



**HAL**  
open science

# Modélisation de l'interaction d'échange par théorie de la fonctionnelle de la densité couplée au formalisme de la symétrie brisée. Application aux dimères de cuivre

Nicolas Onofrio

► **To cite this version:**

Nicolas Onofrio. Modélisation de l'interaction d'échange par théorie de la fonctionnelle de la densité couplée au formalisme de la symétrie brisée. Application aux dimères de cuivre. Chimie inorganique. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENV035 . tel-00685279

**HAL Id: tel-00685279**

**<https://theses.hal.science/tel-00685279v1>**

Submitted on 4 Apr 2012

**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.

**THÈSE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE**

Spécialité : **Chimie Physique moléculaire et structurale**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Nicolas ONOFRIO**

Thèse dirigée par **Jean-Marie Mouesca**

préparée au sein du **Laboratoire de Résonances Magnétiques**

**SCIB (UMR-E3 CEA/UJF) / INAC**

**Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, centre de Grenoble**

dans l'École Doctorale **Chimie Sciences du Vivant**

**Modélisation de l'interaction d'échange par théorie de la fonctionnelle de la densité couplée au formalisme de la symétrie brisée.**

Application aux dimères de cuivre.

Thèse soutenue publiquement le **23 Septembre 2011**

devant le jury composé de :

**Madame Anne Milet**

Professeur à l'Université Joseph Fourier, Président

**Monsieur Henry Chermette**

Professeur à l'Université de Lyon 1, Rapporteur

**Monsieur Eliseo Sabin Ruiz**

Professeur à l'Université de Barcelone, Rapporteur

**Monsieur Boris Le Guennic**

Chargé de recherche CNRS à l'Université de Rennes, Membre

**Monsieur Jean-Marie Mouesca**

Docteur au CEA de Grenoble, Directeur





A ma Famille





# Remerciements

Tout a commencé en 2008 par un stage de Master 2 au sein du Laboratoire de Résonances Magnétiques dans le Service de Chimie Inorganique et Biologique du CEA de Grenoble. Ce travail de thèse s'inscrit comme la continuité logique de mon stage.

Je tiens à remercier Pascale Maldivi pour son accueil au sein de son service et ses encouragements. Je remercie aussi Michel Bardet pour m'avoir soutenu tout au long de mon travail de thèse.

Mention spéciale pour mon directeur de thèse Jean-Marie Mouesca qui m'a supporté durant ces trois années. Au travers de sa passion pour la recherche et les sciences, j'ai redécouvert la chimie quantique. Je suis très reconnaissant de sa patience et de sa pédagogie. Un merci tout particulier pour sa traduction des équations mathématiques douloureuses qui s'apparentent plus à de l'araméen ancien pour nous simples mortels.

Je souhaite remercier Henry Chermette et Eliseo Ruiz pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de porter un jugement sur ce travail de thèse. Je remercie également Anne Milet et Boris Le Guennic de bien vouloir faire partie du jury. Je remercie aussi Catherine Bougault sans qui cette thèse n'aurait pu avoir lieu.

Toute ma gratitude va en direction de Zohra et Maggy pour leur aide sur le plan administratif. Je tiens à remercier tous les membres du Laboratoire de Résonances Magnétiques pour leur accueil.

J'adresse un grand merci à tous mes collègues du laboratoire et plus particulièrement à Gregory et Michael pour toutes les sorties nocturnes du jeudi soir à Grenoble. Une pensée toute particulière à Anne pour sa bonne humeur permanente et sa présence au cours de ces trois années de thèse. J'en garde de très bons souvenirs.

Je remercie finalement toute ma famille et mes amis pour leurs encouragements.



# Sommaire

<b>1</b>	<b>Les bases de la chimie théorique moderne</b>	<b>5</b>
1.1	La méthode de Hartree-Fock . . . . .	7
1.1.1	L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	7
1.1.2	Le déterminant de Slater . . . . .	8
1.1.3	Le principe variationnel . . . . .	9
1.1.4	Les équations de Hartree-Fock . . . . .	9
1.1.5	Combinaison linéaire des orbitales atomiques . . . . .	11
1.1.6	La corrélation électronique . . . . .	12
1.1.6.1	La corrélation électronique dynamique et non dynamique . . . . .	12
1.1.6.2	L'interaction de configuration . . . . .	13
1.1.6.3	L'approche perturbative . . . . .	14
1.2	La théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	15
1.2.1	La densité de paire . . . . .	16
1.2.2	Trou de Fermi et trou de Coulomb . . . . .	17
1.2.3	Le modèle de Thomas-Fermi . . . . .	18
1.2.4	L'approximation de Slater de l'échange Hartree-Fock . . . . .	18
1.2.5	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	19
1.2.5.1	Le théorème d'existence . . . . .	19
1.2.5.2	Le principe variationnel . . . . .	20
1.2.6	L'approche de Kohn-Sham . . . . .	21
1.2.6.1	Les équations de Kohn-Sham . . . . .	21
1.2.6.2	Discussion . . . . .	23
1.2.7	Les fonctionnelles d'échange-corrélation . . . . .	24
1.2.7.1	L'approximation de la densité locale LDA . . . . .	24
1.2.7.2	L'approximation du gradient généralisé GGA . . . . .	24
1.2.7.3	Les fonctionnelles hybrides . . . . .	25
1.3	Comparaison des deux méthodes . . . . .	25
1.3.1	Application à la molécule de dihydrogène . . . . .	26
<b>2</b>	<b>Magnétisme moléculaire</b>	<b>29</b>
2.1	Modèles et concepts . . . . .	32
2.1.1	L'interaction d'échange . . . . .	32

2.1.2	Liaison de valence ou orbitale moléculaire ? . . . . .	33
2.1.3	Le modèle des orbitales moléculaires (MO) . . . . .	35
2.1.4	La liaison de valence (VB) . . . . .	37
2.1.5	Lien entre le formalisme basé sur les OMOs et celui basé sur les NMOs . . . . .	39
2.1.5.1	Orbitales magnétiques naturelles NMOs . . . . .	40
2.1.5.2	Orbitales magnétiques orthogonalisées OMOs . . . . .	42
2.1.5.3	Discussion . . . . .	42
2.1.6	La symétrie brisée (BS) . . . . .	44
2.1.6.1	Dérivation originale . . . . .	44
2.1.6.2	Cas de deux spins $1/2$ en interaction . . . . .	48
2.1.7	Harmonisation des trois modèles MO/VB/BS . . . . .	50
2.1.7.1	Symétrie brisée corrigée . . . . .	50
2.1.7.2	Comparaison des trois modèles . . . . .	51
2.1.8	Extensions . . . . .	52
2.1.8.1	MO-CI . . . . .	52
2.1.8.2	VB-CI . . . . .	58
2.1.8.3	BS revisité . . . . .	62
2.1.9	Conclusion . . . . .	63
2.2	Les applications de la DFT-BS au calcul de l'interaction d'échange . . . . .	63
2.3	Appendice . . . . .	64
2.3.1	Transformation des NMOs vers les OMOs . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Modèles « 2 sites - 2 électrons »</b> . . . . .	<b>69</b>
3.1	Systèmes magnétiques étudiés . . . . .	71
3.2	Méthodologie . . . . .	73
3.2.1	Le recouvrement . . . . .	73
3.2.2	Cas des composés symétriques . . . . .	75
3.3	Application des modèles standards . . . . .	76
3.3.1	Le modèle de Hoffmann . . . . .	76
3.3.2	Le modèle de Kahn et sa révision . . . . .	79
3.3.3	Le modèle de Noodleman . . . . .	83
3.3.4	Cas des dimères de cuivre réels . . . . .	84
3.3.5	Synthèse . . . . .	85
3.4	La contribution covalent-ionique . . . . .	86
3.4.1	Fonctions de Coulson-Fisher / Weinbaum . . . . .	87
3.4.2	Énergies de Coulson-Fisher / Weinbaum . . . . .	88
3.4.3	Lien avec la symétrie brisée . . . . .	91
3.4.4	Application à H-He-H ainsi qu'aux dimères de cuivre(II) . . . . .	91
3.4.4.1	Méthodologie . . . . .	92
3.4.4.2	La molécule de H-He-H . . . . .	93
3.4.4.3	Application aux dimères de cuivre . . . . .	93
3.4.5	Discussion . . . . .	97

3.4.6	Conclusion . . . . .	104
3.5	Appendice . . . . .	104
3.5.1	Coefficients des orbitales magnétiques . . . . .	104
3.5.2	Transformation des intégrales BS . . . . .	105
3.5.3	Données relatives aux dimères de cuivres . . . . .	105
3.5.3.1	Le dimère de cuivre hydroxo . . . . .	106
3.5.3.2	Le dimère de cuivre azoture . . . . .	108
3.5.3.3	Le dimère de cuivre methoxo . . . . .	109
3.5.3.4	Le dimère de cuivre trifluoro-methoxo . . . . .	110
3.5.3.5	Le dimère de cuivre chloro . . . . .	111
<b>4</b>	<b>Modèles « 3 sites - 4 électrons »</b>	<b>123</b>
4.1	La DFT-BS . . . . .	125
4.1.1	Utilisation . . . . .	125
4.1.2	Problèmes . . . . .	126
4.2	Le formalisme à « 3 sites - 4 électrons » . . . . .	127
4.2.1	Orbitale magnétique et orbitale du pont . . . . .	127
4.2.1.1	État BS : orbitales atomiques non-orthogonales . . . . .	127
4.2.1.2	État BS : orbitales atomiques orthogonales . . . . .	131
4.2.1.3	État triplet : orbitales atomiques non-orthogonales . . . . .	132
4.2.1.4	État triplet : orbitales atomiques orthogonales . . . . .	134
4.2.1.5	Lien entre les différentes approches . . . . .	136
4.2.1.6	Discussion . . . . .	137
4.2.1.7	La contribution covalent-ionique . . . . .	139
4.2.2	Le modèle VB-CI « Bottom-Up » . . . . .	140
4.2.3	L'approche « Top-Down » . . . . .	142
4.2.3.1	Orbitale moléculaire du pont construite à partir de l'état triplet . . . . .	143
4.2.3.2	Orbitale moléculaire du pont construite à partir de l'état BS . . . . .	145
4.3	Synthèse . . . . .	147
4.3.1	Les différentes constantes d'échange $J_\omega$ . . . . .	147
4.4	Application aux dimères de cuivre . . . . .	148
4.4.1	Méthodologie . . . . .	148
4.4.2	Les dimères de cuivre idéalisés . . . . .	148
4.4.3	Les dimères de cuivre réels . . . . .	151
4.4.4	Discussion . . . . .	153
4.5	Polarisation de spin intra-ligand . . . . .	157
4.5.1	Le modèle VB-CI . . . . .	157
4.5.2	Lien avec $J_2$ . . . . .	159
4.5.2.1	Application au dimère de cuivre ponté azoture . . . . .	160
4.6	Extension à 6 électrons . . . . .	161
4.6.1	Formalisme . . . . .	162
4.6.1.1	État BS : orbitales atomiques non-orthogonales . . . . .	162

4.6.1.2	État BS : orbitales atomiques orthogonales . . . . .	164
4.6.1.3	État triplet : orbitales atomiques orthogonales . . . . .	165
4.6.2	Le modèle « Top-Down » étendu . . . . .	167
4.6.2.1	Synthèse . . . . .	170
4.6.3	Applications . . . . .	171
4.6.3.1	Méthodologie . . . . .	171
4.6.3.2	Cas du dimère de cuivre ponté chloro . . . . .	171
4.6.4	Le modèle « Bottom-Up » étendu . . . . .	174
4.6.4.1	Généralisation . . . . .	177
4.7	Appendice . . . . .	180
4.7.1	Transformations NO-AOs / O-AOs . . . . .	180
4.7.1.1	Transformation locale . . . . .	180
4.7.1.2	Transformation globale . . . . .	180
4.7.1.3	Transformation globale : extension . . . . .	181
4.7.2	Perturbations . . . . .	182
4.7.3	Paramètres relatifs aux dimères de cuivre . . . . .	183
4.7.3.1	Le dimère de cuivre ponté azoture . . . . .	184
4.7.3.2	Le dimère de cuivre ponté methoxo . . . . .	184
4.7.3.3	Le dimère de cuivre ponté hydroxo . . . . .	186

## 5 Application à des systèmes complexes 201


5.1	Étude de polymères magnétiques . . . . .	203
5.1.1	Résultats expérimentaux . . . . .	203
5.1.2	Calculs DFT et mécanique moléculaire . . . . .	204
5.1.2.1	Méthodologie . . . . .	206
5.1.2.2	Résultats . . . . .	206
5.1.3	Modèle ferromagnétique . . . . .	209
5.1.3.1	Formalisme . . . . .	209
5.1.3.2	Application . . . . .	210
5.1.4	Conclusion et perspectives . . . . .	213
5.2	Grilles de Cuivre . . . . .	225
5.2.1	Résultats expérimentaux . . . . .	225
5.2.2	Calculs DFT . . . . .	227
5.2.2.1	Méthodologie . . . . .	227
5.2.2.2	Les grilles L3 et L4 . . . . .	227
5.2.2.3	Analyse géométrique de L3 et L4 . . . . .	227
5.2.2.4	Discussion et perspectives . . . . .	231
5.3	Systèmes multi-spins . . . . .	237
5.3.1	Méthodologie . . . . .	237
5.3.2	Temfumo et modèle 1 . . . . .	238
5.3.3	Analyse avec le potentiel B3LYP . . . . .	240
5.3.4	Analyse des orbitales magnétiques . . . . .	241

5.3.5	Conclusion provisoire . . . . .	241
<b>6</b>	<b>Annexe : Programmes</b>	<b>249</b>
6.1	Density.py . . . . .	251
6.1.1	Principe . . . . .	251
6.1.2	Code source python . . . . .	252
6.2	Determinant.py . . . . .	265
6.2.1	Principe . . . . .	265
6.2.2	Code source python . . . . .	266





# Avant-propos

 L'ÉTUDE de composés poly-nucléaires inorganiques présentant des propriétés magnétiques est un domaine de recherche qui a été intensivement exploré au cours des deux dernières décennies. Ces propriétés magnétiques suscitent un grand intérêt autant du point de vue de la recherche fondamentale que de l'application technologique. Un des buts principaux de ce domaine est de comprendre les facteurs qui contrôlent les interactions entre les sites magnétiques. Il faut pour cela connaître au mieux les structures électroniques et magnétiques de ces objets. D'un point de vue théorique, l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité offre un grand nombre de possibilités, notamment pour l'étude de systèmes chimiques de grande taille.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes principalement intéressé à la modélisation du couplage d'échange au sein de dimères de cuivre(II). Les propriétés magnétiques des dimères de cuivre(II) ont été largement étudiées, que ce soit d'un point de vue expérimental ou d'un point de vue théorique en raison de la configuration électronique simple de l'atome de cuivre(II) qui comprend un unique spin  $1/2$  sur sa sous-couche  $d$  la plus haute. La méthode la plus utilisée dans la détermination des constantes d'échange par théorie de la fonctionnelle de la densité est la symétrie brisée introduite par Noodleman en 1981. Cependant, l'accord entre les résultats calculés et les mesures expérimentales n'est que semi-quantitatif.

Certains modèles analytiques basés sur les orbitales magnétiques permettent de rationaliser la constante d'échange calculée par DFT-BS. Mais, précisément, ils ont tendance à se focaliser sur les orbitales magnétiques, en omettant parfois (pas toujours) les ponts. Dans le but d'aller plus loin, nous avons souhaité détailler la construction de l'orbitale magnétique et de l'orbitale du pont médiant l'échange. Au travers de ce modèle, nous introduirons les principales contributions physiques qui participent au phénomène d'échange magnétique. Nous vérifierons quelles sont celles qui sont comprises dans le calcul basé sur la méthode de la symétrie brisée.

L'utilisation de la symétrie brisée dans notre étude nous a amené à plusieurs limitations. Certains problèmes sont déjà discutés dans la littérature mais un des points clés de ce travail repose sur la construction de l'orbitale du pont et nous montrerons que sa description au niveau du calcul BS n'est pas correcte. Finalement, nous verrons que, par contraste, les méthodes de calcul basées sur la théorie de Hartree-Fock permettent de déterminer les constantes d'échange d'une manière plus systématique et nous avons essayé dans ce travail de faire le lien entre les deux approches.



# Liste des principaux symboles

$\mathcal{H}$	Hamiltonien total
$h, h_{eff}$	Hamiltonien effectif mono-électronique
$\Psi, \varphi, \Phi$	Fonctions d'ondes
$\rho$	Densité électronique
$s$	Nombre de spin
$m_s$	Nombre quantique magnétique
${}^i E$	Énergie de l'état de multiplicité $i$
$\epsilon$	Énergie d'une orbitale atomique ou magnétique
$J$	Constante d'échange
$\{g, u\}$	SOMOs (par symétrie)
$\{A, B\}$	Orbitales magnétiques non-orthogonale (naturelles)
$\{a, b\}$	Orbitales magnétiques orthogonales
$\{\tilde{A}, \tilde{B}\}$	Orbitales magnétiques symétrie brisée
$\{\alpha, \beta, j, k, k_0, l\}$	Intégrales sur la base des orbitales magnétiques orthogonales
$\{\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{J}, \mathcal{K}, \mathcal{K}_0, \mathcal{L}\}$	Intégrales sur la base des orbitales magnétiques non-orthogonales
$\{\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{j}, \tilde{k}, \tilde{k}_0, \tilde{l}\}$	Intégrales sur la base des orbitales magnétiques BS
$\Delta_{gu}$	Écart d'énergie entre les SOMOs
$U$	Différence d'énergie covalent-ionique
$S$	Recouvrement entre les orbitales magnétiques naturelles
$\tilde{S}$	Recouvrement entre les orbitales magnétiques BS
$\{\sigma, \Sigma\}$	Recouvrements atomiques
${}_{m_s}^s \mathcal{O}$	Opérateur de projection de spin
$A_i$	Coefficients de Clebsh-Gordan
$\tau_{ai}$	Intégrales sur la base des orbitales magnétiques
$t_{ai}$	Intégrales sur la base des orbitales atomiques orthogonales
$t_{AI}$	Intégrales sur la base des orbitales atomiques non-orthogonales
$\{\lambda, \mu\}$	Coefficients de mélange covalent-ionique



# Les bases de la chimie théorique moderne

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>La méthode de Hartree-Fock . . . . .</b>	<b>7</b>
1.1.1	L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	7
1.1.2	Le déterminant de Slater . . . . .	8
1.1.3	Le principe variationnel . . . . .	9
1.1.4	Les équations de Hartree-Fock . . . . .	9
1.1.5	Combinaison linéaire des orbitales atomiques . . . . .	11
1.1.6	La corrélation électronique . . . . .	12
1.1.6.1	La corrélation électronique dynamique et non dynamique . . . . .	12
1.1.6.2	L'interaction de configuration . . . . .	13
1.1.6.3	L'approche perturbative . . . . .	14
<b>1.2</b>	<b>La théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .</b>	<b>15</b>
1.2.1	La densité de paire . . . . .	16
1.2.2	Trou de Fermi et trou de Coulomb . . . . .	17
1.2.3	Le modèle de Thomas-Fermi . . . . .	18
1.2.4	L'approximation de Slater de l'échange Hartree-Fock . . . . .	18
1.2.5	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	19
1.2.5.1	Le théorème d'existence . . . . .	19
1.2.5.2	Le principe variationnel . . . . .	20
1.2.6	L'approche de Kohn-Sham . . . . .	21
1.2.6.1	Les équations de Kohn-Sham . . . . .	21
1.2.6.2	Discussion . . . . .	23
1.2.7	Les fonctionnelles d'échange-corrélation . . . . .	24
1.2.7.1	L'approximation de la densité locale LDA . . . . .	24
1.2.7.2	L'approximation du gradient généralisé GGA . . . . .	24
1.2.7.3	Les fonctionnelles hybrides . . . . .	25
<b>1.3</b>	<b>Comparaison des deux méthodes . . . . .</b>	<b>25</b>
1.3.1	Application à la molécule de dihydrogène . . . . .	26

---





A chimie théorique est une discipline neuve qui a vu ses premières fondations naître au début du XX<sup>ème</sup> siècle avec les premiers postulats de la mécanique quantique. Cependant, ce domaine de la chimie a subi une incroyable expansion vers la fin du XX<sup>ème</sup> siècle avec le développement d'ordinateurs toujours plus puissants permettant de mettre en pratique les calculs de structures électroniques sur des systèmes étendus. On parle maintenant de chimie théorique moderne ou de chimie computationnelle.

Le but ultime de la plupart des approches de chimie quantique est de chercher la solution de l'équation de Shrödinger [1] indépendante du temps et non-relativiste suivante :

$$\mathcal{H} \Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, X_1, X_2, \dots, X_M) = E_i \Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, X_1, X_2, \dots, X_M) \quad (1.1)$$

où  $\mathcal{H}$  est l'opérateur hamiltonien d'un système moléculaire constitué de M noyaux et N électrons en l'absence d'un champ magnétique. Les coordonnées  $x_i$  de l'électron  $i$  comprennent les coordonnées d'espace  $r_i$  et les coordonnées de spin  $s_i$ .  $\mathcal{H}$  est l'opérateur différentiel représentant l'énergie. En unités atomiques, cet opérateur se définit comme :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.2)$$

avec A et B comme indices sur les noyaux et i, j comme indices sur les électrons. Les deux premiers termes décrivent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, avec  $\nabla_q^2$  l'opérateur Laplacien et  $M_A$  la masse du noyau A. Les trois derniers termes représentent respectivement l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons, entre les électrons et entre les noyaux.

Les deux approches les plus couramment utilisées pour résoudre le problème sont les approches *ab initio* de type Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais : DFT pour *Density Functional Theory*). Durant ce travail de thèse, la méthode principale utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité. Néanmoins, la compréhension des approches *ab initio* m'a paru essentielle à aborder pour la suite de mon travail sur le magnétisme. Je commencerai donc cette partie par en exposer les grandes lignes.

## 1.1 La méthode de Hartree-Fock

Les méthodes *ab initio* en chimie théorique sont des méthodes numériques basées sur la chimie quantique. La plus simple des méthodes *ab initio* permettant de résoudre le problème polyelectronique introduit précédemment (**Eq.1.1**) est la méthode de Hartree-Fock.

### 1.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

La complexité du problème décrit par l'hamiltonien (**Eq. 1.2**) impose qu'aucune particule ne bouge indépendamment des autres : le terme de « corrélation » traduit cette inter-dépendance. Pour



simplifier le problème, on procède d'abord à l'approximation de Born-Oppenheimer [2]. Cette approximation est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons (environ 1800 fois) et se déplacent ainsi beaucoup plus lentement (cf. la masse au dénominateur de l'énergie cinétique). On peut considérer que la « relaxation » électronique par rapport à celle des noyaux se fait de manière instantanée. Il paraît alors légitime de découpler ces mouvements et de calculer les énergies électroniques par rapport à une position fixe des noyaux. L'énergie cinétique des noyaux devient négligeable devant celle des électrons et la répulsion entre noyaux devient une simple constante pour une géométrie donnée. On construit ainsi l'hamiltonien électronique :

$$\mathcal{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de simplifier l'hamiltonien. Cependant l'équation de Shrödinger n-électronique ( $n > 2$ ) reste toujours insoluble analytiquement <sup>1</sup>.

### 1.1.2 Le déterminant de Slater

Chaque électron est caractérisé par un nombre quantique de spin et la fonction de spin est fonction propre de l'opérateur  $\mathcal{S}_z$  avec pour valeurs propres  $m_s = \pm 1/2$ . On note généralement ces fonctions de spin  $\alpha$  ( $m_s = +1/2$ ) et  $\beta$  ( $m_s = -1/2$ ). Ce nombre quantique de spin est une conséquence des effets relativistes de l'électron [3]. Une autre conséquence de cet effet quantique relativiste est le principe de Pauli [4] qui stipule que deux fermions ne peuvent avoir le même jeu de nombres quantiques. Le principe d'exclusion de Pauli implique que la fonction d'onde doit changer de signe lorsque l'on échange les coordonnées entre deux électrons. On dit que la fonction d'onde totale doit être antisymétrique et la fonction mathématique la plus utilisée qui satisfait aux règles précédentes est le déterminant de Slater [5] :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(x_1) & \varphi_j(x_1) & \cdots & \varphi_k(x_1) \\ \varphi_i(x_2) & \varphi_j(x_2) & \cdots & \varphi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_i(x_N) & \varphi_j(x_N) & \cdots & \varphi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.4)$$

dans lequel  $\varphi$  est une spin-orbitale, le produit d'une partie orbitalaire et d'une fonction de spin <sup>2</sup>  $\varphi(r, s) = \chi(r)\omega(s)$ . On constate ici qu'il est effectivement possible d'échanger les indices des spin-orbitales et que le signe de la fonction est alors changé. D'autre part, la fonction d'onde est identiquement nulle sitôt que deux électrons occupent la même spin-orbitale, quand  $i = j$ . On note traditionnellement le déterminant de Slater par sa partie diagonale, soit  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\varphi_i \varphi_j \dots \varphi_k|$ .

---

1. Le problème posé n'est soluble que dans le cas de deux particules en interaction, à savoir un noyau et un seul électron (atome d'hydrogène). Pour trois corps (et au delà) il faut recourir à des approximations.

2. Comme nous l'avons souligné dans la définition de l'hamiltonien général (**Eq. 1.2**) nous négligeons le couplage spin-orbite et nous recherchons les solutions non relativistes au problème. Ceci a pour effet de découpler les parties de spin et d'orbitale.

