) ₂] ⁻ H1	-82,9	5,3	6,2	-7,9	-5,6	-2,4
[Mn ₄ O ₂ (O ₂ CMe)(OH) ₆ (H ₂ O) ₆ (pic) ₂] ⁻ H2	-24,4	-1,2	-0,1	-1,3	-3,4	-0,7

Ainsi le remplacement d'un seul pont carboxylato représente un effet de quelques nombres d'onde sur les constantes d'échange et il est donc possible de supprimer ce pont liant dans l'échange cœur-cœur mais l'ensemble des six ponts carboxylato implique une différence trop grande dans les constantes d'échange par rapport à la molécule initiale. Il apparaît clairement que le ligand hydroxyde et la molécule d'eau sont incompatibles avec les distances de liaison associées aux ponts carboxylato et même s'ils ne jouent pas un rôle majeur dans l'interaction, la configuration électronique qui résulte d'une liaison Mn-hydroxyde et Mn-eau, avec ces distances de liaison, bouleverse l'ensemble des interactions d'échange. Pour cette raison, la constante d'échange cœur-cœur J_1 change énormément alors que les ponts liants entre cations du cœur ne sont pas transformés. Dans le cas du fer, le modèle provenait d'un complexe Fe₈ avec la transformation de ponts liants μ_2 -OH en ligands terminaux hydroxyde. Il nous est donc impossible pour ces complexes de reproduire l'étude magnétostructurale effectuée pour les complexes papillon de fer au Chapitre IV.

VI.6 Rôle de la configuration électronique

Les propriétés magnétiques des complexes papillon sont radicalement différentes quand il s'agit de cations Fe^{III} ou de cations Mn^{III}. L'interaction principale pour les

complexes de fer est l'interaction aile-cœur J_{wb} et elle est bien plus forte que l'interaction cœur-cœur J_{bb} , avec une constante d'échange pour la première d'environ -80 cm^{-1} contre une constante d'une dizaine de nombre d'onde dans le second cas. Dans le cas des complexes de manganèse étudiés dans ce chapitre, l'interaction la plus forte est l'interaction cœur-cœur avec une constante d'échange J_{bb} autour de -50 cm^{-1} pour des constantes d'échange aile-cœur J_{wb} d'environ -15 cm^{-1} .

La différence essentielle entre ces deux familles de composés provient de la configuration électronique des cations métalliques. Ainsi, les cations Mn^{III} sont de configuration électronique d^4 ce qui signifie qu'une orbitale d de type e_g sera inoccupée et que les cations présentent des déformations de type Jahn-Teller. La disposition des orbitales d_{z^2} occupées par un électron célibataire fut discutée précédemment, voir 4. Par conséquent vis-à-vis des complexes Fe^{III} , ces complexes Mn^{III} perdent la contribution des orbitales $d_{x^2-y^2}$ dans les interactions d'échange. Or, au vu de l'orientation des orbitales d_{z^2} , les orbitales $d_{x^2-y^2}$ sont associées à des recouvrements σ forts avec les ponts oxo. Selon le modèle de Kahn-Briat présenté au Chapitre II, la partie antiferromagnétique de l'interaction d'échange est proportionnelle au recouvrement entre orbitales magnétiques, par conséquent, on peut penser que si on supprime la contribution de l'orbitale qui se recouvre le plus avec le pont liant, on doit observer une diminution de l'interaction antiferromagnétique. Cela correspond effectivement à l'évolution de l'interaction J_{wb} , beaucoup plus forte dans le cas du fer, mais l'évolution de l'interaction J_{bb} qui est beaucoup plus antiferromagnétique dans les complexes de manganèse est en contradiction avec ce raisonnement simpliste. Afin de vérifier le rôle joué par les orbitales de symétrie e_g dans les interactions d'échange de ces complexes papillon, nous avons considéré une molécule modèle dont la nature des cations varie.

Nous avons choisi comme point de départ le modèle fabriqué lors de l'étude magnétostructurale qui correspond au complexe B sans pont carboxylato dans l'interaction centrale. Le but est ainsi de posséder un complexe possédant peu d'atomes, dont l'évolution de la constante d'échange J_{bb} est entièrement due à un mécanisme d'échange au travers du double pont oxo. À la section précédente, nous avons vu que le remplacement du pont liant carboxylato central avait peu d'impact sur les constantes

d'échange calculées. Nous désirons alors étudier le rôle des différentes orbitales d, surtout e_g dans les interactions d'échange. Par conséquent, nous avons calculé les constantes d'échange pour ce même complexe mais avec différentes combinaison de cations, Cr^{III} , Mn^{III} et Fe^{III} . Il est certain que les cations Cr^{III} et Fe^{III} ne présentent pas de déformations Jahn-Teller. Cependant, nous avons vu que les distances de liaison M-L mesurées pour les complexes papillon sont comparables entre les cations Mn^{III} et Fe^{III} . Il existe quelque complexes papillons de Cr^{III} décrits dans la littérature et ils présentent des distances de liaison M-L tout à fait comparable.^[18-21] Malheureusement, aucune mesure de la susceptibilité magnétique pour ces composés de chrome n'est disponible. Pour le complexe $[\text{Cr}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{bpy})_2]^+$, Bino *et al.* proposent des constantes d'échange $\mathbf{J}_{\text{bb}} = -49,41 \text{ cm}^{-1}$ et $J_{\text{wb}} = -45,84 \text{ cm}^{-1}$, sans toutefois présenter les mesures expérimentales, ni la simulation correspondant à ces constantes d'échange.^[18] Les différentes constantes d'échange calculées sont présentées dans le Tableau 5, avec uniquement la moyenne des quatre interactions aile-cœur puisque seul nous intéresse la tendance globale. La nature des cations est indiquée d'abord pour les cations du cœur puis pour les cations des ailes, ainsi la colonne Cr_b/Mn_w représente un complexe papillon avec deux cations Cr^{III} au centre et des cations Mn^{III} pour les ailes.

Tableau 5. Constantes d'échange et populations de densité de spin, selon la nature des cations pour le complexe $[\text{M}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pic})_2]$.

	Mn_b/Mn_w	Fe_b/Fe_w	Cr_b/Cr_w	Cr_b/Mn_w	Mn_b/Cr_w	Mn_b/Fe_w	Cr_b/Fe_w	Fe_b/Cr_w
\mathbf{J}_{bb}	-58,8	-14,5	-15,5	-14,3	-65,9	-54,9	-11,2	-13,9
J_{wb}	-12,7	-110,0	-7,2	-4,3	-5,8	-40,3	-47,8	-80,0
J_{ww}	-1,7	-12,0	-1,0	-0,4	-3,8	-3,8	-3,3	-4,1
$\rho(\text{M}_b)^{\text{HS}}$	3,89	4,26	3,00	2,99	3,92	3,92	3,00	4,26
$\rho(\text{M}_w)^{\text{HS}}$	3,84	4,27	2,97	3,88	2,96	4,25	4,26	2,97

Le cas Mn_b/Mn_w correspond ainsi aux complexes papillon de manganèse étudiés dans ce chapitre, avec une constante d'échange \mathbf{J}_{bb} autour de -50 cm^{-1} , une constante d'échange J_{wb} autour de -15 cm^{-1} et une constante d'échange $J_{\text{ww}} = -1,7 \text{ cm}^{-1}$. Les

constantes d'échange calculées pour le modèle Fe_b/Fe_w sont similaires aux constantes d'échange obtenues au Chapitre IV pour les complexes papillon de fer, avec une constante d'échange \mathbf{J}_{bb} autour de -15 cm^{-1} , une interaction d'échange aile-cœur forte avec dans ce cas une constante d'échange $J_{wb} = -110 \text{ cm}^{-1}$, légèrement supérieure à la valeur attendue autour de -90 cm^{-1} et une constante d'échange J_{ww} sensiblement équivalente à la constante \mathbf{J}_{bb} . Pour le cas Cr_b/Cr_w , les constantes calculées indiquent une interaction cœur-cœur faible avec une constante \mathbf{J}_{bb} autour de -15 cm^{-1} , une interaction aile-cœur très faible avec une constante d'échange J_{wb} inférieure à -10 cm^{-1} et une constante d'échange $J_{ww} = -1,0 \text{ cm}^{-1}$.

Nous constatons ainsi, que l'interaction \mathbf{J}_{bb} est faiblement antiferromagnétique quand les deux cations centraux ont une configuration électronique d^3 ou d^5 (Cr_b/Cr_w , Fe_b/Fe_w , Cr_b/Mn_w , Cr_b/Fe_w , Fe_b/Cr_w), alors que si ces cations ont une configuration électronique d^4 (Mn_b/Mn_w , Mn_b/Cr_w , Mn_b/Fe_w), l'interaction \mathbf{J}_{bb} sera moyennement antiferromagnétique avec une constante d'échange associée, autour de -60 cm^{-1} . L'interaction J_{wb} dépend de la nature des quatre cations et ne sera fortement antiferromagnétique qu'en présence de cations possédant une configuration électronique d^5 car si les quatre cations sont de configuration électronique d^3 ou d^4 , l'interaction sera faiblement antiferromagnétique, voir les combinaisons Mn_b/Mn_w , Cr_b/Cr_w , Mn_b/Cr_w , Cr_b/Mn_w du Tableau 5. Au contraire la présence de cations Fe^{III} aboutit à des constantes d'échange J_{wb} beaucoup plus antiferromagnétiques, autour de -40 cm^{-1} pour la combinaison Mn_b/Fe_w , de -50 cm^{-1} pour la combinaison Cr_b/Fe_w , de -80 cm^{-1} pour la combinaison Fe_b/Cr_w et finalement l'interaction la plus fortement antiferromagnétique est associée à la combinaison Fe_b/Fe_w . De même, la constante d'échange J_{ww} , liée à l'interaction aile-aile, dépasse les -5 cm^{-1} uniquement dans le cas des complexes de papillon comportant quatre cations Fe^{III} .

De manière général, la contribution antiferromagnétique aux interactions d'échange des orbitales de symétrie t_{2g} est faible, voir combinaison Cr_b/Cr_w . Les populations de densité de spin sur les cations Cr^{III} confirment cette participation très faible des orbitales t_{2g} dans un mécanisme d'échange au travers des ponts oxo, car elles correspondent à une délocalisation électronique négligeable, inférieure à $0,03 e^-$. Par contre, les constantes d'échange J_{wb} fortes obtenues pour les combinaisons Cr_b/Fe_w et Fe_b/Cr_w et les constantes

d'échange J_{wb} faibles obtenues pour les combinaisons Mn_b/Cr_w , Cr_b/Mn_w , impliquent une interaction d'échange entre les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et les orbitales de symétrie t_{2g} . Cette interaction est rendu possible par la symétrie imparfaite des cations hexacoordinés. On retrouve toutefois l'interaction J_{wb} la plus forte quand les orbitales $d_{x^2-y^2}$ sont occupées dans les quatre cations, c'est à dire pour la combinaison Fe_b/Fe_w . Finalement, le fait que l'interaction body-body ne soit fortement antiferromagnétique que pour les cas où les deux cations du centre ont une configuration électronique d^4 implique que la contribution antiferromagnétique est due au recouvrement entre les deux orbitales de type d_{z^2} des cations du centre et que le recouvrement entre les orbitales $d_{x^2-y^2}$, quand elles sont occupées, correspond à une interaction ferromagnétique du même ordre de grandeur. Pour cette raison, on obtient des constantes d'échange J_{bb} similaires pour deux cations centraux Cr^{III} ou Fe^{III} . Cela explique alors pourquoi on rencontre parfois des interactions d'échange ferromagnétiques pour deux cations Fe^{III} liés par un double pont de type oxo.

Conclusion

Les propriétés magnétiques des complexes de type papillon de manganèse sont ainsi plus difficiles à interpréter que celles des complexes de fer. Nous avons vu au Chapitre IV, que l'interaction d'échange aile-cœur J_{wb} est largement plus forte que les autres dans les complexes de fer et prédomine ainsi les propriétés magnétiques. Dans les complexes papillon de manganèse, les constantes d'échange calculées pour cinq complexes montrent que l'interaction d'échange cœur-cœur est la plus forte, avec une constante d'échange J_{bb} autour de -50 cm^{-1} , mais se retrouve en compétition avec les différentes interactions d'échange aile-cœur avec J_{wb} autour de -15 cm^{-1} . Par conséquent, les premiers états excités sont très proches en énergie de l'état fondamental. Cela se traduit effectivement dans les mesures expérimentales de la susceptibilité magnétique qui chutent à très basse température où de nombreux autres effets peuvent aussi intervenir.

Les constantes d'échange calculées pour différents complexes papillon de manganèse correspondent à des simulations de l'évolution du produit χT en fonction de la température, en excellent accord avec les mesures expérimentales et reproduisent correctement l'état fondamental de quatre des cinq complexes. Nous avons de plus montré,

que l'état fondamental singulet du complexe C était correctement reproduit si l'on considère quatre interactions aile-cœur différentes et une interaction aile-aile non nulle, puisque s'il l'on fixe les quatre interactions aile-cœur identiques et l'interaction aile-aile nulle, ces deux approximations aboutissent l'une comme l'autre à un état fondamental non singulet. Il fut malheureusement impossible d'effectuer une étude magnétostructurale pour cette famille de complexe car la substitution des pont carboxylato liants les cations des cœur et des ailes par des ligands terminaux hydroxyde ou eau, affectent beaucoup l'ensemble des constantes d'échange calculées. Nous avons ainsi pu évaluer le rôle négligeable du pont liant carboxylato entre les deux cations du centre et le rôle important des six ponts liants carboxylato qui relie les cations des ailes aux cations du cœur.

Finalement, nous avons étudié l'influence de la configuration électronique des cations sur les constantes d'échange. Nous avons ainsi étudié une série de complexes modèles possédant différentes combinaisons de cations Cr^{III} , Mn^{III} ou Fe^{III} pour le cœur et pour les ailes. D'après cette étude, il ressort que les interactions d'échange entre orbitales de type t_{2g} sont très faibles, comme pour le complexe Cr_b/Cr_w . Il apparaît aussi que l'interaction cœur-cœur antiferromagnétique forte calculée pour les complexes de manganèse est liée aux orbitales de type d_{z^2} perpendiculaires au plan du double pont oxo, à l'image de toutes les combinaisons possédant deux cations du centre Mn^{III} . Au contraire, l'interaction d'échange aile-cœur dépend elle, essentiellement des orbitales $d_{x^2-y^2}$, car J_{wb} est fortement antiferromagnétique uniquement dans les complexes où apparaissent deux cations Fe^{III} . Finalement, l'interaction d'échange J_{bb} , faible pour les systèmes ayant deux cations de cœur de configuration d^3 et d^5 mais fortes quand les cations sont de configuration d^4 , implique que la contribution des orbitales $d_{x^2-y^2}$ dans l'échange cœur-cœur est ferromagnétique et compense ainsi la contribution antiferromagnétique des orbitales d_{z^2} . Il est possible ainsi d'expliquer les différentes constantes d'échange obtenues pour les complexes papillon de fer et de manganèse. De plus, cette interaction ferromagnétique entre les orbitales $d_{x^2-y^2}$ au travers du double pont oxo, permet d'envisager dans le cas où les déformations de Jahn-Teller correspondent à des orbitales d_{z^2} dans le plan du double pont oxo, une interaction ferromagnétique possible entre deux cations Mn^{III} .

Références

- [1] J. B. Vincent, C. Christmas, J. C. Huffman, G. Christou, H. R. Chang, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 236.
- [2] J. B. Vincent, C. Christmas, H. R. Chang, Q. Y. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2086.
- [3] B. Albela, M. S. El Fallah, J. Ribas, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1037.
- [4] V. A. Grillo, M. J. Knapp, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1818.
- [5] H. H. Thorp, J. E. Sarneski, R. J. Kulawiec, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, G. C. Papaefthymiou, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1153.
- [6] J. K. McCusker, J. B. Vincent, E. A. Schmitt, M. L. Mino, K. Shin, D. K. Coggin, P. M. Hagen, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3012.
- [7] E. Libby, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3486.
- [8] S. Y. Wang, M. S. Wemple, J. Yoo, K. Folting, J. C. Huffman, K. S. Hagen, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1501.
- [9] C. Canada-Vilalta, J. C. Huffman, G. Christou, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1785.
- [10] G. Aromi, S. Bhaduri, P. Artus, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1779.
- [11] P. Chaudhuri, E. Rentschler, F. Birkelbach, C. Krebs, E. Bill, T. Weyhermuller, U. Florke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 541.
- [12] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, 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, H. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. 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, J. A. Pople, Gaussian 03 (Revision C.1), Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, **2003**.
- [14] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [15] Y. Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes*, Éditions de l'École polytechnique, Palaiseau, **2003**.
- [16] E. Ruiz, J. Cirera, S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2649.
- [17] J. Cano, E. Ruiz, S. Alvarez, M. Verdager, *Comments Inorg. Chem.* **1998**, *20*, 27.
- [18] A. Bino, R. Chayat, E. Pedersen, A. Schneider, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 856.
- [19] T. Ellis, M. Glass, A. Harton, K. Folting, J. C. Huffman, J. B. Vincent, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5522.
- [20] W.-Y. Pan, X.-F. Yu, *Chinese J. Chem.* **1994**, *12*, 534.
- [21] S. Donald, K. Terrell, J. B. Vincent, K. D. Robinson, *Polyhedron* **1995**, *14*, 971.

Chapitre VII

Interactions ferromagnétiques dans les complexes Mn_{10} et Mn_{19}

VII.1	Structure des complexes Mn_{10} et Mn_{19}	232
VII.2	Interactions d'échange dans le complexe Mn_{10}	235
VII.3	Interactions d'échange dans le complexe Mn_{19}	244
	Conclusion	249
	Références	251

Jusqu'à présent, nous avons étudié des complexes possédant au plus, une demi-douzaine de cations de métaux de transition. La dimension réduite de ces complexes permet d'établir des corrélations entre la structure du pont et la constante d'échange associée à ce pont. En fonction de la distance et des angles entre les atomes, mais aussi, du nombre de ponts et de leur nature, les constantes d'échange varient énormément. Toutefois, que ce soit avec des atomes de fer ou de manganèse, nous avons vu que l'interaction au travers de ponts oxo est souvent antiferromagnétique. Malheureusement, la présence de telles interactions antiferromagnétiques est un frein important pour la recherche d'aimants unimoléculaires, car le spin à l'état fondamental du complexe ne correspond pas à son maximum possible. Cette situation se réalise uniquement quand toutes les interactions sont ferromagnétiques. Ainsi, dans le cas du complexe paradigmatique Mn₁₂, présenté au premier chapitre, l'état fondamental est de spin $S = 10$ alors que le spin total maximum est $S = 22$.^[1]

La caractéristique la plus remarquable des deux complexes étudiés dans ce chapitre est justement que le comportement magnétique mesuré, est uniquement compatible avec un état fondamental de S haut spin et cela signifie que toutes les interactions entre centres paramagnétiques sont ferromagnétiques. Or, les interactions au sein de ces complexes sont principalement via des ponts oxo, qui nous venons de le voir pendant trois chapitres ont généralement tendance à être antiferromagnétiques. Comme la cause de ce ferromagnétisme est inconnue, il s'agit d'un objet d'étude intéressant. De plus, la taille de ces composés empêche toute détermination expérimentale des constantes d'échange et il est nécessaire d'avoir recours aux outils théoriques pour proposer un modèle détaillé du magnétisme de ces composés. Ainsi nous allons étudier deux complexes polynucléaires de valence mixte Mn^{II}-Mn^{III} dénommées Mn₁₀ et Mn₁₉ et décrits récemment par les groupes de George Christou pour le premier et d'Annie Powell pour le dernier.^[2, 3] Ces deux complexes présentent de nombreux ponts oxo et pourtant cela n'empêche pas le Mn₁₉ d'être particulièrement connu puisque le spin total mesuré pour la molécule à l'état fondamental est de $S = 83/2$, soit le spin moléculaire connu le plus élevé. La mesure de la magnétisation pour ce complexe Mn₁₉ indique sans ambiguïté un état fondamental de haut spin.^[3] Nous avons déjà discuté au Chapitre I, des progrès spectaculaires obtenus dans la recherche d'un spin à l'état fondamental toujours plus élevé, mais ce composé Mn₁₉

représente tout de même un saut important puisque le précédent record était attaché au complexe Mn_{25} au départ de spin $S = 51/2$, puis de spin $S = 61/2$ avec le remplacement de certains ligands, tous deux synthétisés par le groupe de George Christou.^[4,5] Un complexe comme le Mn_{19} , qui comporte plusieurs métaux de transition et un haut spin moléculaire est un objet de synthèse très recherché pour son potentiel comme aimant unimoléculaire, car la relaxation de la magnétisation dépend du produit du spin total S au carré et du paramètre du dédoublement à champ nul D .^[6] Ainsi l'étude de ce complexe est importante, même si dans le cas présent, son anisotropie magnétique est trop faible pour observer un comportement d'aimant unimoléculaire.

Au-delà de leur spin remarquable, les complexes Mn_{10} et Mn_{19} représentent aussi un défi technique en soi. Surtout pour ce dernier, où le calcul des constantes d'échange avec la fonctionnelle hybride B3LYP^[8] devient difficile et d'un coût élevé en temps machine. Alors, dans l'optique de l'étude de complexes plus volumineux, comme le complexe Mn_{25} du prochain chapitre, nous allons avoir recours à plusieurs logiciels de calcul et à deux fonctionnelles.^[7] Par conséquent, les constantes d'échange au sein de ces complexes seront évaluées d'une part avec notre fonctionnelle standard, B3LYP et les logiciels Gaussian^[9] et NWChem^[10] et d'autre part avec la fonctionnelle purement DFT nommée PBE,^[11] présentée rapidement au Chapitre II, avec le logiciel SIESTA.^[12] Ce dernier utilise des fonctions numériques et des pseudopotentiels. Il permet l'étude de complexes très volumineux et donc ces deux complexes sont une bonne occasion pour comparer les résultats obtenus par ces deux approches pour une étude théorique des interactions d'échange au sein de complexes réels et intéressants.

VII.1 Structure des complexes Mn_{10} et Mn_{19}

Les deux complexes polynucléaires de valence mixte Mn^{II} - Mn^{III} étudiés dans ce chapitre furent obtenus récemment par deux groupes différentes.^[2,3] Pourtant, ils présentent un motif commun, le cœur Mn_{10} . Pour cette raison, nous allons présenter leurs structures moléculaires ensemble et cela permet de visualiser plus facilement la structure du complexe Mn_{19} .

Le complexe Mn₁₀, de formule générale $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_4(\text{N}_3)_4(\text{hmp})_{12}]^{2+}$, ou l'abréviation *hmpH* désigne le ligand 2-(hydroxyméthyl)pyridine, est un composé très original.^[2] Sa structure est représentée dans la Figure 1a. Cette molécule comprend quatre cations Mn^{II} et six cations Mn^{III} et l'originalité de ce composé réside dans la conformation qu'adoptent ces dix centres paramagnétiques. Les quatre cations Mn^{II}, les sphères de couleur jaune, forment un grand tétraèdre avec sur chaque arête un cation Mn^{III}, en rose, voir Figure 1b.

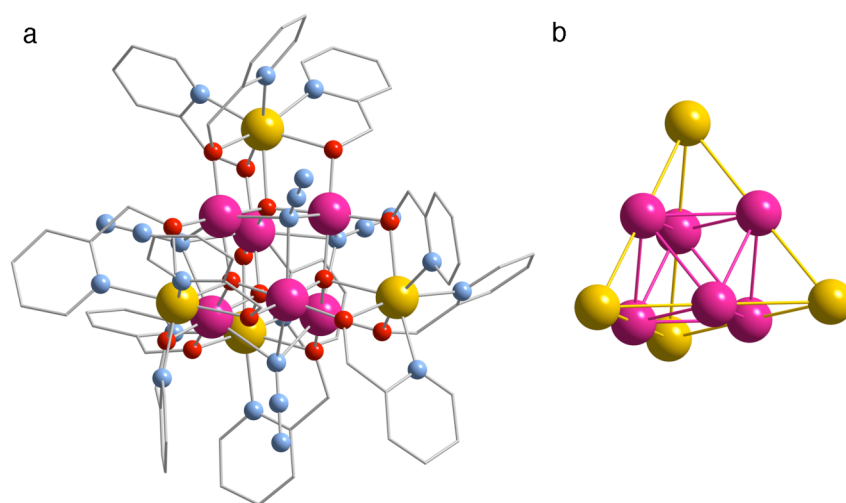


Figure 1. Représentation de la structure moléculaire du complexe Mn₁₀ (a) et de la disposition des cations métalliques (b). Les sphères jaunes, roses, rouges et bleues correspondent respectivement aux cations Mn^{II} et Mn^{III} et aux atomes d'oxygène et d'azote, les atomes de carbone sont représentés en cylindre et les atomes d'hydrogène sont masqués.

Les sommets Mn^{II} sont heptacoordinés et sont reliés aux arêtes Mn^{III} par un pont liant μ_4 -oxo à l'intérieur et à l'extérieur, par le groupement alcool du ligand *hmp*. Ces cations Mn^{III} situés aux arêtes, forment de fait, un octaèdre à l'intérieur du supertétraèdre.^[13] Les arêtes Mn^{III} sont hexacoordinées, adoptant une géométrie octaédrique déformée. Par conséquent, les deux états d'oxydation sont parfaitement localisés car les cations Mn^{III} des arêtes présentent une claire distorsion de Jahn-Teller avec une distance longue pour les liaisons axiales Mn^{III}-azido, $d(\text{Mn}\cdots\text{N}) = 2,412 \text{ \AA}$, bien plus longues que les distances de liaisons équatoriales Mn^{III}-oxo, $d(\text{Mn}\cdots\text{O}) = 1,907 \text{ \AA}$ et $1,889 \text{ \AA}$. Les ligands μ_3 -1,1,1-N₃ couvrent les quatre faces de l'octaèdre formé par les

cations Mn^{III} et qui ne sont pas occupées par les cations Mn^{II} . Au contraire, les sommets Mn^{II} présentent des distances de liaisons plus longues et aucune déformation de type Jahn-Teller. Ces cations Mn^{II} sont chacun doublement liés à trois ligands *hmp*, d'une part, par les atomes d'oxygène avec $d(\text{Mn}\cdots\text{O}_{hmp}) = 2,233 \text{ \AA}$ et d'autre part, par les atomes d'azote, $d(\text{Mn}\cdots\text{N}_{hmp}) = 2,295 \text{ \AA}$. Finalement, la septième liaison correspond à un pont $\mu_4\text{-O}$ à une distance de $2,309 \text{ \AA}$. Rajoutons que ce superbe supertétraèdre peut être synthétisé à partir de deux composés mononucléaires différents, soit du nitrate de manganèse(II) soit du perchlorate de manganèse(II), mélangés à une solution de ligand. Les deux réactifs aboutissent à des cristaux isostructuraux où ne change que la nature du contre ion.

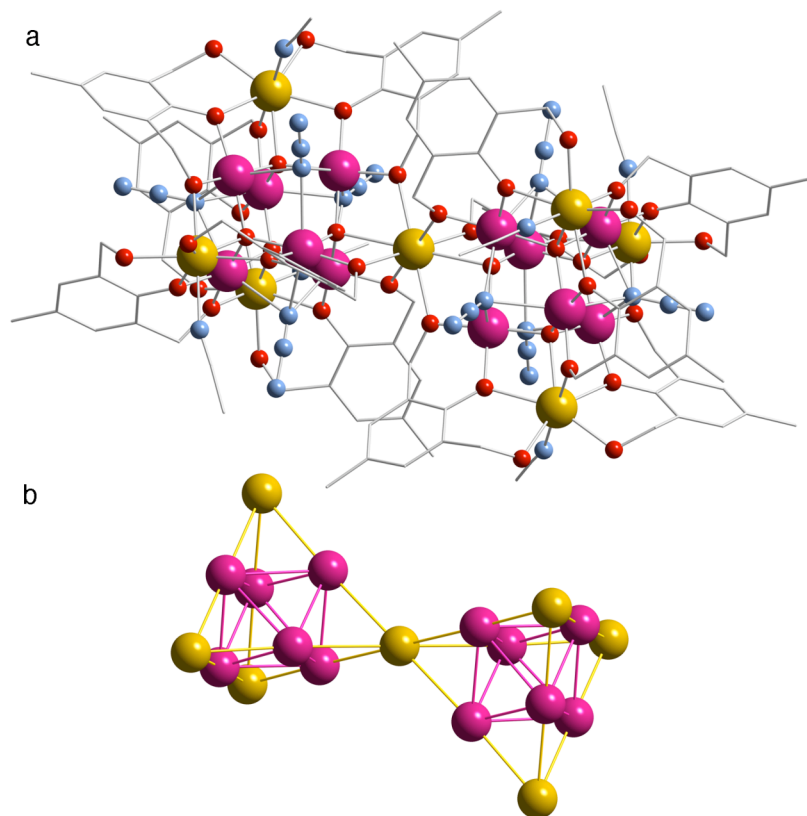


Figure 2. Représentation de la structure moléculaire du complexe Mn_{19} (a) et de la disposition des cations métalliques (b). Les sphères jaunes, roses, rouges et bleues correspondent respectivement aux cations Mn^{II} et Mn^{III} et aux atomes d'oxygène et d'azote, les atomes de carbone sont représentés en cylindre et les atomes d'hydrogène sont masqués.

Le complexe Mn_{19} est représenté dans la Figure 2a. La disposition des métaux au sein de la structure est schématisée dans la Figure 2b. Elle souligne la similitude entre les

complexes Mn₁₀ et Mn₁₉, car ce dernier peut tout simplement être décrit comme le résultat de la condensation de deux cœurs Mn₁₀ partageant un des sommets Mn^{II}. La formule générale de ce composé est [Mn^{III}₁₂Mn^{II}₇(μ₄-O)₈(N₃)₈(*hmp*)₁₂(MeCN)₆]²⁺, avec H₂*hmp* pour désigner 2,6-bis(hydroxyméthyl)-4-méthylphénol.^[3] De fait, la synthèse de ce composé varie principalement, de celle du complexe Mn₁₀, par l'utilisation d'un ligand terminal différent, ici un triolcool. Par conséquent, les distances et les angles à l'intérieur des deux motifs Mn₁₀ au sein du complexe Mn₁₉ sont légèrement différents de ceux qui sont observés dans la molécule Mn₁₀.

Toutefois, le complexe Mn₁₉ est aussi original dans la coordination des ses cations, car si la coordination des sommets Mn^{II} et des arêtes Mn^{III} est similaire au complexe Mn₁₀, celle du cation Mn^{II} central, partagé par les deux motifs, présente une coordination huit dans un arrangement cubique fort peu commun. De même, le type de ponts liants est conservé, mais les distances de liaisons reflètent la perte de symétrie. Ainsi les distances de liaisons Mn^{III}-azido s'échelonnent entre 2,363 Å et 2,500 Å et les distances équatoriales Mn^{III}-oxo entre 1,878 Å et 1,929 Å. Les distances de liaisons les courtes qui mettent en jeu les cations Mn^{II} est de 2,184 Å pour les sommets et 2,345 Å pour le cation central. Cette perte de symétrie compliquera le travail théorique par une multiplication des chemins d'échange différents.

VII.2 Interactions d'échange dans le complexe Mn₁₀

La mesure expérimentale du produit χ_{MT} , représenté dans la Figure 3, est de 53,78 cm³Kmol⁻¹ à 300 K et augmente jusqu'à la valeur maximale à 10 K de 231,56 cm³Kmol⁻¹.^[2] Cela indique une interaction ferromagnétique, notamment, si l'on compare simplement la valeur de χ_{MT} à température ambiante avec la valeur théorique, de 35,5 cm³Kmol⁻¹, calculée pour ces dix cations isolés avec $g = 2,0$. Au vu des résultats expérimentaux, les auteurs ont proposé un modèle où tous les moments magnétiques locaux sont alignés, ce qui correspond à un spin $S = 22$.

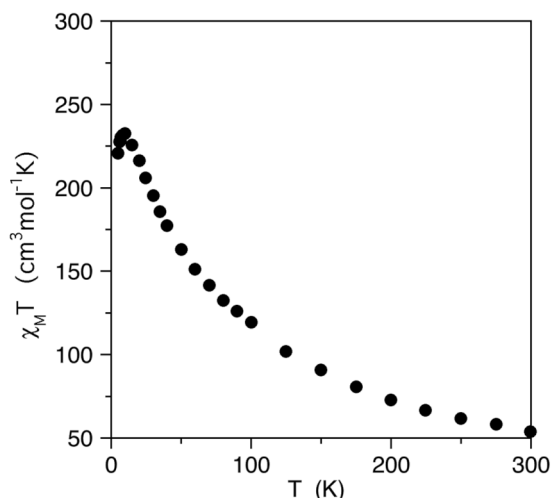


Figure 3. Mesure expérimentale de la dépendance en température du produit χT pour le complexe Mn_{10} .

Lors de la présentation de la structure du complexe Mn_{10} , nous avons souligné que celui-ci est hautement symétrique. Ainsi, l'étude des interactions d'échange dans ce dernier est bien plus simple que pour le cas du Mn_{19} qui sera traité par la suite. Dans le complexe Mn_{10} , on distingue uniquement deux interactions différentes, schématisées dans la Figure 4. La première interaction, notée J_a , correspond au double pont $(\mu_4-O)(\mu_3-1,1,1-N_3)$ reliant les cations Mn^{III} des arêtes. Elle est indiquée en trait bleu dans la Figure 4. Stamatatos *et al.* attribuent précisément, l'existence d'interactions ferromagnétiques à la présence de ces ligands azido,^[2] car ils sont connus pour favoriser des interactions ferromagnétiques dans les complexes dinucléaires.^[14] La seconde interaction correspond au double pont $(\mu_4-O)(\mu_2-OR)$ reliant les cations Mn^{II} des sommets aux cations Mn^{III} des arêtes. Elle est notée J_b et est représentée par des traits de couleur rouge dans la Figure 4. L'hamiltonien effectif de Heisenberg-Dirac-Van Vleck s'écrit pour ce système :

$$\hat{H} = -J_a [\hat{S}_5 \hat{S}_6 + \hat{S}_5 \hat{S}_7 + \hat{S}_5 \hat{S}_8 + \hat{S}_5 \hat{S}_{10} + \hat{S}_6 \hat{S}_7 + \hat{S}_6 \hat{S}_8 + \hat{S}_6 \hat{S}_9 + \hat{S}_7 \hat{S}_9 + \hat{S}_7 \hat{S}_{10} + \hat{S}_8 \hat{S}_9 + \hat{S}_8 \hat{S}_{10} + \hat{S}_9 \hat{S}_{10}] \quad (1)$$

$$-J_b [\hat{S}_1 \hat{S}_5 + \hat{S}_1 \hat{S}_6 + \hat{S}_1 \hat{S}_7 + \hat{S}_2 \hat{S}_5 + \hat{S}_2 \hat{S}_8 + \hat{S}_2 \hat{S}_{10} + \hat{S}_3 \hat{S}_6 + \hat{S}_3 \hat{S}_8 + \hat{S}_3 \hat{S}_9 + \hat{S}_4 \hat{S}_7 + \hat{S}_4 \hat{S}_9 + \hat{S}_4 \hat{S}_{10}]$$

où \hat{S}_i représentent les opérateurs de spin locaux de chacun des centres paramagnétiques.

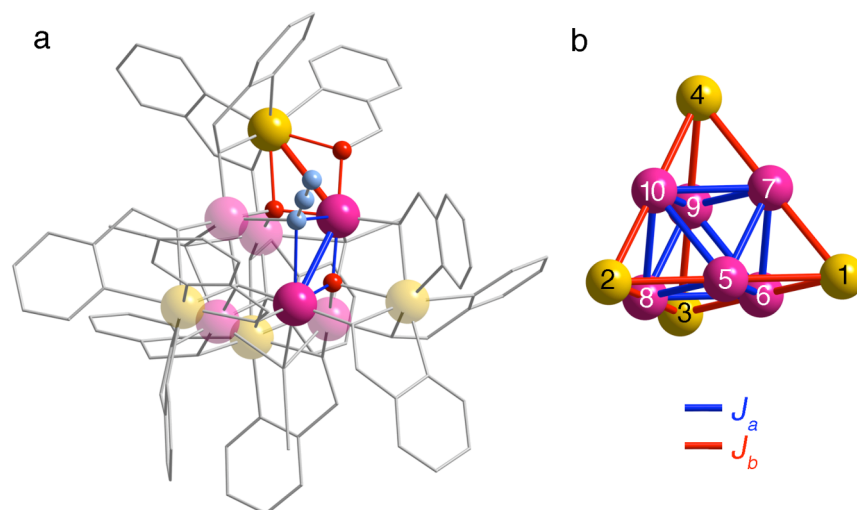


Figure 4. Détail des chemins d'échange (a) et schéma des interactions au sein du complexe Mn₁₀ (b). Les traits bleus correspondent à l'interaction J_a où intervient le ligand azido et les traits rouges à J_b .

La molécule $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_4(\text{N}_3)_4(\text{hmp})_{12}]^{2+}$ dans son entier contient 194 atomes et avec une base tous électrons de qualité triple- ζ pour les métaux et double- ζ pour les autres atomes, cela correspond à plus de 2000 fonctions atomiques. Par conséquent, le calcul des énergies des configurations de spin représente un coût informatique élevé quand on utilise une fonctionnelle hybride et des fonctions d'ondes de type gaussienne. Comme par la suite, nous allons étudier des systèmes plus volumineux encore, il est intéressant de comparer les résultats obtenus par cette méthode éprouvée^[15, 16] avec les résultats de calculs utilisant l'approche des fonctions numériques et la fonctionnelle PBE^[11] car elle permet d'étudier plus facilement et à un moindre coût, les systèmes volumineux. Nous allons donc présenter les résultats obtenus avec ces deux méthodes. Les valeurs théoriques pour ces deux constantes d'échange sont reportées dans le Tableau 1, avec les différents paramètres structuraux correspondants. Nous avons calculé en fait, cinq distributions de spin pour vérifier la stabilité des résultats et le système d'équations associé est placé en Annexe. On observe tout d'abord, que les deux méthodes de calcul produisent des résultats similaires et dans les deux cas, les constantes d'échange sont toutes positives. Cela coïncide bien avec un état fondamental attendu de $S = 22$. De plus, dans les deux cas, l'interaction la plus ferromagnétique correspond effectivement au double pont oxo-azido (J_a). Toutefois, l'interaction J_b au travers du double pont oxo-alkoxo entre les cations Mn^{II} et Mn^{III} fournit aussi une interaction ferromagnétique faible.

Tableau 1. Constantes d'échange (J en cm^{-1}) et population de spin atomique (ρ) calculées avec la fonctionnelle PBE et le logiciel SIESTA ainsi que la fonctionnelle B3LYP et le logiciel Gaussian. Les distances de liaison (en Å) et les angles de liaisons (en degrés) associés aux chemins d'échange sont aussi rapportées.

	Ponts liants	Mn...Mn	Mn-X ^a	Mn-X-Mn	J_{PBE}	J_{B3LYP}
J_a	$\mu_4\text{-O}, \mu_3\text{-N}_3$	3,239	1,907 2,416	116,3 84,2	23,2	15,9
J_b	$\mu_4\text{-O}, \mu_2\text{-OR}$	3,267	1,907 1,889 2,308 2,233	101,2 104,5	3,7	1,6
$\rho(\text{Mn}^{\text{II}})$					4,67	4,88
$\rho(\text{Mn}^{\text{III}})$					3,84	3,94

^a Les valeurs en italiques sont associées aux cations Mn^{II} .

Ces résultats soulèvent quelques interrogations. Tout d'abord, le complexe Mn_{10} existe avec différents contre ions pour un magnétisme identique et par défaut, la structure calculée correspond à la molécule chargée, sans contre ions. Afin d'évaluer tout de même leur possible influence sur la densité électronique et donc sur les interactions magnétiques, nous avons calculé aussi les constantes d'échange pour un Mn_{10} accompagné de deux contre ions perchlorate. Les nouvelles constantes d'échange sont indiquées dans le Tableau 2 et il apparaît que l'influence des contre ions semble bien négligeable.

Tableau 2. Constantes d'échange (J en cm^{-1}) et population de spin atomique (ρ) calculées avec la fonctionnelle PBE et le logiciel SIESTA, pour le complexe Mn_{10} , avec contre ions, sans azido et avec les azido remplacés par des ponts hydroxo ou thiocyanato.

	molécule complète	+ 2 ClO_4^-	- 4 N_3^-	+ 4 OH^-	+ 4 NCS^-
J_a	23,2	23,6	-7,7	19,0	20,3
J_b	3,7	3,3	9,0	3,7	4,1
$\rho(\text{Mn}^{\text{II}})$	4,67	4,66	4,58	4,66	4,66
$\rho(\text{Mn}^{\text{III}})$	3,84	3,84	4,03	3,88	3,83

Cependant, la question principale concerne le rôle du groupement azido sur l'interaction J_a . Car pour des complexes dinucléaires, le pont azido en coordination μ_3 -1,1,1 est l'un des seuls, sinon l'unique pont, qui favorise presque toujours des interactions ferromagnétiques pour les systèmes dinucléaires.^[14] Dans le cas du Mn₁₀, la distance Mn...N est particulièrement longue, 2,416 Å, pour un cation hexacoordiné. Si ce pont joue un rôle négligeable, il est théoriquement possible de retirer le ligand azido sans affecter la densité électronique sur le métal. Les calculs sur un complexe Mn₁₀, où les azido furent supprimés, démontrent au contraire que la présence de l'azido est importante pour le signe de la constante puisque l'interaction J_a devient alors antiferromagnétique (voir Tableau 2). Le ligand azido joue par conséquent, un rôle essentiel dans le ferromagnétisme du composé, malgré la distance Mn...N longue. Toutefois, si nous remplaçons le ligand azido par un pont hydroxo ou thiocyanato, voir Tableau 2, les constantes d'échange obtenues démontrent qu'il ne s'agit pas d'une caractéristique intrinsèque de l'azido mais plutôt une conséquence de la structure du pont. Ainsi, avec un pont μ_3 -OH, l'interaction J_a calculée est à peine moins ferromagnétique avec une constante d'échange de +19,0 cm⁻¹ au lieu de +23,2 cm⁻¹. D'ailleurs, le pont hydroxo peut présenter ce type de coordination, comme nous le verrons au chapitre suivant avec le complexe Mn₂₅. Nous avons aussi remplacé l'azido par un ligand thiocyanato auquel on associe généralement une interaction très faible, mais qui au final fournit des constantes d'échange très proches de la structure originelle. Il faut donc bien rechercher, la cause du ferromagnétisme de cette interaction, dans les distances de liaison Mn...N longues dues à la déformation Jahn-Teller plutôt que dans la nature du ligand. Cette influence limitée de la nature du ligand est confirmée par une autre structure similaire à ce complexe Mn₁₀, qui fut synthétisé récemment par Euan Brechin *et al.*^[17] Elle ne possède pas de ligands azido mais à leurs places des groupements hydroxo et bromure, voir Figure 5. Les positions de ces deux groupements sont désordonnés. Malgré ce désordre dans la structure, les mesures expérimentales du magnétisme de ce composé ont confirmé les calculs précédents, puisque l'état fondamental expérimental reste la configuration haut spin $S = 22$.

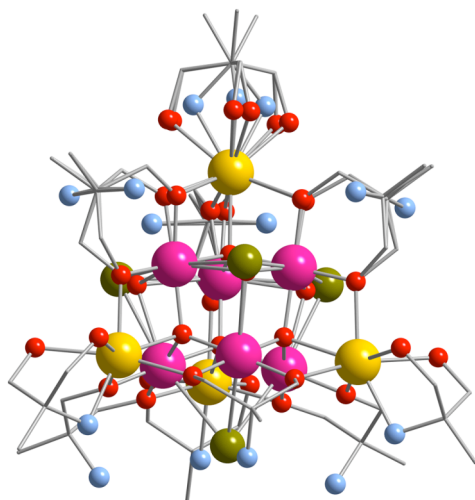


Figure 5. Représentation de la structure moléculaire avec désordre, du second complexe Mn_{10} .^[17] Les sphères jaunes, roses, rouges, bleues et vertes correspondent respectivement aux cations Mn^{II} et Mn^{III} et aux atomes d'oxygène, d'azote et de brome, les atomes de carbone sont représentés en cylindre et les atomes d'hydrogène sont masqués.

Finalement, il reste la question du ferromagnétisme de l'interaction J_b . Cette interaction faiblement ferromagnétique est un résultat surprenant car un double pont oxoalkoxo est généralement associé, pour des cations Mn^{II} , à des couplages antiferromagnétiques. Mais dans le complexe Mn_{10} , cette interaction J_b concerne des cations Mn^{II} et Mn^{III} . La suppression de la contribution antiferromagnétique due à l'une des interactions e_g-e_g dans le cas du système avec cation Mn^{III} peut justifier cette interaction ferromagnétique. De plus, les cations Mn^{II} des sommets sont heptacoordinés, par conséquent les distances $Mn^{II}-L$ sont plus longues, elles dépassent les 2,23 Å. Finalement, on peut souligner que les rares complexes dinucléaires, de valence mixte Mn^{II} et Mn^{III} , liés par des ponts alkoxo, décrits dans la littérature, présentent des interactions ferromagnétiques faibles, en accord avec la valeur calculée pour la constante J_b .^[18, 19] Il est difficile de vérifier l'importance de la distance de liaison $Mn-L$ par une étude magnétostructurale à l'intérieur d'un complexe de près de deux cents atomes. Nous avons tout de même employé un complexe modèle, où nous avons réduit les distances de liaison $Mn-O$ à 2,08 Å et l'interaction J_b devient alors légèrement antiferromagnétique.

L'analyse des populations de densité de spin, reportées dans les Tableaux 1 et 2, indique une forte localisation de la densité de spin sur les atomes métalliques et particulièrement pour les cations Mn^{III}. Il faut préciser que nous avons rapporté les populations de densité de spin avec deux décimales afin de pouvoir apprécier les légères variations entre les différentes structures. De même il faut souligner que de manière générale, la densité de spin par électron célibataire, perdue par le métal, diminue quand le nombre d'électrons célibataires augmente. Ainsi, pour un cation Cu^{II} ou Ni^{II}, on observe une fraction de densité de spin perdue autour de 0,3-0,4 par électron. Alors que pour les cations Mn^{III}, la densité délocalisée est de 0,16 soit 0,04 par électron.^[20]

Cela peut s'expliquer par la configuration $t_{2g}^3 e_g^1$ des cations Mn^{III}, avec trois électrons célibataires dans des orbitales non liantes et un électron dans l'orbitale antiliante M-N d_{z^2} . Les orbitales non liantes seront très peu délocalisées et comme la distance Mn...N est longue, l'orbitale antiliante sera aussi faiblement délocalisée vers les ligands, car il y aura un faible mélange entre les orbitales de l'azote avec cette orbitale d du cation dans l'orbitale moléculaire responsable de la délocalisation de spin.

De même, la coordination élevée des sommets Mn^{II} implique des distances longues Mn^{II}...O et donc une forte localisation sur le métal. Nous avons vu précédemment qu'une forte délocalisation de la densité de spin implique une interaction antiferromagnétique et donc inversement, cette forte localisation de la densité de spin favorise une interaction ferromagnétique. Cette localisation s'apprécie dans la représentation de la densité de spin calculée pour ce complexe Mn₁₀ à l'état fondamental $S = 22$, voir Figure 6. On observe ainsi cette forte localisation sur les cations métalliques et des contributions des ponts liants très faibles à cause de ces longues distances métal ligands.