Soulignons ici qu'en tenant compte des éléments de symétrie, on peut construire des états de spin purs, fonctions propres des opérateurs  $\mathcal{S}^2$  et  $\mathcal{S}_z$  tel que :  $\Psi_s = \sum_i C_i \Psi_i$ .

### 1.1.3 Le principe variationnel

Dans ce que nous venons de voir, si on connaît la fonction d'onde moléculaire, on peut calculer les observables physiques par application de l'opérateur associé à l'observable. Hélas, il n'y a aucune prescription pour obtenir la fonction d'onde. Partant d'une fonction d'essai  $\tilde{\Phi}$  normée ( $\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1$ ), l'énergie fonctionnelle de  $\tilde{\Phi}$  est donnée par  $E[\tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle$ . Le principe variationnel peut s'exprimer ainsi : modifiant  $\tilde{\Phi}$  en  $\tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi}$ , l'énergie restera stationnaire, c'est à dire  $\delta E = 0$  pour l'état fondamental. On dit que l'énergie est stationnaire par rapport à toute variation infinitésimale de la fonction d'onde. On retrouve souvent l'inégalité suivante traduisant ce principe :

$$\frac{\int \tilde{\Phi} \mathcal{H} \tilde{\Phi} dr}{\int \tilde{\Phi}^2 dr} \geq E_0 \quad (1.5)$$

Si l'on recherche la meilleure fonction d'onde pour définir l'état fondamental d'un système, on peut juger de la qualité de la fonction d'onde par son énergie associée : plus basse est l'énergie, meilleure sera la fonction d'onde associée.

### 1.1.4 Les équations de Hartree-Fock

L'idée sous-jacente de Hartree est de considérer que le mouvement de chaque électron est indépendant et peut être réduit à la dynamique d'une particule de charge  $e$  dans le champ des noyaux et celui généré par la distribution moyenne des  $N - 1$  autres électrons. La fonction d'onde totale est décrite comme un déterminant de Slater  $\Psi_0 = |\varphi_a \varphi_b \dots|$  et on cherche à minimiser son énergie  $E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle$  sous la contrainte d'orthogonalité des spin-orbitales occupées  $\{\varphi_a, \varphi_b, \dots\}$  telles que  $\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \delta_{ab}$  pour  $a, b = 1 \rightarrow N$ . Une façon séduisante de procéder est d'introduire  $N^2$  multiplicateurs de Lagrange :

$$\mathcal{L} = \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} (\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (1.6)$$

avec  $E_0$  la valeur de l'opérateur hamiltonien dans l'état  $|\Psi_0\rangle$  telle que :

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle \varphi_a | h | \varphi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left( \langle \varphi_a \varphi_b | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a \varphi_b \rangle - \langle \varphi_a \varphi_b | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_b \varphi_a \rangle \right) \quad (1.7)$$

On définit dans l'équation précédente l'opérateur mono-électronique  $h$  qui contient l'énergie cinétique des électrons et l'interaction noyaux-électrons. Afin de simplifier les écritures, on notera les spin-orbitales par les lettres  $\{a, b\}$  et les intégrales bi-électroniques de façon compacte

$$(\langle \varphi_a \varphi_b | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a \varphi_b \rangle - \langle \varphi_a \varphi_b | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_b \varphi_a \rangle = (aa, bb) - (ab, ba) = \langle ab | ab \rangle) :$$

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle \quad (1.8)$$

Appliquons maintenant le principe variationnel, en effectuant une variation infinitésimale  $a \rightarrow a + \delta a$  et traduisons la stationnarité de  $\mathcal{L}$  par  $\delta \mathcal{L} = 0$  :

$$\delta \mathcal{L} = \sum_{a=1}^N \langle \delta a | h | a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [(\delta a a, bb) - (\delta a b, ba)] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} \langle \delta a | b \rangle + cc^* \quad (1.9)$$

On note  $cc^*$  le complexe conjugué. Toute la finesse de la méthode Hartree-Fock repose sur la transcription de l'équation bi-électronique initiale (terme de répulsion électron-électron) en une série d'équations mono-électroniques. Introduisons les opérateurs coulombien et d'échange qui sont des opérateurs mono-électroniques, n'agissant que sur les coordonnées d'un seul électron. L'opérateur de Coulomb  $\mathcal{K}_b$  représente le potentiel moyen généré par l'électron d'une orbitale  $\varphi_b$ . Cet opérateur est dit local, au sens où son action sur une fonction  $\varphi_a$  ne dépend que de la valeur de cette fonction au point considéré :

$$\mathcal{K}_b(x_1)a(x_1) = \left[ \int b^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} b(x_2) dx_2 \right] a(x_1) \quad (1.10)$$

L'opérateur d'échange  $\mathcal{J}_b$  non local est quant à lui défini par son action sur une orbitale  $\varphi_b$  :

$$\mathcal{J}_b(x_1)a(x_1) = \left[ \int b^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} a(x_2) dx_2 \right] b(x_1) \quad (1.11)$$

On peut réécrire la stationnarité du Lagrangien avec les opérateurs définis précédemment :

$$\sum_{a=1}^N \int a^*(x_1) dx_1 \left[ \left( h(x_1) + \sum_{b=1}^N (\mathcal{K}_b(x_1) - \mathcal{J}_b(x_1)) \right) a(x_1) - \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} b(x_1) \right] + cc^* = 0 \quad (1.12)$$

soit :

$$\left[ h(x_1) + \sum_{b=1}^N \mathcal{K}_b(x_1) - \mathcal{J}_b(x_1) \right] a(x_1) = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} b(x_1) \quad (1.13)$$

Comme  $\epsilon_{ab}$  est symétrique, choisissons une transformation unitaire qui diagonalise cette matrice. Les équations de Hartree-Fock [6] prennent finalement la forme suivante :

$$f |\varphi_a\rangle = \epsilon_a |\varphi_a\rangle \quad (1.14)$$

en définissant l'opérateur mono-électronique de Fock tel que :  $f(x_1) = h(x_1) + \sum_b (\mathcal{K}_b(x_1) - \mathcal{J}_b(x_1))$ . Le problème initial a été transformé en un problème aux valeurs propres. Notons cependant que l'opérateur de Fock dont nous cherchons les valeurs propres est défini par les vecteurs propres associés à ces mêmes valeurs propres !

Finalement, l'énergie de Hartree-Fock s'écrit comme la somme des énergies solutions des équations de Fock corrigée du double comptage des interactions électrons-électrons :

$$E_{HF} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (1.15)$$

L'énergie d'une orbitale occupée se détermine comme :

$$\epsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b \neq a} \langle ab || ba \rangle \quad (1.16)$$

De la même façon, on peut définir l'énergie d'une orbitale vide comme :

$$\epsilon_r = \langle r | h | r \rangle + \sum_b \langle rb || br \rangle \quad (1.17)$$

### 1.1.5 Combinaison linéaire des orbitales atomiques

Comme nous venons de le voir, il est possible de construire la fonction d'onde comme nous le souhaitons. Il suffit ensuite d'évaluer son énergie associée et de juger de sa qualité (cf. **Eq. 1.5**). En pratique, on introduit une base d'orbitales atomiques tronquée<sup>3</sup>  $\{\xi_\mu\}_{\mu=1,K}$ . Par combinaison linéaire des orbitales atomiques (en anglais LCAO [7] pour *Linear Combination of Atomic Orbitals*), on peut écrire :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \xi_\mu \quad (1.18)$$

Le problème consiste maintenant à rechercher les coefficients du développement, à savoir les  $C_{\mu i}$ . En reprenant les équations de Hartree-Fock et le développement précédent :

$$f(x_1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \xi_{\nu}(x_1) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \xi_{\nu}(x_1) \quad (1.19)$$

---

3. Généralement, le nombre d'électrons de la molécule est donné par les électrons de valence et les électrons de cœur seront traités par un potentiel additionnel, d'où la troncation de base.

Par projection des  $\xi_\mu$ , cette équation s'écrit :

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} F_{\mu\nu} = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad (1.20)$$

avec  $F_{\mu\nu} = \langle \xi_\mu | f | \xi_\nu \rangle$  et  $S_{\mu\nu} = \langle \xi_\mu | \xi_\nu \rangle$  qui représentent les matrices de Fock et de recouvrement dans la base des orbitales atomiques. On obtient les équations de Roothaan [8] qui s'écrivent de manière compacte sous la forme matricielle :

$$FC = SC\epsilon \quad (1.21)$$

Rappelons que l'opérateur de Fock est une fonctionnelle des valeurs propres associées et, par conséquent, le problème doit être résolu de manière itérative. Une routine numérique utilisée généralement dans les codes de chimie quantique est la méthode du champ auto-cohérent (en anglais SCF pour *self consistent field* [9]). Un premier jeu de coefficients permet de construire l'opérateur de Fock (coefficients déterminés par la méthode de l'hamiltonien effectif, par exemple en calculant l'opérateur de Fock sans les termes bi-électroniques). Ensuite, une procédure de convergence itérative est menée.

## 1.1.6 La corrélation électronique

### 1.1.6.1 La corrélation électronique dynamique et non dynamique

La théorie de Hartree-Fock fait l'approximation que chaque électron se déplace dans le champ moyen généré par les noyaux supposés fixes et les  $N - 1$  autres électrons. Puis on optimise les orbitales de façon auto-cohérente par contrainte variationnelle. La principale erreur dans cette approximation provient du fait que le mouvement de chaque électron n'est pas instantanément corrélé avec ceux des autres. Ce type de corrélation électronique est appelé « corrélation dynamique » en raison du caractère dynamique de l'interaction électron-électron.

Intéressons-nous à la molécule de di-hydrogène dans une base minimale où chaque atome est décrit par une orbitale de type  $1s$ , notées  $a$  et  $b$ . On peut construire les orbitales moléculaires de symétrie  $g = (a + b)/\sqrt{2}$  et  $u = (a - b)/\sqrt{2}$  (avec « g » pour *gerade* qui signifie symétrique en allemand et « u » pour *ungerade* qui signifie anti-symétrique). Le déterminant Hartree-Fock  $\Phi_0$  solution du problème s'écrit :

$$\Phi_0 = |g\bar{g}| = \frac{1}{2} (|a\bar{a}| + |b\bar{b}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}|) \quad (1.22)$$

Notons ici que les deux premiers termes de la décomposition correspondent aux termes ioniques et les deux derniers aux termes covalents. On peut donc écrire la fonction d'onde Hartree-Fock normée comme  $\Phi_0 = (\Psi_I + \Psi_C)/\sqrt{2}$ . On constate que les contributions ioniques et covalentes sont de poids égaux. Lors de la dissociation, le rapport des contributions n'évoluant pas, le poids des formes ioniques

dans la fonction reste inchangé. Ceci contredit l'idée qu'à une distance infinie, chaque électron sera localisé sur un site différent, ce qui annule le poids de la contribution ionique. L'énergie de dissociation est donc très mal évaluée par un traitement du type Hartree-Fock. Ce système ne peut être décrit par un seul déterminant. Ce type de corrélation électronique qui n'est pas traduite par la méthode de Hartree-Fock est la « corrélation non dynamique » : de tels systèmes sont fondamentalement bi-configurationnels.

Dans l'exemple de la molécule de  $H_2$  à l'équilibre, la fonction d'onde  $\Phi_0$  représentait assez bien le système à elle seule et la correction à l'énergie exacte est en grande partie due au manque de corrélation dynamique. Dans le cas de  $H_2$  à l'infini, la fonction  $\Phi_0$  seule est une fonction intrinsèquement déficiente pour ce système : on parle d'absence de corrélation non dynamique ou corrélation droite-gauche.

Ainsi, on définit l'énergie de corrélation qui comprend les deux types de corrélation électronique vus précédemment comme la différence énergétique suivante :

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (1.23)$$

On cherche ensuite à évaluer cette énergie au moyen de méthodes post Hartree-Fock. Les approches les plus connues sont l'interaction de configuration (IC) et le traitement perturbatif.

### 1.1.6.2 L'interaction de configuration

Comme nous venons de le voir, la solution du problème Hartree-Fock ne prend pas en compte les effets de corrélation électronique. Comment modifier la fonction d'onde HF qui, par application de l'hamiltonien électronique total, nous donne une solution plus basse en énergie ? Comme on ne peut pas faire mieux que la fonction d'onde HF avec un seul déterminant, une proposition intéressante serait de construire cette fonction d'onde comme combinaison linéaire de déterminants de Slater de même état :

$$\Psi = c_0\Phi_{HF} + c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + \dots \quad (1.24)$$

Les coefficients  $\{c_i\}$  reflètent le poids de chaque déterminant dans le développement et garantissent la normalisation. On ignore ici la nature des déterminants à l'exception du déterminant HF qui est considéré comme le terme principal du développement. Si on considère une base d'orbitales atomiques et un système N-électronique, par excitations successives, on peut respectivement construire les configurations  $|S\rangle$ ,  $|D\rangle$ ,  $|T\rangle$  etc. par mono-, di-, tri-, etc., excitations et développer la fonction d'onde sur cet espace configurationnel. Le calcul d'interaction de configuration [10, 11] complet (*Full-CI* en anglais) n'est pas toujours accessible en pratique, sauf dans le cas des molécules les plus simples (mise à part la question de la troncation de base). C'est pourquoi il est nécessaire de

tronquer le développement :

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + \sum c_S |S\rangle + \sum c_D |D\rangle + \sum c_T |T\rangle + \dots \quad (1.25)$$

Le problème se réduit donc à chercher les coefficients de chacune des configurations incluses dans le développement. Par projection de ces états sur l'équation de Schrödinger (**Eq. 1.1**), on construit ainsi une matrice d'interaction de configuration qu'il faut résoudre. Le traitement de l'interaction de configuration complet n'étant accessible que pour de petits systèmes chimiques, d'un point de vue computationnel, on introduit la notion d'espace actif (CAS pour *Complete Active Space* [12] en anglais). C'est l'analyse du problème chimique qui permet de juger du nombre d'orbitales et d'électrons que l'on va considérer dans notre interaction de configuration. On note CAS(m,n) une interaction de configuration complète dans l'espace qui comprend  $m$  électrons distribués sur  $n$  orbitales. Il faut cependant tenir compte du fait que le nombre de configurations possibles dans le développement augmente de manière significative avec le nombre d'électrons et d'orbitales prises en compte dans l'espace actif<sup>4</sup>.

### 1.1.6.3 L'approche perturbative

Partant du spectre connu  $\{\Phi_i^{(0)}\}, \{E_i^{(0)}\}$  du problème Hartree-Fock (**Eq. 1.14**) défini par l'hamiltonien  $\mathcal{H}_0$ , on cherche à résoudre le problème aux valeurs propres pour un hamiltonien  $\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}$  avec  $\mathcal{V}$  une perturbation. La théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger permet d'évaluer les corrections à l'ordre  $n$  de la fonction d'onde  $\Phi_i^{(n)}$  et de l'énergie  $E_i^{(n)}$ . Par normalisation intermédiaire,  $\langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(n)} \rangle = 0$ , on peut déterminer les corrections sur l'énergie et la fonction d'onde à l'ordre  $n$ . Les deux premiers ordres de perturbation nous donnent pour l'énergie :

$$E_i^{(1)} = \langle \Phi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle \quad (1.26)$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Phi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Phi_j^{(0)} \rangle \langle \Phi_j^{(0)} | \mathcal{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (1.27)$$

Afin de traiter correctement la corrélation électronique, il paraît naturel de prendre pour  $\mathcal{H}_0$  l'opérateur mono-électronique Hartree-Fock soit  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}$  avec :

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N f(i) = \sum_{i=1}^N [h(i) + v_{HF}(i)] \quad (1.28)$$

---

4. Le nombre  $N$  d'états singulets qui peuvent être formés à partir de la distribution de  $m$  électrons dans  $n$  orbitales se calcule par :  $N = n!(n+1)! / [(m/2)!(m/2+1)!(n-m/2)!(n-m/2+1)!]$ . Cela correspond pour un CAS(14,12) à environ 170000 déterminants.

et pour la perturbation :

$$\mathcal{V} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v_{HF}(i) \quad (1.29)$$

On parle dans ce cas de théorie des perturbations Møller-Plesset [13]. Nous ne nous étendrons pas davantage sur la dérivation de ces formules de perturbations successives. Une section y sera par la suite consacrée, ainsi qu'à son application au traitement de matrices d'interaction de configurations (voir section 4.7.2).

Ce qu'il faut retenir de cette section est que la méthode Hartree-Fock propose une approximation pour résoudre le problème N-électronique initial. Néanmoins, le prix à payer de par l'emploi de cette approximation se traduit par un mauvais traitement initial de la corrélation électronique. Plusieurs méthodes proposent une façon d'inclure la corrélation suite à un calcul Hartree-Fock. La démarche globale (HF+CI) est séduisante intellectuellement et systématique dans sa mise en œuvre. Mais le coût numérique est plus ou moins important, on est donc parfois limité par la taille du système chimique étudié. C'est donc au chimiste théoricien d'évaluer quelle méthode est la plus judicieuse pour obtenir une structure électronique convenable.

## 1.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes de type Hartree-Fock ne traitent que partiellement le problème poly-électronique et l'ajout de la corrélation électronique rend ces méthodes coûteuses d'un point de vue numérique. Une alternative proposée est de ne s'intéresser qu'à l'énergie et non pas à la fonction d'onde. En effet, l'énergie d'un système poly-électronique peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité [14]. On peut formuler la densité électronique comme l'intégrale du carré de la fonction d'onde :

$$\rho(x_1) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (1.30)$$

Notons que la densité est une observable alors que la fonction d'onde n'en est pas une. La densité électronique étant une fonction de l'espace  $\rho(x, y, z)$  (+ spin), on conserve quatre variables pour toute taille de système. Par contraste, les méthodes basées sur la fonction d'onde utilisent des fonctions mathématiques à  $4N$  variables avec  $N$  le nombre d'électrons qui croît très rapidement avec la taille du système. La DFT est reconnue comme une méthode alternative connue des physiciens et a acquis sa notoriété chez les chimistes dans les années 1980 avec l'approximation de la densité locale. Puis elle connut un franc succès avec l'arrivée des fonctionnelles hybrides dans les années 1990. On décerna le prix Nobel de chimie à Walter Kohn pour son travail sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en 1998, environ quarante ans après l'énoncé de son premier théorème.

Aujourd'hui, la DFT a fait ses preuves, elle est connue par tout chimiste théoricien et on retrouve



cette méthode dans un grand nombre de publications scientifiques<sup>5</sup>. On utilise la DFT pour optimiser les géométries des molécules, pour étudier la réactivité, pour déterminer des constantes spectroscopiques, pour simuler des spectres, etc. De plus cette méthode, permettant initialement de déterminer uniquement la structure électronique de l'état fondamental, s'étend maintenant aux états excités avec la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps. Comme nous le verrons, il n'existe cependant pas de fonctionnelle dite « universelle » et il est préférable de connaître le problème afin d'utiliser le potentiel adéquat. Le formalisme qui suit se base sur la densité électronique et nous commencerons par énoncer les principales propriétés mathématiques qui concernent cette quantité fondamentale.

### 1.2.1 La densité de paire

Il est possible d'étendre la définition de la densité électronique qui permet de trouver un électron de spin arbitraire dans un certain élément de volume à la probabilité de trouver une paire d'électrons de spin  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  simultanément dans deux éléments de volume  $dr_1$  et  $dr_2$ . La quantité qui contient cette information est la densité de paire  $\rho_2(x_1, x_2)$  que l'on définit comme :

$$\rho_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_3 \dots dx_N \quad (1.31)$$

Cette quantité est de grande importance car elle contient toute l'information sur la corrélation électronique. Dans le cas d'un système non-interagissant, la densité de paire se réduit à un simple produit des densités individuelles :

$$\rho_2(x_1, x_2) = \frac{N-1}{N} \rho(x_1) \rho(x_2) \quad (1.32)$$

On peut utiliser les deux expressions précédentes pour obtenir une expression plus générale de la densité de paire en introduisant le trou d'échange et de corrélation  $h_{XC}(x_1; x_2)$  :

$$\rho_2(x_1, x_2) = \rho(x_1) \rho(x_2) + \rho(x_1) h_{XC}(x_1; x_2) \quad (1.33)$$

On constate que la densité de paire est la somme de la densité de paire non-interagissante avec une correction traduite par la fonction mathématique  $h_{XC}(x_1; x_2)$  qui apporte la corrélation électronique. Cette fonction comprend une correction d'échange qui rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli et une contribution à la corrélation qui traduit le juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'états de spin différents sont séparés.

---

5. Au début des années 1990, la DFT restait une approche marginale en chimie. En 2010, on retrouve plusieurs milliers de publications scientifiques traitant de la DFT (référencées sur Isi Web of Knowledge).

### 1.2.2 Trou de Fermi et trou de Coulomb

L'idée de fonction de trou d'échange-corrélation permet de comprendre comment la corrélation d'échange et de Coulomb affecte la distribution électronique dans un atome ou une molécule. Pour illustrer cette dernière affirmation, il faut considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou de par sa forme a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région proche entourant l'électron et également de définir la position la plus probable pour un électron de spin différent au voisinage de l'électron (cf. **Figure 1.1**). Utilisant ces nouveaux concepts, considérons le potentiel électrostatique  $\hat{V}_{ee}$  défini dans l'hamiltonien initial :

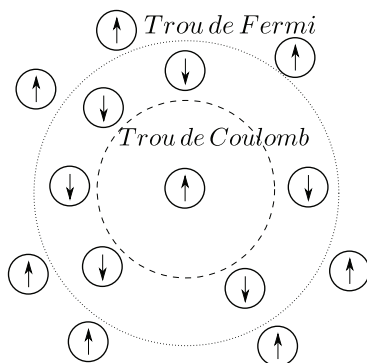


FIGURE 1.1: Représentation schématique du trou de Coulomb (cercle interne) et du trou de Fermi (cercle externe) au voisinage d'un électron.

$$E_{ee} = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1.34)$$

Ceci nous donne, avec l'équation précédente (**Eq. 1.33**) :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)h_{XC}(r_1; r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1.35)$$

Le premier terme de cette équation est l'énergie classique d'interaction électrostatique d'une distribution de charge avec elle-même. Il est important de souligner ici que ce terme contient l'erreur de *self-interaction* (SIE)<sup>6</sup>. Le second terme représente l'interaction entre la densité de charge et la distribution de charge du trou d'échange-corrélation. Ce terme inclut la correction de la *self-interaction* et tous les effets de corrélation électronique. Le trou d'échange et de corrélation peut être

6. L'erreur de *self-interaction* est due au fait que chaque électron interagit avec lui-même (erreur d'auto-interaction en Français), dans un système à un seul électron : ce premier terme est différent de zéro ! Notons que cette erreur est automatiquement corrigée dans le formalisme de Hartree-Fock ( $J_{ij} - K_{ij} = 0$  quand  $i = j$ ). Dans l'équation **1.35**, il devrait l'être via  $h_{XC}$  si sa forme exacte était connue.

subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation :

$$h_{XC}(r_1; r_2) = h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(r_1; r_2) + h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(r_1; r_2) \quad (1.36)$$

Le trou d'échange  $h_X$  est le trou dans la densité électronique, conséquence du principe de Pauli et s'applique uniquement aux électrons de même spin. Le trou de Coulomb  $h_C$  agit sur les électrons de spin quelconque et représente le trou dans la densité électronique résultant de l'interaction électrostatique (**Figure 1.1**).

### 1.2.3 Le modèle de Thomas-Fermi

La première tentative d'utilisation de la densité électronique plutôt que de la fonction d'onde pour obtenir des informations sur la structure électronique d'un système remonte aux travaux de Thomas et Fermi en 1927 [15]. L'approche de Thomas et Fermi est un modèle de statistique quantique qui prend seulement en compte l'énergie cinétique, ainsi que les interactions noyaux-électrons et électrons-électrons qui sont quant à elles traitées de façon classique. Ils proposèrent comme expression de l'énergie cinétique, basée sur un gaz uniforme d'électrons, la relation suivante :

$$T_{TF}[\rho(x)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(x) dx \quad (1.37)$$

Si l'on rajoute les expressions classiques des interactions noyaux-électrons et électrons-électrons, on obtient l'expression de Thomas-Fermi pour l'énergie d'un atome :

$$E_{TF}[\rho(x)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(x) dx - Z \int \frac{\rho(x)}{r} dx + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(x_1)\rho(x_2)}{r_{12}} dx_1 dx_2 \quad (1.38)$$

Ici, l'important n'est pas de savoir si cette énergie décrit bien l'énergie d'un atome, ce qui n'est sûrement pas le cas du fait de l'approximation faite sur l'énergie cinétique et l'absence d'échange et de corrélation électronique. Mais l'intérêt de cette expression vient du fait que l'énergie est donnée seulement en fonction de la densité !