Comme attendu, les cations Mn^{II} présentent une distribution de spin presque sphérique alors que la distribution de spin des cations Mn^{III} centraux est légèrement distordue à cause de la configuration électronique d^4 .^[21] Il est possible de détecter une population positive infime sur les ponts oxo et alkoxo alors qu'aucune densité n'est observable sur les ponts liants azido avec la valeur de densité limite choisie.

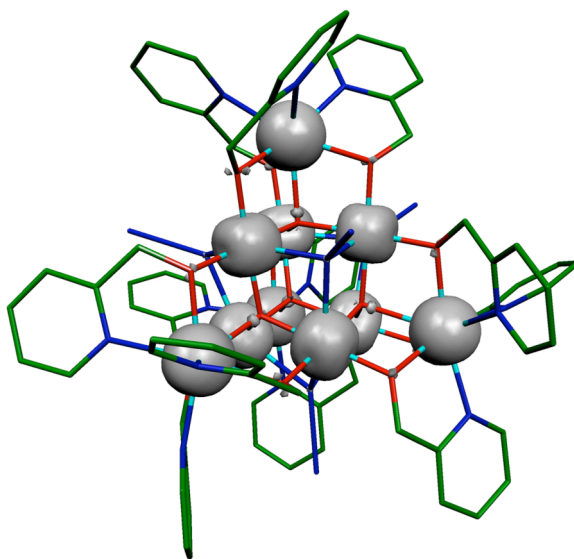


Figure 6. Distribution de la densité de spin pour l'état fondamental $S = 22$ du complexe Mn_{10} , calculée avec la fonctionnelle hybride B3LYP. La surface d'isodensité correspond à une valeur de $0,03 \text{ e}^-/\text{bohr}^3$ (les surfaces claires indiquent une densité de spin positive et aucune densité négative n'apparaît avec la valeur limite employée).

Pour vérifier la pertinence des valeurs calculées pour les constantes d'échange avec ces deux méthodes, nous allons simuler les dépendances de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, pour nos valeurs théoriques et les comparer avec les mesures expérimentales de la susceptibilité. Malheureusement, la taille du système, nous interdit de diagonaliser l'hamiltonien effectif comme nous l'avons fait jusqu'à présent, car la dimension de la matrice dépasse nos capacités informatiques actuelles. En remplacement, nous allons combiner deux méthodes, dont les résultats sont présentés dans la Figure 7. La première méthode correspond à une diagonalisation exacte des matrices correspondant uniquement aux états de spin de plus basses énergies. Comme le système est ferromagnétique, cela correspond aux états de plus haut spin, qui justement correspondent aux blocs les plus petits de la matrice totale. En pratique, la diagonalisation fut réalisée pour l'ensemble des états de spin compris entre $S = 22$ et $S = 12$. Cette diagonalisation est censée représenter le comportement magnétique à basse température, quand seuls les états de plus basses énergies sont peuplés. Le comportement à plus haute température est simulé par une méthode de Monte-Carlo quantique. Parmi les méthodes de Monte-Carlo quantiques existantes, fut choisie la méthode de la maille découplée proposée par Homma

et al.^[22, 23] décrite au Chapitre II. Les simulations furent effectuées avec $5 \cdot 10^5$ pas. Cette méthode Monte-Carlo quantique est généralement prise à défaut pour des températures très basses.^[24] Elle donc remplacée alors par les valeurs obtenues par la diagonalisation exacte, d'où l'intérêt de cumuler ces deux approches.

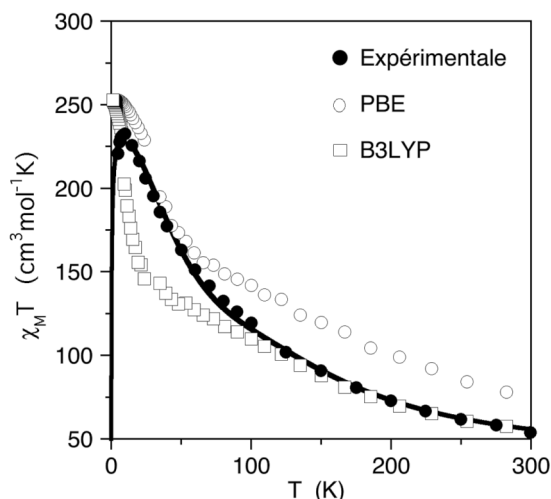


Figure 7. Évolution du produit χT en fonction de la température pour le complexe Mn₁₀. Les points noirs correspondent aux valeurs expérimentales. Les valeurs théoriques B3LYP (carrés) et PBE (ronds vides) sont obtenues à partir d'une méthode combinant une diagonalisation exacte (basses températures) et des simulations Monte-Carlo quantiques (hautes températures).

Dans la Figure 7, on remarque que les valeurs expérimentales sont encadrées par nos deux méthodes théoriques. À température ambiante, la méthode B3LYP représente mieux le comportement expérimental alors qu'à basse température, c'est l'approche PBE qui jouxte le plus les mesures expérimentales. Le comportement différent pour ces deux ensembles de constantes d'échange laisse penser que l'interaction la plus forte J_a , qui domine le comportement à haute température, est mieux reproduite par les calculs B3LYP, alors que l'interaction J_b plus faible, qui voit son importance relative grandir quand la température diminue, est mieux prédite par la fonctionnelle PBE combinée aux fonctions d'ondes numériques. Pour vérifier cela, les données expérimentales furent ajustées avec la même méthode combinée du Monte-Carlo quantique et de la diagonalisation exacte de certains états. Le meilleur ajustement confirme notre hypothèse avec une constante $J_a = 16,7 \text{ cm}^{-1}$, qui contrôle le comportement magnétique à haute température, proche de la

valeur B3LYP et $J_b = 2,5 \text{ cm}^{-1}$ intermédiaire entre les deux approche, avec un $g = 1,943$. À très basse température, la chute du produit χT est représentée par une interaction intermoléculaire $\theta = -0,20 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 2,8 \cdot 10^{-4}$). À partir des valeurs propres calculées par la diagonalisation exacte des blocs de plus petite taille, l'état fondamental est bien pour les deux fonctionnelles, celui de $S = 22$ avec un premier état excité $S = 21$, à $18,4$ et $5,4 \text{ cm}^{-1}$ respectivement pour les fonctionnelles PBE et B3LYP. Ces simulations soulignent de nouveau, la forte sensibilité du comportement magnétique pour des différences de quelques nombres d'ondes dans les constantes d'échange et aussi, comment par des calculs théoriques, il est possible d'obtenir des constantes d'échange inaccessibles par les méthodes traditionnelles.

VII.3 Interactions d'échange dans le complexe Mn_{19}

Passons à présent à l'étude du complexe Mn_{19} . Dans ce complexe, on retrouve les deux mêmes catégories d'interactions magnétiques entre $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{III}}$ et $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}$. Mais comme le système est moins symétrique que le précédent, chacun de ces deux types d'interaction se divise désormais en quatre interactions différentes. La Figure 8 propose un schéma couleur de ces huit interactions, où les traits pleins représentent les interactions $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{III}}$ notée J_1 à J_4 et les lignes discontinues correspondent aux interactions $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}$, J_5 à J_8 . L'hamiltonien effectif de ce système s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & -J_1[\hat{S}_2\hat{S}_5 + \hat{S}_3\hat{S}_6 + \hat{S}_4\hat{S}_7 + \hat{S}_{11}\hat{S}_{15} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{16} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{14}] \\
 & -J_2[\hat{S}_2\hat{S}_6 + \hat{S}_3\hat{S}_7 + \hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_{11}\hat{S}_{14} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{15} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{16}] \\
 & -J_3[\hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_{11}\hat{S}_{12} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{13} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{13}] \\
 & -J_4[\hat{S}_5\hat{S}_6 + \hat{S}_5\hat{S}_7 + \hat{S}_6\hat{S}_7 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{15} + \hat{S}_{14}\hat{S}_{16} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{16}] \\
 & -J_5[\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_1\hat{S}_{11} + \hat{S}_1\hat{S}_{12} + \hat{S}_1\hat{S}_{13}] \\
 & -J_6[\hat{S}_5\hat{S}_{10} + \hat{S}_6\hat{S}_8 + \hat{S}_7\hat{S}_9 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{16}\hat{S}_{17}] \\
 & -J_7[\hat{S}_2\hat{S}_{10} + \hat{S}_3\hat{S}_8 + \hat{S}_4\hat{S}_9 + \hat{S}_{11}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{17} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{18}] \\
 & -J_8[\hat{S}_5\hat{S}_9 + \hat{S}_6\hat{S}_{10} + \hat{S}_7\hat{S}_8 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{17} + \hat{S}_{16}\hat{S}_{18}]
 \end{aligned} \tag{2}$$

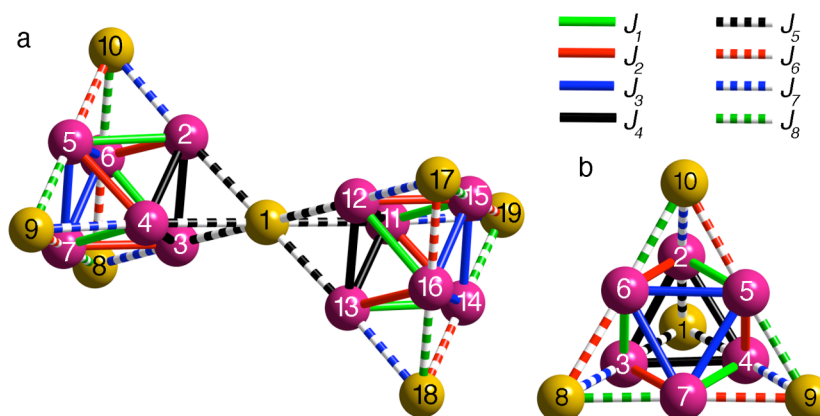


Figure 8. Schéma des interactions d'échange au sein du complexe Mn₁₉. Les traits pleins, correspondant aux interactions J_1 à J_4 sont associés aux chemins d'échange où interviennent la fonction azido et les traits discontinus, les interactions J_5 à J_8 , à ceux où interviennent les ponts oxo et alkoxo.

Au-delà, du défi que représente le calcul d'une molécule comportant trois cent cinquante et un atomes dont dix-neuf cations de métaux de transition ; ce complexe demande plus de travail car il y a plus de constantes d'échange et donc plus de distributions de spin à calculer. Nous avons calculé ainsi neuf distributions de spin différentes et le système d'équations est reporté en Annexe. De plus, peu de logiciels sont prévus pour calculer de tels systèmes avec des fonctions d'onde gaussiennes et une fonctionnelle hybride. Le seul disponible actuellement est NWChem avec lequel les distributions de spin ont été calculées chacune avec 256 processeurs en parallèle de l'ordinateur *Mare Nostrum* du *Barcelona Supercomputing Center*.^[10] Pour information, chaque distribution de spin requiert 3 jours de temps machine avec 256 processeurs. Cela engendra plus de soucis d'ordre technique, que les calculs avec la méthode basée sur les fonctions d'onde numériques du logiciel SIESTA et la fonctionnelle PBE.^[11, 12] Néanmoins, nous avons réussi à obtenir un jeu de constantes d'échange avec ces deux approches. Les constantes d'échange obtenues par ces deux méthodes sont rapportées dans le Tableau 3 accompagnées des paramètres structuraux pertinents. Les interactions sont d'abord regroupées en fonction du pont liant puis sont triées par ordre décroissant de la distance métal-métal. En ce qui concerne les distances métal-ligand, les deux premières correspondent à un même cation et les deux suivantes à l'autre. Les distances longues Mn^{II}⋯N₃ et Mn^{II}⋯L ressortent alors clairement dans ce tableau.

Tableau 3. Constantes d'échange (J en cm^{-1}) et population de spin atomique (ρ) calculées avec la fonctionnelle PBE et le logiciel SIESTA ainsi que la fonctionnelle B3LYP et le logiciel NWChem. Les distances de liaisons (en Å) et les angles de liaisons (en degrés) associés aux chemins d'échange sont aussi rapportés.

	Ponts liants	Mn...Mn	Mn-X ^a	Mn-X-Mn	J_{PBE}	J_{B3LYP}
J_1	$\mu_4\text{-O}, \mu_3\text{-N}_3$	3,311	1,929 2,437 1,923 2,456	118,5 84,4	9,9	3,0
J_2	$\mu_4\text{-O}, \mu_3\text{-N}_3$	3,219	1,929 2,500 1,905 2,456	114,3 81,0	15,7	15,2
J_3	$\mu_4\text{-O}, \mu_3\text{-N}_3$	3,206	1,891 2,500 1,891 2,437	115,9 80,3	16,8	11,3
J_4	$\mu_4\text{-O}, \mu_3\text{-N}_3$	3,185	1,923 2,363 1,904 2,363	112,7 84,7	22,2	14,2
J_5	$\mu_4\text{-O}, \mu_2\text{-OR}$	3,436	1,891 1,854 2,509 2,345	101,8 109,3	3,6	1,9
J_6	$\mu_4\text{-O}, \mu_2\text{-OR}$	3,303	1,923 1,895 2,262 2,362	104,0 101,3	7,2	5,4
J_7	$\mu_4\text{-O}, \mu_2\text{-OR}$	3,298	1,929 1,894 2,262 2,286	103,5 103,8	7,2	3,4
J_8	$\mu_4\text{-O}, \mu_2\text{-OR}$	3,224	1,904 1,878 2,262 2,186	101,1 104,8	5,1	1,6

^a Les valeurs en italiques sont associées aux cations Mn^{II} .

Les données présentées dans le Tableau 3 montrent que toutes les interactions d'échange sont ferromagnétiques quelle que soit la méthode choisie. Elles concordent donc sur l'état fondamental $S = 83/2$ mesuré expérimentalement. Les résultats obtenus avec le logiciel SIESTA et la fonctionnelle PBE coïncident particulièrement bien avec les tendances observées précédemment. Ainsi les interactions J_1 à J_4 , associées aux échanges $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{III}}$ au travers du pont double oxo-azido sont de nouveau les interactions magnétiques les plus fortes, à l'image de l'interaction J_a du complexe Mn_{10} . Les interactions J_5 à J_8 correspondant aux chemins d'échange oxo-alkoxo, comme l'interaction J_b du Mn_{10} , restent très faibles, avec des constantes inférieures à la dizaine de nombres d'onde. Mais la perte de symétrie qui provient de légères différences dans la géométrie du cœur Mn_{10} , aboutit à des constantes différentes pour des ponts semblables ; ainsi la constante J_1 est de $9,9 \text{ cm}^{-1}$ alors que la constante J_4 est de $22,2 \text{ cm}^{-1}$. Pour les quatre premières interactions, les résultats obtenus avec la fonctionnelle PBE, offrent d'ailleurs une corrélation directe entre la distance métal-métal et la valeur de la constante, avec pour une distance longue, une interaction correspondante faible, puis quand la distance diminue, l'interaction devient plus forte. Cette corrélation n'est pas observée pour les constantes les

plus faibles, la constante J_5 associée à la distance la plus longue est effectivement l'interaction la plus faible, mais l'interaction J_8 qui correspond à la distance la plus courte, n'est pas l'interaction la plus forte.

De même, les résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP confirment l'état fondamental ferromagnétique, avec des constantes souvent très proches de l'autre méthode, remarquons cependant trois détails. Tout d'abord, la constante J_1 est plus faible qu'attendue, car si les constantes obtenues avec la fonctionnelle B3LYP sont toujours plus petites que les constantes obtenues avec la fonctionnelle PBE, la constante J_1 est maintenant comparable à une interaction oxo-alkoxo. De plus, il n'y a plus de corrélation directe entre la distance métal-métal et la constante d'échange. Finalement l'interaction J_5 qui concerne le cation Mn^{II} central n'est plus l'interaction la plus faible. Cependant, il est important de rappeler que des différences de quelques nombres d'onde représentent des énergies infimes, car pour rappel 300 cm^{-1} sont équivalents à 1 kcal.mol^{-1} .

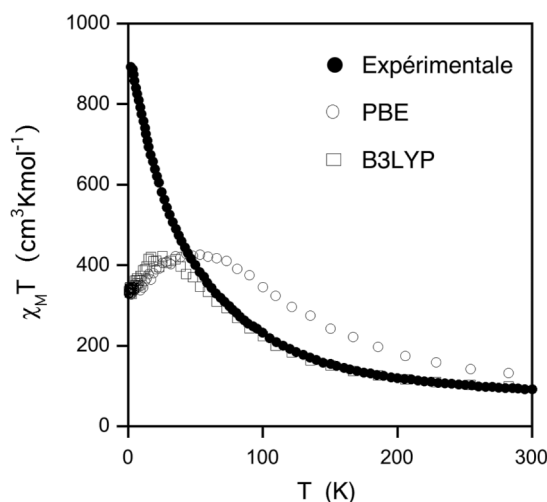


Figure 9. Évolution du produit χT en fonction de la température pour le complexe Mn₁₉. Les points noirs correspondent aux valeurs expérimentales. Les valeurs théoriques calculées avec les fonctionnelles B3LYP (carrés) et PBE (ronds vides) sont obtenues à partir de simulations Monte-Carlo quantiques.

À l'étape de la simulation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, nous sommes de nouveau confronté à l'impossibilité de diagonaliser la matrice, mais cette fois-ci le nombre de blocs diagonalisable n'est pas suffisant pour

apporter une vision pertinente du comportement magnétique à basse température. Cependant, les simulations obtenues par la méthode Monte Carlo quantique avec les constantes d'échange obtenues avec la fonctionnelle B3LYP, sont en excellent accord avec l'expérience jusqu'à 40 K, voir Figure 9. Le comportement des simulations Monte Carlo quantique à basse température démontre l'intérêt de la méthode combinée employée pour le complexe Mn_{10} . La simulation Monte Carlo quantique calculée à partir des valeurs des constantes d'échange obtenues avec la fonctionnelle PBE corrobore la tendance observée pour le complexe Mn_{10} où les constantes obtenues avec la fonctionnelle PBE sont surestimées. On remarque ainsi que les points associés à la fonctionnelle PBE correspondent à un état plus ferromagnétique à cause des constantes J_1 - J_4 obtenues avec la fonctionnelle PBE légèrement plus fortes que leurs équivalents obtenus avec la fonctionnelle B3LYP.

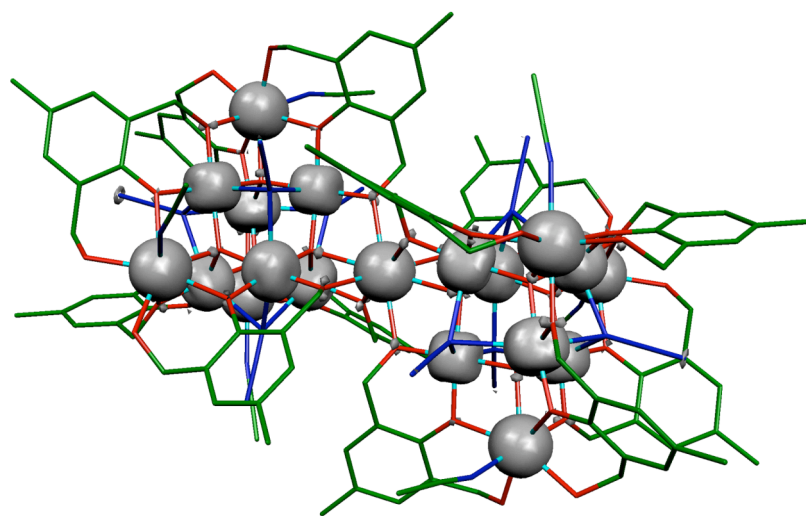


Figure 10. Distribution de la densité de spin pour l'état fondamental $S = 83/2$ du complexe Mn_{19} , calculée avec la fonctionnelle hybride B3LYP. La surface d'isodensité correspond à une valeur de $0,03 \text{ e}^-/\text{bohr}^3$ (les surfaces claires indiquent une densité de spin positive et aucune densité négative n'apparaît avec la valeur limite employée).

Enfin, nous avons tracé dans la Figure 10, la distribution de la densité de spin pour l'état fondamental haut spin du complexe Mn_{19} . Les densités observées au sein des motifs Mn_{10} sont presque identiques à celles du complexe Mn_{10} dans la Figure 4. La densité est fortement localisée sur les métaux. Selon une analyse des populations de Mulliken sur les

solutions obtenues avec la fonctionnelle B3LYP, la densité de spin est légèrement plus localisée, avec 4,88 e⁻, que sur le cations Mn^{II} où la densité est de 4,85 e⁻, à cause de sa coordination élevée qui correspond à des distances de liaison Mn-O plus longues. On mesure aussi sur les cations Mn^{III} des populations de spin fortement localisées avec des valeurs comprises entre 3,85 et 3,88 e⁻. Les distances de liaisons Mn-N longues correspondants aux déformations Jahn-Teller favorisent cette localisation en limitant l'effet de délocalisation au travers de l'orbitale 3d_{z²} du cation Mn^{III}.^[20] On observe de nouveau, une densité sphérique pour une configuration d⁵ et plutôt cubique pour une configuration d⁴.^[21] Les densités de spin délocalisées se situent principalement sur les ponts oxo et alkoxo même si, cette fois-ci il est possible de voir la densité de spin concentrée sur le dernier azote des fonctions azido les plus éloignées du centre.

Conclusion

Le composé Mn₁₉ possède le spin moléculaire $S = 83/2$ à l'état fondamental, le plus haut jamais mesuré. Il représente donc un objet d'étude important pour le domaine de recherche du magnétisme moléculaire. De plus, il présente, comme le complexe Mn₁₀, un haut spin à l'état fondamental et une structure moléculaire assez extraordinaire, très symétrique. Les centres paramagnétiques forment des supertétraèdres plus ou moins parfaits et les coordinations des cations sont inhabituelles avec une configuration cubique pour le Mn^{II} central.

Ces deux complexes représentent aussi un certain défi technique puisque notre méthode de calcul implique un investissement très important en temps machine, avec l'utilisation de logiciels massivement parallélisés, NWChem.^[18] Ainsi, la méthode éprouvée basée des fonctions d'onde gaussiennes et des fonctionnelles hybrides implique un investissement conséquent. Alors, la possibilité d'utiliser une méthode moins coûteuse à partir de pseudopotentiels, de fonctions d'onde numériques et des fonctionnelles purement DFT ouvre la voie à l'étude de complexes toujours plus volumineux. Par conséquent, le fait que ces deux méthodes de calcul aboutissent correctement aux états fondamentaux haut spin est l'un des résultats importants de ce chapitre. Toutes les constantes d'échange sont effectivement positives et les différences entre les deux méthodes ne dépassent jamais

la dizaine de nombres d'onde. Pour simuler la dépendance en température de la susceptibilité magnétique, il a aussi fallu nous adapter car la diagonalisation de l'ensemble de l'hamiltonien effectif dépasse les capacités informatiques actuelles. Mais comme ces complexes sont ferromagnétiques, les états de spin peuplés à très basse température correspondent à des matrices de tailles plus réduites, donc il est possible de simuler la susceptibilité à très basse température avec une diagonalisation des états de spin les plus élevés. Le comportement à haute température est lui correctement décrit par des simulations de type Monte-Carlo quantique. De cette façon, nous avons obtenu des simulations proches des valeurs expérimentales et un ajustement qui confirme que les constantes théoriques donne d'excellentes estimations des interactions effectives.

Le ferromagnétisme de ces composés provient de leurs structures particulières. Nous avons montré que l'interaction ferromagnétique la plus forte, qui correspond à l'échange au travers du pont double oxo-azido, ne doit pas sa nature à une caractéristique intrinsèque du groupement azido mais plutôt aux déformations Jahn-Teller des cations Mn^{III} qui provoquent des distances $Mn \cdots N_3$ longues, puisque l'on obtient un couplage ferromagnétique similaire avec d'autres ligands, par exemple hydroxo ou thiocyanato.