### 1.2.4 L'approximation de Slater de l'échange Hartree-Fock

Un autre exemple de l'utilisation de la densité comme quantité centrale dans la détermination de l'énergie d'échange est l'approche de Slater en 1951 [16, 17]. Cette approximation n'était pas dédiée originellement à la DFT mais à la simplification du problème complexe de la contribution d'échange non local dans le cas de la méthode Hartree-Fock. Comme nous l'avons vu précédemment, la contribution d'échange peut s'exprimer comme l'interaction entre la densité de charge d'un spin  $\sigma$  et le trou de Fermi du même spin :

$$E_X = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)h_X(r_1; r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1.39)$$

L'idée de Slater est de considérer un trou d'échange local à symétrie sphérique et centré autour d'un électron en  $r_1$ . On admet aussi que, dans la sphère, la densité est constante avec comme valeur  $\rho(r_1)$ ; de plus,  $\rho(r_1) = 0$  en dehors de la sphère. Sachant que le trou de Fermi contient exactement une charge élémentaire, le rayon de cette sphère peut s'exprimer comme :

$$r_S = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho(r_1)^{-1/3} \quad (1.40)$$

De l'électrostatique, il est connu que le potentiel d'une sphère uniformément chargée de rayon  $r_S$  est proportionnel à  $\rho(r_1)^{1/3}$  ce qui nous donne comme expression approchée de l'énergie d'échange :

$$E_X[\rho] \sim C_X \int \rho(r_1)^{4/3} dr_1 \quad (1.41)$$

Nous avons ici remplacé le terme non-local de l'approximation d'Hartree-Fock par un terme qui dépend uniquement de la densité locale. Pour accroître l'efficacité de cette formulation, Slater propose d'introduire un paramètre semi-empirique  $\alpha$  au niveau du pré-facteur  $C_X$ . Ceci nous donne finalement l'expression de la méthode  $X_\alpha$  de Slater aussi appelée la méthode Hartree-Fock-Slater (HFS) :

$$E_{X_\alpha}[\rho] = -\frac{9}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int \rho(r_1)^{4/3} dr_1 \quad (1.42)$$

Il est possible de combiner le précédent modèle de Thomas-Fermi avec celui de Slater pour obtenir une fonctionnelle de l'énergie qui inclut désormais l'énergie cinétique et la contribution de Coulomb classique ainsi que les effets quantiques d'échange (cette fonctionnelle est connue sous le nom de modèle Thomas-Fermi-Dirac). L'idée qui germe alors est de savoir s'il est possible de tout exprimer en fonction de la densité.

## 1.2.5 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

### 1.2.5.1 Le théorème d'existence

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien électronique  $\mathcal{H}_e$ , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par minimisation de la fonctionnelle  $E[\Psi]$ . Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  fixe complètement l'hamiltonien  $\mathcal{H}_e$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , alors nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [14] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel externe unique. Ce théorème se démontre assez facilement en utilisant un raisonnement par l'absurde et nous ne nous étendrons pas ici sur cette dérivation. Hohenberg et Kohn démontrent qu'il ne peut pas y avoir deux potentiels externes différents qui donnent la même densité de l'état fondamental. Le potentiel externe  $V_{ext}$  est déterminé de manière univoque par la densité de l'état

fondamental  $\rho_0$  :

$$\rho_0 \rightarrow \{N, Z, R\} \rightarrow \mathcal{H}_e \rightarrow \Psi_0 \rightarrow E_0 \quad (1.43)$$

On peut exprimer l'énergie de l'état fondamental comme fonctionnelle de la densité :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{Ne} dr \quad (1.44)$$

On définit finalement la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn  $F_{HK}[\rho]$  telle que :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (1.45)$$

Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous connaissons la partie classique de l'interaction entre électrons.

### 1.2.5.2 Le principe variationnel

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Maintenant, comment être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental? Le second théorème de Hohenberg et Kohn [14] nous apporte une réponse à cette question en traitant le problème de la façon suivante : pour une densité d'essai  $\tilde{\rho}(r)$  qui satisfait aux conditions  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ ,  $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$ , associées à un potentiel externe  $\tilde{V}_{ext}$ , l'énergie fonctionnelle définie plus haut (**Eq. 1.44**) représente une limite supérieure à l'énergie de l'état fondamental  $E_0$ . Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé sous la forme :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] \quad (1.46)$$

La preuve de cette inégalité découle du principe variationnel de la fonction d'onde énoncé dans le chapitre précédent.

Pour résumer, toutes les propriétés du système définies par le potentiel externe  $V_{ext}$  sont déterminées par la densité de l'état fondamental. La fonctionnelle atteint sa valeur minimale si et seulement si cette densité est celle de l'état fondamental. Nous ne pouvons pas transférer cette stratégie à la détermination des énergies d'un état électronique excité. On parle souvent de théorie de l'état fondamental ou *ground state only theory* en anglais. Bien que les théorèmes de Hohenberg et Kohn apportent une preuve qu'il est possible de décrire les propriétés électroniques du système au travers de la densité de l'état fondamental, ceux ci n'apportent pas de solution pour déterminer

cette densité de l'état fondamental.

## 1.2.6 L'approche de Kohn-Sham

### 1.2.6.1 Les équations de Kohn-Sham

Revenons à l'approche de Hartree-Fock dans laquelle on définit un déterminant de Slater, solution exacte du problème des  $N$  particules non-interagissantes se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{HF}$ . On connaît alors la forme exacte de l'énergie cinétique, somme des énergies cinétiques indépendantes déterminées sur la base des spin-orbitales elles-mêmes construites afin de minimiser l'énergie  $E_{HF}$  sous la contrainte d'orthogonalité. Ainsi, de manière générale, il est possible de construire un système non-interagissant basé sur un hamiltonien qui contient le potentiel effectif local  $V_S(r)$  :

$$\mathcal{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_S(r) \quad (1.47)$$

Cet hamiltonien ne contient pas de termes d'interaction électron-électron. Il définit bien le cas d'un système de particules non-interagissantes. De plus, la fonction d'onde de l'état fondamental est un déterminant de Slater noté  $\Theta_S$  construit sur la base des orbitales de Kohn-Sham<sup>7</sup>  $\chi$  déterminées de manière analogue au problème HF par l'équation mono-électronique suivante :

$$\hat{f}^{KS} \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (1.48)$$

avec l'opérateur mono-électronique de Kohn-Sham  $\hat{f}^{KS}$  défini comme :

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(r) \quad (1.49)$$

La densité du système réel peut alors être exprimée en fonction des orbitales de Kohn-Sham :

$$\rho_S(r) = \sum_{i=1}^N |\chi_i(r, s)|^2 = \rho_0(r) \quad (1.50)$$

L'idée de Kohn et Sham [18] est de réaliser que si on n'est pas capable de déterminer assez précisément l'énergie cinétique par une fonctionnelle de la densité, il serait plus judicieux de se concentrer sur le calcul de la contribution majoritaire à cette énergie cinétique de manière exacte. On peut donc exprimer l'énergie cinétique du système non-interagissant construit avec les orbitales de Kohn-Sham qui, elles, contiennent toutes les informations sur la densité du système réel en inter-

---

<sup>7</sup> Afin de différencier ces orbitales de celles issues du problème HF, on nomme généralement ces orbitales les orbitales de Kohn-Sham (KS).

action :

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle \quad (1.51)$$

Bien entendu, l'énergie cinétique du système non-interagissant n'est pas égale à l'énergie cinétique du système en interaction bien que ces systèmes partagent la même densité. Kohn et Sham proposèrent ainsi la décomposition de la fonctionnelle universelle :

$$F[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + K[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (1.52)$$

avec l'énergie d'échange-corrélation définie comme :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - K[\rho]) \quad (1.53)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation contient toutes les contributions inconnues. Bien qu'appelée fonctionnelle d'échange-corrélation, cette fonctionnelle comprend non seulement les effets non classiques dus à la *self-interaction*, ou à l'échange et à la corrélation mais aussi la contribution non classique à l'énergie cinétique. Il reste maintenant à savoir comment définir  $V_S$  qui caractérise la même densité que le système réel. Exprimons l'énergie totale comme une fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho(r)] = T_S[\rho] + K[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (1.54)$$

En utilisant la définition de la densité électronique comme somme des carrés des orbitales de Kohn-Sham (**Eq. 1.50**), et en remplaçant les différents termes dans l'équation précédente (**Eq. 1.54**), on constate que le seul terme inconnu est le terme d'échange-corrélation  $E_{XC}$ . Comme nous l'avons vu dans l'approche de HF, il suffit maintenant d'appliquer le principe variationnel et de minimiser l'énergie sous la contrainte  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$ . On obtient finalement un jeu d'équations similaires aux équations de HF et, par identification avec l'opérateur de Kohn-Sham, on en déduit la forme du potentiel  $V_S$  :

$$V_S(r) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (1.55)$$

Si l'on connaît les contributions au potentiel, on peut déterminer les orbitales de KS et donc la densité de l'état fondamental et l'énergie de l'état fondamental. On remarque que le potentiel  $V_S$  dépend lui-même des orbitales de KS. Il faut donc résoudre ces équations de manière auto-cohérente tout comme pour les équations de Fock. On définit finalement le potentiel d'échange-corrélation

comme la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (1.56)$$

Il est très important de souligner ici que si l'on connaît la forme exacte de l'énergie  $E_{XC}$ , la stratégie énoncée plus haut nous délivre l'énergie exacte du système, valeur propre de l'opérateur hamiltonien  $\mathcal{H}$  de l'équation de Schrödinger. Aucune approximation n'étant introduite dans le formalisme de Kohn-Sham, cette approche est en principe exacte ! L'approximation se fait au niveau de la forme explicite de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$  et du potentiel  $V_{XC}$  correspondant. C'est pourquoi aujourd'hui, on retrouve un grand nombre de fonctionnelles qui sont proposées dans le but de décrire au mieux les effets de ce potentiel d'échange-corrélation inconnu. Remarquons que le formalisme de la DFT est basé sur une démonstration d'existence sans procédure pratique, au contraire de la méthode de HF qui donne une procédure systématique. Par contre, le faible coût numérique associé à un calcul de DFT permet l'étude de systèmes de grande taille, impossible à atteindre avec les méthodes HF-CI actuelles.

### 1.2.6.2 Discussion

Une première remarque sur le formalisme développé précédemment est que le potentiel effectif  $V_S(r)$  est local, fonction des coordonnées de l'espace  $r$ . Qui plus est, il est indépendant des valeurs du potentiel en les autres points de l'espace, à la différence du potentiel d'Hartree-Fock  $V_{HF}$  qui comprend le terme d'échange  $\mathcal{J}_j(x_1)$  non local. Cela nous amène à dire que les équations de Kohn-Sham ont une structure moins complexe que les équations de Hartree-Fock tout en restant exactes en principe.

Un second point concerne les orbitales de Kohn-Sham, qui n'ont aucune signification physique. Seule la somme de leur carré est censé décrire la densité exacte. Néanmoins, les orbitales de Hartree-Fock apparaissent d'une autre façon tout aussi éloignées de la réalité sachant qu'elles ne contiennent aucune contribution de la corrélation électronique et ne conduisent pas à la densité exacte. Cela étant, il ne faut pas confondre le déterminant de Slater construit sur les orbitales de Kohn-Sham avec la vraie fonction d'onde poly-électronique.

Enfin, il est important de souligner que tout comme le formalisme de Hartree-Fock, le formalisme de Kohn-Sham est basé sur un déterminant unique. Nous nous attendrions alors à ce que le formalisme de Kohn-Sham échoue dans la description de la dissociation de la molécule de di-hydrogène comme nous l'avons montré pour l'approche de Hartree-Fock (**Section 1.1.6**). Mais bien sûr, les orbitales de Kohn-Sham sont très différentes des orbitales de Hartree-Fock car elles incorporent les effets de corrélation [19]. Certes, la fonction d'onde résultante est une mauvaise approximation de la fonction d'onde exacte. Mais il serait possible de décrire exactement la dissociation de la molécule de di-hydrogène par un seul déterminant si l'on connaissait le potentiel d'échange-corrélation exact.



### 1.2.7 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

La qualité de la théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur la précision de la description du potentiel d'échange-corrélation, potentiel qui comprend les contributions quantiques à l'échange et à la corrélation, la correction à la *self-interaction* et la contribution quantique à l'énergie cinétique. On parle souvent de « quête » de la fonctionnelle exacte pour ces chercheurs qui essaient au mieux de décrire ce potentiel. On fait aussi la comparaison avec l'échelle de Jacob dont les échelons représentent les différents degrés d'approximations du potentiel d'échange-corrélation allant du moins précis à la fonctionnelle exacte. Historiquement, c'est l'approximation de la densité locale (LDA pour *Local Density Approximation* en anglais) qui apporte les premiers résultats concluants. Dans le but d'accroître la description du potentiel, de nouvelles fonctionnelles sont apparues qui, en plus de la densité locale, incorporent le gradient de la densité. Ce sont les fonctionnelles GGA (pour *Gradient Generalized Approximation* en anglais) ou plus récemment les méta-GGA. Enfin, soulignons que les fonctionnelles hybrides qui incorporent une part du calcul de l'échange HF sont aussi devenues très populaires ces dernières années, entre autres parce que la présence de l'échange HF corrige pour partie la *self-interaction* non compensée exactement.

#### 1.2.7.1 L'approximation de la densité locale LDA

Ces fonctionnelles sont basées sur l'approximation du potentiel d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons. L'approximation LDA consiste à diviser l'espace en éléments de volume infinitésimaux dans lesquels la densité est considérée comme constante. On peut exprimer cette énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho) dr \quad (1.57)$$

On sépare ensuite l'énergie d'échange-corrélation  $\epsilon_{XC}$  comme la somme des contributions d'échange  $\epsilon_X$  et de corrélation  $\epsilon_C$ . Dans les conditions du gaz uniforme d'électrons, l'expression de l'énergie d'échange est connue de manière exacte (cf. section 1.2.4). Une expression pour l'énergie de corrélation a été proposée par Vosko, Wilk, Nusair (VWN) en 1980 [20] qui ont ajusté une fonction paramétrée sur les valeurs obtenues à l'aide de calculs quantiques de Monte Carlo. Dans un premier temps, l'approximation LDA connut un grand succès en physique du solide. Mais les chimistes ont vite constaté un manque de précision générale dans l'utilisation de cette fonctionnelle. Notons cependant que la fonctionnelle LDA ne possède aucun paramètre *empirique*.

#### 1.2.7.2 L'approximation du gradient généralisé GGA

L'idée ici est d'améliorer les performances de la LDA en introduisant un paramètre non local, le gradient de la densité  $\nabla\rho$ . A la différence de la LDA, où l'on peut supposer qu'il n'existe qu'une seule forme mathématique pour la partie d'échange, les GGA regroupent un grand nombre de fonctionnelles différentes. Pour avoir une idée générale des performances des fonctionnelles, deux critères ont été retenus : la prédiction sur les énergies d'atomisation pour les propriétés énergétiques et la prédiction sur les longueurs des liaisons pour la géométrie. Le fait d'utiliser une fonctionnelle GGA

n'améliore généralement pas les résultats sur les longueurs des liaisons par rapport à la LDA. On peut noter que les GGA ont tendance à systématiquement surestimer les longueurs des liaisons. Parmi les plus connues, on retiendra celle de Perdew qui propose sa fonctionnelle PW86 [21] significativement plus performante que LDA sans paramètre empirique. Becke propose parallèlement sa fonctionnelle B86 [22] puis B88 [23] qui, cette fois ci, sont basées sur des paramètres empiriques. Plus récemment, on a vu apparaître des fonctionnelles dite méta-GGA qui en plus du gradient de la densité incorporent le Laplacien de la densité  $\nabla^2\rho$ .

### 1.2.7.3 Les fonctionnelles hybrides

Une deuxième voie a été suggérée par Becke. En 1993, il a montré que si une fraction de l'énergie d'échange exact de Hartree Fock (HF) était réintroduite, il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT. En particulier la prévision des énergies de dissociation était améliorée. Une fonctionnelle hybride est construite comme combinaison linéaire de l'échange exact Hartree-Fock et de différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation. Des paramètres déterminent le poids de chaque contribution par des ajustements à des données expérimentales. La plus populaire de ces fonctionnelles est la fonctionnelle B3LYP [24, 25] :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (1.58)$$

Avec la fonctionnelle de Becke B88 pour l'échange GGA et la corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP) pour la partie de corrélation LDA, on retrouve la relation proposée par Vosko, Wilk, Nusair (VWN). Finalement, on incorpore trois paramètres empiriques  $a_0=0.20$ ,  $a_x=0.72$  et  $a_c=0.81$ . Il n'est pas question dans ce travail de thèse de passer en revue toutes les fonctionnelles les plus performantes et les plus récentes. Dans le cas du magnétisme moléculaire et du calcul de l'interaction d'échange, les fonctionnelles hybrides de type B3LYP sont très populaires et on les retrouve comme un standard dans la littérature. C'est donc celles que nous allons principalement utiliser par la suite.

## 1.3 Comparaison des deux méthodes

Pour résumer, la méthode de Hartree-Fock est une méthode systématique basée sur l'hamiltonien exact. Cependant, on fait l'approximation que la fonction d'onde est un unique déterminant de Slater construit sur la base des spin-orbitales. De par cette approximation, nous perdons la corrélation électronique et le modèle se simplifie en la résolution du problème de particules indépendantes se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. Grâce à l'interaction de configuration ou à la méthode des perturbations, il est possible de récupérer les effets de corrélation électronique mais le coût numérique est souvent important.

Nous avons présenté la théorie de la fonctionnelle de la densité qui repose sur un principe d'existence démontré par Hohenberg et Kohn mais dont le défaut majeur est qu'il n'existe pas à ce jour de relation analytique pour décrire le potentiel d'échange-corrélation. Soulignons que le formalisme est exact dans son principe. Bien que l'évolution des fonctionnelles nous amène à des résultats de

plus en plus précis, la DFT reste une méthode moins précise que les méthodes purement *ab initio*. Cependant, le faible coût numérique de la DFT permet de traiter des systèmes de grande taille ce qui lui permet toujours de rivaliser avec les approches de type Hartree-Fock.

### 1.3.1 Application à la molécule de dihydrogène

Dans cette partie, nous allons illustrer les différentes méthodes présentées plus haut en appliquant le formalisme au cas du calcul de l'énergie de la molécule de dihydrogène lors de la dissociation. Nous prendrons ici comme référence les énergies calculées par la méthode CAS(2;2) qui, par la construction multi-déterminantale de la fonction d'onde, inclut proprement les termes de corrélation électronique. Les calculs sont faits avec le logiciel ORCA [26] et la base SVP (**Fig. 1.2**).

- (i) Une première remarque globale permet de comparer les écarts entre les différents niveaux de calcul à la méthode CAS(2;2) pris comme référence, entre 0 et 1,5 Å. Ces écarts sont essentiellement dus à la corrélation dynamique et entre 1,5 et 4 Å, ces écarts sont dus à l'erreur de corrélation non-dynamique.
- (ii) Comme déjà souligné dans la section 1.1.6, le formalisme RHF ne permet pas de décrire proprement la dissociation. On constate que pour une distance  $[H - H]$  supérieure à 1,5 Å, l'énergie de la molécule de di-hydrogène est largement surestimée.
- (iii) La méthode UHF-MP2, qui permet l'ajout de la corrélation au travers de la correction perturbative à l'ordre 2, commence à faire diminuer les valeurs de l'énergie bien que celles-ci restent encore trop grandes. Une correction de type MP4 devrait nous fournir de meilleurs résultats.
- (iv) Les méthodes de type *unrestricted broken-symmetry*<sup>8</sup> permettent quant à elles de décrire correctement les énergies de dissociation de la molécule de di-hydrogène. En effet, le déterminant BS de par la brisure de symétrie permet aux électrons de se localiser sur leurs sites respectifs lors de la dissociation, ce qui mime ainsi la corrélation non dynamique.

Les applications techniques de la méthode de HF et de la DFT pour le calcul de l'interaction d'échange dans des systèmes magnétiques seront traitées dans le prochain chapitre.

Pour conclure on compare dans le tableau 1.1 les quantités  $\Psi$  et  $\rho$  dans les deux approches HF et DFT en soulignant les points suivants. La fonction d'onde  $\Psi_{CI}$  est censée reproduire au mieux la fonction d'onde  $\Psi_{exact}$ . La fonction  $\Psi_{DFT}$  est mono-déterminantale et ne sert qu'à modéliser  $\rho$ . La densité  $\rho_{CI}$  convergera de manière contrôlée vers la densité exacte  $\rho_{exact}$  alors que  $\rho_{DFT}$  approxime  $\rho_{exact}$  selon le potentiel choisi. Enfin, une voie de développement de la DFT consiste à hybrider les deux approches [27]. Dans notre travail, on s'inscrit dans cette philosophie : en utilisant le déterminant DFT, nous essaierons de faire le lien avec les modèles de type HF-CI.

8. La méthodologie de la symétrie brisée sera introduite dans le prochain chapitre.

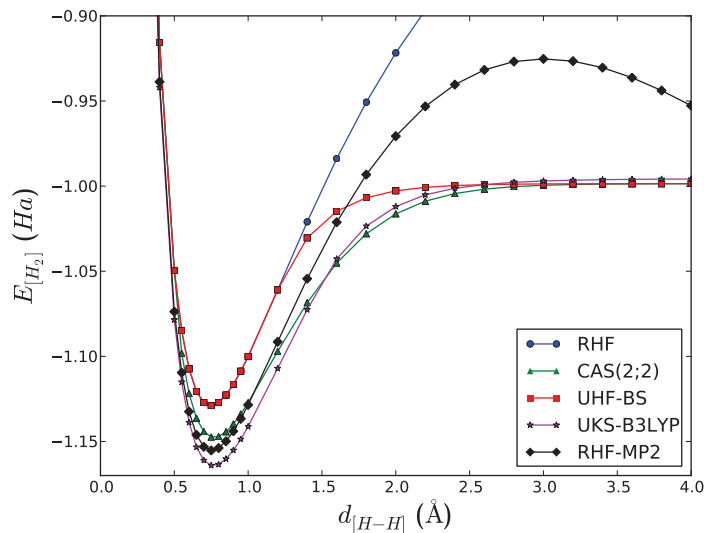


FIGURE 1.2: Énergie de dissociation  $E_{[H_2]}$  (en  $Ha$ ) de la molécule de di-hydrogène en fonction de la distance  $d_{[H-H]}$  (en  $\text{Å}$ ) entre les deux atomes d'hydrogène calculée avec différentes méthodes.

TABLE 1.1: Comparaison des quantités  $\Psi$  (fonction d'onde) et  $\rho$  (densité) dans les deux méthodes de calcul HF et DFT.

	HF(+CI)	DFT
$\Psi$	$\Psi_{HF}$	$\Psi_{DFT} \neq \Psi_{HF}$
	$\Psi_{CI} = \Psi_{HF} + \sum_i C_i \Psi_i$	$\neq \Psi_{CI}$
$\rho$	$\rho_{HF} \neq \rho_{exact}$	$\rho_{DFT} \approx \rho_{exact}$
	$\rho_{CI} = \rho_{exact}$	

# Bibliographie

- [1] Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, *81*, 39–109.
- [2] Born, M. ; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457–484.
- [3] Dirac, P. A. M. *Proc. R. Soc.* **1928**, *A117*, 610–624.
- [4] Pauli, W. *Zeits. Phys.* **1925**, *31*, 765–783.
- [5] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293–1322.
- [6] Hartree, D. R. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 426–437.
- [7] Baerends, E. J. ; Ros, P. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, *14*, 169–190.
- [8] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69–89.
- [9] Baerends, E. J. ; Ellis, D. E. ; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41–51.
- [10] Boys, S. F. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1950**, *200*, 542–554.
- [11] Pople, J. A. ; Binkley, J. S. ; Seeger, R. *Int. J. Quant. Chem.* **1976**, *10*, 1–19.
- [12] Roos, B. O. ; Taylor, P. R. ; Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157–173.
- [13] Moller, C. ; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [14] Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [15] Thomas, L. H. *Proc. Camb. Phil.* **1927**, *23*, 542–548.
- [16] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390.
- [17] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1951**, *82*, 538–541.
- [18] Kohn, W. ; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [19] Gritsenko, O. V. ; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *96*, 44–50.
- [20] Vosko, S. H. ; Wilk, L. ; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [21] Perdew, J. P. ; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800–8802.
- [22] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524–4529.
- [23] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [24] Lee, C. ; Yang, W. ; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [25] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [26] Neese, F. *ORCA an ab initio Density Functional and Semiempirical program package, version 2.6* ; University of Bonn, 2008.
- [27] Grabowski, I. ; Lotrich, V. ; Hirata, S. *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 3313–3322.

# Magnétisme moléculaire

## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Modèles et concepts</b>	<b>32</b>
2.1.1	L'interaction d'échange	32
2.1.2	Liaison de valence ou orbitale moléculaire ?	33
2.1.3	Le modèle des orbitales moléculaires (MO)	35
2.1.4	La liaison de valence (VB)	37
2.1.5	Lien entre le formalisme basé sur les OMOs et celui basé sur les NMOs	39
2.1.5.1	Orbitales magnétiques naturelles NMOs	40
2.1.5.2	Orbitales magnétiques orthogonalisées OMOs	42
2.1.5.3	Discussion	42
2.1.6	La symétrie brisée (BS)	44
2.1.6.1	Dérivation originale	44
2.1.6.2	Cas de deux spins $1/2$ en interaction	48
2.1.7	Harmonisation des trois modèles MO/VB/BS	50
2.1.7.1	Symétrie brisée corrigée	50
2.1.7.2	Comparaison des trois modèles	51
2.1.8	Extensions	52
2.1.8.1	MO-CI	52
2.1.8.2	VB-CI	58
2.1.8.3	BS revisité	62
2.1.9	Conclusion	63
<b>2.2</b>	<b>Les applications de la DFT-BS au calcul de l'interaction d'échange</b>	<b>63</b>
<b>2.3</b>	<b>Appendice</b>	<b>64</b>
2.3.1	Transformation des NMOs vers les OMOs	64

---





A compréhension des propriétés magnétiques au sein d'une molécule ou d'un ensemble de molécules s'est avérée être indispensable pour un large spectre de disciplines allant de la chimie inorganique [1] à la physique [2, 3] en passant par la chimie bio-inorganique [4].

Une première étape consiste à considérer un site magnétique isolé et à étudier ses propriétés [5, 6, 7]. Dans certains composés contenant un site magnétique tel qu'un métal de transition, la nature de l'état fondamental peut être modifié par une faible perturbation extérieure. La transition d'un état à l'autre présente alors une hystérésis<sup>1</sup>. Dans une certaine zone de l'hystérésis l'état du composé dépend de son histoire et cela lui confère un effet de mémoire. On parle de composés bi-stables et une des perspectives les plus attrayantes en chimie moléculaire est l'utilisation de ces molécules isolées au sein de circuits électroniques. Nous ne nous étendrons pas davantage ici sur les composés à transition de spin car notre travail de thèse s'intéresse essentiellement à l'interaction d'échange entre sites magnétiques.

Dans les édifices poly-métalliques ou organiques radicalaires, il existe un couplage de nature magnétique entre les états de spin des sites magnétiques isolés. Les spins vont alors se coupler de façon parallèle ( $\uparrow\uparrow$ ), on parle de couplage ferromagnétique, ou de façon anti-parallèle ( $\uparrow\downarrow$ ) et on parle de couplage anti-ferromagnétique<sup>2</sup>. Il devient donc essentiel de comprendre quels sont les paramètres clés à l'origine de ce couplage dans le but de concevoir, par exemple, des molécules aimants [8]. Le problème est que dans la nature, on rencontre en grande partie des composés anti-ferromagnétiques. En effet, lors de la formation d'une liaison, les électrons forment de façon naturelle un doublet de Lewis. C'est donc un défi pour les chimistes de contourner la nature en synthétisant des composés ferromagnétiques. Du côté des physiciens, on parle de ferro-aimants moléculaires (SMMs en anglais pour *Single Molecule Magnets*) avec pour but d'inscrire de l'information à l'échelle microscopique sur cette molécule unique. On mentionnera le prix Nobel de physique attribué à Albert Fert et Peter Grünberg en 2007 pour leurs travaux sur la magnéto-résistance géante [9]. Cette découverte a permis de grandes avancées dans le développement de la spintronique moderne et l'application de ces concepts est à la base de la conception des disques durs actuels.

On entend aussi parler de bio-magnétisme, car on retrouve au sein de molécules fonctionnelles vivantes telles que les enzymes des sites actifs composés de métaux de transition couplés magnétiquement [10, 11]. Dans certains cas, c'est la valeur du couplage magnétique qui peut donner des pistes quant à l'arrangement structural au sein du site. Dans les composés de type Fer-Soufre, la délocalisation électronique dans une paire Fe(II)-Fe(III) par un mécanisme de double-échange favorise l'alignement parallèle des spins locaux. Ceci conduit à une situation de type ferromagnétique dans la paire délocalisée potentiellement contrariée par divers mécanismes de localisation de la charge [12]. De manière plus générale, il est important de réaliser que, dans certains cas, le résultat obtenu par l'étude d'une protéine peut suggérer une nouvelle stratégie (bio-inspiré) pour construire des enchaînements métalliques couplés de façon ferromagnétique.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressé à la modélisation du couplage magnétique entre deux sites porteurs chacun d'un spin  $1/2$ . Il paraît naturel de présenter ici l'état

1. L'hystérésis est le retard de l'effet sur la cause, la propriété d'un système qui tend à demeurer dans un certain état quand la cause extérieure qui a produit le changement d'état a cessé.

2. Ne seront pas du tout abordées ici les situations de frustration de spin, par exemple dans le cas de trois spins en interaction.



de l'art de la modélisation de l'interaction d'échange en introduisant trois modèles complémentaires, celui de Hoffmann (1975 [13]), celui de Kahn (1976 [14]) et celui de Noodleman (1981 [15]). Nous aborderons par la suite le phénomène d'échange magnétique en rentrant dans le détail des mécanismes physiques qui constituent ce couplage au travers d'études basées sur l'interaction de configuration, et les deux premiers modèles cités plus haut seront généralisés. C'est ainsi que Malrieu et ses collaborateurs proposèrent un modèle basé sur les orbitales moléculaires [16] tandis que Tuzek et Solomon construisent leur modèle en se plaçant dans la limite de la liaison de valence [17].

## 2.1 Modèles et concepts

Après une brève introduction sur l'interaction d'échange, trois modèles théoriques permettant d'interpréter cette quantité seront proposés. Dans l'ordre, nous aborderons le modèle basé sur les orbitales moléculaires (MO pour *Molecular Orbital*), le modèle basé sur la liaison de valence (VB pour *Valence Bond*) et finalement le modèle basé sur la symétrie brisée (BS pour *Broken Symmetry*). Deux étapes d'harmonisation permettront ensuite de faire le lien entre ces formalismes. On introduira enfin des modèles plus récents basés sur l'interaction de configuration (CI pour *Configuration Interaction*), dans la limite des orbitales moléculaires (MO-CI) et dans la limite de la liaison de valence (VB-CI).

### 2.1.1 L'interaction d'échange

Considérons deux sites magnétiques  $A$  et  $B$  en interaction, porteur chacun d'un spin tel que  $s_A = s_B = 1/2$ . L'interaction entre ces deux sites magnétiques conduit à deux états moléculaires de spin total  $s = 0$  et  $s = 1$ , selon que les spins locaux sont parallèles ou anti-parallèles. On définit l'énergie d'échange  $J$  comme la différence d'énergie entre l'état singulet ( $^1E$ ;  $s = 0$ ) et l'état triplet ( $^3E$ ;  $s = 1$ ) (**Eq. 2.1**). Lorsque le singulet est le plus stable en énergie ( $J < 0$ ), on parle d'interaction anti-ferromagnétique et lorsque c'est le cas inverse ( $J > 0$ ), l'interaction est dite ferromagnétique. On peut par ailleurs décomposer l'interaction d'échange comme la compétition entre une contribution ferromagnétique  $J_F$  et une contribution anti-ferromagnétique  $J_{AF}$  :

$$J = E_S - E_T = J_F + J_{AF} \quad (2.1)$$

L'interaction d'échange est une énergie purement électrostatique mais dont l'origine quant à elle est quantique, en conséquence directe du principe de Pauli qui impose l'anti-symétrie de la fonction d'onde. Il est usuel d'associer ce phénomène au couplage entre deux spins locaux. On introduit de ce fait un hamiltonien phénoménologique (on parle d'hamiltonien HDVV pour Heisenberg-Dirac-Van Vleck [18, 19, 20]) :

$$\mathcal{H} = -J s_A \cdot s_B = -\frac{J(s^2 - s_A^2 - s_B^2)}{2} \quad (2.2)$$

de valeur propre  $(-J/2)s(s+1)$  (à une constante près), ce qui permet de retrouver l'équation **2.1**. Les premiers modèles permettant de rationaliser ce couplage d'échange au niveau moléculaire ont

vu le jour dans les années 1970<sup>3</sup>. Hoffmann présenta un modèle basé sur les orbitales moléculaires et relia la variation de la contribution anti-ferromagnétique à l'écart énergétique entre les deux orbitales moléculaires simplement occupées (SOMOs pour *Single Occupied Molecular Orbitals*) dans l'état triplet. Le modèle de Kahn permet de relier la variation de la partie anti-ferromagnétique au recouvrement  $S$  entre les orbitales porteuses chacune d'un électron magnétique. Soulignons que ces deux modèles sont développés au niveau « 2 sites -  $n$  électrons ». Cela correspond à l'interaction entre deux sites magnétiques chacun porteur de  $n$  électrons non appariés. Bien que semi-quantitatifs, ces premiers modèles, à l'origine des modélisations actuelles les plus précises, permettent déjà d'expliquer les tendances observées expérimentalement. Nous considérerons par la suite des modèles plus sophistiqués qui incluent une ou plusieurs orbitales diamagnétiques du pont. La version minimale en sera le modèle « 3 sites - 4 électrons » obtenu quand on ajoute une orbitale du pont et ses deux électrons appariés.

### 2.1.2 Liaison de valence ou orbitale moléculaire ?

Les orbitales moléculaires et la liaison de valence constituent les deux principales méthodes d'étude des molécules à l'origine de la chimie quantique. D'un côté, on retrouve Mulliken [22] et Hund [23] qui introduisirent la notion d'orbitale moléculaire dans les années 30 et d'un autre, Heitler, London [24] et Lewis [25] qui considérèrent la limite de la liaison de valence. On retrouve dans la littérature un grand nombre de publications qui traitent de l'approche de la liaison de valence [26, 27] et d'autres qui la comparent à l'approche basée sur les orbitales moléculaires [28, 29]. Si on s'intéresse au problème de l'interaction d'échange dans le cas le plus simple, on considère une interaction entre deux électrons porteurs d'un spin  $1/2$  qui gravitent autour de deux noyaux : c'est la molécule de di-hydrogène à la formation de la liaison (**Figure 2.1**).

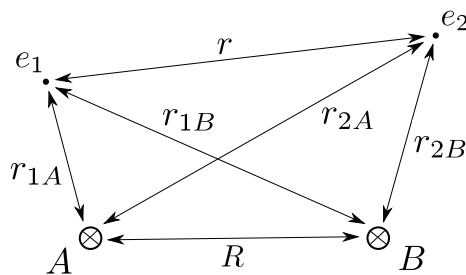


FIGURE 2.1: Représentation schématique de la molécule de di-hydrogène ainsi que des différentes distances qui constituent le système.

On peut alors présenter un découpage de l'hamiltonien électronique (cf. **Eq. 1.3**) de deux façons

3. Notons ici que les premiers modèles se rapportant à l'interaction d'échange sont introduit par Anderson dans les années 1960 dans le cas des solides [21].

différentes. Considérons dans un premier temps le découpage suivant de l'hamiltonien électronique :

$$\mathcal{H}_e = \underbrace{\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}}}_{h_1} + \underbrace{\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}}}_{h_2} + \underbrace{\frac{1}{r}}_{h_{12}} \quad (2.3)$$

On se place ici dans la limite d'interaction forte, la liaison est pleinement formée à l'équilibre, les électrons ne font pas la différence entre les deux noyaux. Par résolution des hamiltoniens  $h_1$  et  $h_2$ , on obtient les orbitales moléculaires  $\{g, u\}$  que l'on peut combiner pour former les orbitales magnétiques partiellement délocalisées et orthogonales  $\{a, b\} \sim (g \pm u)$ . Seul le terme de répulsion coulombien entre les électrons est considéré comme terme d'interaction. C'est la limite des orbitales moléculaires (MO).

Un second découpage du même hamiltonien électronique peut s'effectuer de la manière suivante :

$$\mathcal{H}_e = \underbrace{\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}}}_{h_A} + \underbrace{\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2B}}}_{h_B} + \underbrace{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{1B}}}_{h_{AB}} \quad (2.4)$$

Dans ce cas, on se place dans la limite de l'interaction faible, c'est le début de formation de la liaison, les électrons sont encore localisés autour de leurs sites respectifs. Par résolution des hamiltoniens locaux  $h_A$  et  $h_B$ , on obtient les orbitales magnétiques naturelles qui sont localisées et non-orthogonales  $\{A, B\}$ . L'hamiltonien d'interaction comprend alors non seulement le terme de répulsion coulombienne mais aussi les termes d'attraction noyaux-électrons croisés. On se trouve dans la limite de la liaison de valence (VB). Le découpage des hamiltoniens dans les deux limites est représenté de manière schématique sur la **Figure 2.2**.

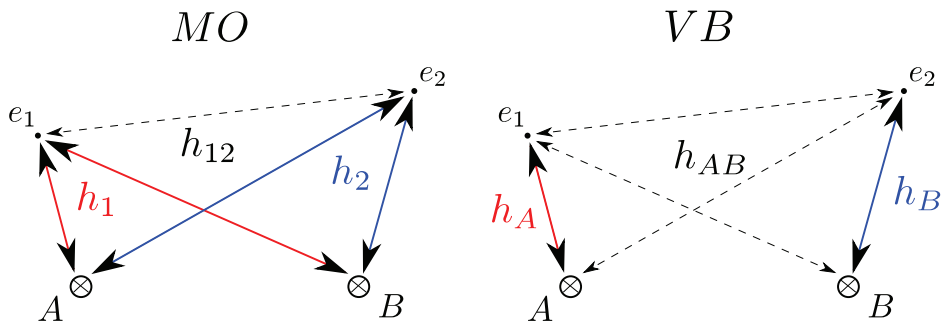


FIGURE 2.2: Représentation schématique de la molécule de di-hydrogène ainsi que des différents hamiltoniens suivant que l'on se place dans la limite MO (orbitales moléculaires) ou VB (liaison de valence).

Au bilan, il faut retenir, quant au choix de la limite considérée, que c'est bien le même hamiltonien qui est résolu. Ainsi, qu'on se place dans la limite des orbitales moléculaires ou dans celle de la liaison de valence, le problème sera traité de façon équivalente si les deux approches sont menées jusqu'au

bout.

Il faut garder en tête que l'interaction d'échange dans les deux limites MO et VB sont certes des visions extrêmes du problème. Cependant, en première approximation, on peut considérer l'interaction d'échange comme le début de la formation de la liaison chimique. Ainsi, la vision VB s'inscrit comme la limite où l'on considère les deux fragments presque séparés alors que la vision MO considère la liaison déjà pleinement formée.

### 2.1.3 Le modèle des orbitales moléculaires (MO)

La dérivation de Hoffmann [13] est basée sur l'interaction entre deux atomes de cuivre(II) dans un champ du ligand plan carré et pontés par un (ou plusieurs) atome(s) diamagnétique(s). Chacun des atomes de cuivre(II) de configuration électronique  $d^9$  est porteur d'un électron non-apparié de spin  $1/2$ . Dans le cadre de cette étude, ce sont deux orbitales  $d_{x^2-y^2}$  qui portent chacune majoritairement l'électron célibataire et qui sont en interaction. Par combinaison linéaire des orbitales magnétiques naturelles  $\{A, B\}$  (à prédominance métallique) centrées chacune sur leur site respectif  $Cu_A$  et  $Cu_B$ , on peut construire deux orbitales moléculaires  $g$  et  $u$  (**Fig. 2.3**).

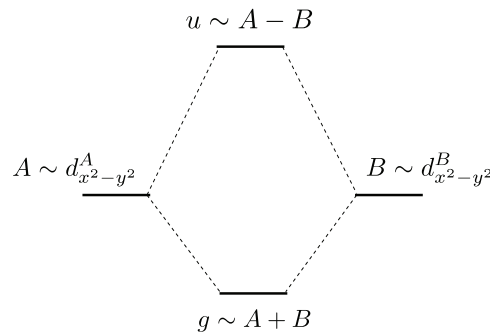
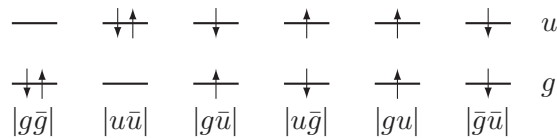


FIGURE 2.3: Construction des SOMOs  $\{g, u\}$  à partir des orbitales naturelles  $\{A, B\}$ .

En distribuant les deux électrons sur ces orbitales moléculaires, on construit différentes configurations :



Afin de déterminer si ces déterminants sont physiquement acceptables, il est nécessaire que les fonctions correspondantes soient fonctions propres des opérateurs  $\mathcal{S}^2$  et  $\mathcal{S}_z$ . On trouve alors trois états singulets :  $|g\bar{g}\rangle$ ,  $|u\bar{u}\rangle$  et par combinaison  $|g\bar{u}\rangle + |u\bar{g}\rangle$ , ainsi qu'un état triplet dont les composantes sont  $|gu\rangle$  ( $m_s = 1$ ),  $|\bar{g}\bar{u}\rangle$  ( $m_s = -1$ ) et enfin  $|g\bar{u}\rangle - |u\bar{g}\rangle$  ( $m_s = 0$ ). Dans le formalisme de HF, l'énergie d'une orbitale occupée, l'énergie d'une orbitale vide et l'énergie totale se calculent selon les équations présentées

dans la section **1.1.4** (**Eqs. 1.15-1.17**). Pour construire la fonction d'onde de l'état singulet, on met en œuvre l'interaction de configuration entre les états singulets de même symétrie mis en jeu. Seules les configurations  $|g\bar{g}\rangle$  et  $|u\bar{u}\rangle$ , d'énergies respectives  $\epsilon_g$  et  $\epsilon_u$  ( $\epsilon_i = \langle i|h_{eff}|i\rangle$ ), peuvent alors interagir car la configuration  $|g\bar{u}\rangle + |u\bar{g}\rangle$  correspond à une configuration construite par mono-excitation (Théorème de Brillouin<sup>4</sup>). L'énergie de l'état singulet se déduit par la résolution du déterminant  $2 \times 2$  suivant :

$$\begin{vmatrix} \epsilon_g - {}^1E & j_{gu} \\ j_{gu} & \epsilon_u - {}^1E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.5)$$

On définit alors les intégrales d'échange  $j_{ij} = (ij, ji)$  et de Coulomb  $k_{ij} = (ij, ij)$  déjà présentées dans la **Section 1.1.4**. Ceci nous donne pour l'énergie de l'état singulet stabilisé :

$${}^1E = \frac{\epsilon_g + \epsilon_u - \sqrt{(\epsilon_g - \epsilon_u)^2 + 4j_{gu}^2}}{2} \quad (2.6)$$

L'énergie de l'état triplet ( $m_s = 0$ ) correspond à l'énergie HF de la configuration  $|g\bar{u}\rangle - |u\bar{g}\rangle$ . Par différence entre les énergies de l'état singulet et triplet, on obtient une expression de la constante d'échange dans le formalisme des orbitales moléculaires. Au second ordre des perturbations en  $\Delta_{gu}$  avec  $\Delta_{gu} = \epsilon_g - \epsilon_u$ , et en négligeant les intégrales  $k_{gg} - k_{uu}$  devant  $\Delta_{gu}$ , Hoffmann trouve :

$$J^{MO} = {}^1E - {}^3E \approx \frac{k_{gg} + k_{uu}}{2} - k_{gu} - \frac{\Delta_{gu}^2}{2j_{gu}} \quad (2.7)$$

On est souvent amené à utiliser une base d'orbitales orthogonales localisées  $\{a, b\}$  (**Fig. 2.4** milieu) construite à partir des SOMOs de la façon suivante :

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(g + u) \quad b = \frac{1}{\sqrt{2}}(g - u) \quad (2.8)$$

On définit l'intégrale d'échange  $j = \langle ab|h_{12}|ba\rangle$  et l'intégrale de Coulomb  $k = \langle ab|h_{12}|ab\rangle$  (de plus on introduit  $k_0 = \langle aa|h_{12}|aa\rangle$  et on pose  $U = k_0 - k$  la différence d'énergie entre les configurations covalente et ionique). Par transformation de l'équation **2.7** en terme d'orbitales orthogonales localisées, on déduit la relation fondamentale démontrée par Hoffmann (1975) :

$$J^{MO} \approx 2j - \frac{\Delta_{gu}^2}{U} \quad (2.9)$$

Notons qu'il est possible de partir directement des orbitales orthogonales localisées et de construire

---

4. Le théorème de Brillouin démontre que toute mono-excitation  $\langle S|$  appliquée sur un état solution du problème Hartree-Fock n'aura aucun effet  $\langle S|\mathcal{H}|\Psi_{HF}\rangle = 0$ .

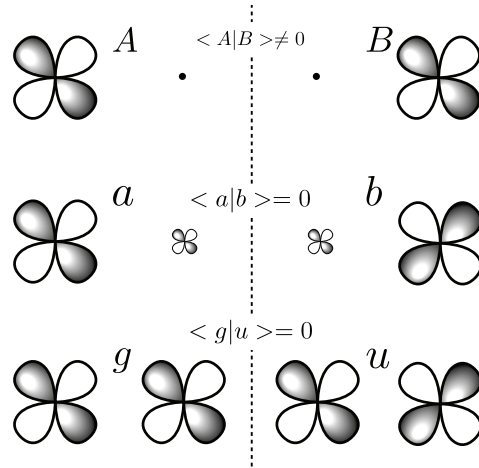


FIGURE 2.4: Représentation schématique (de bas en haut) : (i) les SOMOs  $\{g, u\}$  ; (ii) les orbitales magnétiques orthogonales (OMOs) partiellement délocalisées  $\{a, b\}$  ; (iii) les orbitales magnétiques naturelles (NMOs) strictement localisées et non-orthogonales  $\{A, B\}$ .

les différentes configurations excitées. On retrouve alors directement cette expression. Dans le cas où les orbitales moléculaires  $g$  et  $u$  sont dégénérées, la constante d'échange  $J^{MO} = 2j$  est positive<sup>5</sup>. Par contre, une levée de dégénérescence<sup>6</sup> des orbitales  $g$  et  $u$  conduit à une interaction anti-ferromagnétique si  $\Delta_{gu}^2/U > 2j$ . On démontre ici une corrélation entre un éclatement énergétique lié à la structure électronique et l'interaction d'échange. Cette équation fait partie des éléments fondateurs du magnétisme moléculaire.

#### 2.1.4 La liaison de valence (VB)

Dans la limite de la liaison de valence, nous allons considérer les orbitales magnétiques  $A$  et  $B$  comme étant localisées et non-orthogonales (**Fig. 2.4** haut) solutions des hamiltoniens locaux  $h_A$  et  $h_B$  (**Eq. 2.4**). En 1976, Kahn et Briat proposèrent un modèle basé sur la liaison de valence [14] permettant de rationaliser certains résultats expérimentaux en se basant uniquement sur l'état singulet fondamental (que l'on notera COV pour covalent), sans faire intervenir explicitement d'autres configurations excitées. On construit directement un état singulet et un état triplet ( $m_s = 0$ ) sous la forme proposée par Heitler et London :

$$\begin{aligned}
 {}^1\Psi_{COV} &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} (|A\bar{B}| + |B\bar{A}|) \\
 {}^3\Psi_{COV} &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} (|A\bar{B}| - |B\bar{A}|)
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

avec le recouvrement entre les orbitales magnétiques naturelles  $S = \langle A|B \rangle$ . Dans leur article de 1976, Kahn et Briat soulignèrent l'importance du recouvrement  $S$ . Ils rappelèrent que même si

5. On appelle souvent l'intégrale d'échange  $2j$  l'intégrale ferromagnétique résiduelle.

6. L'écart  $\Delta_{gu}$  est proportionnel au recouvrement entre les orbitales magnétiques. Son augmentation reflète donc la tendance qu'auront les deux électrons d'abord magnétiques à s'apparier (cf. Lewis).

le recouvrement direct entre les orbitales atomiques métalliques est négligeable ( $\langle d_A | d_B \rangle \approx 0$ ), le recouvrement entre les orbitales magnétiques peut être important dû à la délocalisation des orbitales magnétiques au niveau du ligand pontant.

|| « In fact the overlap between the magnetic orbitals  $A$  and  $B$  is the cornerstone of the exchange interaction and cannot be neglected. » [14]

En se basant sur le découpage de l'hamiltonien MO (**Eq. 2.3**), on définit les intégrales VB suivantes (calculées sur la base  $\{A, B\}$ ) :

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \langle A | h_1 | A \rangle \\ \mathcal{B} &= \langle A | h_1 | B \rangle \\ \mathcal{K} &= \langle AB | h_{12} | AB \rangle \\ \mathcal{J} &= \langle AB | h_{12} | BA \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

avec la hiérarchie des ordres de grandeur suivante :  $\mathcal{A} \sim \mathcal{K} \sim 1$ ,  $\mathcal{B} \sim S$  et  $\mathcal{J} \sim S^2$ . On peut maintenant écrire les énergies correspondantes à l'état singulet et l'état triplet (**Eq. 2.10**) par détermination des éléments de matrice respectifs  $\langle {}^{1,3}\Psi_{COV} | \mathcal{H} | {}^{1,3}\Psi_{COV} \rangle$  :

$${}^1E_{COV} = \frac{2(\mathcal{A} + \mathcal{B}S) + \mathcal{K} + \mathcal{J}}{1 + S^2} \quad {}^3E_{COV} = \frac{2(\mathcal{A} - \mathcal{B}S) + \mathcal{K} - \mathcal{J}}{1 - S^2} \quad (2.12)$$

Par différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet, on obtient l'interaction d'échange que l'on peut exprimer à l'ordre 2 des perturbations en  $S$  comme :

$$J^{VB} \approx 2(\mathcal{J} - \mathcal{K}S^2) + 4(\mathcal{B} - \mathcal{A}S)S \quad (2.13)$$

Considérons maintenant les orbitales moléculaires  $g$  et  $u$ . Il est possible de construire ces orbitales moléculaires comme combinaisons linéaires normées des orbitales magnétiques naturelles  $A$  et  $B$  :

$$g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (A + B) \quad u = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (A - B) \quad (2.14)$$

Les énergies correspondantes peuvent s'écrire en fonction des intégrales définies plus haut (**Eq. 2.11**) :

$$\epsilon_g = \frac{\mathcal{A} + \mathcal{B}}{1 + S} \quad \epsilon_u = \frac{\mathcal{A} - \mathcal{B}}{1 - S} \quad (2.15)$$

On peut donc exprimer l'écart énergétique entre les SOMOs dans l'état triplet  $\Delta_{gu} = \epsilon_g - \epsilon_u$  à

l'ordre 2 en  $S$  comme  $\Delta_{gu} \approx 2(\mathcal{B} - \mathcal{A}S)$ , ce que l'on peut finalement combiner avec l'équation **2.13** :

$$J^{VB} \approx 2(\mathcal{J} - \mathcal{K}S^2) - 2\Delta_{gu}S \quad (2.16)$$

On re-démontre ici l'expression de Kahn proposée en 1976. Quand  $S$  devient négligeable,  $J^{VB} = 2\mathcal{J}$ , la constante d'échange est positive et le couplage est ferromagnétique. Quand le recouvrement  $S$  n'est plus négligeable, l'écart d'énergie entre les SOMOs augmente et le terme  $2\Delta_{gu}S$  peut devenir prédominant ce qui conduit à un couplage anti-ferromagnétique. Notons que  $S$  et  $\Delta_{gu}$  sont du même signe<sup>7</sup>. Kahn et Briat apportèrent un nouvel ingrédient à la compréhension de l'échange magnétique en reliant la variation de la contribution anti-ferromagnétique au recouvrement entre les orbitales magnétiques naturelles. Cette relation est fondamentale. En effet, l'orthogonalité entre les orbitales magnétiques entraîne une exaltation de la contribution ferromagnétique. Si ces orbitales sont néanmoins gardées spatialement proches. C'est donc dans ce sens qu'un grand nombre de chimistes inorganiciens se tournèrent pour forcer, via des contraintes chimiques ou stériques, l'orthogonalité entre les orbitales porteuses des électrons magnétiques.