De même, la seconde interaction d'échange entre cations Mn^{II} et Mn^{III} est ferromagnétique. Cela se justifie d'une part, avec la perte de la contribution antiferromagnétique due à un électron e_g de moins pour les cations Mn^{III} et d'autre part, au fait que les cations Mn^{II} soient heptacoordinés ou octacoordinés implique des distances métal ligand longues ce qui diminue la contribution antiferromagnétique. Ces distances de liaisons longues limite la contribution des ligands et favorisent une localisation des densités de spin (Figures 6 et 10) sur les métaux et donc une interaction ferromagnétique.

Références

- [1] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [2] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4134.
- [3] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clerac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926.
- [4] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766.
- [5] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 884.
- [6] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 268.
- [7] E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, J. Tercero, T. Cauchy, C. Massobrio, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*.
- [8] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [9] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, 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, H. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. 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, J. A. Pople, Gaussian 03 (Revision C.1), Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, **2003**.
- [10] E. J. Bylaska, W. A. de Jong, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Aprà, T. L. Windus, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G. I. Fann, H. Früchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, Z. Zhang, *NWChem, A Computational Chemistry Package for*

- Parallel Computers, Version 5.0*", Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA, **2006**.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [12] E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, J. M. Soler, *SIESTA*, 2.0.
- [13] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2005**, 2209.
- [14] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122.
- [15] E. Ruiz, S. Alvarez, A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, Y. Pouillon, C. Massobrio, in *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 2* (Eds.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, p. 227.
- [16] E. Ruiz, *Struct. Bond.* **2004**, *113*, 71.
- [17] M. Manoli, R. D. L. Johnstone, S. Parsons, M. Murrie, M. Affronte, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4456.
- [18] J. S. Bashkin, A. R. Schake, J. B. Vincent, H. R. Chang, Q. Y. Li, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 700.
- [19] A. Gelasco, M. L. Kirk, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1829.
- [20] J. Cano, E. Ruiz, S. Alvarez, M. Verdaguer, *Comments Inorg. Chem.* **1998**, *20*, 27.
- [21] E. Ruiz, J. Cirera, S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2649.
- [22] S. Homma, in *Quantum Monte Carlo Methods in Condensed Matter Physics* (Ed.: M. Suzuki), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, **1993**.
- [23] S. Homma, H. Matsuda, N. Ogita, *Prog. Theor. Phys.* **1986**, *75*, 1058.
- [24] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4767.

Chapitre VIII

Le complexe complexe Mn_{25}

VIII.1	Deux complexes Mn_{25}	258
VIII.2	Quatorze interactions d'échange	262
VIII.3	Dix détails de chemins d'échange	271
VIII.4	Trente-sept interactions d'échange au second voisin	275
	Conclusion	278
	Références	279

Abordons à présent le dernier chapitre, dont l'objet d'étude fut maintes fois cité dans cette thèse. Il s'agit du composé dénommé Mn₂₅, ou plutôt, des composés nommés Mn₂₅. Car, il existe deux complexes Mn₂₅ qui partagent le même cœur, de cations métalliques et de pont oxo. Ils furent tous deux synthétisés à l'Université de Florida à Gainesville aux États-Unis dans le laboratoire de George Christou.^[1-3] L'étude du Mn₂₅ commença peu après la publication du premier complexe, en 2004.^[1] Tout d'abord, parce qu'il établissait, comme nous l'avons déjà dit, un nouveau record pour le spin mesuré à l'état fondamental, avec une valeur proposée expérimentalement de $S = 51/2 \pm 1$.^[1] Puisque que le spin à l'état fondamental du composé Mo₆Mn₉ initialement proposé à $S = 51/2$, s'avéra être en fait de $39/2$.^[4, 5] La deuxième raison de cette étude est que notre groupe n'avait jamais travaillé sur un si grand complexe. La molécule possède vingt cinq cations métalliques et près de trois cents atomes au total.

De plus, le complexe Mn₂₅ existe sous deux formes bien caractérisées, très similaires, mais avec un comportement magnétique assez différent dans les deux cas. Ainsi, la nouvelle structure du composé conserve globalement la disposition des cations métallique et des ponts oxo et remplace principalement les ponts μ_2 -1,1-N₃ par des ponts μ_2 -OR. Pourtant le spin à l'état fondamental augmente indubitablement dans le cas du second complexe, avec un valeur expérimentale proposée de $S = 61/2 \pm 1$ au lieu de $S = 51/2 \pm 1$.^[3] Il s'agit alors du premier cas, où on observe une augmentation du spin de l'état fondamental par le remplacement d'un pont azido par un pont alkoxo. Cela concorde avec la conclusion de l'étude précédente sur les complexes Mn₁₀ et Mn₁₉ où la cause de l'interaction ferromagnétique entre cations Mn^{III} est associée à la géométrie du pont et non à une caractéristique intrinsèque du ligand azido. Par conséquent, ces deux structures Mn₂₅ offrent une opportunité inédite pour une étude magnétostructurale sur des composés réels sans recourt à des molécules modèles.

Le nombre de centres paramagnétiques est conséquent et la symétrie basse de ces composés implique un nombre important d'interactions d'échange différentes. De plus, les mesures expérimentales de la dépendance en température de la susceptibilité magnétique sont incompatibles avec un comportement purement ferromagnétique. Il y aura donc des interactions ferromagnétiques et des interactions antiferromagnétiques. Donc, le calcul de

constantes d'échange par notre méthodologie est le seul recours possible, car il est impossible de proposer à partir des seules mesures expérimentales un ensemble de constantes d'échange pour un si grand nombre d'interactions différentes. Néanmoins, ce système représente un défi certain et de fait, le temps de calcul investi pour ce chapitre dépasse les deux millions d'heures et doit être supérieur à la somme du temps consacré pour le reste de la thèse.

VIII.1 Deux complexes Mn₂₅

Les deux complexes Mn₂₅ présentent des structures fort similaires. Le complexe originel a pour formule $[\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_{18}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_{18}(\text{OH})_2(\text{N}_3)_{12}(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6]^{2+}$ où pdmH₂ représente le ligand pyridine-2,6-diméthanol. Il fut publié pour la première fois en 2004.^[1] Puis très récemment, en 2007, une variante de ce complexe fut synthétisée.^[3] La nouvelle structure a pour formule $[\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_{18}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_{18}(\text{OH})(\text{OMe})(\text{hmp})_6(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6]^{2+}$ où l'acronyme hmp⁻ symbolise le ligand 2-(hydroxyméthyl)pyridine. D'après les auteurs, ce sont les plus volumineux complexes, valence mixte, de manganèse. Ils sont constitués de vingt cinq atomes de manganèse, présents sous trois états d'oxydation différents, Mn^{II}, Mn^{III} et Mn^{IV}. Ces deux molécules sont représentées dans les Figures 1a et 1b et les cations Mn^{II}, Mn^{III} et Mn^{IV} sont figurés par des sphères respectivement de couleur jaune, rose et mauve. Pour simplifier la présentation, nous allons tout d'abord décrire ces structures comme une superposition de cinq couches, voir Figures 1c et 1d. De plus, il faut préciser qu'il y a un centre d'inversion au centre de la molécule que lient les couches des deux extrémités, on peut ainsi considérer la structure comme un empilement ABCBA, voir Figures 1c et 1d.

Trois cations Mn^{II} sont liés par un pont μ_3 -OH central et des ponts μ_3 -OR sur les côtés. Ils forment ainsi un triangle à chaque extrémités (six cations Mn^{II} au total), considéré comme la couche A, voir Figure 1. Directement associés aux cations Mn^{II}, au travers de ponts oxo-alkoxo ou oxo-azido et de ponts μ_4 -oxo à l'intérieur, douze cations Mn^{III} forment deux triangles de six atomes de manganèse chacun. Ces deux grands triangles constituent les deux couches B autour de la couche centrale C (Figure 1). Cette couche centrale C contient finalement, le cation Mn^{IV}, qui coïncide avec le centre

d'inversion, entouré par six cations Mn^{III} formant un hexagone (voir Figure 1). Les couches B et C sont reliées par des ponts μ_3 -oxo et μ_4 -oxo. De fait, l'une des particularités de ce complexe est que son squelette est formé d'un grand nombre de ponts –douze– μ_4 -oxo qui n'existe que dans les complexe compact de nucléarité élevée.

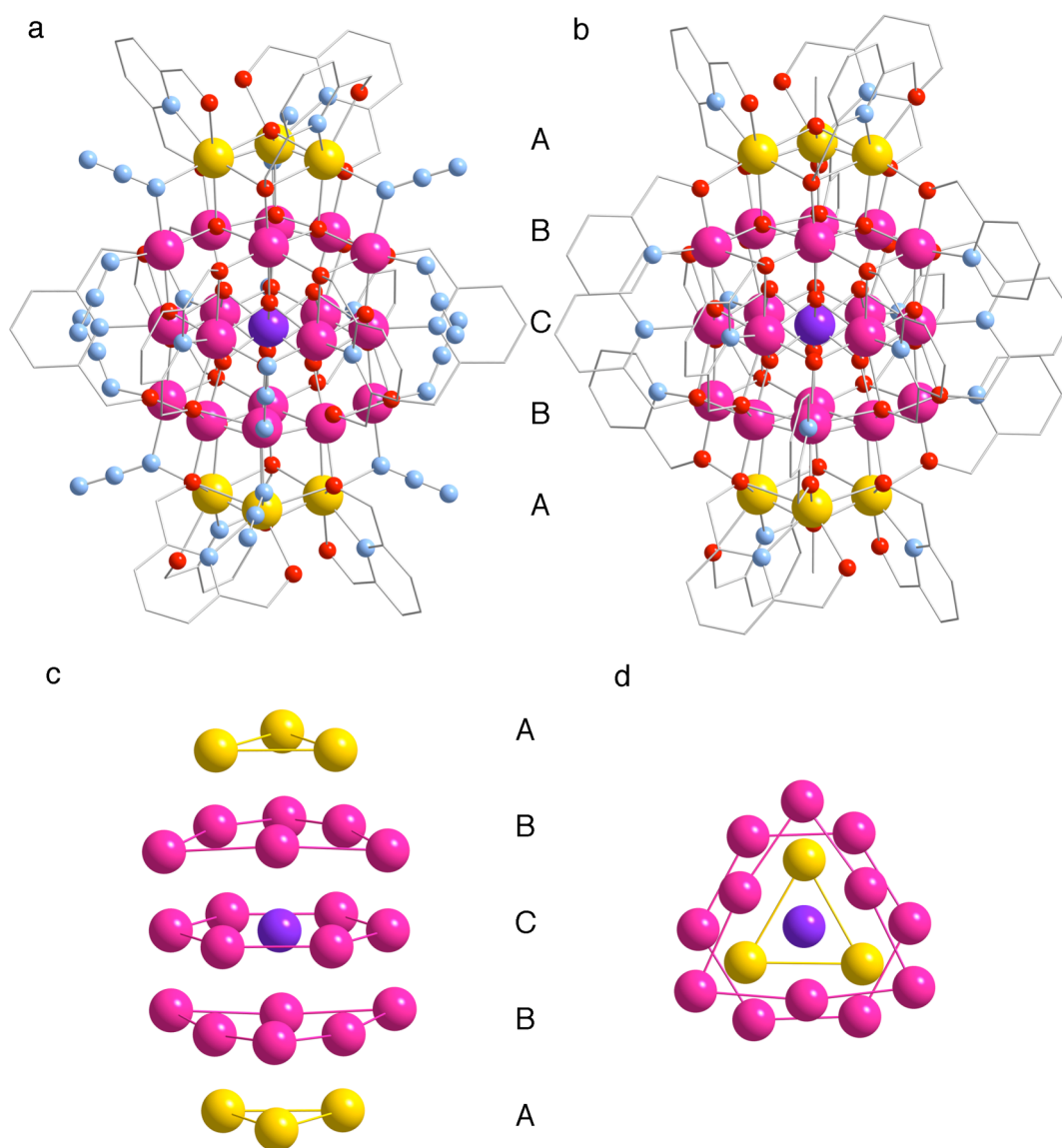
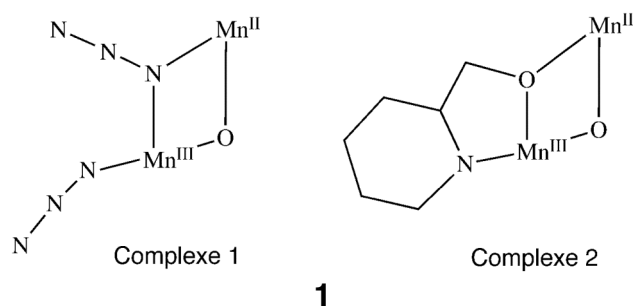


Figure 1. Représentation des structures moléculaires des complexe Mn₂₅ avec ligands azido^[1] (a) et nouvelle version avec ligands aminoalcool^[9] (b). Disposition des cations métalliques au sein des complexe Mn₂₅ (c) et projection des couches A, B et C (d). Les sphères jaunes, roses, mauves, rouges et bleues correspondent respectivement aux cations Mn^{II}, Mn^{III}, Mn^{IV} et aux atomes d'oxygène et d'azote, les atomes de carbone sont représentés en cylindre et les atomes d'hydrogène sont masqués.

Le complexe Mn_{25} originel (Figure 1a) est obtenu par la condensation de chlorure de manganèse(II) dans une solution méthanol de ligands, notamment de pyridine-2,6-diméthanol et d'azidure de sodium. C'est un cas typique de synthèse non rationnelle qui aboutit, à partir d'un composé mononucléaire, à un cluster inattendu. Les ligands pyridine-2,6-diméthanol délimitent ainsi la taille du cluster avec un ligand tridenté sur chaque cation Mn^{II} et six autres coordines chacun à trois cations Mn^{III} et qui relie ainsi les trois couches BCB, voir Figure 1. Le ligand azido apparaît alors comme pont μ_2 -1,1- N_3 entre les deux pointes des triangles formant les couches A et B, ainsi que comme ligand terminal de cations Mn^{III} de la couche B, voir Figure 1a et **1** où cette interaction est schématisée pour les deux complexes.



Le second complexe Mn_{25} est lui, obtenu à partir du complexe originel. La réaction du complexe Mn_{25} de la Figure 1a avec une solution de 2-(hydroxyméthyl)pyridine de sodium aboutit au second complexe, représenté dans la Figure 1b. De fait, il y a simplement remplacement de deux ligands azido (un ligand pont et un ligand terminal) pour un ligand 2-(hydroxyméthyl)pyridine, voir **1** et Figure 1. Le pont μ_2 -1,1- N_3 entre les deux pointes des triangles est ainsi remplacé par la fonction alcool de la pyridine qui agit comme un pont μ_2 -alkoxo. L'impact sur la disposition des cations métalliques est faible. On retrouvera donc dans les deux complexes les mêmes types d'interactions d'échange, hormis bien entendu, l'interaction d'échange où intervenait le ligand azido. Il faut toutefois souligner que le second complexe est légèrement plus symétrique. Ainsi par exemple, dans le premier cas, les trois distances $Mn^{II}\cdots Mn^{II}$ étaient 3,478, 3,456 et 3,416 Å alors que dans le second complexe, elles sont toutes de 3,507 Å.

Comme nous venons de le voir, ces deux complexes ne diffèrent que par le remplacement des ligands azido par un ligand 2-(hydroxyméthyl)pyridine. Par conséquent,

la coordination des cations métalliques est identique dans les deux cas. Les cations Mn^{II} sont heptacoordinés, avec un ligand pyridine-2,6-diméthanol tridenté par cation, plus deux ponts oxo et soit le pont azido soit le pont alkoxo en fonction de la structure. La forme qui représente le mieux cette coordination est, dans les deux complexes, le prisme trigonale chappé. Comme pour les complexes Mn₁₀ et Mn₁₉, la coordination sept implique des distances Mn···L relativement longues, entre 2,113 et 2,471 Å pour le premier complexe et entre 2,160 et 2,467 Å pour le second.

Les couches B sont composées de cations Mn^{III} hexacoordinés adoptant une géométrie octaédrique et les déformations dues à l'effet Jahn-Teller sont clairement visibles. On mesure ainsi deux distances de liaison M-L longues, comprises entre 2,147 et 2,360 Å pour le premier complexe et entre 2,115 et 2,298 Å pour le second complexe, représentées par des traits vert dans la Figure 2a. Les quatre distances de liaison plus courtes sont comprises entre 1,887 et 2,010 Å pour le premier complexe et entre 1,889 et 1,985 Å pour le second complexe. La distance de liaison « courte » de 2,010 Å pour le premier complexe est justement associée à la liaison métal-azido. Dans le cadre de la seconde structure les distances de liaison équivalentes, métal-alkoxo sont beaucoup plus courtes, de 1,865 Å. La disposition de ces distances de liaison longues est aussi très intéressante, car elles se retrouvent toutes dans le plan du triangle formant la couche B, voir Figure 2a où les distances longues sont représentées par des traits verts.

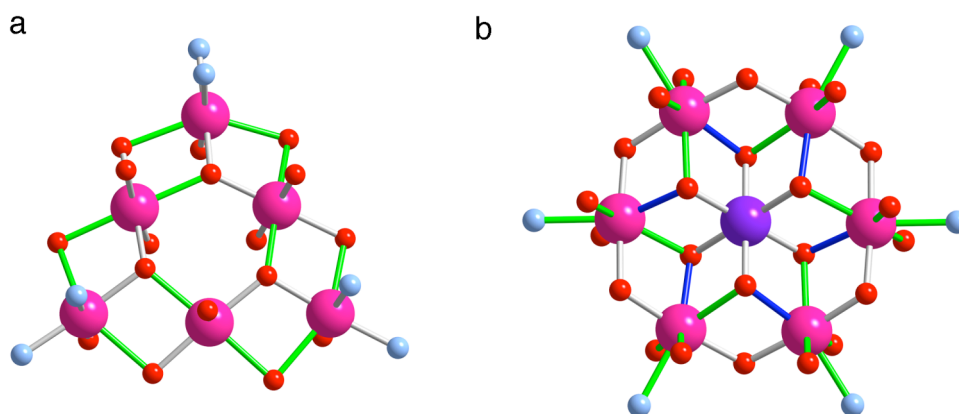


Figure 2. Détail des distorsions Jahn-Teller des cations Mn^{III} des couches B (a) et C (b). Les traits verts correspondent à des distances de liaison M-L longues > 2,1 Å. Les traits bleus représentent des distances intermédiaires, comprises entre 2,0 et 2,1 Å

Au centre de l'hexagone, le cation Mn^{IV} , hexacoordiné, présente une configuration octaédrique presque parfaite avec six distances comprises entre 1,882 et 1,889 Å pour le premier complexe et d'exactly 1,884 Å pour le second. Le cas des cations Mn^{III} est plus compliqué, car ils sont heptacoordinés. La forme qu'ils adoptent est mieux décrite par une bipyramide pentagonale, où le plan du pentagone est perpendiculaire aux liaisons Mn-O formant l'hexagone, voir Figure 2b. On mesure alors deux distances courtes entre 1,870 et 1,890 Å pour le premier complexe et entre 1,879 et 1,907 Å pour le second. Ces distances de liaison courtes sont associées aux liaisons métal-oxo qui forment l'hexagone. Les distances plus longues correspondent aux cinq liaisons du pentagone. On peut noter ici, une petite différence entre les deux structures. Dans le complexe original, une des cinq liaisons du pentagone est plus courte, entre 2,087 et 2,092 Å, que les quatre autres, supérieures à 2,137 Å. Elle est représentée en trait bleu dans la Figure 2b et correspond à une liaison Mn-O du cœur central. Dans la seconde structure, cette distance de liaison intermédiaire, métal-oxo, du pont commun avec le cation Mn^{IV} , est plus longue avec une valeur de 2,124 Å pour une distance de liaison de 2,151 Å pour le second pont Mn-O. Ainsi, dans le second complexe, le pentagone est plus régulier.

En résumé, les principales différences mesurées entre ces deux structures concernent les déformations Jahn-Teller des cations Mn^{III} de la couche C, avec une coordination plus symétrique du pentagone dans le second complexe. Mais surtout, elles concernent la distance de liaison entre le cation Mn^{III} de la couche B et le ligand soit azido soit alkoxo. Dans la première structure, la distance $\text{Mn}\cdots\text{N}$ est en moyenne de 2,010 Å, alors que la distance de liaison équivalente $\text{Mn}\cdots\text{O}$ du second complexe, est seulement de 1,865 Å. De manière générale, on observe tout de même, de petites variations sur l'ensemble de la géométrie entre ces deux complexes car le second complexe est le seul qui présente strictement un axe C_3 perpendiculaire aux couches A, B et C.

VIII.2 Quatorze interactions d'échange

Au delà du fait que ces deux complexes soient des aimants unimoléculaires, il est très intéressant d'un point de vue magnétostructurale, de posséder deux structures réelles très proches ayant un comportement magnétique assez différent. Car le spin à l'état

fondamental mesuré expérimentalement, pour le premier complexe, est $S = 51/2 \pm 1$.^[1] Ce record de l'époque, était attribué au départ, en partie à l'effet des ligands μ_2 -1,1-N₃, associés à des interactions ferromagnétiques dans les complexes dinucléaires.^[6] Pourtant la seconde structure représente justement le remplacement des ces ponts azido par des ponts alkoxo ! Le spin à l'état fondamental mesuré est alors $S = 61/2 \pm 1$.^[3] Il s'agit ainsi du premier cas où pour une même structure, la suppression des ligands azido correspond à un état plus ferromagnétique. La mesure expérimentale de la dépendance en fonction de la température du produit χT montre clairement, Figure 3, que la seconde structure présente un comportement plus ferromagnétique.

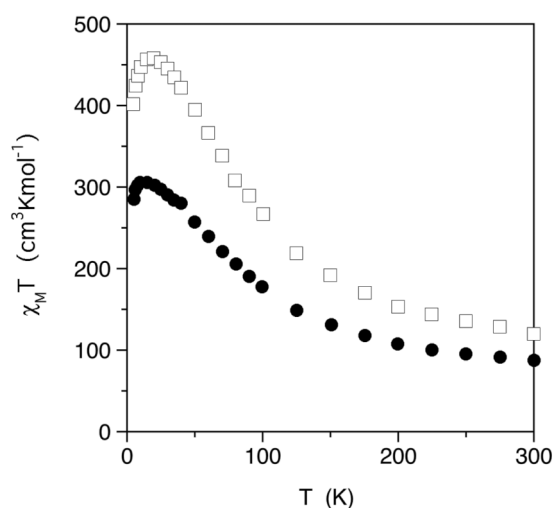


Figure 3. Mesure expérimentale de la dépendance en température du produit χT pour les deux complexes Mn₂₅, avec pont μ_2 -1,1-N₃ (●) ou avec pont μ_2 -OR (□).

Toutefois, les valeurs mesurées de χT montrent aussi que le système est loin de présenter uniquement des interactions ferromagnétiques (Figure 3). Ainsi la valeur de χT à 300 K attendue pour six cations Mn^{II}, dix huit cations Mn^{III} et un cation Mn^{IV} indépendants, est d'environ $165 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ pour un $g = 2,0$ et contrairement aux complexes Mn₁₀ et Mn₁₉ où le comportement magnétique correspondait à une situation extraordinaire, avec uniquement des interactions ferromagnétiques, le comportement magnétique des complexes Mn₂₅ correspond à une combinaison d'interaction ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Mais la taille de ces complexes et leur basse symétrie implique un nombre conséquent d'interactions différentes et il est impossible de pouvoir dire, à partir de la seule courbe expérimentale, quelles sont les interactions

antiferromagnétiques. Pourtant dans le premier article, Murugesu *et al.* propose une configuration de spin $M_s = 51/2$ avec un spin $S = 0$ pour les couches B et avec un alignement antiparallèle des spins entre le cation Mn^{IV} et les cations Mn^{III} de l'hexagone.^[1] Mais cette distribution est principalement construite sur notre vision en couche du système. Rien n'indique à priori, que les interactions entre les couches sont plus faibles, ce que les auteurs reconnaissent dans le second article.^[3] La séparation en couche est une image pédagogique utile mais réductrice.