### 2.1.5 Lien entre le formalisme basé sur les OMOs et celui basé sur les NMOs

En 1981, Kahn et Girerd proposèrent une comparaison entre des modèles basés sur les orbitales magnétiques naturelles (NMOs :  $\{A, B\}$  **Fig. 2.4**) et ceux basés sur les orbitales magnétiques orthogonalisées (OMO :  $\{a, b\}$  **Fig. 2.4**) [31]. Leur travail étendit celui entrepris par Kahn et Briat quelques années plus tôt. Les deux jeux d'orbitales (OMO et NMOs) sont reliées au second ordre en  $S$  par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} A \approx \left(1 - \frac{S^2}{8}\right)a + \frac{S}{2}b \\ B \approx \frac{S}{2}a + \left(1 - \frac{S^2}{8}\right)b \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} a \approx \left(1 + \frac{3S^2}{8}\right)A - \frac{S}{2}B \\ b \approx -\frac{S}{2}A + \left(1 + \frac{3S^2}{8}\right)B \end{array} \right\} \quad (2.17)$$

avec  $S = \langle A|B \rangle$ .

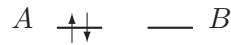
7. Même si, d'un point de vue numérique cette affirmation n'est pas toujours vraie [30].



Dans le modèle basé sur les orbitales moléculaires, on a (cf. **Eq. 2.8** :  $gg \sim (ab + ba) + (aa + bb)$ ) et l'interaction de configuration entre  $gg$  et  $uu$  consistera principalement à corriger l'excès du terme ionique! C'est donc l'interaction de configuration entre le singulet fondamental et le premier singulet excité qui est à l'origine d'une description qualitativement correcte de la contribution majeure à l'interaction d'échange. Dans le modèle basé sur la liaison de valence, la majeure partie de la contribution d'échange apparaît dès l'état singulet covalent fondamental (cf. **Eq. 2.14**) :  $(AB + BA) \sim (ab + ba) + S(aa + bb)$  et l'interaction de configuration avec la forme ionique ajoute un terme correctif de second ordre (i.e. en  $S^2$ ) a priori négligeable quantitativement mais important conceptuellement en ce qu'il permet d'établir un lien formel et continu avec le modèle basé sur les orbitales moléculaires. On comprend donc tout l'intérêt d'un formalisme VB pour la description des systèmes magnétiques en interaction faible au sens de Dance [32, 33]. Inversement, pour décrire l'échange, le formalisme MO doit d'abord corriger le fait de ne pas être parti d'un bon état physique de départ. Équivalence mathématique ne veut pas dire équivalence physique!

### 2.1.5.1 Orbitales magnétiques naturelles NMOs

Cette première approche basée sur la liaison de valence considère deux orbitales magnétiques naturelles en interaction (cf. Kahn et Briat). On peut alors construire un état singulet et un état triplet fondamental (**Eq. 2.10**) dont nous connaissons les énergies (**Eq. 2.12**). Mais considérons maintenant un état excité pour lequel l'électron de l'orbitale  $B$  est transféré dans l'orbitale  $A$  :



De façon symétrique, un électron de l'orbitale  $A$  peut « sauter » dans l'orbitale  $B$  pour former un second état ionique. En combinant ces deux déterminants, il est possible de construire deux états singulets ioniques (que l'on notera MM pour transfert de charge métal-métal dans le cas de dimères de métaux de transition) de symétrie  $g$  et  $u$  (correspondant à la combinaison symétrique et anti-symétrique respectivement) :

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_{MM}^g &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} (|A\bar{A}| + |B\bar{B}|) \\ {}^1\Psi_{MM}^u &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} (|A\bar{A}| - |B\bar{B}|) \end{aligned} \tag{2.18}$$

On remarque qu'il n'est pas possible de construire un état triplet ionique. En effet, une orbitale ne peut pas porter deux électrons de même spin. Dans le but de calculer les énergies de ces états

excités, nous devons définir de nouvelles intégrales :

$$\mathcal{K}_0 = \langle AA | h_{12} | AA \rangle \quad \mathcal{L} = \langle AB | h_{12} | BB \rangle \quad (2.19)$$

Par application de l'hamiltonien du système, on peut ainsi calculer les énergies des états définis précédemment dans l'équation **2.18** :

$${}^1E_{MM}^g = \frac{2(\mathcal{A} + \mathcal{B}S) + \mathcal{K}_0 + \mathcal{J}}{1 + S^2} \quad {}^1E_{MM}^u = \frac{2(\mathcal{A} - \mathcal{B}S) + \mathcal{K}_0 - \mathcal{J}}{1 - S^2} \quad (2.20)$$

Par différence entre l'énergie de la configuration covalente fondamentale et l'énergie de la configuration ionique excitée de même symétrie ( $g$ ), on obtient une formulation de l'énergie de répulsion Coulombienne  $\mathcal{U}$  exprimée en fonction des intégrales  $\mathcal{K}$  et  $\mathcal{K}_0$  :

$$\mathcal{U} = {}^1E_{MM}^g - {}^1E_{COV} = \frac{\mathcal{K}_0 - \mathcal{K}}{1 + S^2} \quad (2.21)$$

L'état covalent fondamental et l'état ionique de même symétrie peuvent interagir. On peut construire une matrice d'interaction de configuration entre la configuration covalente fondamentale et la configuration ionique :

$$\mathcal{H}_{ij} = \begin{pmatrix} {}^1E_{COV} & \langle {}^1\Psi_{COV} | \mathcal{H} | {}^1\Psi_{MM}^g \rangle \\ \langle {}^1\Psi_{COV} | \mathcal{H} | {}^1\Psi_{MM}^g \rangle & {}^1E_{MM}^g \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

L'énergie de la configuration covalente stabilisée se déduit par la résolution du déterminant  $|\mathcal{H}_{ij} - E\Omega_{ij}| = 0$  avec  $\Omega_{ij} = \langle {}^1\Psi_{COV} | {}^1\Psi_{MM}^g \rangle$  soit :

$$\Omega_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{2S}{1+S^2} \\ \frac{2S}{1+S^2} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Nous ne nous intéresserons pas à la forme de l'énergie de l'état singulet ionique déstabilisé. On trouve en appliquant la théorie des perturbations à l'ordre 2 en  $S$  :

$${}^1E_{CI} \approx \frac{2(\mathcal{A} + \mathcal{B}S) + \mathcal{K} + \mathcal{J}}{1 + S^2} - \frac{4(\mathcal{B} - \mathcal{A}S + \mathcal{L} - \mathcal{K}S)^2}{\mathcal{U}} \quad (2.24)$$

On peut finalement exprimer la constante d'échange qui prend en compte l'interaction de configuration covalent-ionique :

$$J^{VB-CI} = {}^1E_{CI} - {}^3E_{COV} \approx 2(\mathcal{J} - \mathcal{K}S^2) + 4S(\mathcal{B} - \mathcal{A}S) - \frac{4(\mathcal{B} - \mathcal{A}S + \mathcal{L} - \mathcal{J}S)^2}{\mathcal{U}} \quad (2.25)$$

On retrouve bien la formulation originelle de Kahn et Briat (**Eq. 2.13**) avec une correction qui provient de la prise en considération de la configuration ionique que l'on peut noter de façon plus compacte en utilisant la relation démontrée plus haut (paragraphe au-dessus de l'**Eq. 2.16**) :

$$J^{VB-CI} \approx 2(\mathcal{J} - \mathcal{K}S^2) - 2\Delta_{gu}S - \frac{\mathcal{X}^2}{\mathcal{U}} \quad (2.26)$$

avec  $\mathcal{X} = 2(\mathcal{B} - \mathcal{A}S + \mathcal{L} - \mathcal{J}S)$ . On constate que plus la valeur de l'énergie de répulsion Coulombienne  $\mathcal{U}$  sera élevée, plus le terme correctif sera petit.

### 2.1.5.2 Orbitales magnétiques orthogonalisées OMOs

De la même façon que nous avons utilisé les orbitales magnétiques naturelles, nous pouvons développer les différents états singulets (covalent et ioniques) et triplet sur une base d'orbitales magnétiques orthogonalisées (OMO). Les relations de passage entre les intégrales définies sur la base des NMOs ( $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$ ,  $\mathcal{K}$ ,  $\mathcal{J}$ ,  $\mathcal{K}_0$  et  $\mathcal{L}$ ) et les intégrales équivalentes définies sur la base des OMOs ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $k$ ,  $j$ ,  $k_0$  et  $l$ ) sont reportées dans l'**Appendice** (page **64**). Le passage de la limite VB vers la limite MO se fait formellement en posant le recouvrement  $S = 0$  et en remplaçant les intégrales rondes  $\mathcal{I}$  (VB) par les intégrales  $i$  (MO). On obtient directement à partir de l'équation **2.26** une formule de l'interaction d'échange :

$$J^{MO-CI} \approx 2j - \frac{4(\beta + l)^2}{U} \quad (2.27)$$

avec  $U = k_0 - k$ . On retrouve (sans terme additionnel) l'expression proposée par Hoffmann en 1975 (**Eq. 2.9**) que l'on peut noter de façon plus compacte (comme pour l'équation **2.26**) :

$$J^{MO-CI} \approx 2j - \frac{x^2}{U} \quad (2.28)$$

avec  $x = 2(\beta + l)$ .

### 2.1.5.3 Discussion

Les deux approches sont comparées dans la figure **2.5**<sup>8</sup>. Les deux expressions de  $J$  (**Eqs. 2.26** et **2.27**) sont mathématiquement équivalentes (au second ordre en  $S$ ). On constate que plus le recouvrement  $S$  est grand, plus  $a$  est délocalisée sur  $Cu_B$  et  $b$  est délocalisée sur  $Cu_A$  (**Eq. 2.17**). On constate aussi au second ordre que  $k_0 - k \approx \mathcal{K}_0 - \mathcal{K}$  soit  $\mathcal{U} \approx U$ . Par contre les numérateurs des termes de la stabilisation due à l'interaction entre la configuration covalente et la configuration de transfert de charge métal-métal  $\mathcal{X}$  (VB) et  $x$  (MO) sont très différents ( $x = \mathcal{X} - \mathcal{U}S$  et  $x^2 \gg \mathcal{X}^2$ ). La contribution anti-ferromagnétique dans la formule basée sur les OMOs est entièrement due au couplage COV-MM. En fait, si on développe  $x^2 = (\mathcal{X} - \mathcal{U}S)^2$ , cette contribution en  $-x^2/U$  contient

---

8. Notons que ce graphique est inspiré de la publication originale de Kahn et Girerd [31].

un terme caché de premier ordre  $-2\mathcal{X}S$ . En conclusion, l'approche basée sur les OMOs permet certes des calculs plus simples et est plus appropriée pour les calculs numériques quantitatifs. Elle n'en demeure pas moins une sorte de « boîte noire ».

|| « In some way, the expression of  $J$  in the OMO approach may be considered as a blackbox. » [31]

L'approche basée sur les NMOs est quant à elle plus proche de la réalité physique et du mécanisme d'échange. Cette méthode sera plus utile pour prédire la nature et la magnitude de l'interaction. Dans la formulation VB, le terme  $4(\mathcal{B} - \mathcal{A}S)S$  est négatif dès lors que  $(\mathcal{B} - \mathcal{A}S)$  et  $S$  sont de signes opposés et il apparaît dès l'état fondamental, ce qui montre le rôle du recouvrement dans la stabilisation de l'état singulet. Le signe du terme  $2(\mathcal{K} - \mathcal{J}S^2)$  n'est pas fixé et dépendra du problème abordé. Le terme  $-\mathcal{X}^2/\mathcal{U}$  est forcément négatif et représente la stabilisation de l'état singulet fondamental due à l'interaction de configuration entre les configurations COV et MM. Généralement le terme en  $1/\mathcal{U}$  apparaît comme une faible correction comparé au terme en  $4(\mathcal{B} - \mathcal{A}S)S$  car la valeur de  $\mathcal{U}$  est souvent grande. Bien que considéré comme faible dans l'étude de Kahn et Girerd, nous allons montrer lors de ce travail de thèse que la contribution ionique peut dans certains cas devenir la contribution majoritaire à l'échange.

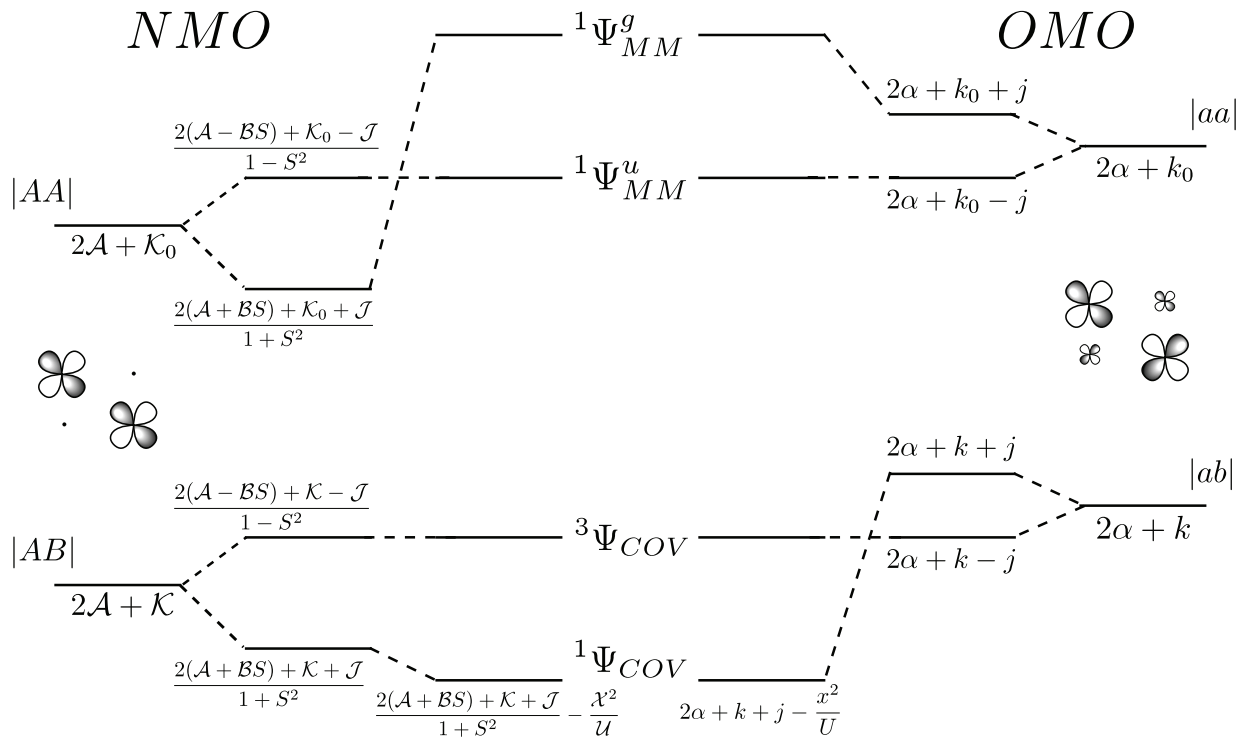


FIGURE 2.5: Comparaison graphique entre l'approche basée sur les orbitales magnétiques naturelles (NMOs) et celle basée sur les orbitales magnétiques orthogonales (OMO). Toutes les intégrales sont définies dans le corps du texte.

Hoffmann a vérifié numériquement sa relation (Eqs. 2.9 et 2.27) pour des calculs de type Hückel étendu (cf. référence [13]) tandis que l'approche de Kahn a servi de guide aux chimistes pour

la conception et synthèse de molécules ferromagnétiques [1]. Au début des années 80 apparurent deux méthodologies de calcul<sup>9</sup>. La première est de type *ab initio*, initié par Malrieu et ses collaborateurs [16] : nous y reviendrons plus tard. La seconde consiste à utiliser un état dit de « symétrie brisée » mono-déterminantal pour pallier à la difficulté de calculer directement l'état singulet.

### 2.1.6 La symétrie brisée (BS)

L'état de symétrie brisée n'est pas un état de spin pur, mais un artéfact de calcul utilisé initialement pour décrire l'énergie de dissociation [36, 37, 38]. Noodleman proposa d'intégrer cet état de symétrie brisée au magnétisme moléculaire [15]. Il en tira une relation fondamentale utilisable en DFT (U-KS) ou *ab initio* (U-HF) qui permet de relier l'état de symétrie brisée aux états de spin purs. Dans un premier temps, on se propose de reprendre la publication originale de Noodleman, dans le cas simple de deux sites magnétiques en interaction, puis nous verrons comment retrouver ces expressions fondamentales dans le cas de deux spins  $1/2$  (cas particulier du précédent).

#### 2.1.6.1 Dérivation originale

L'état de symétrie brisée est à la base construit sur des orbitales magnétiques  $A$  et  $B$  non-orthogonales que l'on peut exprimer comme combinaison linéaire des orbitales magnétiques orthogonales  $a$  et  $b$  (**Eq. 2.17**) :

$$A \approx a + cb \qquad B \approx b + ca \qquad (2.29)$$

avec le recouvrement  $S \approx 2c$  ( $c^2 \ll 1$ ). On considère alors le déterminant symétrie brisée  $\Psi_{BS}$  :

$$\Psi_{BS} = \frac{1}{\sqrt{M}} |A\bar{B}| = \frac{1}{\sqrt{M}} \frac{1}{\sqrt{N!}} |(a + cb)(\bar{b} + c\bar{a})| \qquad (2.30)$$

avec le coefficient  $M$  qui norme le déterminant BS et le coefficient  $N$  résultant de l'utilisation de la base orthogonale. Par développement du déterminant on obtient la relation :

$$\Psi_{BS} = \frac{1}{\sqrt{M}} \frac{1}{\sqrt{N!}} (|a\bar{b}| + c|a\bar{a}| + c|b\bar{b}| + c^2|b\bar{a}|) = \frac{1}{\sqrt{M}} \frac{1}{\sqrt{N!}} (\varphi_1 + c\varphi_2 + c\varphi_3 + c^2\varphi_4) \qquad (2.31)$$

Une telle expression peut être généralisée au cas de  $n$  électrons non appariés par site, d'où l'intérêt de l'approche qui suit, même si elle est compliquée. On mentionnera où ce nombre  $n$  apparaît. Dans l'expression précédente, on introduit la base des  $\{\varphi_\nu\}$  qui comprend deux déterminants covalents ( $\varphi_1 = |a\bar{b}|$  et  $\varphi_4 = |b\bar{a}|$ ) et deux déterminants ioniques ( $\varphi_2 = |a\bar{a}|$  et  $\varphi_3 = |b\bar{b}|$ ). Nous négligerons le déterminant pondéré par le coefficient  $c^2$  (ici le déterminant  $\varphi_4$ ). Nous introduisons l'opérateur

---

9. Signalons en passant une troisième famille d'approches basées sur la seule liaison de valence (VB) et sa généralisation (G-VB) [34, 35].

hermitique de projection de spin  ${}^s_{m_s}\mathcal{O}$  qui projette un état normé  $\varphi_\nu$  sur ses composantes de spin  $s$  et  $m_s$ . Par définition :

$$\varphi_\nu = \sum_s \sum_{m_s} {}^s_{m_s}\mathcal{O}\varphi_\nu \quad (2.32)$$

On se restreint au sous-espace des  $\{\varphi_\nu\}$ .  ${}^s_{m_s}\mathcal{O}\varphi_\nu$  appartient à cet espace, et est donc une combinaison linéaire des éléments de la base. On écrit :

$${}^s_{m_s}\mathcal{O}\varphi_\nu = A_\nu(s, m_s) \left[ \varphi_\nu + \sum_{\mu \neq \nu} \chi_{\nu\mu}(s, m_s) \varphi_{\nu\mu} \right] \quad (2.33)$$

Les  $\varphi_{\nu\mu}$  sont des déterminants obtenus en permutant les parties spatiales des déterminants  $\varphi_\nu$  tout en conservant fixes les parties de spin ce qui se traduit dans ce cas par  $\chi_{\nu\mu} = (n - s(s + 1))/n^2$ . On peut représenter les configurations  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  et  $\varphi_3$  et les relier au nombre d'électrons non appariés  $n$  :

$$\begin{array}{ccc} \varphi_1 & \varphi_2 & \varphi_3 \\ \begin{array}{cc} \uparrow & \downarrow \\ \cdots & \cdots \\ n & n \end{array} & \begin{array}{cc} \uparrow\downarrow & \emptyset \\ \cdots & \cdots \\ n-1 & n-1 \end{array} & \begin{array}{cc} \emptyset & \uparrow\downarrow \\ \cdots & \cdots \\ n-1 & n-1 \end{array} \\ A_1(s) & A_2(s) & A_3(s) \end{array}$$

Par permutation des parties spatiales de  $\varphi_1$  (i.e.  $a \leftrightarrow b$ ), on trouve  $\varphi_4$  (par permutation des parties spatiales de  $\varphi_2$ , on trouve  $\varphi_3$ ). Les coefficients  $A_\nu$  sont des carrés de coefficients de Clebsch Gordan (CG) exprimés en fonction de l'état de spin  $s$  et du nombre  $n$  d'électrons non appariés par site :

$$\begin{aligned} A_1(s) &= \frac{(2s+1)(n!)^2}{(n-s)!(n+s+1)!} \\ A_2(s) = A_3(s) &= \frac{(2s+1)((n-1)!)^2}{(n-1-s)!(n+s)!} = A_1(s) \frac{n(n+1) - s(s+1)}{n^2} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Par projection des  $\varphi_\nu$ , on trouve les états de spin purs suivants :

$$\begin{aligned} {}^s_{m_s}\mathcal{O}\varphi_1 &= A_1(S) [\varphi_1 + \chi_1(S)\varphi_4] \\ {}^s_{m_s}\mathcal{O}\varphi_2 &= A_2(S) [\varphi_2 + \chi_2(S)\varphi_3] \\ {}^s_{m_s}\mathcal{O}\varphi_3 &= A_3(S) [\varphi_3 + \chi_3(S)\varphi_2] \\ {}^s_{m_s}\mathcal{O}\varphi_4 &= A_4(S) [\varphi_4 + \chi_4(S)\varphi_1] \end{aligned} \quad (2.35)$$

Pour aider à la compréhension des équations **2.35**, voici deux applications :

- (i) Si l'on considère l'état triplet avec  $s = 1$  ( $m_s = 0$ ) et  $n = 1$ , on trouve  $A_1(1) = 1/2$  et  $A_2(1) = 0$  (pas de configuration ionique dans l'état triplet). Avec le coefficient  $\chi_1(1) = -1$ , on obtient la fonction d'onde de l'état triplet covalent  ${}^3\Phi_{COV} = 1/\sqrt{2}(\varphi_1 - \varphi_4) = 1/\sqrt{2}(|a\bar{b}| - |b\bar{a}|)$ .
- (ii) L'état singulet ( $s = 0$  et  $m_s = 0$ ) nous donne  $A_1(0) = 1/2$  et  $A_2(0) = 1$ . Le coefficient  $\chi_1(0) = 1$ , ce qui nous donne la fonction d'onde de l'état singulet covalent  ${}^1\Phi_{COV} = 1/\sqrt{2}(\varphi_1 + \varphi_4) = 1/\sqrt{2}(|a\bar{b}| + |b\bar{a}|)$ . Avec le coefficient  $\chi_3(0) = 1$ , on trouve la fonction d'onde de l'état singulet de transfert de charge métal-métal  ${}^1\Phi_{MM} = 1/\sqrt{2}(\varphi_2 + \varphi_3) = 1/\sqrt{2}(|a\bar{a}| + |b\bar{b}|)$ .

Soulignons que cette méthode basée sur le couplage de spin est une alternative à la méthode de la théorie des groupes s'appuyant sur les orbitales dans la recherche des combinaisons linéaires de configurations menant aux états de spin purs (c'est cette dernière méthode que nous utiliserons plus loin dans ce travail de thèse).

Avec (cf. **Eq. 2.32**) :

$$\Psi_{BS} = \sum_s \sum_{m_s}^s \mathcal{O} \Psi_{BS} \quad (2.36)$$

L'énergie de l'état de symétrie brisée s'exprime par :

$$E_{BS} = \frac{1}{M} \sum_{s, m_s} \langle \varphi_1 + c\varphi_2 + c\varphi_3 | \mathcal{H} | A_1(\varphi_1 + \chi_1\varphi_4) + cA_2(\varphi_2 + \chi_2\varphi_3) + cA_3(\varphi_3 + \chi_3\varphi_2) \rangle \quad (2.37)$$

Par un processus de sélection de spin, on montre que  $\langle {}^s_{m_s} \mathcal{O} \varphi_p | \mathcal{H} | {}^s_{m_s} \mathcal{O} \varphi_q \rangle = \langle \varphi_p | \mathcal{H} | {}^s_{m_s} \mathcal{O} \varphi_q \rangle = \langle \varphi_q | \mathcal{H} | {}^s_{m_s} \mathcal{O} \varphi_p \rangle$ . En utilisant ces relations et en négligeant les termes hors diagonale en  $c^2$ , on trouve :

$$E_{BS} = \frac{1}{M} \sum_{s, m_s} [\langle \varphi_1 | \mathcal{H} | A_1(\varphi_1 + \chi_1\varphi_4) \rangle + c^2 \langle \varphi_2 | \mathcal{H} | A_2(\varphi_2 + \chi_2\varphi_3) \rangle + c^2 \langle \varphi_3 | \mathcal{H} | A_3(\varphi_3 + \chi_3\varphi_2) \rangle + 2c \langle \varphi_2 | \mathcal{H} | A_1(\varphi_1 + \chi_1\varphi_4) \rangle + 2c \langle \varphi_3 | \mathcal{H} | \varphi_1 + \chi_1\varphi_4 \rangle] \quad (2.38)$$

On pose maintenant  $\langle \varphi_2 | \mathcal{H} | \varphi_2 + \chi_2\varphi_3 \rangle = E_2$ ,  $\langle \varphi_3 | \mathcal{H} | \varphi_3 + \chi_3\varphi_2 \rangle = E_3$  et  $\langle \varphi_1 | \mathcal{H} | \varphi_1 \rangle = E_1$ . On pose la relation  $U = E_2 - E_1$  en négligeant les termes de l'ordre de l'intégrale d'échange ferromagnétique au niveau de l'état ionique ( $\chi_{pq} \langle \varphi_p | \mathcal{H} | \varphi_q \rangle \approx 0$ ). On constate aussi que les coefficients  $A_2$  et  $A_3$  sont égaux. En exprimant les fonction  $\varphi_\nu$  sur la base des orbitales magnétiques orthogonales  $\{a, b\}$ , cela fait apparaître dans le calcul de l'énergie de l'état de symétrie brisée les intégrales définies en

**Appendice** (page 64) sous leur forme MO. Finalement, cette énergie s'exprime comme :

$$\begin{aligned}
 E_{BS} = E_1 + \sum_{s,m_s} A_1 \left[ \frac{n - (s(s+1))}{n^2} \right] \langle ab|ba \rangle \\
 + \sum_{s,m_s} A_1 \left[ \frac{n(n+1) - s(s+1)}{n^2} ((\beta+l)4c + 2c^2U) \right]
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

$E_{BS}$  est donc une moyenne pondérée de contributions venant de chaque spin pur  $s$  (avec  $m_s = 0$ ).

Voici les contributions dans le cas simple de deux spins  $1/2$  en interaction :

(i) Pour l'état triplet ( $s = 1, m_s = 0, n = 1$ ),  $A_1(1) = 1/2$  et  $\chi_1(1) = -1$ . Le coefficient  $(n - s(s+1))/n^2 = -1$  et le coefficient  $(n(n+1) - s(s+1))/n^2 = 0$  (i.e. annulation du terme ionique).

(ii) Pour l'état singulet ( $s = 0, m_s = 0, n = 1$ ),  $A_1(0) = 1/2$  et  $\chi_1(0) = 1$ . Le coefficient  $(n - s(s+1))/n^2 = 1$  et le coefficient  $(n(n+1) - s(s+1))/n^2 = 2$ .

On trouve alors dans ce cas simple :

$$E_{BS} = E_1 + 2[(\beta+l)2c + c^2U] \tag{2.40}$$

De manière plus générale, nous cherchons maintenant à exprimer les énergies des états de spin purs afin de les identifier dans l'équation **2.39**. On peut écrire la fonction d'onde normalisée d'un état de spin pur comme  $\Psi_s = \sqrt{M/M'} \binom{s}{m_s} \mathcal{O} \Psi_{BS}$ . La condition de normalisation  $\langle \Psi_s | \Psi_s \rangle = 1$  conduit à  $M' = A_1$  (cf. **Eqs. 2.31 et 2.35**). Calculons l'énergie correspondant à cet état de spin pur :

$$E_s = \frac{1}{A_1} (\langle \varphi_1 + c\varphi_2 + c\varphi_3 | \mathcal{H} | A_1(\varphi_1 + \chi_1\varphi_4) + cA_2(\varphi_2 + \chi_2\varphi_3) + cA_3(\varphi_3 + \chi_3\varphi_2) \rangle) \tag{2.41}$$

On retrouve le terme à l'intérieur de la somme de l'équation **2.37**.

Pour conclure, l'énergie de l'état de symétrie brisée est donc une moyenne pondérée par les carrés des coefficients de Clebsch Gordan des énergies des états de spin purs :

$$E_{BS} = E_1 + \sum_{s,m_s} A_1(s) E_s \tag{2.42}$$

On remarque que la condition d'optimisation de l'énergie de l'état de symétrie brisée est par conséquent la même que la condition d'optimisation de l'énergie de chaque état de spin pur. On trouve comme expression finale pour l'interaction d'échange  $J^{BS}$  ( $S^2 \ll 1$ ) :

$$2(E_{BS} - {}^3E) = s_{max}^2 J^{BS} \tag{2.43}$$



De la même façon, la fonction d'onde symétrie brisée peut se développer sur la base des états de spin purs (pondérés par les coefficients de CG tels que  $C_1(s)^2 = A_1(s)$ ) :

$$\Psi_{BS} = \sum_{s, m_s} C_1(s) \Psi_s \quad (2.44)$$

Cette dernière relation met en relief le fait que l'état de symétrie brisée correspond à une interaction de configuration partielle. En effet, les coefficients de CG imposent une contrainte sur le développement de la fonction d'onde de l'état BS. Cette démonstration peut paraître assez compliquée mais reste cependant systématique. On peut appliquer ce formalisme à  $n$  électrons magnétiques par site en interaction avec  $n$  autres en vis-à-vis sur l'autre site. Nous allons maintenant voir comment dans le cas simple de deux électrons en interaction, on peut retrouver les équations fondamentales proposées précédemment.

### 2.1.6.2 Cas de deux spins 1/2 en interaction

La construction d'un état singulet *magnétique* ne peut se faire avec un seul déterminant de Slater (**Eq. 2.10**). Si l'on considère un seul des déterminants constituant l'état singulet, on obtient un état artificiel que n'est autre que l'état de symétrie brisée  $\Psi_{BS} = |A\bar{B}|$ . Cet état n'est pas un état propre de l'opérateur  $S^2$ . Néanmoins, il est possible de l'exprimer en fonction des états singulet et triplet ( $m_s = 0$  : **Eq. 2.10**) :

$$\Psi_{BS} = \sqrt{\frac{1+S^2}{2}} ({}^1\Psi_{COV}) + \sqrt{\frac{1-S^2}{2}} ({}^3\Psi_{COV}) \quad (2.45)$$

On retrouve ici un cas particulier de l'équation générale présentée plus haut (**Eq. 2.44**). L'avantage de ce cas simple est que le recouvrement  $S$  apparaît explicitement. On en déduit une expression de l'interaction d'échange ne nécessitant pas le calcul de l'énergie de l'état singulet (**Eq. 2.46**). Cette relation devient fondamentale en DFT (**Eq. 2.46**) car les codes standards sont mono-déterminantaux et il n'est pas possible de construire un état singulet magnétique avec un seul déterminant<sup>10</sup>. Un simple calcul de l'énergie à partir de l'équation **2.45** montre que :

$$J^{BS} = {}^1E_{COV} - {}^3E_{COV} = \frac{2(E_{BS} - {}^3E_{COV})}{1+S^2} \quad (2.46)$$

On constate que lorsque le recouvrement  $S$  est négligeable, l'énergie de l'état de symétrie brisée est intermédiaire entre l'énergie de l'état triplet et celle de l'état singulet (**Fig. 2.6** : gauche). Lorsque le recouvrement  $S$  devient grand, l'énergie de l'état de symétrie brisée est alors proche de l'énergie de l'état singulet (**Fig. 2.6** : droite).

L'équation **2.46**, exacte, devient  $J^{BS} \approx 2(E_{BS} - {}^3E_{COV})$  quand  $S^2 \ll 1$ . Nous allons maintenant

---

10. Bien sûr, si on connaissait le potentiel d'échange-corrélation exact, l'énergie obtenue par DFT de l'état  $m_s = 0$  serait celle de l'état singulet recherché.

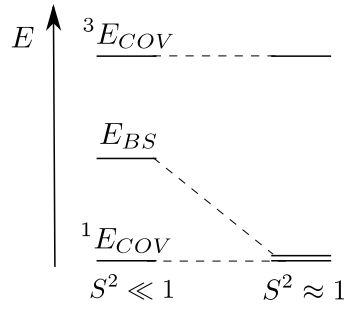


FIGURE 2.6: Énergies de l'état singulet ( $^1E_{COV}$ ), triplet ( $^3E_{COV}$ ) et BS ( $E_{BS}$ ) lorsque le recouvrement  $S^2$  est faible (gauche) et lorsque le recouvrement  $S^2$  devient proche de 1 (droite).

développer l'énergie d'échange BS pour faire apparaître les paramètres que nous retrouvons dans les formulations de Kahn et Hoffmann. L'énergie de l'état de symétrie brisée se calcule par détermination de l'intégrale  $\langle \Psi_{BS} | \mathcal{H} | \Psi_{BS} \rangle$  :

$$E_{BS} = 2\mathcal{A} + \mathcal{K} \quad (2.47)$$

En utilisant les relations de passage entre le formalisme basé sur les OMOs et celui basé sur les NMOs, on peut exprimer cette énergie en fonction des intégrales  $i$  (**Appendice** page 64). A l'ordre 2 des perturbations en  $S$  :

$$E_{BS} \approx 2\alpha + k + 2(\beta + l)S + \frac{US^2}{2} \quad (2.48)$$

On retrouve la relation que nous avons dérivée plus haut avec  $S = c/2$  (**Eq. 2.40**). Dans la procédure décrite par Noodleman, il faut ensuite appliquer le principe variationnel sur l'énergie de l'état de symétrie brisée  $\partial E_{BS} / \partial S = 0$ . On obtient la condition d'optimisation  $2(\beta + l) = -US$ . Il faut ensuite remplacer la condition d'optimisation dans l'expression de l'énergie précédente (**Eq. 2.48**) afin d'obtenir l'énergie de l'état de symétrie brisée optimisée. On transforme de la même façon l'expression de l'énergie du triplet (**Eq. 2.12**) en fonction des intégrales basées sur les OMOs (**Appendice** page 64). On trouve finalement l'expression de l'énergie d'échange telle que proposée par Noodleman :

$$J^{BS} \approx 2j - US^2 \quad (2.49)$$

On trouve qualitativement une expression analogue à celle de Kahn (**Eq. 2.16**) : le formalisme BS est de type VB avec un terme antiferromagnétique qui comprend le recouvrement  $S$  et on ne retrouve aucun terme de perturbation du type  $x^2/U$ . On est ici dans un formalisme VB développé sur l'état fondamental (pas d'interaction de configuration explicite). Lorsque le recouvrement est

nul, l'interaction d'échange est positive  $J^{BS} \approx 2j$ . Lorsque le recouvrement augmente, la composante anti-ferromagnétique augmente. On constate aussi que la composante anti-ferromagnétique est proportionnelle au carré du recouvrement  $S$ .

### 2.1.7 Harmonisation des trois modèles MO/VB/BS

Si on considère les expressions de l'interaction d'échange proposées dans les trois précédents modèles (MO, VB et BS), on constate certaines incohérences. Rappelons ici les formules proposées par Hoffmann, Kahn et Noodleman dans le régime  $S^2 \ll 1$  :

$$\begin{aligned} J^{MO} &\approx 2j - \frac{\Delta_{gu}^2}{U} \\ J^{VB} &\approx 2(\mathcal{J} - \mathcal{K}S^2) - 2\Delta_{gu}S \\ J^{BS} &\approx 2j - US^2 \end{aligned} \tag{2.50}$$

Constatons d'abord que la séparation ferromagnétique / anti-ferromagnétique n'est pas évidente à cause du terme en  $\mathcal{J} - \mathcal{K}S^2$  dans la formulation VB dont le signe reste inconnu. De plus, Van Kalkeren a montré numériquement que  $\Delta_{gu}$  et  $S$  peuvent être de signes différents! [30]. Si l'on fait abstraction de ces premières remarques, et que l'on compare les parties anti-ferromagnétiques des relations deux à deux, on obtient  $\Delta_{gu} \approx 2US$  (MO / VB),  $\Delta_{gu} \approx US$  (MO / BS) et  $\Delta_{gu} = US/2$  (VB / BS). Kahn et Girerd ont montré l'équivalence des modèles MO et VB en ajoutant l'interaction de configuration entre la forme covalente fondamentale et la forme ionique (**Eqs. 2.26-2.28**). Cependant l'expression basée sur la symétrie brisée n'inclut pas cette configuration ionique excitée. On va donc l'introduire.

#### 2.1.7.1 Symétrie brisée corrigée

Nous allons montrer comment harmoniser les trois modèles en mettant au même niveau les formulations basées sur les orbitales moléculaires (MO), la liaison de valence (VB) et la symétrie brisée (BS) [39]. On montre que l'on peut exprimer l'interaction de configuration entre la forme covalente (**Eq. 2.10**) et la forme ionique (**Eq. 2.18**) comme une fonction de Weinbaum [40]  $\Psi_W$  ici sous sa forme VB :

$$\Psi_W^{VB} = \frac{{}^1\Psi_{COV} + c({}^1\Psi_{MM})}{\sqrt{1 + c^2 + 2c\Omega}} \tag{2.51}$$

avec  $c$  le poids de la contribution ionique que l'on déduit par application du principe variationnel et  $\Omega = \langle {}^1\Psi_{COV} | {}^1\Psi_{MM} \rangle$ . Tout comme dans la dérivation de Noodleman, il faut transformer cette expression VB en fonction des orbitales MO et appliquer le principe variationnel. La transformation de l'équation précédente en fonction des orbitales magnétiques orthogonales (OMOs) conduit à l'expression de Weinbaum suivante (soulignons ici que les fonctions d'ondes  $\Phi_i$  sont construites sur la

base des OMOs  $\{a, b\}$  :

$$\Psi_W^{VB} = \frac{(1+cS)^1 \Phi_{COV} + (c+S)^1 \Phi_{MM}}{\sqrt{1+S^2} \sqrt{1+c^2+2c\Omega}} = \frac{{}^1\Phi_{COV} + x^1\Phi_{MM}}{\sqrt{1+x^2}} \quad (2.52)$$

Dans la précédente expression, le paramètre  $x$  est le poids de la contribution ionique déjà introduit dans l'équation **2.28**. Après calcul de l'énergie correspondante  $\langle \Psi_W^{VB} | \mathcal{H} | \Psi_W^{VB} \rangle$  et par application du principe variationnel, on trouve la condition d'optimisation :

$$\frac{\partial E_W^{VB}}{\partial S} = 0 \Rightarrow x \approx -(c+S)U \quad (2.53)$$

Comme  $c \approx -\mathcal{X}/U$ , on trouve l'égalité  $x \approx \mathcal{X} - US$ . On pouvait aussi la déduire en utilisant les transformations des NMOs vers les OMOs que l'on trouve dans l'**Appendice** (page **64**). Cette égalité permet de coupler les représentations VB (via  $\mathcal{X}$ ) et MO (via  $x$ ).

### 2.1.7.2 Comparaison des trois modèles

En partant des expressions de  $J^{VB-CI}$  (**Eq. 2.26**) et  $J^{MO-CI}$  (**Eq. 2.28**) et en jouant avec la relation entre  $x$  et  $\mathcal{X}$  on obtient trois relations alternatives de l'interaction d'échange ( $S^2 \ll 1$ ) :

$$J \approx \begin{cases} 2j - \frac{x^2}{U} & (2.54a) \\ 2j + xS + \mathcal{X}S - \frac{\mathcal{X}^2}{U} & (2.54b) \\ 2j - US^2 + 2\mathcal{X}S - \frac{\mathcal{X}^2}{U} & (2.54c) \end{cases}$$

Les trois équations **2.54a-2.54c** sont rigoureusement équivalentes. Remarquons que ces trois équations présentent maintenant la même partie ferromagnétique  $2j$  ce qui permet une comparaison correcte des parties anti-ferromagnétiques. L'équation **2.54b** est équivalente à l'équation **2.26**. L'équation **2.54c** ressemble à celle proposée par Noodleman (**Eq. 2.49**) avec des termes additionnels qui dépendent de  $\mathcal{X}$ .

Si l'on néglige le terme VB-CI ( $\mathcal{X} = 0$ ), on obtient la contrainte  $x = -US$  et par application de cette contrainte aux trois formes précédentes, cela permet une première unification des trois modèles MO, VB et BS :

$$J \approx \begin{cases} 2j - \frac{x^2}{U} & (2.55a) \\ 2j + xS & (2.55b) \\ 2j - US^2 & (2.55c) \end{cases}$$

Notons aussi que la partie anti-ferromagnétique de l'équation originelle de Kahn est en fait corrigée

de moitié dû à un terme positif provenant de la transformation de la contribution VB ferromagnétique en MO ( $2\mathcal{J} \rightarrow 2j + US^2$ ). Cette méthode propose aussi une dérivation alternative de l'équation de Noodleman (**Eq. 2.49**). Dans le cas de certains coupleurs magnétiques pour lesquels les valeurs de l'énergie  $U$  sont petites, ce sont les équations complètes qu'il faudrait considérer (**Eqs. 2.54a-2.54c**). Dans le chapitre 3 de cette thèse, ces équations seront appliquées au cas des dimères de cuivre(II).

### 2.1.8 Extensions

Les modèles que nous venons de présenter sont tous dérivés au niveau « 2 sites - 2 électrons » ce qui rend leur application a priori seulement qualitative. En effet, le mécanisme d'échange comprend des effets physiques que l'on ne peut pas décrire au travers de ce schéma minimal de deux orbitales en interaction chacune porteuse d'un électron. Les modèles précédents restent cependant très utiles pour comprendre qualitativement les propriétés magnétiques de molécules simples par l'analyse des orbitales magnétiques. Il devient cependant nécessaire de développer des modèles plus complexes afin de décrire de façon quantitative l'interaction d'échange au sein de molécules présentant des propriétés magnétiques. Un second stade de l'évolution de ces modèles est l'inclusion d'une orbitale du pont doublement occupée. C'est en effet à ce stade (modèle « 3 sites - 4 électrons ») qu'on parlera de super-échange ou échange explicitement médié par le pont.

En se basant sur une approche d'orbitales moléculaires, Daudey, De Loth et Malrieu [16] proposèrent vers le milieu des années 80 une méthode numérique qui, partant d'un jeu d'orbitales optimisées de façon SCF, permet d'ajouter de manière perturbative les contributions physiques à la constante d'échange. De par leur approche systématique, cette méthode apparut comme très prometteuse mais le coût numérique était cependant assez important. Aujourd'hui, avec l'avancée technologique des ordinateurs, cette méthode de calcul fournit les meilleurs résultats et sert de référence dans un grand nombre de publications théoriques [41, 42, 43].

Du point de vue de la liaison de valence, Tuzek et Solomon proposèrent en 1993 [17] un modèle analytique permettant de décrire l'interaction magnétique au sein de dimères de métaux de transition au niveau « 3 sites - 4 électrons ». Leur modèle fut à la base proposé pour interpréter les transferts de charges observés dans les spectres optiques de dimères de métaux de transition. Ils proposèrent plus tard dans une seconde publication [44] un modèle plus complet permettant d'expliquer de façon quantitative le caractère ferromagnétique des dimères de cuivre pontés par des ions azoture.

Finalement, nous revisiterons le modèle de Noodleman en analysant les contributions physiques qui participent au couplage d'échange calculé par la méthode de la symétrie brisée au niveau « 3 sites - n électrons » [45].

Dans la suite de ce travail de thèse, nous allons nous inspirer des méthodologies introduites par ces trois approches alternatives. Il est donc important de détailler ces approches au mieux dans cette section afin de poser les bases que nous utiliserons par la suite.

#### 2.1.8.1 MO-CI

Dans les années 1980, une approche *ab initio* fut proposée par Malrieu et ses collaborateurs permettant le calcul de constantes d'échange par la théorie des perturbations au deuxième ordre [16, 46]. L'écart singulet-triplet est analysé en terme d'échange ferromagnétique résiduel, d'échange cinétique,

de double polarisation de spin et d'autres contributions de deuxième ordre. Cette méthode requiert en premier lieu un calcul SCF permettant de construire une base orbitale de départ pour ensuite appliquer la théorie des perturbations. On retrouve plus récemment une suite de publications proposées par Calzado, Cabrero, Malrieu et Caballol [47, 48, 49] qui reprend les principes physiques contribuant à l'interaction d'échange et les applique aux dimères de cuivre en utilisant le code DDCI (*Difference Dedicated Configuration Interaction* pour Interaction de Configuration par Différence Dédicée). Nous allons introduire ici le principe de ce modèle.

Comme son nom l'indique, ce formalisme est basé sur les orbitales moléculaires. On notera à nouveau  $g$  et  $u$  les orbitales moléculaires liante et anti-liante respectivement optimisées par la méthode de Hartree-Fock de façon auto-cohérente. C'est en fait un calcul CAS qui permet d'obtenir ce premier jeu d'orbitales en adaptant la taille de l'espace actif au besoin du problème. On peut ensuite relocaliser ces orbitales moléculaires dans le but de construire des orbitales magnétiques orthogonales ( $a$  et  $b$ ) plus pratiques à utiliser pour décrire les états magnétiques :

$$g = \frac{a+b}{\sqrt{2}} \quad u = \frac{a-b}{\sqrt{2}} \quad (2.56)$$

ou

$$a = \frac{g+u}{\sqrt{2}} \quad b = \frac{g-u}{\sqrt{2}} \quad (2.57)$$

**Modèle à « 2 sites - 2 électrons ».** Ce modèle considère uniquement deux orbitales magnétiques orthogonales  $\{a, b\}$  chacune porteuse d'un électron. Dans un premier temps, le modèle est développé en terme d'orbitales localisées  $\{a, b\}$ . Les auteurs parlent de configuration d'interaction de valence (VCI)<sup>11</sup>. Avec deux électrons actifs dans deux orbitales, l'espace d'interaction de configuration se limite à quatre déterminants. Dans cette approche, pour la composante  $m_s = 0$ , il y a deux déterminants neutres  $|a\bar{b}\rangle$  et  $|b\bar{a}\rangle$  et deux déterminants ioniques  $|a\bar{a}\rangle$  et  $|b\bar{b}\rangle$ . La matrice d'interaction de configuration s'écrit :

$$\begin{pmatrix} 0 & j & \tau_{ab} & \tau_{ab} \\ j & 0 & \tau_{ab} & \tau_{ab} \\ \tau_{ab} & \tau_{ab} & U & j \\ \tau_{ab} & \tau_{ab} & j & U \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

en considérant ici l'énergie de l'état covalent comme origine. L'intégrale de saut  $\tau_{ab} = \langle a\bar{b} | \mathcal{H} | a\bar{a} \rangle$  correspond au couplage entre le déterminant neutre et le déterminant ionique. Les fonctions propres

11. « Valence » indique ici seulement le caractère *localisé* de  $\{a, b\}$ , par ailleurs orthogonales.

correspondantes sont dans la symétrie  $u$  :

$${}^3\Phi_{COV} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\bar{b}| - |b\bar{a}|) \quad (2.59)$$

$${}^1\Phi_{MM} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\bar{a}| - |b\bar{b}|) \quad (2.60)$$

et dans la symétrie  $g$  :

$${}^1\Phi_{CI_1} = \delta (|a\bar{b}| + |b\bar{a}|) + \gamma (|a\bar{a}| + |b\bar{b}|) \quad (2.61)$$

$${}^1\Phi_{CI_2} = -\gamma (|a\bar{b}| + |b\bar{a}|) + \delta (|a\bar{a}| + |b\bar{b}|) \quad (2.62)$$

dont les énergies propres sont (cf. partie de droite de la figure **2.5**) :

$${}^3E_{COV} = -j \quad {}^1E_{MM} = U - j \quad (2.63)$$

$${}^1E_{CI_1} = j + \frac{U - \sqrt{U^2 + 16\tau_{ab}^2}}{2} \quad {}^1E_{CI_2} = j + \frac{U + \sqrt{U^2 + 16\tau_{ab}^2}}{2} \quad (2.64)$$

Ceci nous donne par différence entre l'énergie de l'état singulet et celle de l'état triplet une formulation de l'interaction d'échange que l'on peut développer par perturbation en considérant que  $|\tau_{ab}|^2 \ll U$  :

$$J^{MO} = 2j + \frac{U - \sqrt{U^2 + 16\tau_{ab}^2}}{2} \approx 2j - \frac{4\tau_{ab}^2}{U} \quad (2.65)$$

On retrouve ici une expression similaire à celle proposée par Hoffmann. Notons que le même résultat peut être obtenu en travaillant avec les OMs :

$${}^1\Phi_{CI_1} = \lambda|g\bar{g}| - \mu|u\bar{u}| \quad {}^1\Phi_{CI_2} = \mu|g\bar{g}| + \lambda|u\bar{u}| \quad (2.66)$$

$${}^3\Phi_{COV} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|g\bar{u}| - |u\bar{g}|) \quad {}^1\Phi_{COV} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|g\bar{u}| + |u\bar{g}|) \quad (2.67)$$

En exprimant les OMs  $g$  et  $u$  en fonction des orbitales magnétiques  $a$  et  $b$  (cf. **Eq. 2.57**), on trouve les relations entre les coefficients dans les deux approches  $2\delta = \lambda + \mu$  et  $2\gamma = \lambda - \mu$ . Enfin, par combinaison linéaire des quatre énergies des différents états, on peut déterminer les trois paramètres  $U$ ,  $\tau_{ab}$  et  $2j$ .