Nous avons dénombré quatorze chemins d'échange différents dans le coeur Mn_{25} . Ces différentes interactions sont schématisées dans le Figure 4b. Il faut souligner que quatorze constantes d'échange est un nombre conséquent et pourtant il a fallu limiter leur nombre en considérant qu'il existe un axe C_3 dans les deux complexes, alors que ce n'est pas strictement le cas pour le premier complexe.

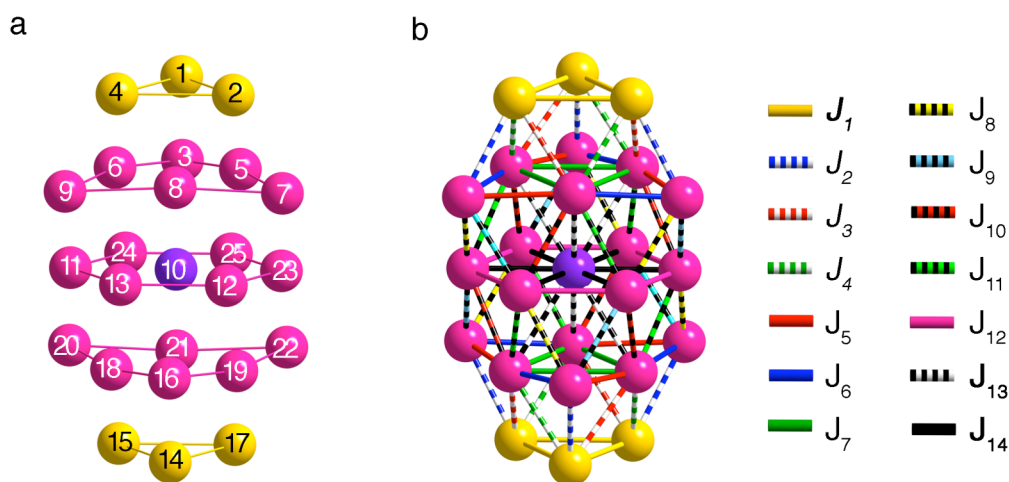


Figure 4. Disposition des cations métalliques (a) et schéma des interactions d'échange (b) au sein des complexes Mn_{25} .

L'interaction d'échange J_I correspond à l'interaction d'échange entre deux cations Mn^{II} , notée en caractères gras et italiques. Les interactions J_2 , J_3 et J_4 représentent les interactions d'échange entre un cation Mn^{II} de la couche A avec un cation Mn^{III} de la couche B, voir Figure 4. Quand, l'interaction concerne un cation Mn^{II} et un cation Mn^{III} , la constante d'échange est notée en caractères italiques. Les interactions J_5 à J_{12} correspondent aux différentes interactions d'échange entre deux cations Mn^{III} , au sein de la

couche B, entre la couche B et C et dans la couche C. Finalement, quand il s'agit d'une interaction d'échange entre un cation Mn^{III} et un cation Mn^{IV}, c'est-à-dire les interactions **J₁₃** et **J₁₄**, les constantes sont dénotées en caractères gras mais non italiques. L'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck qui correspond au schéma de la Figure 4 s'écrit :

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & -J_1[\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{15} + \hat{S}_{14}\hat{S}_{17} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{17}] \\
& -J_2[\hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_7 + \hat{S}_4\hat{S}_9 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{16} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{20} + \hat{S}_{17}\hat{S}_{22}] \\
& -J_3[\hat{S}_1\hat{S}_6 + \hat{S}_2\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_8 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{17}\hat{S}_{21}] \\
& -J_4[\hat{S}_1\hat{S}_5 + \hat{S}_2\hat{S}_8 + \hat{S}_4\hat{S}_6 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{17}\hat{S}_{19}] \\
& -J_5[\hat{S}_3\hat{S}_6 + \hat{S}_5\hat{S}_7 + \hat{S}_8\hat{S}_9 + \hat{S}_{16}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{22}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{20}\hat{S}_{18}] \\
& -J_6[\hat{S}_3\hat{S}_5 + \hat{S}_7\hat{S}_8 + \hat{S}_6\hat{S}_9 + \hat{S}_{16}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{20}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{19}\hat{S}_{22}] \\
& -J_7[\hat{S}_5\hat{S}_6 + \hat{S}_5\hat{S}_8 + \hat{S}_6\hat{S}_8 + \hat{S}_{18}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{18}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{19}\hat{S}_{21}] \\
& -J_8[\hat{S}_3\hat{S}_{25} + \hat{S}_7\hat{S}_{12} + \hat{S}_9\hat{S}_{11} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{16} + \hat{S}_{20}\hat{S}_{24} + \hat{S}_{22}\hat{S}_{23}] \\
& -J_9[\hat{S}_3\hat{S}_{24} + \hat{S}_7\hat{S}_{23} + \hat{S}_9\hat{S}_{13} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{20} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{16} + \hat{S}_{22}\hat{S}_{25}] \\
& -J_{10}[\hat{S}_5\hat{S}_{23} + \hat{S}_6\hat{S}_{24} + \hat{S}_8\hat{S}_{13} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{21}\hat{S}_{25}] \\
& -J_{11}[\hat{S}_5\hat{S}_{25} + \hat{S}_6\hat{S}_{11} + \hat{S}_8\hat{S}_{12} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{19}\hat{S}_{23} + \hat{S}_{21}\hat{S}_{24}] \\
& -J_{12}[\hat{S}_{11}\hat{S}_{13} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{13} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{24} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{23} + \hat{S}_{23}\hat{S}_{25} + \hat{S}_{24}\hat{S}_{25}] \\
& -\mathbf{J}_{13}[\hat{S}_{10}\hat{S}_5 + \hat{S}_{10}\hat{S}_6 + \hat{S}_{10}\hat{S}_8 + \hat{S}_{10}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{21}] \\
& -\mathbf{J}_{14}[\hat{S}_{10}\hat{S}_{11} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{12} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{13} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{23} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{24} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{25}]
\end{aligned} \tag{1}$$

Même si de nombreuses interactions d'échange correspondent a priori, à un même type de double pont, oxo-alkoxo, il est nécessaire de séparer les différentes interactions d'échange Mn^{II}-Mn^{III} et Mn^{III}-Mn^{III} à cause de la disposition des déformations Jahn-Teller. Comme nous l'avons vu aux Chapitres VI et VII, les cations Mn^{III} ont une configuration électronique d⁴ et présentent une déformation Jahn-Teller. Les distances de liaison M-L les plus longues sont ainsi associées à une orbitale de symétrie e_g antiliante plus stable et par conséquent, à l'orbitale d de symétrie e_g qui contient l'électron célibataire puisque les trois autres électrons sont dans les orbitales d non liantes de symétrie t_{2g}. La disposition des distances de liaison M-L longues est représentée dans la Figure 2.

Quatorze interactions d'échange différentes impliquent un minimum de quinze configurations de spin à calculer. Il faut alors établir des critères pour choisir les configurations de spin parmi plus de trente trois millions de possibilités. L'une d'elles, la

référence est comme toujours, l'état haut spin. Nous avons au départ décidé de calculer des configurations de spin dont le M_s total est proche de 51/2, en espérant ainsi calculer une configuration proche de l'état fondamental. Pour calculer les énergies de ces distributions de spin, nous avons utilisé le logiciel SIESTA et la fonctionnelle PBE.^[7, 8] Les constantes d'échange calculées avec cette méthode au précédent chapitre, pour les complexes Mn_{10} et Mn_{19} , sont très proches des constantes d'échange obtenues avec la fonctionnelle B3LYP et les logiciels Gaussian ou NWChem. Pour les complexes volumineux, il s'agit souvent du seul recours possible et notre groupe a par le passé déjà étudié plusieurs complexes à l'aide du logiciel SIESTA et la fonctionnelle PBE.^[9-12] De plus, notre groupe a récemment publié une étude comparative des constantes d'échange calculées par plusieurs méthodes et avec différentes fonctions de base.^[13]

Cependant, les énergies obtenues avec le logiciel SIESTA et la fonctionnelle PBE, indiquaient clairement que la configuration de spin proposée dans le premier article par Murugesu *et al.* n'est pas l'état fondamental.^[1] Nous avons alors décidé de calculer d'autres configurations basées sur ces premières énergies. Malheureusement, nous avons observé des variations pour certaines constantes d'échange en fonction de l'ensemble de configurations de spin choisies. Sont ainsi rapportées au Tableau 1, les constantes d'échange calculées pour le premier complexe avec le logiciel SIESTA et la fonctionnelle PBE avec toutes distributions de spin calculées au nombre de 62, notées J_{PBE}^{62} et avec un sous-ensemble de dix-sept distributions de spin, J_{PBE}^{17} .

C'est la première fois, que nous observons de telles variations, alors, afin de vérifier si il s'agit d'un problème de logiciel ou de fonctionnelle, nous avons calculé les constantes d'échange pour ces même dix sept distributions avec le logiciel NWChem et la fonctionnelle B3LYP, notées $J_{B3LYP}^{[14, 15]}$ Les calculs avec la fonctionnelle B3LYP confirment que la distribution proposée dans le premier article n'est pas proche de l'état fondamental. Mais, le coût de calcul de ces dix-sept configurations de spin avec la fonctionnelle hybride est déjà exorbitant, il est donc envisageable de calculer les soixante-deux distributions de spin. Finalement, les valeurs obtenues pour le second complexe sont reportées dans le Tableau 2 où seule la fonctionnelle PBE et le logiciel SIESTA furent utilisés.

Tableau 1. Constantes d'échange (cm⁻¹) obtenues pour le complexe Mn₂₅ originel, avec la fonctionnelle PBE et le logiciel SIESTA, avec 62 distributions de spin, J_{PBE}^{62} et avec 17 d'entre elles, J_{PBE}^{17} , ainsi qu'avec la fonctionnelle B3LYP et le logiciel NWChem et ces 17 même distributions de spin, J_{B3LYP} . Les distances de liaison (Å) et les angles de liaison (°) associés aux chemins d'échange sont aussi rapportés.

	Ponts liants	Mn···Mn	Mn-X ^a			Mn-X-Mn		J_{PBE}^{17}	J_{PBE}^{62}	J_{B3LYP}
<i>J</i>₁	μ ₃ -OH, μ ₃ -OR	3,450	<i>2,117</i>	<i>2,394</i>	<i>2,119</i>	<i>2,429</i>	109,1 91,3	-15,4	-6,0	-8,0
<i>J</i> ₂	μ ₄ -O, μ ₂ -N ₃	3,249	1,954	2,010	<i>2,184</i>	<i>2,221</i>	103,3 100,3	-9,9	-4,9	0,0
<i>J</i> ₃	μ ₄ -O, μ ₃ -OR	3,349	2,160	1,937	<i>2,184</i>	<i>2,406</i>	100,9 100,4	-16,0	0,6	-4,6
<i>J</i> ₄	μ ₄ -O, μ ₃ -OR	3,255	1,898	1,937	<i>2,184</i>	<i>2,418</i>	105,6 96,1	22,0	-0,9	7,1
<i>J</i> ₅	μ ₄ -O, μ ₃ -OR	3,238	1,954	2,326	2,160	1,988	103,7 96,9	-6,2	-11,2	-2,3
<i>J</i> ₆	μ ₄ -O, μ ₃ -OR	3,156	1,954	2,268	1,898	2,229	110,0 89,2	22,7	25,4	14,0
<i>J</i> ₇	μ ₄ -O	3,683		1,898	2,160		130,2	-15,7	-10,8	-13,6
<i>J</i> ₈	μ ₃ -O, μ ₃ -OR	3,156	1,880	2,287	1,919	2,268	112,4 87,7	40,0	20,9	15,7
<i>J</i> ₉	μ ₃ -O, μ ₃ -OR	3,218	1,879	2,313	1,919	2,326	115,8 87,8	12,0	17,4	10,1
<i>J</i> ₁₀	μ ₄ -O, μ ₃ -OR	3,260	2,164	2,316	1,895	1,988	106,7 98,2	8,0	17,8	10,8
<i>J</i> ₁₁	μ ₄ -O, μ ₃ -OR	3,246	2,089	2,287	1,895	2,229	109,0 91,9	21,0	17,5	9,6
<i>J</i> ₁₂	μ ₄ -O, μ ₃ -O	3,093	2,089	1,879	2,164	1,880	93,3 110,8	2,0	-9,0	-4,6
<i>J</i>₁₃	μ ₄ -O	3,522		1,895	1,884		137,5	-14,5	-6,8	3,0
<i>J</i>₁₄	μ ₄ -O, μ ₄ -O	3,093	2,089	2,164	1,884	1,885	102,1 99,4	49,4	52,5	34,3

^a Les valeurs en italiques et en gras sont associées respectivement aux cations Mn^{II} et Mn^{IV}.

Tableau 2. Constantes d'échange (cm^{-1}) obtenues pour le second complexe Mn_{25} , avec la fonctionnelle PBE et le logiciel SIESTA, avec 62 distributions, J_{PBE}^{62} et avec 17 d'entre elles, J_{PBE}^{17} . Les distances de liaison (Å) et les angles de liaison ($^\circ$) associés aux chemins d'échange sont aussi rapportés

	Ponts liants	Mn...Mn	Mn-X ^a		Mn-X-Mn		J_{PBE}^{17}	J_{PBE}^{62}		
J_1	$\mu_3\text{-OH}, \mu_3\text{-OR}$	3,507	<i>2,160</i> <i>2,364</i>	<i>2,160</i> <i>2,467</i>	108,5	93,1	-12,4	-2,7		
J_2	$\mu_4\text{-O}, \mu_2\text{-OR}$	3,196	1,905	1,865	<i>2,197</i> <i>2,205</i>	102,1	103,2	10,3	13,5	
J_3	$\mu_4\text{-O}, \mu_3\text{-OR}$	3,317	2,115	1,939	<i>2,197</i> <i>2,364</i>	100,5	100,4	33,6	12,7	
J_4	$\mu_4\text{-O}, \mu_3\text{-OR}$	3,276	1,919	1,939	<i>2,197</i> <i>2,467</i>	105,3	95,3	-17,3	-1,5	
J_5	$\mu_4\text{-O}, \mu_3\text{-OR}$	3,202	1,905	2,299	2,115	1,985	105,5	96,5	-13,1	-18,2
J_6	$\mu_4\text{-O}, \mu_3\text{-OR}$	3,107	1,905	2,247	1,919	2,240	108,7	87,7	22,4	26,1
J_7	$\mu_4\text{-O}$	3,672		1,919	2,115		131,0	-11,1	-9,1	
J_8	$\mu_3\text{-O}, \mu_3\text{-OR}$	3,130	1,879	2,247	1,910	2,263	111,4	87,9	14,0	22,1
J_9	$\mu_3\text{-O}, \mu_3\text{-OR}$	3,209	1,907	2,296	1,910	2,299	114,5	88,6	41,8	19,9
J_{10}	$\mu_4\text{-O}, \mu_3\text{-OR}$	3,246	1,889	1,985	2,151	2,296	106,8	98,3	30,0	21,2
J_{11}	$\mu_4\text{-O}, \mu_3\text{-OR}$	3,271	1,889	2,240	2,124	2,263	109,1	93,2	-2,9	9,8
J_{12}	$\mu_4\text{-O}, \mu_3\text{-O}$	3,098	2,124	1,879	2,151	1,907	92,9	109,9	9,9	-0,9
J_{13}	$\mu_4\text{-O}$	3,521		1,884	1,884		137,9	-15,5	-6,3	
J_{14}	$\mu_4\text{-O}, \mu_4\text{-O}$	3,098	2,124	2,151	1,889 1,889	101,1	100,1	36,0	42,2	

^a Les valeurs en italiques et en gras sont associées respectivement aux cations Mn^{II} et Mn^{IV} .

Afin de faciliter la lecture de ces résultats, nous les avons représenté graphiquement dans la Figure 5, où les traits bleus symbolisent les interactions ferromagnétiques et les traits rouges, les interactions antiferromagnétiques. Les traits gris représentent les interactions d'échange dont les constantes varient en fonction de l'ensemble de distribution de spin choisies.

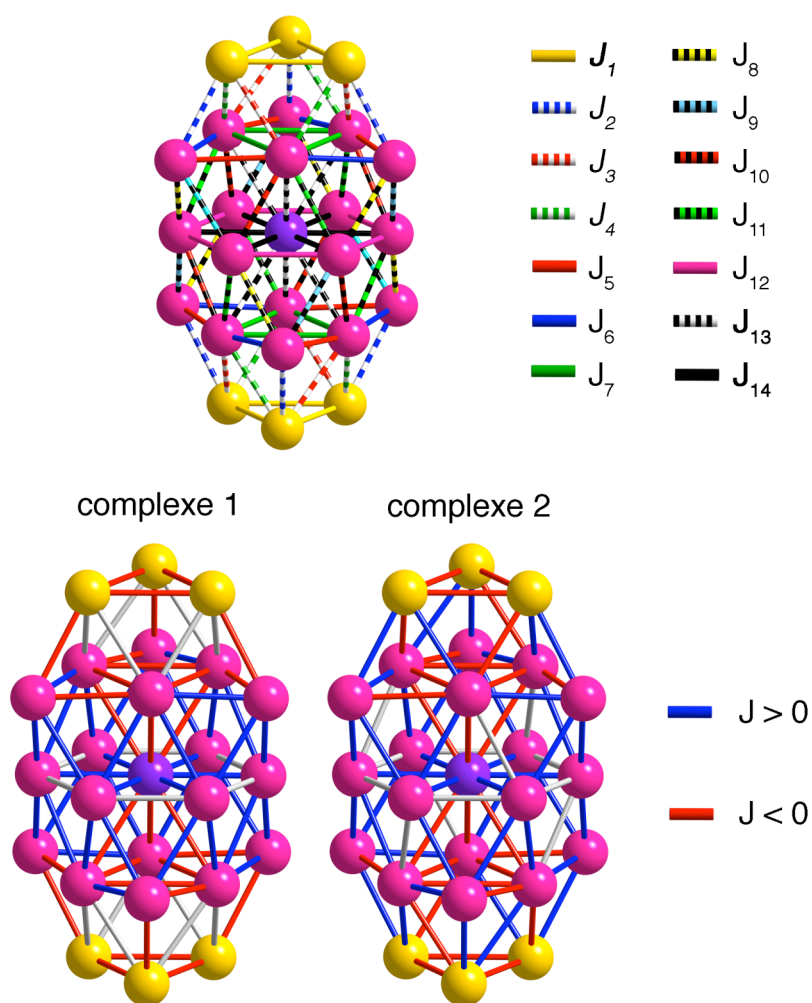


Figure 5. Schémas des interactions d'échange au sein des complexes Mn₂₅. Les différentes interactions sont rappelées en haut et les résultats pour les deux complexes sont schématisés en bas. Un trait bleu, rouge et gris signifie respectivement une interaction ferromagnétique, antiferromagnétique et un résultat incertain.

On constate alors que les constantes d'échange calculées pour ces deux complexes reflètent au premier coup d'œil, la différence de spin à l'état fondamental par la présence d'un plus grand nombre d'interactions ferromagnétique dans le cas du complexe 2. De plus, les calculs corroborent l'idée que les constantes d'échange du cœur ne sont pas affectée par la substitution des ligands azido par des ligands aminoalcool et que l'augmentation du ferromagnétisme global pour la molécule repose sur les interactions J_2 , J_3 et J_4 entre les couches A et B. Ainsi l'interaction J_2 est antiferromagnétique avec un pont azidure et ferromagnétique avec un pont alkoxo ! Les interactions d'échange J_3 et J_4 sont problématiques dans le premier complexe, en traits gris dans la Figure 5, alors que dans le second complexe les résultats montrent clairement que J_3 est ferromagnétique et J_4 antiferromagnétique. Au bilan, ces interactions d'échange favorisent un alignement globalement ferromagnétique entre les couches A et B dans le complexe 2, ce qui explique son spin plus élevé observé expérimentalement pour l'état fondamental.

On remarque aussi, que les constantes d'échange qui présentent des variations dans la nature de l'interaction, en fonction des ensembles des configurations de spin choisies, sont moins nombreuses pour le second complexe. Ces problèmes concernent essentiellement les interactions J_{11} et J_{12} , alors que, pour le complexe originel, elles concernent les interactions J_3 , J_4 et J_{12} . Les constantes calculées à partir des soixante-deux distributions de spin sont obtenues par un ajustement et elles représentent ainsi la moyenne des différentes valeurs obtenues pour chaque ensemble possible. Une cause possible à la différence observée entre les constantes J_{PBE}^{62} et J_{PBE}^{17} est la basse symétrie surtout dans le cadre du premier complexe, car nous avons considéré par exemple, les six chemins d'échange notés J_{12} comme équivalents alors qu'il existe en fait trois chemins légèrement différents. Nous avons essayé de considérer un système d'équations où les interactions conflictuelles ont été séparées en plusieurs interactions d'échange différentes. Les résultats confirment ces légères différences structurelles avec des constantes différentes sans pour autant supprimer le problème des variations observées pour les constantes d'échange en fonction des ensembles de distribution de spin choisies.

Malgré les difficultés rencontrées, il apparaît tout de même quelques conclusions claires pour certaines constantes calculées, quelque soit l'ensemble de distributions considéré et la structure. Ainsi, l'interaction J_{14} est toujours fortement ferromagnétique.

Elle correspond à l'échange entre le cation Mn^{IV} central et les six cations Mn^{III} formant l'hexagone de la couche C, voir Figure 5. Les interactions d'échange J_8 , J_9 , J_{10} et presque toujours pour J_{11} , correspondent aussi à des interactions ferromagnétiques. Elles correspondent à des interactions d'échange entre deux cations Mn^{III} au travers d'un double pont oxo-alkoxo.

Au contraire, les interactions d'échange J_{13} entre le cation Mn^{IV} central et les cations Mn^{III} formant les arêtes du triangle de la couche B sont toujours calculées antiferromagnétiques. Elles sont associées à un pont unique oxo. De même l'autre interaction d'échange J_7 au travers d'un seul pont oxo, entre ces mêmes cations Mn^{III} formant les arêtes du triangle de la couche B, est toujours attachée à une constante d'échange négative. Enfin, les interactions d'échange entre cations Mn^{II} de la couche A sont aussi calculées antiferromagnétiques. Il apparaît alors clairement qu'il est impossible de construire une distribution de spin en accord avec le signe de toutes les constantes d'échange, car il y aura donc certainement de la frustration magnétique.

VIII.3 Dix détails de chemins d'échange

le signe incertain pour les interactions J_3 , J_4 et J_{12} , surtout dans le cas du premier complexe, complique fortement leur étude. Mais, comme certaines interactions d'échange sont clairement antiferromagnétiques ou ferromagnétiques, nous allons étudier en détail leurs chemins d'échange pour essayer de comprendre leur nature. De fait, la versatilité des géométries des différents chemins d'échange au sein de ces complexes Mn₂₅ est impressionnante.

Dans la Figure 6, nous avons schématisé les différents chemins d'échange associés à des interactions antiferromagnétiques dans les deux complexes Mn₂₅. L'interaction J_1 entre deux cations Mn^{II} de la couche A, au travers d'un double pont hydroxo-alkoxo (complexe 1) ou alkoxo-alkoxo (complexe 2), est ainsi légèrement antiferromagnétique. Notre groupe a par le passé calculé des constantes d'échange légèrement antiferromagnétiques pour un pont similaire alkoxo-alkoxo dans le cas de deux cations Fe^{III}, aussi de configuration d^5 .^[10] L'interaction J_5 entre deux cations Mn^{III} octaédrique de

la couche B correspond à un alignement parallèle au sein du double pont oxo-alkoxo, des deux orbitales de type d_{z^2} , voir Figure 6. Elle diffère ainsi de l'interaction cœur-cœur J_{bb} des complexes papillon de manganèse du Chapitre VI, où les deux orbitales de type d_{z^2} étaient perpendiculaires au double pont oxo-oxo. Finalement, les deux dernières interactions d'échange toujours antiferromagnétiques sont associées aux chemins d'échange au travers de ponts simples μ_4 -oxo. Dans le premiers cas, l'interaction J_7 concerne deux cations Mn^{III} de la couche B et dans le second cas, l'interaction J_{13} concerne un cation Mn^{III} de la couche B et le cation central Mn^{IV} . L'interaction J_{13} implique forcément un échange via des orbitales de type t_{2g} dans le cas du cation Mn^{IV} et la contribution antiferromagnétique est par conséquent due à des recouvrements entre orbitales de type t_{2g} des deux cations ou alors avec l'orbitale d_{z^2} du cation Mn^{III} car il n'est pas parfaitement octaédrique. On peut alors penser que, peut-être, la nature antiferromagnétique de l'interaction J_7 , voire J_5 , a la même origine que celle de J_{13} .

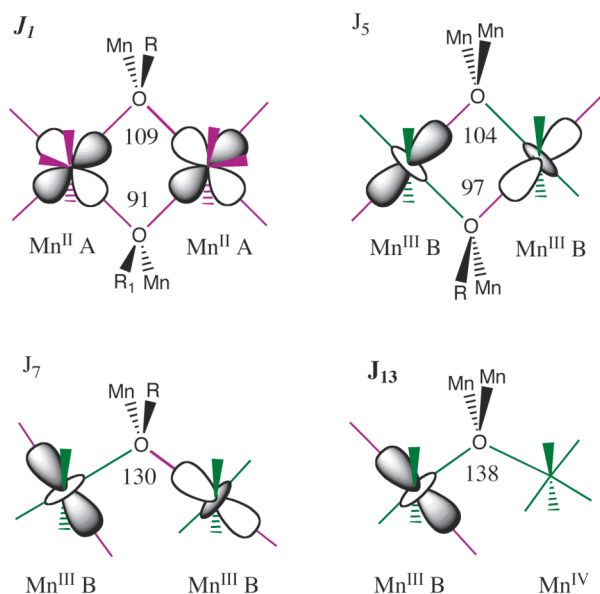


Figure 6. Schéma des interactions d'échange antiferromagnétiques au sein des complexes Mn_{25} avec représentation de l'orbitale de type e_g occupée. Les traits mauve et vert représentent respectivement des distances de liaison Mn-O $> 2,1 \text{ \AA}$ et $< 2,0 \text{ \AA}$. Sont également reportés les différents angles Mn-O-Mn ($^\circ$) correspondants au complexe 2, car il est plus symétrique.

Les différentes interactions ferromagnétiques sont présentées dans le Figure 7 et ils illustrent parfaitement la richesse de ce système avec de nombreux recouvrements

différents. On remarque aussi que la plupart de ces interactions d'échange (J_6 , J_8 , J_9 et J_{11}) présentent deux lobes des orbitales d des cations pointant vers le même atome d'oxygène du pont. Nous pouvons alors penser que ce ferromagnétisme est dû à l'angle Mn-O-Mn proche de 90° responsable d'une orthogonalité accidentelle des orbitales magnétiques. Il est aussi possible d'expliquer à première vue, le ferromagnétisme des interactions J_{10} et J_{14} , avec un simple recouvrement entre les orbitales magnétiques des cations, ainsi pour l'interaction J_{10} , le recouvrement au travers de chacun des ponts est globalement nul ou très faible, par conséquent la contribution antiferromagnétique à l'interaction est aussi très faible. Pour l'interaction J_{14} , le ferromagnétisme peut être justifié à première vue par l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du cation Mn^{III} orthogonale aux orbitales t_{2g} des cations Mn^{IV}. Néanmoins, les cations Mn^{III} sont heptacoordinés et par conséquent l'orbitale de symétrie e_g occupée est répartie entre les cinq liaisons M-L du pentagone. Il est donc simplifié de la représenter avec une orbitale de type $d_{x^2-y^2}$ et l'interaction d'échange J_{13} antiferromagnétique indique le danger d'un raisonnement si simple.

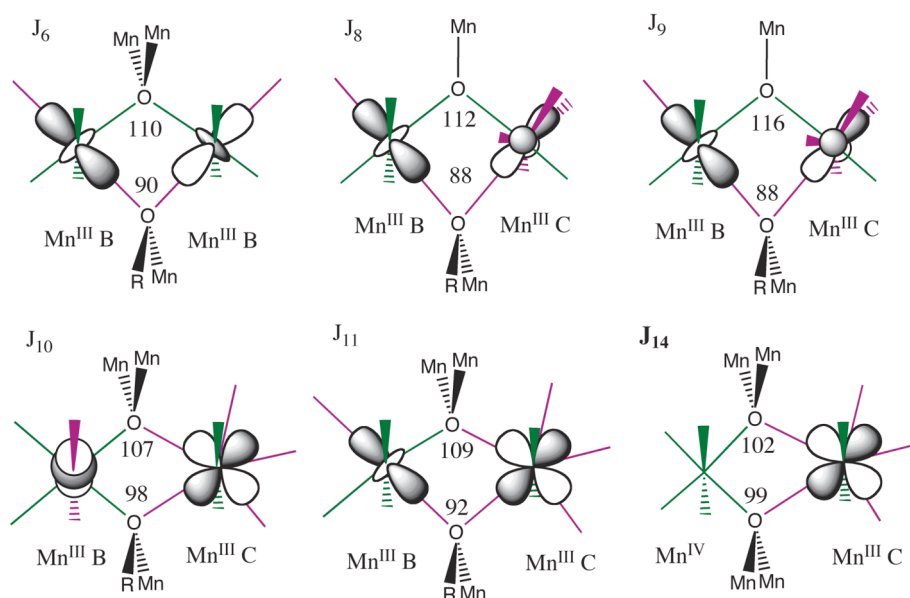


Figure 7. Schéma des interactions d'échange ferromagnétiques au sein des complexes Mn₂₅ avec représentation de l'orbitale de type e_g occupée. Les traits mauve et vert représentent respectivement des distances de liaison Mn-O $> 2,1 \text{ \AA}$ et $< 2,0 \text{ \AA}$. Sont également reportés les différents angles Mn-O-Mn ($^\circ$) correspondants au complexe 2, car il est plus symétrique.

Portons à présent notre attention sur l'interaction d'échange J_2 , associée au changement principal entre les deux complexes Mn_{25} . Cette interaction d'échange concerne un cation Mn^{II} heptacoordiné de la couche A et un cation Mn^{III} de la couche B, voir Figure 8. La principale différence entre les deux complexes se situe dans la distance de liaison entre le cation Mn^{III} et le ligand azido ou alkoxo selon le complexe. Ainsi dans le premier complexe, avec ligand azido, la distance de liaison moyenne Mn-N est de 2,010 Å. Elle est symbolisée par un trait de couleur bleu dans la Figure 8. Cette liaison Mn-N fait partie des quatre distances de liaison « courtes » de la déformation Jahn-Teller, mais elle est légèrement plus longue que les trois autres, comprises entre 1,909 et 1,975 Å. Au contraire, dans le second complexe, la distance de liaison Mn-O correspondante est très courte, de 1,865 Å.

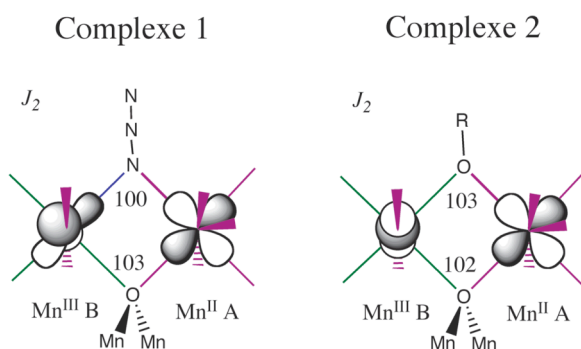


Figure 8. Schéma de l'interaction d'échange J_2 pour les deux complexes Mn_{25} avec représentation de l'orbitale de type e_g occupée. Les traits mauve, vert et bleu représentent respectivement des distances de liaison Mn-O $> 2,1$ Å, $< 2,0$ Å et intermédiaire. Sont également reportés les différents angles Mn-O-Mn ($^\circ$).

Il est alors possible d'imaginer que pour le premier complexe, cette distance M-L plus longue engendre un certain mélange entre les deux orbitales de symétrie e_g , ce qui aboutit à la présence d'un lobe plus important pointant vers le ligand azido, voir Figure 8. Le recouvrement entre les deux orbitales magnétiques augmente alors et l'interaction d'échange est ainsi légèrement antiferromagnétique, voir Tableau 1. Au contraire, la distance très courte dans le cas du complexe 2 localise l'électron célibataire de symétrie e_g dans l'orbitale d_{z^2} perpendiculaire au plan oxo-alkoxo. Comme les deux angles Mn-O-Mn sont presque identiques, le recouvrement au travers de chacun des ponts s'annule de façon similaire à l'interaction J_{10} . Signalons aussi que l'interaction J_2 du complexe 2, au travers

d'un pont μ_4 -O et μ_2 -OR présente une géométrie pratiquement identique à celle de l'interaction J_b au sein du complexe Mn₁₀ et à celle des interactions J_5 à J_8 du complexe Mn₁₉ du Chapitre VII. Or, ces interactions d'échange du chapitre précédent correspondent aussi à des interactions ferromagnétiques.

VIII.4 Trente-sept interactions d'échange au second voisin

Le fait que nous obtenions des constantes d'échange différentes en fonctions des configurations de spin choisies dans le système d'équation, indique de fait, que l'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck utilisé ne reproduit pas correctement les énergies des différentes distributions de spin. Pour résoudre les limitations de l'hamiltonien phénoménologique, plusieurs approches sont possibles telles que l'inclusion des interactions d'échange au second voisin^[16] ou l'ajout de produits scalaire de trois ou quatre spin quand l'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck ne considère que des produits entre deux spin.^[17] Or, le complexe Mn₂₅ présente une structure compacte où de nombreux cations sont très proches les uns des autres. Pour les complexes de type papillon, nous avons vu aux Chapitres IV et VI, que l'interaction entre les deux cations des ailes notée J_{ww} , au travers d'un pont O-Mn-O est parfois aussi importante qu'une interaction au travers d'un double pont oxo. Les interactions au second voisin, c'est-à-dire au travers d'un autre cation paramagnétique sont donc dans certains cas non négligeables. Nous avons alors pensé que les problèmes de stabilité de certains constantes d'échange proviennent d'interactions au second voisin non négligeables. Néanmoins, le nombre d'interactions au travers d'un pont O-Mn-O dans ces complexes Mn₂₅ est conséquent. Au total, nous en avons répertorié 23 qui s'ajoutent ainsi aux 14 interactions d'échange initiales. L'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck qui inclut les interactions d'échange au second voisin est placé en Annexe 2, ainsi que le système d'équation reliant les 37 constantes d'échange aux énergies des 62 distributions de bas spin calculées. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 3. Nous avons aussi indiqué les interactions d'échange au premier voisin qui composent ces interactions au second voisin, leur occurrence dans la molécule et un exemple.

On constate que les constantes d'échange obtenues avec la prise en compte des interactions au second voisin, notées J' , ont très peu d'impact sur les constantes d'échange des interactions au premier voisin. Elles n'expliquent donc pas l'instabilité de certaines constantes d'échange. De plus, nous pouvons vérifier que les constantes d'échange associées aux interactions au second voisin, J_{15} à J_{37} , sont très faibles et ne dépassent pas en valeur absolue les 5 cm^{-1} . Cependant, ces constantes d'échange au second voisin ne se ressemblent guère entre les deux complexes et ne permettent pas d'établir la moindre corrélation.

Tableau 3. Constantes d'échange (cm⁻¹) au premier voisin notées J et au second voisin calculées notées J' pour les deux complexes Mn₂₅, avec la fonctionnelle PBE et le logiciel SIESTA. Les distances métal-métal (Å) associés aux chemins d'échange sont aussi rapportées.

	composition	Nb.	exemple	Mn...Mn	J_{PBE}	J'_{PBE}	Mn...Mn	J_{PBE}	J'_{PBE}
J_1	-	6	-	3,450	-6,0	-7,0	3,507	-2,7	-5,6
J_2	-	6	-	3,249	-4,9	-0,5	3,196	13,5	18,2
J_3	-	6	-	3,349	0,6	0,9	3,317	12,7	8,8
J_4	-	6	-	3,255	-0,9	-5,3	3,276	-1,5	-2,7
J_5	-	6	-	3,238	-11,2	-8,7	3,202	-18,2	-16,7
J_6	-	6	-	3,156	25,4	24,0	3,107	26,1	27,2
J_7	-	6	-	3,683	-10,8	-10,7	3,672	-9,1	-6,6
J_8	-	6	-	3,156	20,9	20,4	3,130	22,1	21,0
J_9	-	6	-	3,218	17,4	16,8	3,209	19,9	21,1
J_{10}	-	6	-	3,260	17,8	16,3	3,246	21,2	22,2
J_{11}	-	6	-	3,246	17,5	15,6	3,271	9,8	7,1
J_{12}	-	6	-	3,093	-9,0	-9,9	3,098	-0,9	-1,6
J_{13}	-	6	-	3,522	-6,8	-7,0	3,521	-6,3	-6,5
J_{14}	-	6	-	3,093	52,5	52,0	3,098	42,2	42,1
J_{15}	$J_{10} + J_{11}, J_{13} + J_{13}$	6	Mn8-Mn18	6,004	-	1,2	6,009	-	-0,5
J_{16}	$J_{10} + J_{12}, J_{13} + J_{14}, J_5 + J_8, J_7 + J_{11},$	6	Mn8-Mn11	4,691	-	1,4	4,690	-	-2,5
J_{17}	$J_{11} + J_{12}, J_{13} + J_{14},$ $6 + J_9, J_7 + J_{10},$	6	Mn8-Mn23	4,684	-	2,2	4,691	-	4,9
J_{18}	$J_{12} + J_{12}, J_{14} + J_{14}$	6	Mn12-Mn25	5,357	-	2,5	5,366	-	0,9
J_{19}	$J_{13} + J_{13}$	3	Mn8-Mn21	7,048	-	-4,0	7,042	-	4,5
J_{20}	$J_7 + J_{10}, J_{13} + J_{14}$	6	Mn8-Mn24	5,781	-	3,1	5,770	-	0,2
J_{21}	$J_7 + J_{11}, J_{13} + J_{14}$	6	Mn8-Mn25	5,772	-	0,8	5,784	-	2,1
J_{22}	$J_{14} + J_{14}$	3	Mn12-Mn24	6,186	-	0,8	6,196	-	0,1
J_{23}	$J_1 + J_2, J_3 + J_6$	6	Mn1-Mn9	5,724	-	-2,8	5,668	-	1,4
J_{24}	$J_1 + J_2, J_4 + J_5$	6	Mn1-Mn7	5,672	-	2,4	5,677	-	-2,8
J_{25}	$J_1 + J_3, J_1 + J_4,$ $J_3 + J_7, J_4 + J_7,$	6	Mn1-Mn8	4,858	-	-0,3	4,873	-	1,0
J_{26}	$J_2 + J_8, J_4 + J_{11}$	6	Mn1-Mn25	5,622	-	-1,0	5,627	-	3,5
J_{27}	$J_2 + J_9, J_3 + J_{10}$	6	Mn1-Mn24	5,672	-	0,6	5,635	-	-2,5
J_{28}	$J_3 + J_{11}$	6	Mn1-Mn11	6,556	-	0,4	6,554	-	0,8
J_{29}	$J_3 + J_{13}, J_4 + J_{13}$	6	Mn1-Mn10	5,743	-	-0,3	5,742	-	-3,4
J_{30}	$J_4 + J_{10}$	6	Mn1-Mn23	6,490	-	0,9	6,495	-	4,2
J_{31}	$J_5 + J_{11}, J_9 + J_{12}$	6	Mn7-Mn25	5,490	-	0,2	5,486	-	-3,7
J_{32}	$J_5 + J_{13}, J_6 + J_{13},$ $J_8 + J_{14}, J_9 + J_{14},$	6	Mn7-Mn10	4,499	-	0,3	4,455	-	0,2
J_{33}	$J_5 + J_6$	6	Mn7-Mn9	6,357	-	-1,3	6,264	-	-2,6
J_{34}	$J_5 + J_7, J_6 + J_7$	6	Mn7-Mn6	5,798	-	3,2	5,740	-	-3,4
J_{35}	$J_6 + J_{10}, J_8 + J_{12}$	6	Mn7-Mn13	5,430	-	-3,4	5,367	-	-0,8
J_{36}	$J_8 + J_{10}, J_9 + J_{11}$	6	Mn7-Mn19	5,628	-	-2,3	5,616	-	4,6
J_{37}	$J_8 + J_9$	6	Mn7-Mn22	6,379	-	-4,2	6,337	-	-1,6

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux complexes de valence mixte, très volumineux car contenant 25 cations de manganèse. Le squelette de ces molécules est formé de ces 25 cations et de 12 ponts μ_4 -oxo. Par conséquent, le nombre de chemins d'échange est particulièrement élevé. De plus, seul le second complexe, possédant un ligand aminoalcool en lieu et place des ligands azido, possède strictement un axe de symétrie C_3 . L'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck choisi, avec quatorze constantes d'échange différentes, reproduit en partie les données expérimentales, puisque nous aboutissons à plusieurs interactions ferromagnétique fortes et quelques interactions antiferromagnétiques comme attendu d'après les mesures expérimentales de la susceptibilité magnétique. Les calculs corroborent surtout l'impact de la substitution du ligand azido, car l'interaction J_2 qui contient dans le premier complexe le pont azidure est antiferromagnétique et devient sans ambiguïté une interaction ferromagnétique dans le second complexe avec un pont alkoxo. Nous avons représenté en détail, les chemins d'échange associés aux interactions dont la nature est clairement définie. On observe alors, une grande richesse dans la structure de ces chemins d'échange avec des dispositions inédites de l'orbitale d de symétrie e_g contenant l'électron célibataire des cations Mn^{III} .

Toutefois, nous observons avec cet hamiltonien de quatorze interactions d'échange, de fortes variations sur la valeur calculée pour certaines constantes d'échange en fonction des distributions de spin choisies dans le système d'équation et surtout pour le premier complexe. Une des causes possibles est la symétrie plus basse du complexe 1 qui ne possède pas véritablement d'axe de symétrie C_3 , mais il faudrait alors envisager un hamiltonien à 41 interactions d'échange au premier voisin ! Nous avons alors séparé certaines interactions sans véritablement amélioré les résultats et nous avons aussi considéré les interactions au second voisin, car la structure de ce complexe est très compacte et il y a énormément d'interactions d'échange possibles via des ponts O-Mn-O. Cependant, la prise en compte de ces interactions d'échange au second voisin, avec 37 constantes différentes, a très peu d'impact sur les constantes calculées pour les interactions au premier voisin et sont associées à des constantes d'échange très faibles. De plus, elles ne permettent pas de résoudre le problème de stabilité observé pour certaines constantes d'échange.

Références

- [1] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766.
- [2] M. Murugesu, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2894.
- [3] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 884.
- [4] J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H. U. Gudel, S. Decurtins, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1605.
- [5] E. Ruiz, G. Rajaraman, S. Alvarez, B. Gillon, J. Stride, R. Clerac, J. Larionova, S. Decurtins, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2711.
- [6] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122.
- [7] E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, J. M. Soler, in *SIESTA*, 2.0.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [9] G. Rajaraman, E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 6.
- [10] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2364.
- [11] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4767.
- [12] E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, J. Cano, S. Alvarez, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 799.
- [13] E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, J. Tercero, T. Cauchy, C. Massobrio, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 074102.
- [14] E. J. Bylaska, W. A. de Jong, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Aprà, T. L. Windus, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, A. A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G. I. Fann, H. Früchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, Z. Zhang, "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.0", Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA, **2006**.

- [15] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [16] J. Cano, R. Costa, S. Alvarez, E. Ruiz, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, 3, 782.
- [17] I. D. R. Moreira, C. J. Calzado, J. P. Malrieu, F. Illas, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97.

Corollaire

Dans cette thèse, nous avons pu voir que les ponts oxo, hydroxo, alkoxo et cetera présentent des géométries diverses et sont associés à des interactions d'échange très différentes. Alors, pour résumer le travail de cette thèse et de manière générale, celui de notre groupe sur les interactions d'échange au travers de ponts oxo ou dérivés, nous allons simplement représenter l'ensemble des constantes d'échange calculées en fonction de la distance métal-métal. Nous avons choisi la distance métal-métal car ce paramètre résume plus ou moins l'ensemble des paramètres structuraux, distances de liaison M-O et angles M-O-M du pont liant. De plus, la distance métal-métal est un paramètre commun à tout type de ponts liants, oxo, carboxylato, azido, et cetera. La Figure 1 regroupe ainsi l'ensemble des constantes d'échange calculées pour les complexes de fer étudiés dans la thèse, Fe_4 , Fe_5 , Fe_6 et pour les autres complexes étudiés par notre groupe, Fe_8 ,^[1] Fe_9W_{12} ,^[2] Fe_{10} ,^[3] Fe_{11} ,^[4] Fe_{19} ^[5] et une étude en court sur d'autres complexes Fe_6 et Fe_{10} .^[6]

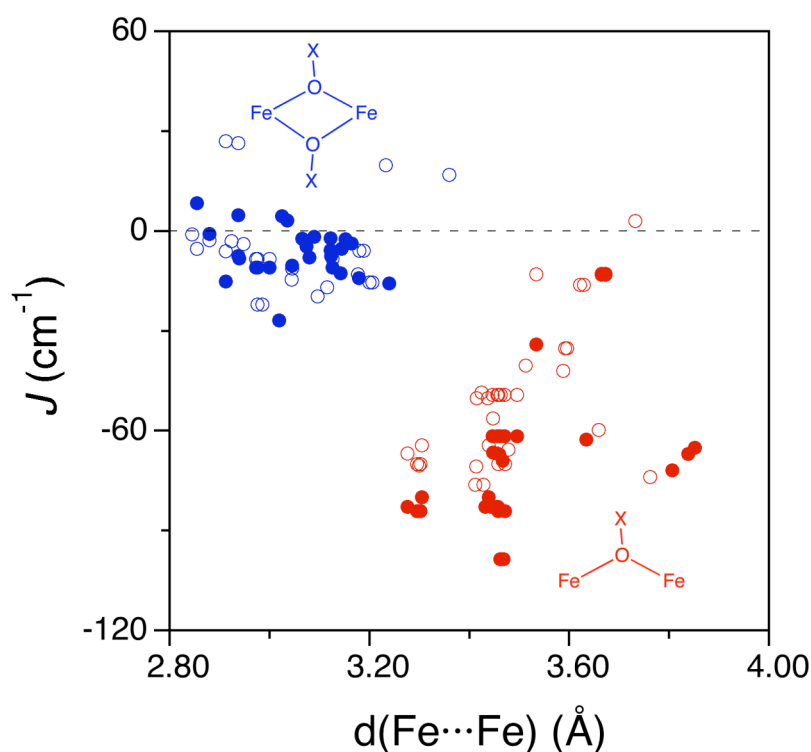


Figure 1. Constantes d'échange calculées, pour les complexes polynucléaires de fer, avec la fonctionnelle B3LYP et le logiciel Gaussian (●)^[7, 8] ou la fonctionnelle PBE et le logiciel SIESTA (○).^[9, 10] La couleur rouge symbolise une interaction d'échange au travers d'un pont unique oxo ou hydroxo et un nombre variable de ponts carboxylato et triazole. La couleur bleue représente les interactions via un double pont oxo-oxo, oxo-hydroxo, oxo-alkoxo, hydroxo-hydroxo et cetera, avec un nombre variable de ponts carboxylato.

Nous avons simplement séparé les interactions en fonction du nombre de ponts liants monoatomiques, c'est-à-dire oxo, hydroxo, alkoxo sans tenir compte du nombre de ponts carboxylato ou triazole. On constate ainsi une dichotomie nette entre les interactions d'échange via des ponts simples (rouge) et celles au travers de ponts doubles (bleu), voir Figure 1. La présence de ponts doubles impose une distance métal-métal plus courte et généralement des angles Fe-O-Fe fermés, proches de 90°. Ils sont associés à des interactions d'échange faiblement ferromagnétique ou antiferromagnétiques ($J = \pm 30 \text{ cm}^{-1}$). Au contraire, les ponts simples présentent des distances métal-métal plus longues et des interactions d'échange généralement plus fortes.