**Au delà d'une description de valence.** Les orbitales magnétiques orthogonales  $\{a, b\}$  peuvent être complétées par les orbitales des ligands doublement occupées  $\{i\}$ . On peut alors construire l'état singulet et la composante  $m_s = 0$  du triplet sur cette base d'orbitales :

$${}^1\Phi_{COV} = \frac{\mathcal{A}[(\prod_{i=1}^n i\bar{i})(a\bar{b} + b\bar{a})]}{\sqrt{2}} = \frac{(\varphi_1 + \varphi_2)}{\sqrt{2}} \quad (2.68)$$

$${}^3\Phi_{COV} = \frac{\mathcal{A}[(\prod_{i=1}^n i\bar{i})(a\bar{b} - b\bar{a})]}{\sqrt{2}} = \frac{(\varphi_1 - \varphi_2)}{\sqrt{2}} \quad (2.69)$$

**Ordre zéro.** L'éclatement d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet à l'ordre zéro  $J^{(0)}$  s'exprime par l'intégrale d'échange  $j$  :

$$J^{(0)} = 2j \quad (2.70)$$

**Deuxième ordre.** L'idée ici est d'utiliser la théorie des perturbations dans le traitement direct de l'écart d'énergie singulet-triplet. La correction de second ordre à l'interaction de configuration pour la différence d'énergie singulet-triplet peut se formuler comme :

$$J^{(2)} = \sum_{I \neq \Phi_{COV}} \left| \frac{\langle {}^{1,3}\Phi_{COV} | \mathcal{H} | I \rangle}{E_{COV} - E_I} \right|^2 \quad (2.71)$$

où  $I$  représente un déterminant excité. En utilisant les équations **2.68** et **2.69**, on constate que :

$$J^{(2)} = 2 \sum_I \frac{\langle \varphi_1 | \mathcal{H} | I \rangle \langle I | \mathcal{H} | \varphi_2 \rangle}{E_{COV} - E_I} \quad (2.72)$$

La différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet s'exprime au second ordre comme la somme sur les déterminants excités qui interagissent à la fois avec les fonctions  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ . Ces déterminants sont bien moins nombreux que ceux intervenant dans l'équation générale **2.71**. Tout le modèle DDCI est basé sur ces équations fondamentales et consiste à chercher quels sont les états qui, couplés au déterminant neutre, vont avoir une contribution non nulle. Cette méthode de calcul permet d'échantillonner l'espace de configuration en partant d'un jeu d'orbitales de départ et en ajoutant sous forme de perturbation les contributions physiques à l'interaction d'échange (**Fig. 2.7**).

Les déterminants excités se décomposent en plusieurs groupes :



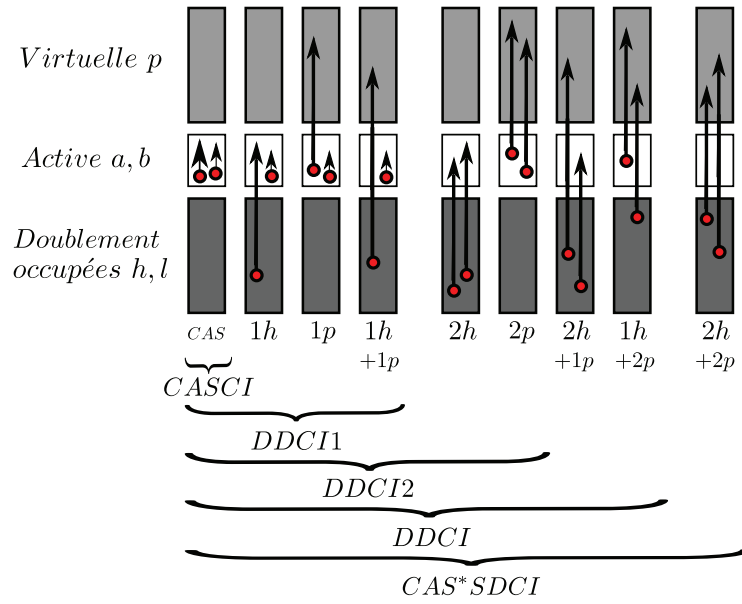


FIGURE 2.7: Représentation schématique des différentes excitations comprises dans l'espace de configuration. Schéma inspiré de la référence [47].

- (i) Les déterminants de type  $1h$  ( $h$  pour *hole* qui signifie trou) correspondent à une mono-excitation qui envoie un électron des orbitales  $h$  occupées vers les orbitales magnétiques  $a$  ou  $b$ .
- (ii) Les déterminants de type  $1p$  ( $p$  pour *particule* qui signifie particule) correspondent à une mono-excitation qui envoie un électron des orbitales magnétiques  $a$  ou  $b$  vers une orbitale virtuelle  $p$ .
- (iii) Les excitations de type  $1h+1p$  correspondent à une excitation d'une orbitale doublement occupée  $h$  vers une orbitale virtuelle  $p$ .
- (iv) Il existe d'autres contributions ( $2h$ ,  $2p$ ,  $2h+1p$ ,  $1h+2p$  et  $2h+2p$ ) sur lesquelles nous ne nous étendrons pas d'avantage ici.

Dans le tableau **2.1** sont reportés les différents déterminants qui contribuent à l'interaction d'échange ainsi que les corrections au second ordre des perturbations. Il est important de noter ici que, par conséquence du théorème de Brillouin, certaines de ces contributions sont nulles ou quasi-nulles. En effet, le théorème de Brillouin s'applique à une base d'orbitales optimisées de façon auto-cohérente. Dans le cas du calcul de l'énergie d'échange, il est courant de considérer la base d'orbitales moléculaires construite à partir de l'état triplet et de reconstruire l'état singulet depuis cette base. Par conséquent, le théorème de Brillouin s'applique strictement à l'état triplet mais pas exactement à l'état singulet. Nous retiendrons que les déterminants qui contribuent quantitativement le plus à l'échange sont ceux décrivant l'échange cinétique, les déterminants de polarisation de spin ( $1h+1p$ ) et les contributions d'ordre supérieures ( $1h+2p$  et  $2h+1p$ ).

TABLE 2.1: Contributions au second ordre des perturbations. Représentation des états et expressions des corrections. <sup>a</sup>*KE* = *Kinetic Exchange* pour échange cinétique; <sup>b</sup>*SP* = *Spin Polarisation* pour polarisation de spin; <sup>c</sup>*DCT* = *Double Charge Transfer* pour double transfert de charge; <sup>d</sup>*DSP* = *Double Spin Polarisation* pour double polarisation de spin. Les termes de type  $\Delta E_{i \rightarrow j}$  correspondent à la différence des énergies des états  $i$  et  $j$  soit  $\Delta E_{i \rightarrow j} = E_j - E_i$ .

Contributions	type	Représentation	Correction
<i>KE</i> <sup>a</sup>	<i>CAS</i>	$  \begin{array}{c}  a \quad \uparrow\downarrow \quad \text{---} \quad b \\  h \quad \uparrow\downarrow  \end{array}  $	$J \leftarrow -\frac{4\tau_{ab}^2}{U}$
<i>SP</i> <sup>b</sup>	$1h + 1p$	$  \begin{array}{c}  p \quad \uparrow \\  a \quad \downarrow \quad \downarrow \quad b \\  h \quad \uparrow  \end{array}  $	$J \leftarrow +\frac{4(ha,pa)(pa,ha)}{\Delta E_{h \rightarrow p}}$
<i>KE + SP</i>	$1h + 1p$	$  \begin{array}{c}  p \quad \downarrow \\  a \quad \uparrow\downarrow \quad \text{---} \quad b \\  h \quad \uparrow  \end{array}  $	$J \leftarrow -\frac{8(ph,ab)^2 - 4(ph,ab)[(pa,bh) + (pb,ah)]}{U + \Delta E_{h \rightarrow p}}$
<i>DCT</i> <sup>c</sup>	$2h$	$  \begin{array}{c}  a \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad b \\  h \quad \downarrow \\  h' \quad \uparrow  \end{array}  $	$J \leftarrow -\frac{(ha,h'b)(hb,h'a)}{\Delta E_{hh' \rightarrow ab}}$
<i>DSP</i> <sup>d</sup>	$2p$	$  \begin{array}{c}  p \quad \downarrow \\  p' \quad \uparrow \\  a \quad \text{---} \quad \text{---} \quad b \\  h \quad \uparrow\downarrow \\  h' \quad \uparrow\downarrow  \end{array}  $	$J \leftarrow -\frac{(pb,p'a)(pa,p'b)}{\Delta E_{ab \rightarrow pp'}}$

## 2.1.8.2 VB-CI

Ce modèle proposé par Tuzek et Solomon est à la base développé dans le but de comprendre les bandes de transfert de charges observées sur les spectres optiques de dimères de cuivre [17, 50] car les origines de ces bandes n'étaient pas claires (voir aussi [51, 52]). Les systèmes chimiques étudiés dans la première publication [17] servent d'homologues pour expliquer les transitions observées sur les spectres de l'oxy-hemocyanine. Les auteurs proposèrent deux modèles théoriques : un premier est basé sur les orbitales moléculaires et un second l'est sur la liaison de valence en intégrant l'interaction de configuration (VB-CI). C'est ce dernier modèle que nous souhaitons développer ici car il permet d'aboutir à une expression de l'interaction d'échange en fonction de paramètres énergétiques. De plus, les auteurs concluent que c'est le modèle VB-CI qui permet au mieux de reproduire les écarts énergétiques observés expérimentalement.

L'approche analytique se base sur la modélisation des transferts de charge au sein d'un dimère de cuivre(II) ponté par un azoture (**Fig. 2.8**) de façon *end-to-end* (soit  $\mu - 1, 3$ ).

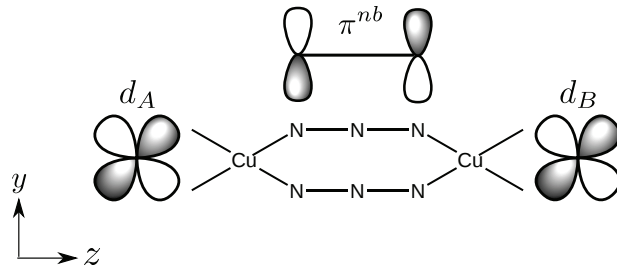
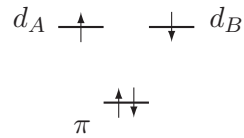


FIGURE 2.8: Représentation schématique d'un dimère de cuivre ponté par un azoture de façon *end-to-end*. Les orbitales  $d_{yz}$  des sites métalliques ( $Cu_A$  et  $Cu_B$ ) ainsi que l'orbitale moléculaire non liante du pont sont aussi représentées.

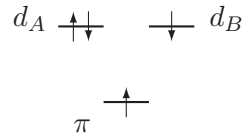
On considère le plan de la molécule comme le plan  $yz$  avec les atomes de cuivre selon la direction  $z$ . De plus, la symétrie globale de la molécule est  $C_{2v}$ . Le modèle VB-CI se construit sur la base de deux orbitales atomiques du cuivre qui portent chacune un électron non apparié plus une orbitale du pont doublement occupée. Les orbitales atomiques des cuivres  $d_{xy}^A$  et  $d_{xy}^B$  (que l'on notera  $d_A$  et  $d_B$  pour simplifier) sont centrées sur les sites  $Cu_A$  et  $Cu_B$  des atomes de cuivre. On ajoute une orbitale moléculaire  $\pi^{nb}$  doublement occupée du ligand pour compléter le modèle. Par simplicité mathématique, les orbitales  $d_A$  et  $d_B$  sont considérées orthogonales entre elles ( $\langle d_A | d_B \rangle = 0$ ) et orthogonales à l'orbitale  $\pi$  du pont par construction :

$$\pi = \frac{1}{\sqrt{1 - \sigma_{d\pi}^2}} (\pi^{nb} - \sigma_{d\pi}(d_A + d_B)) \quad (2.73)$$

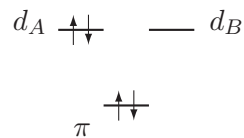
avec  $\sigma_{d\pi} = \langle d_A | \pi^{nb} \rangle$ . L'état fondamental covalent (COV) correspond à un électron célibataire situé sur chacun des atomes de cuivre ainsi que deux électrons appariés sur le ligand :



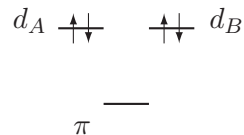
Un transfert de charge du ligand vers le métal (LM) correspond au déplacement d'un électron du ligand  $\pi$  vers un cuivre  $d_A$  (ou  $d_B$ ) :



Un électron non apparié du cuivre peut « sauter » de son site vers le site de cuivre voisin pour former un état ionique. C'est un transfert de charge du métal  $d_A$  vers le métal  $d_B$  (MM) :



Enfin, les deux électrons contenus dans l'orbitale  $\pi$  du pont peuvent « sauter » sur les orbitales du cuivre, ce qui conduit à un état de double transfert de charge (DCT) :



En appliquant les principes de la théorie des groupes<sup>12</sup>, on construit les fonctions d'ondes des états fondamentaux et excités sur la base des orbitales atomiques orthogonales (**Tab. 2.2**).

L'état triplet fondamental  ${}^3\varphi_{COV}$  est stabilisé par interaction de configuration avec l'état de transfert de charge  ${}^3\varphi_{LM}$ . On peut construire la matrice d'interaction suivante :

$$\begin{pmatrix}
 \langle {}^3\varphi_{COV} | & t_{a\pi} \\
 t_{a\pi} & \langle {}^3\varphi_{LM} |
 \end{pmatrix} \quad (2.74)$$

avec  $\langle {}^3\varphi_{COV} | \mathcal{H} | {}^3\varphi_{LM} \rangle = \sqrt{2} \langle d_A | h | \pi \rangle = t_{a\pi}$  qui correspond au saut d'un électron de l'orbitale du pont vers l'orbitale du métal. On note de façon plus synthétique les énergies des états  $\varphi$  comme

12. On applique à tous les déterminants que l'on peut construire (au niveau « 3 sites - 4 électrons ») les transformations du groupe  $C_{2v}$  dans le repère considéré (**Fig. 2.8**). On trouve ainsi les combinaisons linéaires correspondant à chaque état.

## 2.1. MODÈLES ET CONCEPTS

TABLE 2.2: Tableau récapitulatif des différents états ainsi que des fonctions d'ondes singulet et triplet correspondant.

États	Fonctions d'ondes
COV	${}^1\varphi_{COV} = \frac{1}{\sqrt{2}} ( d_A\bar{d}_B\pi\bar{\pi}  +  d_B\bar{d}_A\pi\bar{\pi} )$ ${}^3\varphi_{COV} = \frac{1}{\sqrt{2}} ( d_A\bar{d}_B\pi\bar{\pi}  -  d_B\bar{d}_A\pi\bar{\pi} )$
MMCT	${}^1\varphi_{MM} = \frac{1}{\sqrt{2}} ( d_A\bar{d}_A\pi\bar{\pi}  +  d_B\bar{d}_B\pi\bar{\pi} )$
LMCT	${}^1\varphi_{LM} = \frac{1}{2} ( d_A\bar{d}_A\pi\bar{d}_B  -  d_B\bar{d}_A\pi\bar{d}_B  -  d_A\bar{d}_B d_B\bar{\pi}  +  d_A\bar{d}_A d_B\bar{\pi} )$ ${}^3\varphi_{LM} = \frac{1}{2} ( d_A\bar{d}_A\pi\bar{d}_B  +  d_B\bar{d}_A\pi\bar{d}_B  -  d_A\bar{d}_B d_B\bar{\pi}  -  d_A\bar{d}_A d_B\bar{\pi} )$
DCT	${}^1\varphi_{DCT} =  d_A\bar{d}_A d_B\bar{d}_B $

$\langle\varphi\rangle = \langle\varphi|\mathcal{H}|\varphi\rangle$ . De façon similaire, on peut construire la matrice d'interaction entre les états singulets ( ${}^1\varphi_{COV}$ ,  ${}^1\varphi_{LM}$ ,  ${}^1\varphi_{MM}$ , et  ${}^1\varphi_{DCT}$ ) :

$$\begin{pmatrix} \langle{}^1\varphi_{COV}\rangle & t_{a\pi} & 0 & 0 \\ t_{a\pi} & \langle{}^1\varphi_{LM}\rangle & t_{a\pi} & \sqrt{2}t_{a\pi} \\ 0 & t_{a\pi} & \langle{}^1\varphi_{MM}\rangle & 0 \\ 0 & \sqrt{2}t_{a\pi} & 0 & \langle{}^1\varphi_{DCT}\rangle \end{pmatrix} \quad (2.75)$$

En appliquant la théorie des perturbations, et par différence entre les énergies optimisées de l'état singulet et de l'état triplet, on obtient une expression de l'interaction d'échange :

$$J^{VB-CI} = 2j - \frac{t_{a\pi}^4}{\Delta E_{LM}^2} \left( \frac{1}{U} + \frac{1}{\Delta E_{DCT}/2} \right) \quad (2.76)$$

avec  $\Delta E_{LM} = \langle{}^1\varphi_{LM}\rangle - \langle{}^1\varphi_{COV}\rangle$ ,  $U = \langle{}^1\varphi_{MM}\rangle - \langle{}^1\varphi_{COV}\rangle$  et  $\Delta E_{DCT} = \langle{}^1\varphi_{DCT}\rangle - \langle{}^1\varphi_{COV}\rangle$ . Finalement, dans le formalisme des orbitales moléculaires, on peut déterminer l'écart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale vide la plus basse en énergie (LUMO)  $\Delta_{gu}$  (ce qui correspond à l'écart entre les SOMOs dans l'état triplet). Dans la limite où  $|t_{a\pi}/\Delta E_{LM}| \ll 1$ , on trouve  $\Delta_{gu} \sim t_{a\pi}^2/\Delta E_{LM}$  ce qui nous donne :

$$J^{VB-CI} = 2j - \Delta_{gu}^2 \left( \frac{1}{U} + \frac{1}{\Delta E_{DCT}/2} \right) \quad (2.77)$$

On obtient une formule similaire à celle de Hoffmann (**Eq. 2.9**) mais, cette fois-ci, elle contient des paramètres impliquant l'orbitale du pont. Il faut cependant garder à l'esprit ici les approximations faites. Notamment, les auteurs ont fait le choix de négliger le recouvrement entre les orbitales  $d$  des atomes de cuivre, ainsi que l'intégrale  $\langle d_a | h_{eff} | d_b \rangle$ .

Un peu plus tard, Tuzek et ses collaborateurs ont proposé un modèle complémentaire [44] basé

sur l'approche VB-CI permettant de rendre compte du caractère ferromagnétique de dimères de cuivre pontés par un azoture de façon *end-on* (soit  $\mu - 1, 1$  : **Fig. 2.9**).

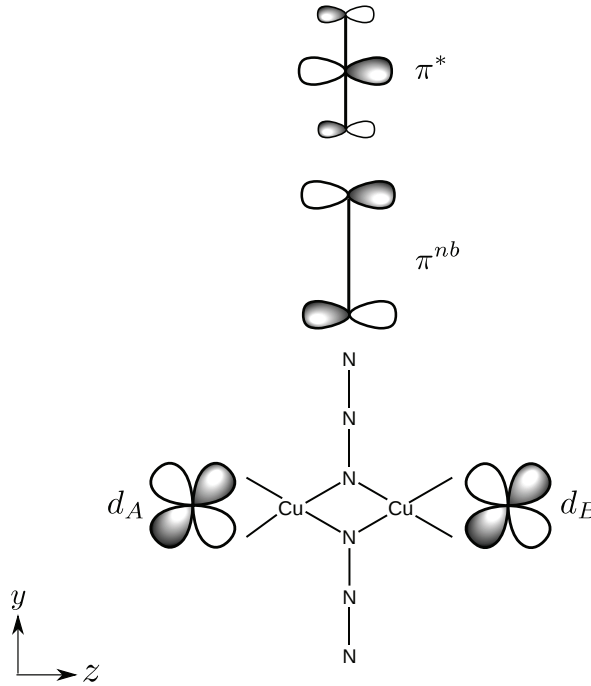
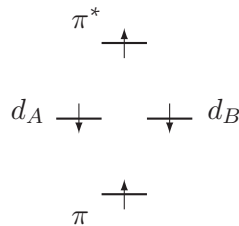


FIGURE 2.9: Représentation schématique d'un dimère de cuivre ponté par un azoture de façon *end-on*. Les orbitales  $d_{yz}$  des sites métalliques ( $Cu_A$  et  $Cu_B$ ) ainsi que les orbitales moléculaires non liante et anti-liante du pont sont représentées.

Ils considèrent les orbitales  $d$  de chaque cuivre ( $d_A$  et  $d_B$ ), l'orbitale du pont  $\pi$  mais aussi l'orbitale du pont vacante  $\pi^*$ . On peut construire une nouvelle configuration prenant en compte l'orbitale vacante  $\pi^*$  et qui correspond au saut d'un électron de l'orbitale du cuivre vers l'orbitale vide à partir de la configuration CT. Cette configuration se nomme ligand excité (LE) :



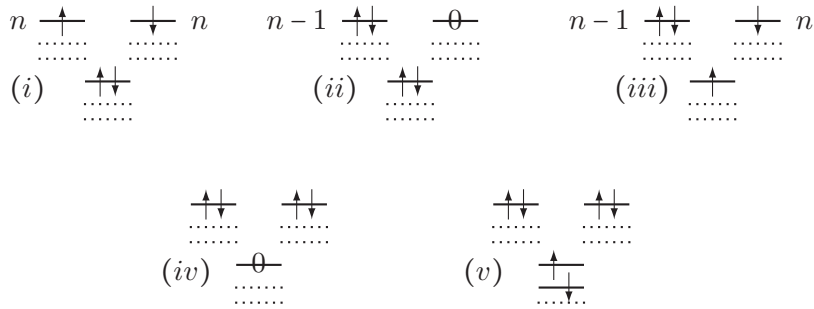
De la même façon que nous l'avons développé plus haut, la prise en considération de l'orbitale vacante du pont va rajouter un terme dans les matrices du singulet et du triplet. Finalement, la contribution de ce terme de polarisation intra-ligand à l'interaction d'échange ( $J_{pol}$ ) se formule analytiquement comme :

$$J_{pol} = \frac{4t_{a\pi}^2 t_{A\pi^*}^2}{\Delta E_{LM}^2 \Delta E_{LE}} \quad (2.78)$$

avec  $t_{A\pi^*} = \langle d_A | h | \pi^* \rangle$  et  $\Delta E_{LE} = \langle {}^1\varphi_{LE} \rangle - \langle {}^1\varphi_{COV} \rangle$ . Les auteurs expliquent le caractère ferromagnétique du coupleur azoture par la polarisation inter-ligand LE. Nous reviendrons sur ce terme dans la suite de notre travail.

### 2.1.8.3 BS revisité

Dans une seconde publication [45], Noodleman propose une extension de son premier modèle [15] en introduisant une orbitale du pont. Tout comme l'a fait Malrieu et ses collaborateurs [47], en utilisant la méthode des perturbations, Noodleman passe en revue certaines contributions physiques que nous pouvons résumer sous la forme d'un schéma :



Nous retrouvons les contributions déjà introduites dans la partie MO-CI (cf. **Tab. 2.1**). Notons que le formalisme de Noodleman, permet de traiter des systèmes magnétiques avec plusieurs électrons non appariés (cf. pointillés). Rappelons ces contributions :

- (i) La contribution covalente fondamentale (déjà traitée dans le formalisme original) ;
- (ii) La contribution de transfert de charge métal-métal (déjà traitée dans le formalisme original) ;
- (iii) La contribution de transfert de charge ligand-métal ;
- (iv) La contribution de double transfert de charge ligand-métal à partir d'une même orbitale du ligand ;
- (v) La contribution de double transfert de charge ligand-métal à partir de deux orbitales différentes du ligand.

Noodleman introduisit aussi les contributions de polarisation inter- et intra-ligand que nous mettrons de coté pour alléger ce travail bibliographique.