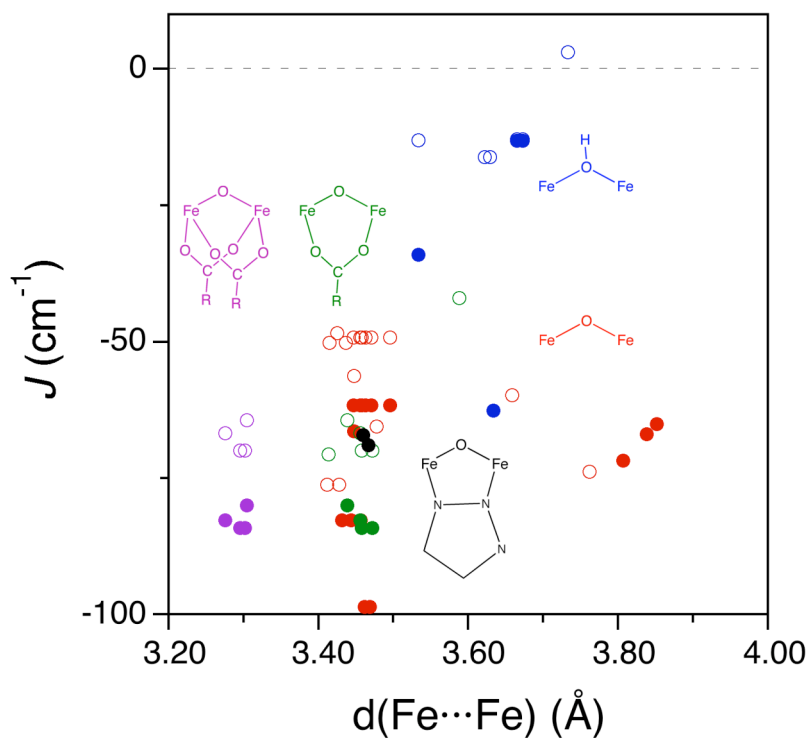


Figure 2. Constantes calculées pour les interactions d'échange au travers de ponts simple oxo ou hydroxo pour les complexes polynucléaires de fer, avec la fonctionnelle B3LYP et le logiciel Gaussian (●)^[7, 8] ou la fonctionnelle PBE et le logiciel SIESTA (○)^[9, 10]. Sont schématisés en couleur, les ponts liants de l'interaction d'échange c'est-à-dire un pont oxo seul (rouge), un pont hydroxo seul (bleu), un pont oxo accompagné d'un pont carboxylato (vert) ou de deux ponts carboxylato (mauve) et enfin un pont oxo accompagné d'un pont triazole (noir).

De fait, on observe une plus grande variation dans l'interaction d'échange pour les ponts simples que pour les ponts doubles. Par conséquent, nous avons séparé les différentes interactions d'échange correspondant à des ponts simples dans la Figure 2,

en détaillant le type de pont. On remarque ainsi que le nombre de ponts carboxylato a peu d'influence sur la constante d'échange mais se reflète sur la distance métal-métal. Ainsi, le pont oxo seul présente le plus de variations dans la distance $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ car il n'y a pas l'effet template des ponts carboxylato et car il possède plusieurs modes de coordination, $\mu_2\text{-O}$, $\mu_3\text{-O}$ ou $\mu_4\text{-O}$ qui ont un impact important sur l'angle Fe-O-Fe. Pour autant, les constantes d'échange calculées pour ces ponts oxo simples sont assez similaires. On note par contre, que toutes les constantes d'échange calculées inférieures à -50 cm^{-1} sont associées à des ponts hydroxo et la seule interaction ferromagnétique est liée à une position de l'atome d'hydrogène, fortement éloignée du plan Fe-O-Fe.

La Figure 3 présente l'équivalent de la Figure 1 pour les complexes de manganèse étudiés dans la thèse, Mn_4 , Mn_{10} , Mn_{19} , Mn_{25} auxquels s'ajoute l'étude d'un complexe Mn_{12} en forme de roue.^[11] De nouveau la couleur rouge est associée aux ponts simples et la couleur bleue aux ponts doubles avec en plus cette fois, le double pont oxo-azido. La complexité liée aux composés de valence mixte et aux déformations de type Jahn-Teller dues à configuration électronique d^4 du cation Mn^{III} apparaît de suite, car les distances de liaison varient énormément en fonction de l'état d'oxydation du métal et des déformations Jahn-Teller. Par conséquent, les distances $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ pour les ponts simples restent globalement plus longues que pour des ponts doubles, mais il n'y a pas cette fois-ci de nette séparation.

On remarque aussi que les interactions d'échange au travers de ponts simples sont nettement moins fortes que pour les complexes de fer. De fait, les seules interactions fortement antiferromagnétiques calculées correspondent aux interactions \mathbf{J}_{bb} des complexes papillon, soit au travers du double pont oxo. Les distances $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ pour ces interactions d'échange \mathbf{J}_{bb} sont clairement plus courtes, autour de $2,90\text{ \AA}$, car les deux distances longues de la déformation Jahn-Teller sont perpendiculaires au plan du pont oxo-oxo. Au contraire, les autres interactions d'échange correspondent à des distances $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ supérieures et cela implique donc la présence d'un cation Mn^{II} ou que l'une des distances longues de la déformation Jahn-Teller est dans le plan du pont. On observe alors que, pour ces cas, les interactions d'échange au travers des ponts simples sont faiblement antiferromagnétiques et que les interactions d'échange au travers de ponts doubles sont souvent ferromagnétiques. La seule interaction d'échange ferromagnétique au travers d'un pont simple est associée à l'une des constantes

d'échange problématique du complexe Mn_{25} , car cette même interaction est antiferromagnétique quand elle est calculée avec la fonctionnelle PBE et le logiciel SIESTA.

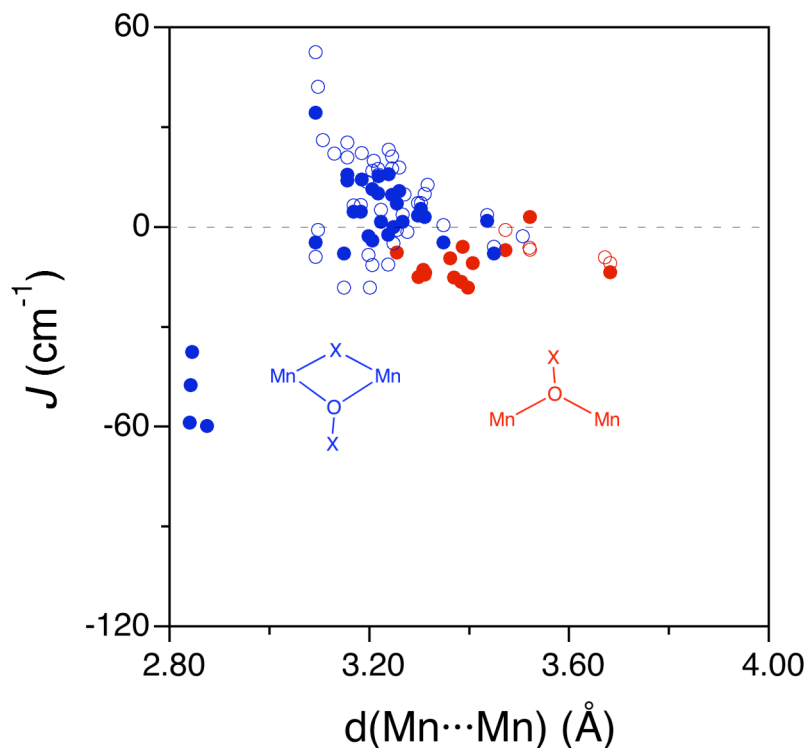


Figure 3. Constantes d'échange calculées, pour les complexes polynucléaires de manganèse, avec la fonctionnelle B3LYP et le logiciel Gaussian ou NWChem (●)^[7, 8, 12] ou la fonctionnelle PBE et le logiciel SIESTA (○).^[9, 10] La couleur rouge symbolise une interaction d'échange au travers d'un pont unique oxo ou alkoxo et un nombre variable de ponts carboxylato. La couleur bleu représente les interactions via un double pont oxo-oxo, oxo-alkoxo, alkoxo-alkoxo, hydroxo-alkoxo, oxo-azido et cetera, avec un nombre variable de ponts carboxylato. La notation Mn-X-Mn est due à la présence de second pont azido.

Références

- [1] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4767.
- [2] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Gouzerh, M. Verdaguer, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2161.
- [3] G. Rajaraman, E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 6.
- [4] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2364.
- [5] E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, J. Cano, S. Alvarez, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 799.
- [6] J. Cano, E. Ruiz, *en cours*.
- [7] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, 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, H. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. 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, J. A. Pople, Gaussian 03 (Revision C.1), Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, **2003**.
- [9] E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, J. M. Soler, in *SIESTA*, 2.0.
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [11] J. Cano, R. Costa, S. Alvarez, E. Ruiz, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 782.
- [12] E. J. Bylaska, W. A. de Jong, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Aprà, T. L. Windus, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, A. A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G. I. Fann, H. Früchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dylla, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave,

H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, Z. Zhang, *"NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.0"*, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA, **2006**.

Annexes

Annexe 1.	295
Annexe 2.	296

Annexe 1.

Sont rapportés ici, les données expérimentales supplémentaires concernant le complexe synthétisé au Chapitre III.

Tableau 1. Distances intramoléculaires du composé [CpNi(adt)]⁺, en Å, pour les structures à température ambiante RT et à basse température 100 K, LT.

Complexes	Ni-S	S-C	C=C
[CpNi(adt)] ⁺ RT	2,1167(17) ; 2,1225(15)	1,710(5) ; 1,691(6)	1,320(7)
[CpNi(adt)] ⁺ LT	2,1305(13) ; 2,1324(13)	1,732(5) ; 1,706(5)	1,329(6)

Tableau 2. Données cristallographiques pour le complexes [CpNi(adt)]⁺.

Composé	[CpNi(adt)] ⁺ RT	[CpNi(adt)] ⁺ LT
formula	C ₈ H ₆ NNiS ₂	C ₈ H ₆ NNiS ₂
fw	238.97	238.97
cryst. syst.	triclinic	triclinic
space group	P-1	P-1
<i>a</i> /Å	7.973(2)	7.9558(10)
<i>b</i> /Å	8.039(2)	8.4884(11)
<i>c</i> /Å	8.646(2)	15.045(2)
α /deg	74.40(3)	94.126(16)
β /deg	64.96(3)	99.434(15)
γ /deg	69.49(3)	114.300(14)
<i>V</i> /Å ³	465.5(2)	902.4(2)
<i>Z</i>	2	4
<i>d</i> _{calc} /Mg m ⁻³	1.705	2.149
diffract.	Stoe IPDS	Stoe IPDS
temp/K	293(2)	100(2)
μ /mm ⁻¹	2.470	2.576
θ -range/deg	2.63–26.02	2.67–25.91
meas. refls	4650	8693
indep. refls	1688	3247
<i>R</i> _{int}	0.0736	0.0910
<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>) refls	1028	2119
abs. corr.	multi scan	multi scan
<i>T</i> _{max} , <i>T</i> _{min}	0.7169, 0.7859	0.7161, 0.8959
refined par.	128	241
<i>R</i> (<i>F</i>), <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)	0.0387	0.0306
<i>wR</i> (<i>F</i> ²), all	0.0956	0.0659
$\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	-0.32, +0.40	-0.523, + 0.622

Annexe 2.

Pour chaque complexe polynucléaire étudié dans cette thèse, nous avons calculé l'énergie de l'état haut spin et celle de plusieurs configurations bas spin. Sont indiqués ici, pour toutes les configurations bas spin calculées, les centres paramagnétiques dont la valeur de m_s est opposée à celle de l'état haut spin, ainsi que la valeur de M_s total. De plus, nous avons aussi rapporté les systèmes d'équations qui relient les énergies des ces configurations bas spin aux différentes constantes d'échange.

Tableau 3. Étude des complexes Fe_4 du Chapitre IV, avec 4 états bas spin calculés pour 3 constantes d'échange.

Configuration	Spins inversés	$2M_s$
bas spin 1	Fe3, Fe4	0
bas spin 2	Fe4	10
bas spin 3	Fe2, Fe3	0
bas spin 4	Fe1	10

$$\begin{pmatrix} E^{BS1} - E^{HS} \\ E^{BS2} - E^{HS} \\ E^{BS3} - E^{HS} \\ E^{BS4} - E^{HS} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 60 & 0 & 0 \\ 30 & 0 & 15 \\ 30 & 15 & 15 \\ 30 & 15 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{wb} \\ J_{bb} \\ J_{ww} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Tableau 4. Étude du complexe Fe_5 du Chapitre V, avec 3 états bas spin calculés pour 3 constantes d'échange.

Configuration	Spins inversés	$2M_s$
bas spin 1	Fe1	15
bas spin 2	Fe2, Fe5	5
bas spin 3	Fe2	15

$$\begin{pmatrix} E^{BS1} - E^{HS} \\ E^{BS2} - E^{HS} \\ E^{BS3} - E^{HS} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 45 & 15 & 0 \\ 15 & 15 & 30 \\ 0 & 15 & 15 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Tableau 5. Étude du complexe Fe₆ du Chapitre V, avec 3 états bas spin calculés pour 3 constantes d'échange.

Configuration	Spins inversés	2M _s
bas spin 1	Fe2, Fe3, Fe4	0
bas spin 2	Fe4, Fe5, Fe6	0
bas spin 3	Fe3, Fe6	0

$$\begin{pmatrix} E^{BS1} - E^{HS} \\ E^{BS2} - E^{HS} \\ E^{BS3} - E^{HS} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 60 & 0 & 0 \\ 0 & 60 & 0 \\ 30 & 30 & 30 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Tableau 6. Étude des complexes Mn₄ du Chapitre VI, avec 7 états bas spin calculés pour 6 constantes d'échange.

Configuration	Spins inversés	2M _s
bas spin 1	Mn1	8
bas spin 2	Mn3	8
bas spin 3	Mn1, Mn2	0
bas spin 4	Mn1, Mn3	0
bas spin 5	Mn1, Mn4	0
bas spin 6	Mn2	8
bas spin 7	Mn4	8

$$\begin{pmatrix} E^{BS1} - E^{HS} \\ E^{BS2} - E^{HS} \\ E^{BS3} - E^{HS} \\ E^{BS4} - E^{HS} \\ E^{BS5} - E^{HS} \\ E^{BS6} - E^{HS} \\ E^{BS7} - E^{HS} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 10 & 10 & 0 & 10 & 0 & 0 \\ 0 & 10 & 0 & 0 & 10 & 10 \\ 0 & 10 & 10 & 10 & 10 & 0 \\ 10 & 0 & 0 & 10 & 10 & 10 \\ 10 & 10 & 10 & 0 & 0 & 10 \\ 10 & 0 & 10 & 0 & 10 & 0 \\ 0 & 0 & 10 & 10 & 0 & 10 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \\ J_4 \\ J_5 \\ J_6 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Tableau 7. Étude du complexe Mn₁₀ du Chapitre VII, avec 4 états bas spin calculés pour 2 constantes d'échange.

Configuration	Spins inversés	2M _s
bas spin 1	Mn1, Mn2, Mn3, Mn4	4
bas spin 2	Mn6, Mn7, Mn8, Mn10	12
bas spin 3	Mn7, Mn8	28
bas spin 4	Mn1, Mn2, Mn5	16

$$\begin{pmatrix} E^{BS1} - E^{HS} \\ E^{BS2} - E^{HS} \\ E^{BS3} - E^{HS} \\ E^{BS4} - E^{HS} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 144 \\ 80 & 96 \\ 80 & 48 \\ 40 & 48 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_a \\ J_b \end{pmatrix} \quad (5)$$

Tableau 8. Étude du complexe Mn₁₉ du Chapitre VII, avec 8 états bas spin calculés pour 8 constantes d'échange.

Configuration	Spins inversés	2M _s
bas spin 1	Mn4, Mn5, Mn13, Mn14	51
bas spin 2	Mn4, Mn10, Mn14, Mn19	47
bas spin 3	Mn1, Mn5, Mn14	57
bas spin 4	Mn2, Mn3, Mn4, Mn11, Mn12, Mn13	35
bas spin 5	Mn5, Mn6, Mn7, Mn14, Mn15, Mn16	35
bas spin 6	Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, Mn11, Mn12, Mn13	25
bas spin 7	Mn1, Mn8, Mn9, Mn10, Mn17, Mn18, Mn19	13
bas spin 8	Mn2, Mn7, Mn8, Mn11, Mn16, Mn17	31

$$\begin{pmatrix} E^{BS1} - E^{HS} \\ E^{BS2} - E^{HS} \\ E^{BS3} - E^{HS} \\ E^{BS4} - E^{HS} \\ E^{BS5} - E^{HS} \\ E^{BS6} - E^{HS} \\ E^{BS7} - E^{HS} \\ E^{BS8} - E^{HS} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 24 & 37,5 & 40 & 37,5 & 24 & 40 & 24 & 24 \\ 12 & 20 & 20 & 17,5 & 33 & 20 & 12 & 36 \\ 69 & 0 & 20 & 17,5 & 0 & 40 & 24 & 24 \\ 69 & 0 & 57,5 & 57,5 & 69 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 57,5 & 57,5 & 0 & 0 & 72 & 72 \\ 0 & 0 & 57,5 & 57,5 & 69 & 0 & 0 & 0 \\ 69 & 0 & 0 & 0 & 69 & 0 & 72 & 72 \\ 21 & 35 & 0 & 37,5 & 45 & 40 & 48 & 48 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \\ J_4 \\ J_5 \\ J_6 \\ J_7 \\ J_8 \end{pmatrix} \quad (6)$$

Tableau 9. Étude du complexe Mn₂₅ du Chapitre VIII, avec 62 états bas spin calculés pour 14 constantes d'échange. Les 17 distributions calculées avec la fonctionnelle B3LYP correspondent aux états bas spin 1 à 8, 10 à 13 et 23 à 26.

Configuration	Spins inversés	2M _s
bas spin 1	Mn10, Mn11, Mn12, Mn13, Mn23, Mn24, Mn25	51
bas spin 2	Mn3, Mn10, Mn11, Mn12, Mn13, Mn16, Mn23	51
bas spin 3	Mn9, Mn10, Mn11, Mn13, Mn22, Mn23, Mn25	51
bas spin 4	Mn3, Mn8, Mn10, Mn16, Mn21, Mn23, Mn25	51
bas spin 5	Mn5, Mn6, Mn8, Mn10, Mn18, Mn19, Mn21	51
bas spin 6	Mn3, Mn7, Mn9, Mn10, Mn16, Mn20, Mn22	51
bas spin 7	Mn7, Mn8, Mn9, Mn10, Mn20, Mn21, Mn22	51
bas spin 8	Mn1, Mn12, Mn13, Mn14, Mn24, Mn25	53
bas spin 9	Mn1, Mn12, Mn13, Mn15, Mn17, Mn19	51
bas spin 10	Mn1, Mn7, Mn9, Mn14, Mn20, Mn22	53
bas spin 11	Mn1, Mn10, Mn13, Mn14, Mn23, Mn24	55

Configuration	Spins inversés	2M _s
bas spin 12	Mn3, Mn8, Mn10, Mn16, Mn21, Mn24, Mn25	51
bas spin 13	Mn1, Mn2, Mn4, Mn14, Mn15, Mn17	45
bas spin 14	Mn11, Mn12, Mn13, Mn23, Mn24, Mn25	57
bas spin 15	Mn10, Mn13, Mn23, Mn24	65
bas spin 16	Mn3, Mn5, Mn6, Mn7, Mn8, Mn9, Mn16, Mn18, Mn19, Mn20, Mn21, Mn22	9
bas spin 17	Mn1, Mn2, Mn10, Mn14, Mn17	59
bas spin 18	Mn1, Mn2, Mn4, Mn10, Mn14, Mn15, Mn17	39
bas spin 19	Mn10	99
bas spin 20	Mn1, Mn2, Mn4, Mn11, Mn12, Mn13, Mn14, Mn15, Mn17, Mn23, Mn24, Mn25	3
bas spin 21	Mn5, Mn6, Mn8, Mn18, Mn19, Mn21	57
bas spin 22	Mn3, Mn11, Mn12, Mn13, Mn22	65
bas spin 23	Mn4, Mn8, Mn17, Mn21	69
bas spin 24	Mn6, Mn9, Mn19, Mn22	73
bas spin 25	Mn9, Mn11, Mn22, Mn23	73
bas spin 26	Mn6, Mn11, Mn19, Mn23	73
bas spin 27	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn15, Mn17, Mn19, Mn22	25
bas spin 28	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn15, Mn17, Mn19	33
bas spin 29	Mn2, Mn4, Mn6, Mn9, Mn11, Mn14, Mn16, Mn18, Mn20, Mn21, Mn24	11
bas spin 30	Mn1, Mn3, Mn4, Mn5, Mn14, Mn15, Mn20, Mn21, Mn24, Mn25	17
bas spin 31	Mn1, Mn3, Mn4, Mn5, Mn15, Mn19, Mn20, Mn21, Mn22, Mn25	19
bas spin 32	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn14, Mn15, Mn20, Mn21	33
bas spin 33	Mn1, Mn2, Mn3, Mn5, Mn8, Mn13, Mn14, Mn16, Mn17, Mn18	17
bas spin 34	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn15, Mn19, Mn20, Mn21	27
bas spin 35	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn15, Mn19, Mn22	35
bas spin 36	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn17, Mn19, Mn20, Mn22	27
bas spin 37	Mn1, Mn2, Mn3, Mn5, Mn8, Mn13, Mn14, Mn16, Mn17, Mn18, Mn25	9
bas spin 38	Mn2, Mn4, Mn6, Mn7, Mn9, Mn11, Mn12, Mn14, Mn16, Mn17, Mn18	9
bas spin 39	Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, Mn5, Mn14, Mn15, Mn20, Mn21, Mn25	15
bas spin 40	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn19, Mn22	45
bas spin 41	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn19, Mn23	45
bas spin 42	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn19, Mn24	45
bas spin 43	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn19, Mn25	45
bas spin 44	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn20, Mn21	45
bas spin 45	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn20, Mn22	45
bas spin 46	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn20, Mn23	45
bas spin 47	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn20, Mn24	45
bas spin 48	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn20, Mn25	45
bas spin 49	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn21, Mn22	45
bas spin 50	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn21, Mn23	45
bas spin 51	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn21, Mn24	45
bas spin 52	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn21, Mn25	45
bas spin 53	Mn1, Mn2, Mn7, Mn8, Mn12, Mn22, Mn23	45
bas spin 54	Mn1, Mn12, Mn13, Mn15, Mn17, Mn18	51
bas spin 55	Mn1, Mn12, Mn13, Mn15, Mn16, Mn18	53
bas spin 56	Mn1, Mn12, Mn13, Mn15, Mn16, Mn19	53
bas spin 57	Mn1, Mn12, Mn13, Mn15, Mn16, Mn20	53

Configuration	Spins inversés	$2M_s$
bas spin 58	Mn1, Mn12, Mn13, Mn15, Mn16, Mn21	53
bas spin 59	Mn1, Mn12, Mn13, Mn15, Mn16, Mn22	53
bas spin 60	Mn1, Mn12, Mn13, Mn15, Mn16, Mn23	53
bas spin 61	Mn1, Mn12, Mn13, Mn15, Mn16, Mn24	53
bas spin 62	Mn1, Mn12, Mn13, Mn15, Mn16, Mn25	53

Système d'équation attaché aux états bas spin 1 à 31, le vecteur des énergies a du être ici, sous-entendu.

0	0	0	0	0	0	0	60	60	60	60	0	45	0
0	24	0	0	20	20	0	40	40	40	40	20	45	15
0	24	0	0	20	20	0	20	20	40	40	40	45	15
0	24	24	24	40	40	40	20	40	20	40	20	30	30
0	0	72	72	60	60	0	0	0	60	60	0	0	45
0	72	0	0	60	60	0	60	60	0	0	0	45	45
0	48	24	24	20	20	40	40	40	20	20	0	30	45
60	24	24	24	0	0	0	40	40	40	40	40	0	30
60	36	48	24	10	10	20	20	20	10	30	20	7,5	15
60	72	24	24	40	40	0	40	40	0	0	0	0	0
60	24	24	24	0	0	0	30	30	30	30	60	45	22,5
0	24	24	24	40	40	40	20	20	20	20	20	30	30
0	72	72	72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	60	60	60	60	0	0	45
0	0	0	0	0	0	0	30	30	30	30	60	45	22,5
0	72	72	72	0	0	0	60	60	60	60	0	45	0
60	48	48	48	0	0	0	0	0	0	0	0	45	45
0	72	72	72	0	0	0	0	0	0	0	0	45	45
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	45	45
0	72	72	72	0	0	0	60	60	60	60	0	0	45
0	0	72	72	60	60	0	0	0	60	60	0	45	0
0	24	0	0	20	20	0	50	50	30	30	20	0	22,5
60	24	0	48	20	20	40	0	0	20	20	0	15	0
0	24	24	24	40	0	40	20	20	20	20	0	15	0
0	24	0	0	20	20	0	0	40	20	20	40	0	15
0	0	24	24	20	20	40	20	20	40	0	40	15	15
60	24	72	24	40	0	40	10	30	10	10	20	15	7,5
60	36	72	24	30	10	40	0	20	10	10	20	15	7,5
60	24	72	24	40	0	40	10	30	10	10	20	22,5	15
60	24	72	24	40	0	40	0	20	20	0	20	15	15
60	24	72	24	40	0	40	20	20	20	20	20	22,5	7,5

J_1
 J_2
 J_3
 J_4
 J_5
 J_6
 J_7
 J_8
 J_9
 J_{10}
 J_{11}
 J_{12}
 J_{13}
 J_{14}

Système d'équation attaché aux états bas spin 32 à 62, le vecteur des énergies a du être ici, sous-entendu.

60	24	72	24	40	0	40	20	20	20	20	0	15	0
60	24	60	12	50	10	40	10	30	20	20	20	22,5	7,5
60	12	72	24	50	10	40	10	30	20	20	20	22,5	7,5
60	36	60	36	40	0	40	10	30	10	10	20	15	7,5
60	24	60	12	50	10	40	20	40	10	10	20	15	7,5
60	24	60	12	50	10	40	0	40	30	10	40	22,5	15
60	12	72	24	50	10	40	10	30	20	20	40	15	15
30	36	60	36	40	0	40	10	30	10	10	20	15	7,5
30	24	48	24	40	0	40	10	30	10	10	20	15	7,5
30	12	48	24	30	10	40	10	10	20	0	20	15	15
30	12	48	24	30	10	40	10	30	20	20	40	15	15
30	24	48	24	40	0	40	10	30	30	10	20	15	7,5
30	36	36	12	40	20	20	20	40	20	0	20	7,5	7,5
30	24	36	12	30	10	20	20	20	30	10	20	7,5	15
30	24	36	12	30	10	20	0	40	30	10	40	7,5	15
30	24	36	12	30	10	20	20	40	30	10	40	7,5	15
30	24	48	24	20	20	40	10	30	30	10	20	15	7,5
30	12	48	24	30	10	40	10	10	40	20	20	15	15
30	12	48	24	30	10	40	10	30	40	0	40	15	15
30	12	48	24	30	10	40	10	30	20	20	40	15	15
30	24	36	12	30	10	20	0	20	30	10	20	7,5	15
60	36	24	48	10	10	20	20	20	30	10	20	7,5	15
60	36	12	36	20	0	20	10	10	30	10	20	7,5	15
60	36	36	36	0	20	20	10	10	10	30	20	7,5	15
60	24	24	24	20	20	0	20	20	20	20	20	0	15
60	36	36	12	20	20	20	10	10	30	30	20	7,5	15
60	48	24	24	20	20	0	20	20	20	20	20	0	15
60	36	24	24	10	10	0	20	20	30	30	20	0	22,5
60	36	24	24	10	10	0	20	20	30	30	40	0	22,5
60	36	24	24	10	10	0	20	20	30	30	40	0	22,5

J_1
 J_2
 J_3
 J_4
 J_5
 J_6
 J_7
 J_8
 J_9
 J_{10}
 J_{11}
 J_{12}
 J_{13}
 J_{14}

Nous avons détaillé ici l'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck qui prend en compte les interactions d'échange au second voisin pour les complexes Mn_{25} du Chapitre VII. Les constantes J_1 à J_{14} représentent l'échange entre cations voisins et les constantes J_{15} à J_{37} , l'échange avec les seconds voisins :

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & -J_1[\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{15} + \hat{S}_{14}\hat{S}_{17} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{17}] - J_2[\hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_7 + \hat{S}_4\hat{S}_9 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{16} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{20} + \hat{S}_{17}\hat{S}_{22}] \\
& -J_3[\hat{S}_1\hat{S}_6 + \hat{S}_2\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_8 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{17}\hat{S}_{21}] - J_4[\hat{S}_1\hat{S}_5 + \hat{S}_2\hat{S}_8 + \hat{S}_4\hat{S}_6 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{17}\hat{S}_{19}] \\
& -J_5[\hat{S}_3\hat{S}_6 + \hat{S}_5\hat{S}_7 + \hat{S}_8\hat{S}_9 + \hat{S}_{16}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{22}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{20}\hat{S}_{18}] - J_6[\hat{S}_3\hat{S}_5 + \hat{S}_7\hat{S}_8 + \hat{S}_6\hat{S}_9 + \hat{S}_{16}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{20}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{19}\hat{S}_{22}] \\
& -J_7[\hat{S}_5\hat{S}_6 + \hat{S}_5\hat{S}_8 + \hat{S}_6\hat{S}_8 + \hat{S}_{18}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{18}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{19}\hat{S}_{21}] - J_8[\hat{S}_3\hat{S}_{25} + \hat{S}_7\hat{S}_{12} + \hat{S}_9\hat{S}_{11} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{16} + \hat{S}_{20}\hat{S}_{24} + \hat{S}_{22}\hat{S}_{23}] \\
& -J_9[\hat{S}_3\hat{S}_{24} + \hat{S}_7\hat{S}_{23} + \hat{S}_9\hat{S}_{13} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{20} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{16} + \hat{S}_{22}\hat{S}_{25}] - J_{10}[\hat{S}_5\hat{S}_{23} + \hat{S}_6\hat{S}_{24} + \hat{S}_8\hat{S}_{13} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{21}\hat{S}_{25}] \\
& -J_{11}[\hat{S}_5\hat{S}_{25} + \hat{S}_6\hat{S}_{11} + \hat{S}_8\hat{S}_{12} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{19}\hat{S}_{23} + \hat{S}_{21}\hat{S}_{24}] - J_{12}[\hat{S}_{11}\hat{S}_{13} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{13} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{24} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{23} + \hat{S}_{23}\hat{S}_{25} + \hat{S}_{24}\hat{S}_{25}] \\
& -J_{13}[\hat{S}_{10}\hat{S}_5 + \hat{S}_{10}\hat{S}_6 + \hat{S}_{10}\hat{S}_8 + \hat{S}_{10}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{21}] - J_{14}[\hat{S}_{10}\hat{S}_{11} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{12} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{13} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{23} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{24} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{25}] \\
& -J_{15}[\hat{S}_5\hat{S}_{19} + \hat{S}_5\hat{S}_{21} + \hat{S}_6\hat{S}_{18} + \hat{S}_6\hat{S}_{21} + \hat{S}_8\hat{S}_{18} + \hat{S}_8\hat{S}_{19}] - J_{16}[\hat{S}_5\hat{S}_{12} + \hat{S}_6\hat{S}_{25} + \hat{S}_8\hat{S}_{11} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{18}\hat{S}_{24} + \hat{S}_{21}\hat{S}_{23}] \\
& -J_{17}[\hat{S}_5\hat{S}_{24} + \hat{S}_6\hat{S}_{13} + \hat{S}_8\hat{S}_{23} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{18} + \hat{S}_{19}\hat{S}_{25}] - J_{18}[\hat{S}_{11}\hat{S}_{12} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{25} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{23} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{24} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{25} + \hat{S}_{23}\hat{S}_{24}] \\
& -J_{19}[\hat{S}_5\hat{S}_{18} + \hat{S}_6\hat{S}_{19} + \hat{S}_8\hat{S}_{21}] - J_{20}[\hat{S}_5\hat{S}_{13} + \hat{S}_6\hat{S}_{23} + \hat{S}_8\hat{S}_{24} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{18}\hat{S}_{25}] \\
& -J_{21}[\hat{S}_5\hat{S}_{11} + \hat{S}_6\hat{S}_{12} + \hat{S}_8\hat{S}_{25} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{18}\hat{S}_{23} + \hat{S}_{19}\hat{S}_{24}] - J_{22}[\hat{S}_{11}\hat{S}_{23} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{24} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{25}] \\
& -J_{23}[\hat{S}_1\hat{S}_9 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_4\hat{S}_7 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{22} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{16} + \hat{S}_{17}\hat{S}_{20}] - J_{24}[\hat{S}_1\hat{S}_7 + \hat{S}_2\hat{S}_9 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{20} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{22} + \hat{S}_{16}\hat{S}_{17}] \\
& -J_{25}[\hat{S}_1\hat{S}_8 + \hat{S}_2\hat{S}_6 + \hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_{14}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{19} + \hat{S}_{17}\hat{S}_{18}] - J_{26}[\hat{S}_1\hat{S}_{25} + \hat{S}_2\hat{S}_{12} + \hat{S}_4\hat{S}_{11} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{14} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{24} + \hat{S}_{17}\hat{S}_{23}] \\
& -J_{27}[\hat{S}_1\hat{S}_{24} + \hat{S}_2\hat{S}_{23} + \hat{S}_4\hat{S}_{13} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{15} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{14} + \hat{S}_{17}\hat{S}_{25}] - J_{28}[\hat{S}_1\hat{S}_{11} + \hat{S}_2\hat{S}_{25} + \hat{S}_4\hat{S}_{12} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{15} + \hat{S}_{14}\hat{S}_{23} + \hat{S}_{17}\hat{S}_{24}] \\
& -J_{29}[\hat{S}_1\hat{S}_{10} + \hat{S}_2\hat{S}_{10} + \hat{S}_4\hat{S}_{10} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{14} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{15} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{17}] - J_{30}[\hat{S}_1\hat{S}_{23} + \hat{S}_2\hat{S}_{13} + \hat{S}_4\hat{S}_{24} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{14} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{17} + \hat{S}_{15}\hat{S}_{25}] \\
& -J_{31}[\hat{S}_3\hat{S}_{11} + \hat{S}_7\hat{S}_{25} + \hat{S}_9\hat{S}_{12} + \hat{S}_{13}\hat{S}_{20} + \hat{S}_{16}\hat{S}_{23} + \hat{S}_{22}\hat{S}_{24}] - J_{32}[\hat{S}_3\hat{S}_{10} + \hat{S}_7\hat{S}_{10} + \hat{S}_9\hat{S}_{10} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{16} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{20} + \hat{S}_{10}\hat{S}_{22}] \\
& -J_{33}[\hat{S}_3\hat{S}_7 + \hat{S}_3\hat{S}_9 + \hat{S}_7\hat{S}_9 + \hat{S}_{16}\hat{S}_{20} + \hat{S}_{16}\hat{S}_{22} + \hat{S}_{20}\hat{S}_{22}] - J_{34}[\hat{S}_3\hat{S}_8 + \hat{S}_5\hat{S}_9 + \hat{S}_6\hat{S}_7 + \hat{S}_{16}\hat{S}_{21} + \hat{S}_{18}\hat{S}_{22} + \hat{S}_{19}\hat{S}_{20}] \\
& -J_{35}[\hat{S}_3\hat{S}_{23} + \hat{S}_7\hat{S}_{13} + \hat{S}_9\hat{S}_{24} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{16} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{22} + \hat{S}_{20}\hat{S}_{25}] - J_{36}[\hat{S}_3\hat{S}_{21} + \hat{S}_5\hat{S}_{22} + \hat{S}_6\hat{S}_{20} + \hat{S}_7\hat{S}_{19} + \hat{S}_8\hat{S}_{16} + \hat{S}_9\hat{S}_{18}] \\
& -J_{37}[\hat{S}_3\hat{S}_{20} + \hat{S}_3\hat{S}_{22} + \hat{S}_7\hat{S}_{16} + \hat{S}_7\hat{S}_{22} + \hat{S}_9\hat{S}_{16} + \hat{S}_9\hat{S}_{20}]
\end{aligned} \tag{7}$$

À la page suivante est rapporté la matrice utilisée pour le calcul des constantes d'échange au second voisin du complexe où les 62 états bas spin sont décrits au Tableau 9. Ce système d'équation correspond au calcul de 37 constantes d'échange à partir de 62 énergies. Les vecteurs des énergies et des constantes d'échanges ont du être sous-entendu :

0 0 0 0 0 0 60 60 60 60 0 45 0 0 60 60 0 0 60 60 0 0 0 72 72 72 54 72 60 45 0 0 60 0 0
0 24 0 0 20 20 0 40 40 40 40 20 45 15 0 40 40 40 0 40 40 20 24 24 0 48 48 48 54 48 20 30 40 20 20 20 40
0 24 0 0 20 20 0 20 20 40 40 40 45 15 0 40 40 40 0 40 40 0 24 24 0 48 48 48 54 48 60 30 40 20 60 20 40
0 24 24 24 40 40 40 20 40 20 40 20 30 30 40 20 20 40 0 40 20 20 24 24 24 24 24 24 54 24 20 30 40 0 20 0 40
0 0 72 72 60 60 0 0 0 60 60 0 0 45 0 60 60 0 0 60 60 0 0 0 72 0 0 0 54 0 0 45 0 60 0 60 0
0 72 0 0 60 60 0 60 60 0 0 0 45 45 0 0 0 0 0 0 0 0 0 72 72 0 0 0 0 54 0 60 0 0 60 60 60 0
0 48 24 24 20 20 40 40 40 20 20 0 30 45 40 20 20 0 0 20 20 0 48 48 24 0 0 0 54 0 40 15 40 60 40 60 40
60 24 24 24 0 0 0 40 40 40 40 40 0 30 0 40 40 40 0 40 40 0 24 24 24 24 24 24 18 24 40 30 40 40 40 0 0
60 72 24 24 40 40 0 40 40 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 24 24 24 24 24 24 18 24 40 30 40 40 40 40 40
60 24 24 24 0 0 0 30 30 30 30 60 45 22,5 0 30 30 0 0 30 30 30 24 24 24 36 36 36 36 36 30 45 0 0 30 0 0
0 24 24 24 40 40 40 20 20 20 20 20 30 30 40 40 40 40 0 20 20 20 24 24 24 24 24 24 54 24 40 30 40 0 40 0 40
0 72 72 72 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 72 72 72 72 72 72 54 72 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 60 60 60 60 0 0 45 0 60 60 0 0 60 60 0 0 0 72 72 72 0 72 60 0 0 0 60 0 0
0 0 0 0 0 0 0 30 30 30 30 60 45 22,5 0 30 30 0 0 30 30 30 0 0 0 36 36 36 54 36 30 45 0 0 30 0 0
0 72 72 72 0 0 0 60 60 60 60 0 45 0 0 60 60 0 0 60 60 0 0 60 60 0 72 72 0 0 0 0 60 45 0 0 60 0 0
60 48 48 48 0 0 0 0 0 0 0 45 45 0 0 0 0 0 0 0 0 0 48 48 48 48 48 48 18 48 0 45 0 0 0 0 0
0 72 72 72 0 0 0 0 0 0 0 45 45 0 0 0 0 0 0 0 0 0 72 72 72 72 72 72 0 72 0 45 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 45 45 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 54 0 0 45 0 0 0 0 0
0 72 72 72 0 0 0 60 60 60 60 0 0 45 0 60 60 0 0 60 60 0 72 72 72 0 0 0 54 0 60 0 0 0 60 0 0
0 0 72 72 60 60 0 0 0 60 60 0 45 0 0 60 60 0 0 60 60 0 0 0 72 0 0 0 0 0 0 0 0 60 0 60 0
0 24 0 0 20 20 0 50 50 30 30 20 0 22,5 0 30 30 40 0 30 30 30 24 24 0 36 36 36 0 36 30 15 40 20 30 20 20
60 24 0 48 20 20 40 0 0 20 20 0 15 0 40 20 20 0 0 20 20 0 24 24 48 24 24 24 18 24 0 0 0 20 0 20 0
0 24 24 24 40 0 40 20 20 20 20 0 15 0 40 20 20 0 0 20 20 0 24 24 24 0 0 0 0 0 20 15 40 40 20 40 40
0 24 0 0 20 20 0 0 40 20 20 40 0 15 0 20 20 40 0 20 20 0 24 24 0 24 24 24 0 24 40 15 40 20 40 20 40
0 0 24 24 20 20 40 20 20 40 0 40 15 15 40 40 40 0 0 40 0 0 24 24 24 24 0 24 20 0 0 20 20 20 0
60 24 72 24 40 0 40 10 30 10 10 20 15 7,5 20 30 30 20 20 30 30 10 72 24 24 36 60 60 36 36 30 15 40 40 10 20 20
60 36 72 24 30 10 40 0 20 10 10 20 15 7,5 20 30 30 20 20 30 30 10 60 36 24 36 60 60 36 36 20 7,5 20 30 20 10 20
60 24 72 24 40 0 40 10 30 10 10 20 22,5 15 20 30 30 40 30 50 50 20 72 24 24 36 60 60 27 12 50 22,5 40 40 10 20 20
60 24 72 24 40 0 40 0 20 20 0 20 15 15 20 40 20 40 20 40 40 20 72 24 24 24 48 72 36 24 40 15 40 40 20 20 20
60 24 72 24 40 0 40 20 20 20 20 22,5 7,5 20 40 20 20 30 40 40 10 72 24 24 24 48 48 27 24 40 22,5 40 40 20 20 20
60 24 72 24 40 0 40 20 20 20 20 0 15 0 40 20 20 0 0 20 20 0 72 24 24 48 48 48 36 48 20 15 40 40 20 40 40
60 24 60 12 50 10 40 10 30 20 20 20 22,5 7,5 40 40 40 20 10 20 40 10 48 48 36 36 60 60 36 36 30 15 40 30 30 30 40
60 12 72 24 50 10 40 10 30 20 20 20 22,5 7,5 40 40 40 20 10 20 40 10 60 36 24 24 48 48 27 48 30 15 40 30 30 30 40
60 36 60 36 40 0 40 10 30 10 10 20 15 7,5 20 30 30 20 20 30 30 10 60 12 12 24 48 48 27 48 30 15 40 40 10 20 20
60 24 60 12 50 10 40 20 40 10 10 20 15 7,5 20 30 30 20 20 30 30 10 48 48 36 24 48 48 27 24 40 22,5 40 30 20 30 40
60 24 60 12 50 10 40 0 40 30 10 40 22,5 15 40 50 50 40 10 10 30 0 48 48 36 24 48 48 36 48 40 15 40 30 40 30 40
60 12 72 24 50 10 40 10 30 20 20 40 15 15 20 40 20 20 40 10 20 20 60 36 24 24 48 48 36 24 30 22,5 40 30 30 30 20
30 36 60 36 40 0 40 10 30 10 10 20 15 7,5 20 30 30 20 20 30 30 10 60 36 12 12 36 36 18 36 30 15 40 40 10 20 20
30 24 48 24 40 0 40 10 30 10 10 20 15 7,5 20 30 30 20 20 30 30 10 48 24 24 12 36 36 18 36 30 15 40 40 10 20 20
30 12 48 24 30 10 40 10 10 20 0 20 15 15 20 40 20 40 20 40 40 20 36 12 24 24 24 48 18 24 30 7,5 20 30 30 10 20
30 12 48 24 30 10 40 10 30 20 20 40 15 15 20 40 40 40 20 20 20 0 36 12 24 24 24 48 18 48 30 7,5 20 30 30 10 20
30 12 48 24 30 10 40 10 30 20 20 40 15 15 20 40 20 20 40 20 20 36 12 24 0 48 24 18 48 10 7,5 20 30 30 10 20
30 24 48 24 40 0 40 10 30 10 10 20 15 7,5 40 30 30 20 0 10 30 10 48 24 24 12 36 36 18 36 30 15 40 40 30 40 40
30 36 36 12 40 20 20 40 20 0 20 7,5 7,5 20 20 20 10 20 20 10 60 36 12 12 36 36 18 36 40 22,5 40 40 20 40 40
30 24 36 12 30 10 20 20 40 30 10 20 7,5 15 20 30 10 40 10 30 30 20 48 24 12 24 24 48 18 24 40 15 40 30 40 30 40
30 24 36 12 30 10 20 0 40 30 10 40 7,5 15 20 30 30 40 10 10 30 0 48 24 12 24 24 48 18 48 40 15 40 30 40 30 40
30 24 36 12 30 10 20 20 40 30 10 40 7,5 15 20 30 30 20 10 30 10 20 48 24 12 0 48 24 18 48 20 15 40 30 20 30 40
30 24 48 24 20 20 40 10 30 30 10 20 15 7,5 40 30 30 20 0 10 30 10 48 24 24 12 36 36 18 36 30 15 40 40 10 40 20
30 12 48 24 30 10 40 10 10 40 20 20 15 15 40 20 20 40 0 20 40 20 36 12 24 24 24 48 18 24 30 7,5 20 30 30 20
30 12 48 24 30 10 40 10 30 40 0 40 15 15 40 40 40 0 0 40 0 36 12 24 24 24 48 18 48 30 7,5 20 30 30 30 20
30 12 48 24 30 10 40 10 30 20 20 40 15 15 40 40 40 0 20 20 20 36 12 24 0 48 24 18 48 10 7,5 20 30 30 30 20
30 24 36 12 30 10 20 0 20 30 10 20 7,5 15 20 30 10 40 10 30 30 20 48 24 12 24 24 48 18 24 40 15 40 30 20 30 20
60 36 12 36 20 0 20 10 10 30 10 20 7,5 15 20 30 10 40 10 30 30 20 12 36 36 48 48 24 18 48 30 7,5 20 20 30 20 20
60 36 36 36 0 20 20 10 10 10 30 20 7,5 15 20 10 30 40 10 30 30 20 12 36 12 48 48 24 18 48 30 7,5 20 20 30 20 20
60 24 24 24 20 20 0 20 20 20 20 0 15 0 20 20 40 0 20 20 20 24 48 24 48 48 24 18 48 20 15 20 20 40 20 40
60 36 36 12 20 20 20 10 10 30 30 20 7,5 15 20 30 30 40 10 10 10 20 12 36 36 48 48 24 18 48 30 7,5 20 0 30 20 20
60 48 24 24 20 20 0 20 20 20 20 0 15 0 20 20 40 0 20 20 24 24 24 48 48 24 18 48 40 15 20 20 20 20 40
60 36 24 24 10 10 0 20 20 30 30 20 0 22,5 0 30 30 40 0 30 30 30 12 36 24 60 60 36 18 36 20 7,5 20 10 40 10 20
60 36 24 24 10 10 0 20 20 30 30 40 0 22,5 0 30 30 40 0 30 30 10 12 36 24 36 36 18 60 40 7,5 20 10 40 10 20
60 36 24 24 10 10 0 20 20 30 30 40 0 22,5 0 30 30 40 0 30 30 10 12 36 24 36 60 36 18 36 40 7,5 20 10 40 10 20
60 36 24 48 10 10 20 20 30 10 20 7,5 15 20 30 10 40 10 30 30 20 36 36 24 60 60 36 27 36 20 0 0 10 20 10 0
60 36 48 24 10 10 20 20 20 10 30 20 7,5 15 20 10 30 40 10 30 30 20 36 36 24 60 60 36 27 36 20 0 0 10 20 10 0