La philosophie de sa seconde dérivation reste sensiblement la même que dans son article original (1981), mais cette fois ci en considérant le déterminant de symétrie brisée sous la forme suivante :

$$\Psi_{BS} = M |d_A \dots \bar{d}_B \dots l \bar{l}'| \quad (2.79)$$

avec  $l$  et  $l'$  les orbitales du pont et  $M$  la norme du déterminant. Nous ne nous étendrons pas sur le formalisme développé dans cette publication. A notre niveau, et pour la suite de notre travail, le seul point important est le suivant. Par le développement de la fonction symétrie brisée sur la base des déterminants excités, Noodleman montre que seules les contributions (i), (ii) et (iii) sont comprises

dans le formalisme BS. Il n'y a pas de contribution de double transfert de charge ligand-métal (ni de polarisation inter- et intra-ligand) dans le formalisme de la symétrie brisée. Dans la suite de ce manuscrit, nous reprendrons la méthode introduite par Noodleman et nous essayerons de rajouter ces contributions manquantes qui, dans certains cas, s'avèrent être majoritaires dans le calcul des constantes d'échange !

### 2.1.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons posé les bases conceptuelles de l'interaction d'échange dans le cas de deux sites portant chacun un électron (MO : **2.1.3**, VB : **2.1.4** et BS : **2.1.6**). Ces approches ont été ensuite généralisées pour prendre en compte les divers mécanismes de transfert de charge mis en jeu (MO-CI : **2.1.8.1**, VB-CI : **2.1.8.2** et BS : **2.1.8.3**). Le formalisme MO-CI combine le calcul et l'analyse mécanistique, l'approche VB-CI présente un modèle paramétré par l'expérience et, enfin, la symétrie brisée est largement utilisée mais peu (à notre connaissance) s'en servent pour analyser les mécanismes qui contribuent au couplage magnétique. Cette présentation en deux étapes de complexification reflète la manière dont le travail qui suit va être organisé, la modélisation à « 2 sites - 2 électrons » de  $J^{BS}$  (chapitre **3**) servant à poser les bases de sa généralisation à « 3 sites - 4 électrons » (et au delà : chapitre **4**).

## 2.2 Les applications de la DFT-BS au calcul de l'interaction d'échange

On retrouve dans la littérature un grand nombre de publications scientifiques qui utilisent la DFT-BS dans le but de calculer les constantes d'échange et nous souhaitons citer dans cette section les principaux auteurs qui utilisent cette méthode. Soulignons dès à présent que nous ne détaillerons pas ici les problèmes liés à l'utilisation de la DFT-BS, cela sera introduit dans le chapitre **4**. De plus, on retrouve récemment de nouvelles approches qui permettent de contourner les problèmes liés à méthode de la symétrie brisée qui, rappelons le, n'est pas un état de spin pur. Ces approches sont du type ROKS/REKS [53, 54, 55] (*Restricted Open-shell Kohn-Sham* et *Restricted Ensemble-referenced Kohn-Sham*) : nous y reviendrons en conclusion de ce manuscrit.

En ce qui concerne la symétrie brisée, nous commencerons par citer son concepteur, Noodleman qui introduisit le modèle analytique en 1981 [15] et son extension en 1986 [45]. Par la suite, Noodleman proposa plusieurs applications de la méthode DFT-BS à des protéines comprenant des sites actifs à base de clusters de Fer-Soufre [56, 57, 58] mais aussi à des complexes de métaux de transition [59, 60].

Ciofini et Daul [61] présentèrent plusieurs alternatives à la méthode de la symétrie brisée pour calculer la constante d'échange. La méthode *Single Determinant* (SD) permet d'exprimer l'énergie d'un état de spin pur en fonction de celles de mono-déterminants alors que la méthode de projection de spin permet de gérer la contamination de spin pour les états autres que l'état de spin maximal (voir aussi les travaux de Adamo et de ses collaborateurs [62]). On retrouve ensuite des applications plus classiques de la DFT-BS dans les travaux de Bencini [63] et de Neese [64].

Certains auteurs, principalement Ruiz et ses collaborateurs, cherchèrent à rationaliser le contenu de la constante d'échange calculée par DFT-BS au travers de corrélations magnéto-structurales [65,



66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74]. De manière complémentaire, eux et d'autres s'appuient sur des modèles analytiques basés sur les orbitales magnétiques [75, 76, 77, 78, 79, 80].

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes plutôt orienté vers l'analyse de la constante d'échange calculée par DFT-BS au travers de modèles basés sur les orbitales magnétiques (chapitre 3 [81]) et sur les contributions physiques qui participent à l'échange (chapitre 4 [82]). Les corrélations magnéto-structurales joueront un rôle clé à chaque étape du développement de notre analyse.

## 2.3 Appendice

### 2.3.1 Transformation des NMOs vers les OMOs

Les intégrales définies sur la base des orbitales magnétiques non-orthogonales (NMOs) peuvent s'exprimer en fonction des intégrales exprimées sur la base des orbitales magnétiques orthogonales (OMO) selon les relations exactes suivantes (avec  $S = \langle A|B \rangle$ ) :

$$\begin{pmatrix} \mathcal{A} \\ \mathcal{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (2.80)$$

$$\begin{pmatrix} \mathcal{K}_0 \\ \mathcal{K} \\ \mathcal{J} \\ \mathcal{L} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{S^2}{2} & \frac{S^2}{2} & S^2 & 2S \\ \frac{S^2}{2} & 1 - \frac{S^2}{2} & S^2 & 2S \\ \frac{S^2}{2} & \frac{S^2}{2} & 1 & 2S \\ \frac{S}{2} & \frac{S}{2} & S & 1 + S^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_0 \\ k \\ j \\ l \end{pmatrix} \quad (2.81)$$

# Bibliographie

- [1] Kahn, O. *Molecular magnetism*; VCH Publishers : New York, 1993.
- [2] Cleuziou, J. P.; Wernsdorfer, W.; Bouchiat, V.; Ondarçuhu, T.; Monthieux, M. *Nat. Nano.* **2006**, *1*, 53–59.
- [3] Roch, N.; Florens, S.; Bouchiat, V.; Wernsdorfer, W.; Balestro, F. *Nature* **2008**, *453*, 633–637.
- [4] Solomon, E. I.; Lowery, M. D. *Science* **1993**, *259*, 1575–1581.
- [5] Kahn, O.; Launay, J. P. *Chemtronics* **1988**, *3*, 140–151.
- [6] Gutlich, P.; Hauser, A. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 1–22.
- [7] Kahn, O.; Martinez, C. J. *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [8] Wernsdorfer, W. *Adv. Chem. Phys.* **2001**, *118*, 99–190.
- [9] Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Nguyen Van Dau, F.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 2472–2475.
- [10] Kahn, O. *La vie des sciences* **1988**, *5*, 187–212.
- [11] Beinert, H.; Holm, R. H.; Munck, E. *Science* **1997**, *277*, 653–659.
- [12] Orio, M.; Mouesca, J. M. *Inorg. chem.* **2008**, *47*, 5394–5416.
- [13] Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884–4899.
- [14] Kahn, O.; Briat, B. *J. Chem. Soc. Trans.* **1976**, *72*, 268–281.
- [15] Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737–5743.
- [16] De Loth, P.; Cassoux, P.; Daudey, J. P.; Malrieu, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4007–4016.
- [17] Tuzek, F.; Solomon, E. I. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2850–2862.
- [18] Heisenberg, W. *Z. Phys.* **1928**, *49*, 619–636.
- [19] Dirac, P. A. M. *The principles of quantum mechanics*; Clarendon Press : Oxford, 1947.
- [20] Van Vleck, J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*; Oxford University Press : Oxford, 1932.
- [21] Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350–356.
- [22] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 375–378.
- [23] Hund, F. *Zeits. Phys.* **1926**, *36*, 657–674.

- [24] Heitler, W. ; London, F. *Zeits. Phys.* **1927**, *44*, 455–472.
- [25] Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.
- [26] McWeeny, R. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 2087–2101.
- [27] Hiberty, P. C. ; Shaik, S. *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 1063–1084.
- [28] Hoffmann, R. ; Shaik, S. ; Hiberty, P. C. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 750–756.
- [29] Angeli, C. ; Cimiraglia, R. ; Malrieu, J. P. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 150–158.
- [30] van Kalkeren, G. ; Schmidt, W. W. ; Block, R. *Physica B* **1979**, *97*, 315–337.
- [31] Girerd, J. J. ; Journaux, Y. ; Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *82*, 534–538.
- [32] Dance, I. G. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2743–2747.
- [33] Dance, I. G. *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 77–82.
- [34] Goddard III, W. A. *Phys. Rev.* **1967**, *157*, 73–80.
- [35] Goddard III, W. A. *Phys. Rev.* **1967**, *157*, 81–93.
- [36] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 509–529.
- [37] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1951**, *82*, 538–541.
- [38] Lowdin, P. O. *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 496–498.
- [39] Mouesca, J. M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10505–10511.
- [40] Hurley, A. C. *Introduction to the electron theory of small molecules* ; London Academic Press : London, 1976.
- [41] Calzado, C. J. ; Angeli, C. ; de Graaf, C. ; Caballol, R. *Theo. Chem. Acc.* **2010**, *128*, 505–519.
- [42] Cabrero, J. ; de Graaf, C. ; Bordas, E. ; Caballol, R. ; Malrieu, J. P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2307–2315.
- [43] Le Guennic, B. ; Ben Amor, N. ; Maynau, D. ; Robert, V. *J. Chem. Theo. Comput.* **2009**, *5*, 1506–1510.
- [44] von Seggern, I. ; Tuzek, F. ; Bensch, W. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5530–5547.
- [45] Noodleman, L. ; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131–143.
- [46] Daudey, J. P. ; De Loth, P. ; Malrieu, J. P. *Magneto-Structural correlations in Exchange Coupled Systems* ; Reidel Publishers : Dordrecht, 1985.
- [47] Calzado, C. J. ; Cabrero, J. ; Malrieu, J. P. ; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2728–2747.
- [48] Calzado, C. J. ; Cabrero, J. ; Malrieu, J. P. ; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3985–4000.
- [49] Calzado, C. J. ; Angeli, C. ; Taratiel, D. ; Caballol, R. ; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 044327.
- [50] Tuzek, F. ; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6916–6924.
- [51] Brown, C. A. ; Remar, G. J. ; Musselman, R. L. ; Solomon, E. I. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 688–717.
- [52] Tuzek, F. ; Solomon, E. I. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 1075–1112.

- [53] Filatov, M.; Shaik, S. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 689–697.
- [54] Filatov, M.; Shaik, S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 116–125.
- [55] Filatov, M.; Shaik, S. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 429–437.
- [56] Noodleman, L.; Baerends, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2316–2327.
- [57] Noodleman, L.; Case, D. A.; Aizman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1001–1005.
- [58] Mouesca, J. M.; Chen, J. L.; Noodleman, L.; Bashford, D.; Case, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11898–11914.
- [59] Lovell, T.; Li, J.; Noodleman, L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5251–5266.
- [60] Sinnecker, S.; Neese, F.; Noodleman, L.; Lubitz, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2613–2622.
- [61] Ciofini, I.; Daul, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 187–209.
- [62] Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1996–2004.
- [63] Bencini, A. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3820–3831.
- [64] Neese, F. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526–563.
- [65] Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297–1303.
- [66] Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3683–3688.
- [67] Cano, J.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Verdaguer, M.; Ruiz, E. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 476–484.
- [68] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122–11129.
- [69] Ruiz, E.; Alvarez, S.; Alemany, P. *Chem. Comm.* **1998**, 2767–2768.
- [70] Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2091–2097.
- [71] de Biani, F. F.; Ruiz, E.; Cano, J.; Novoa, J. J.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3221–3229.
- [72] Desplanches, C.; Ruiz, E.; Rodríguez-Forteza, A.; Alvarez, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5197–5205.
- [73] Rodríguez-Forteza, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3769–3778.
- [74] Venegas-Yazigi, D.; Aravena, D.; Spodine, E.; Ruiz, E.; Alvarez, S. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2086–2095.
- [75] Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, P. R.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7860–7866.
- [76] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391–1400.
- [77] Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 861–869.
- [78] Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. M. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 257–264.
- [79] Ruiz, E.; de Graaf, C.; Alemany, P.; Alvarez, S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4938–4941.
- [80] Neese, F. *J. Phys. Chem. Sol.* **2004**, *65*, 781–785.
- [81] Onofrio, N.; Mouesca, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6149–6156.
- [82] Onofrio, N.; Mouesca, J. M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5577–5586.




# Modèles « 2 sites - 2 électrons »

## Sommaire

<b>3.1</b>	<b>Systèmes magnétiques étudiés</b>	<b>71</b>
<b>3.2</b>	<b>Méthodologie</b>	<b>73</b>
3.2.1	Le recouvrement	73
3.2.2	Cas des composés symétriques	75
<b>3.3</b>	<b>Application des modèles standards</b>	<b>76</b>
3.3.1	Le modèle de Hoffmann	76
3.3.2	Le modèle de Kahn et sa révision	79
3.3.3	Le modèle de Noodleman	83
3.3.4	Cas des dimères de cuivre réels	84
3.3.5	Synthèse	85
<b>3.4</b>	<b>La contribution covalent-ionique</b>	<b>86</b>
3.4.1	Fonctions de Coulson-Fisher / Weinbaum	87
3.4.2	Énergies de Coulson-Fisher / Weinbaum	88
3.4.3	Lien avec la symétrie brisée	91
3.4.4	Application à H-He-H ainsi qu'aux dimères de cuivre(II)	91
3.4.4.1	Méthodologie	92
3.4.4.2	La molécule de H-He-H	93
3.4.4.3	Application aux dimères de cuivre	93
3.4.5	Discussion	97
3.4.6	Conclusion	104
<b>3.5</b>	<b>Appendice</b>	<b>104</b>
3.5.1	Coefficients des orbitales magnétiques	104
3.5.2	Transformation des intégrales BS	105
3.5.3	Données relatives aux dimères de cuivres	105
3.5.3.1	Le dimère de cuivre hydroxo	106
3.5.3.2	Le dimère de cuivre azoture	108
3.5.3.3	Le dimère de cuivre methoxo	109
3.5.3.4	Le dimère de cuivre trifluoro-methoxo	110
3.5.3.5	Le dimère de cuivre chloro	111




 OMMME nous l'avons vu dans le chapitre 2, il existe certains modèles permettant d'expliquer la variation de la partie anti-ferromagnétique de la constante d'échange au niveau « 2 sites - n électrons ». En effet, les modèles de Hoffmann (**Eq. 2.9**), Kahn (**Eq. 2.16**) et Noodleman (**Eq. 2.49**) sont utilisés dans un grand nombre de publications scientifiques afin de rationaliser les résultats expérimentaux et servent de base pour les modèles plus complexes (modèles sur lesquels nous reviendrons dans le chapitre suivant). Grâce à leur simplicité mathématique, ces modèles à deux sites magnétiques, ou à un seul mécanisme de transfert de charge inter-site, peuvent aussi bien être utilisés par les expérimentateurs pour expliquer des tendances que par les théoriciens pour les prédire. On retrouve surtout dans les publications théoriques l'ajustement numérique entre l'interaction d'échange  $J$  calculée en fonction de la quantité  $\Delta_{gu}^2$  [1, 2, 3]. Néanmoins, on retrouve assez peu de travaux qui, par le biais de ces ajustements, interprètent les pentes et ordonnées à l'origine qui en résultent. De plus, le calcul de l'interaction d'échange par la méthode de DFT couplée à la symétrie brisée nous donne un nombre, mais le contenu physique de ce nombre n'est que très rarement analysé. Un des objectifs principaux de ce travail de thèse consiste à développer des modèles théoriques analytiques dans le but de les coupler aux calculs DFT. Ainsi, par le biais de corrélations magnéto-structurales ou par analyse et utilisation des fichiers de sortie du code DFT, nous souhaitons quantifier différents paramètres énergétiques afin de reconstruire les constantes de couplage à différents degrés de précision. Cette première étape consiste à donner un sens ou contenu physique à la constante d'échange calculée par DFT-BS complémentaire au formalisme théorique développé par Noodleman.

### 3.1 Systèmes magnétiques étudiés

Au niveau du magnétisme moléculaire, les dimères de métaux de transition ferromagnétiques font partie du groupe minoritaire car on rencontre surtout des dimères anti-ferromagnétiques. Notons que l'un des meilleurs coupleurs ferromagnétiques rencontrés semble être le coupleur azoture pontant de façon *end-on* ( $\mu - 1, 1$ ) [4, 5] et qui médie l'échange dans des dimères de cuivre mais aussi dans des dimères d'autres métaux de transition [6]. L'atome de cuivre(II) (ou  $Cu^{2+}$ ) possède une configuration électronique de valence de type  $3d^9$ . Il possède donc un électron célibataire sur sa sous couche  $d$  la plus haute. L'étude de l'interaction d'échange au sein de dimères de cuivre pontés par divers atomes permet directement de mettre en application les modèles analytiques proposés précédemment (deux sites magnétiques en interaction, chacun porteur d'un électron non-apparié). De plus, on retrouve un très grand nombre de publications reportant des résultats expérimentaux [7, 8, 9] mais aussi théoriques [10, 11, 12, 13] sur les dimères de cuivre. Le problème radicalaire analogue sera traité de manière plus conventionnelle dans le chapitre concernant les **Collaborations**. Dans la suite, nous procéderons souvent à des corrélations magnéto-structurales qui consistent à faire varier l'angle  $\theta = [Cu - X - Cu]$  (**Fig. 3.1**) pour modifier certaines quantités telles que l'interaction d'échange (on retrouve dans la littérature des corrélations magnéto-structurales mesurées [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20] ou calculées [3, 20, 21, 22, 23, 24, 19, 2, 25, 1]), le recouvrement entre les orbitales magnétiques, l'éclatement énergétique entre les SOMOs dans l'état triplet, etc.

Dans le but de mener une étude théorique systématique, nous étudierons deux types de dimères de cuivre :



- (i) Des dimères de cuivre planaires et idéalisés, avec un environnement plan carré pontés par deux atomes (ou groupe d'atomes) et entourés de ligands ammoniacque (**Fig. 3.1**).
- (ii) Des dimères de cuivre « réels » définis à partir de structures cristallographiques déterminées par diffraction des rayons X.

En ce qui concerne les dimères idéalisés, les molécules médiant l'échange au niveau du pont seront de type hydroxo ( $OH^-$ ), azoture ( $N_3^-$ ), methoxo ( $O-CH_3$ ), aquo ( $H_2O$ ) etc. La molécule est inscrite dans un plan de symétrie et les deux atomes de cuivre ainsi que les deux groupements du pont décrivent un axe  $C_2$ . La symétrie globale de la molécule est de type  $C_{2v}$ . Nous ajouterons à cette série le dimère de cuivre ponté chloro de formule brute  $[Cu_2Cl_6]^{2-}$  avec des atomes de chlore comme ligands externes ( $d_{Cu-Cl}=2,20 \text{ \AA}$ ). Le paramètre structural sera dans tous les cas l'angle  $\theta = [Cu-O-Cu]$ .

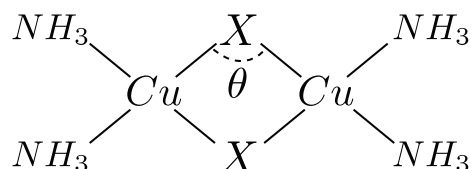


FIGURE 3.1: Représentation schématique d'un dimère de cuivre idéalisé de formule brute  $[Cu_2X_2(NH_3)_4]^n$ . La lettre  $X$  représente l'atome ou le groupe d'atomes pontant(s) (la charge totale du dimère dépendra de la charge du/des atome(s) pontant(s)). L'angle  $\theta$  correspond à l'angle  $[Cu-O-Cu]$ , la distance  $d_{Cu-X}=1,98 \text{ \AA}$  et la distance  $d_{Cu-N}=2,02 \text{ \AA}$ .

Pour les composés réels, on partira de la structure cristallographique et on déplacera les atomes de cuivre de façon symétrique en les écartant les uns des autres ou en les rapprochant le long de l'axe Cu-Cu. Au cours de ce travail de thèse, nous nous intéresserons au dimère de cuivre ponté acétate (**3.2 gauche**) et au dimère de cuivre  $[CuL(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O$  avec  $L=N$ -(picolinoyl)-3-amino-1-propanol [26] (*papen* : **3.2 droite**).

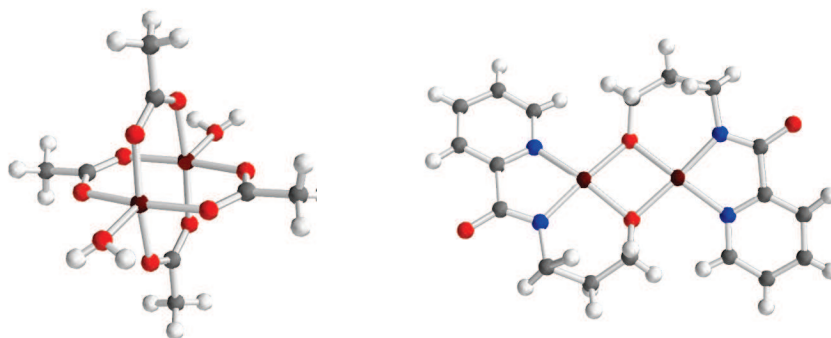


FIGURE 3.2: Structure cristallographique des dimères de cuivre réels étudiés au cours du travail de thèse. A gauche le dimère de cuivre ponté par quatre molécules d'acétate et à droite la forme anhydre du dimère de cuivre *papen*.

Enfin, dans le but d'étudier des systèmes chimiques les plus proches des modèles analytiques simples, la molécule de  $H - He - H$  est souvent introduite. En effet, les deux électrons de type  $1s$  situés sur les atomes d'hydrogène vont se coupler via l'orbitale  $2s$  (doublement occupée) de l'hélium. Ce système chimique (au niveau simple- $\zeta$ ) est strictement de type « 3 sites - 4 électrons » et permet d'éviter les perturbations venant des orbitales de cœur et des ligands externes que l'on rencontre dans les dimères de cuivre. Il est possible de faire des corrélations magnéto-structurales en faisant varier la distance  $H - He$  de façon symétrique. Finalement, la petite taille du système permet de réaliser des calculs de CI-complet afin de comparer les valeurs calculées dans les différentes approximations (HF, HF-CI, DFT-BS etc.) à une référence (CI-complet).

## 3.2 Méthodologie

Les calculs DFT sont menés avec le logiciel ADF 2009 [27, 28, 29, 30]. Nous utiliserons la fonctionnelle hybride B3LYP [31, 32] (plus de détails en **Section 1.2.7.3**) pour tous les calculs sauf dans certains cas que nous préciserons où nous utiliserons la fonctionnelle VBP [33] (Vosko, Wilk et Nusair pour l'énergie de corrélation [33, 34] complété par une correction du gradient non local sur l'échange de Becke [35] et la correction sur la corrélation de Perdew [36]). De plus, nous utiliserons une base triple- $\zeta$  plus deux orbitales  $p$  pour la polarisation (TZ2P) pour tous les atomes. Le paramètre  $\Delta_{gu}$  est déterminé par la différence d'énergie entre la combinaison liante et anti-liante des orbitales magnétiques dans l'état triplet.

### 3.2.1 Le recouvrement

Il est important de distinguer dès à présent deux types de recouvrements, à savoir le recouvrement entre les orbitales magnétiques strictement localisées (naturelles non-orthogonales)  $S = \langle A|B \rangle$  et le recouvrement entre les orbitales obtenues par symétrie brisée  $\tilde{S} = \langle \tilde{A}|\tilde{B} \rangle$ . En effet, par l'analyse du calcul DFT-BS, on constate que les orbitales magnétiques BS ne sont pas strictement localisées sur un site magnétique. Cette délocalisation est liée au potentiel d'échange-corrélation utilisé lors du calcul (pourcentage d'Hartree-Fock). Dans le but de calculer le recouvrement  $S$ , nous proposons un modèle basé sur la décomposition de l'orbitale magnétique DFT-BS sous la forme d'une équation de Coulson-Fisher (CF) [37] :

$$\tilde{A} = \lambda A + \mu B \qquad \tilde{B} = \mu A + \lambda B \qquad (3.1)$$

Ceci nous amène à la relation suivante faisant le lien entre les deux types de recouvrements :

$$\tilde{S} = \langle \tilde{A}|\tilde{B} \rangle = S + 2\lambda\mu(1 - S^2) = S + S_\mu \qquad (3.2)$$

Le recouvrement entre les orbitales magnétiques BS se calcule directement à partir du fichier de

sortie ADF dans l'état BS :

$$\tilde{S} = \sum_i \sum_j C_A^i C_B^j \langle \xi_i | \xi_j \rangle \quad (3.3)$$

avec  $\tilde{A} = \sum_i C_A^i \xi_i$  et  $\tilde{B} = \sum_j C_B^j \xi_j$  où le jeu des  $\{\xi_i\}$  représentent les orbitales atomiques de Slater sur lesquelles l'orbitale magnétique est développée. En combinant l'équation **3.2** avec la condition de normalisation  $\lambda^2 + \mu^2 + 2\lambda\mu S = 1$  on obtient les expressions analytiques des coefficients  $\lambda$  et  $\mu$  ( $\lambda^2 \geq \mu^2$  et  $\lambda > 0$ ) :

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{1+\tilde{S}}{1+S}} + \sqrt{\frac{1-\tilde{S}}{1-S}} \right] \\ \mu &= \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{1+\tilde{S}}{1+S}} - \sqrt{\frac{1-\tilde{S}}{1-S}} \right] \end{aligned} \quad (3.4)$$

On peut inverser cette relation et exprimer le recouvrement  $S$  en fonction de  $\tilde{S}$  que nous connaissons et du rapport  $m = \mu/\lambda$  :

$$S = \frac{\left(\frac{1+\tilde{S}}{1-\tilde{S}}\right) \left(\frac{1-m}{1+m}\right)^2 - 1}{\left(\frac{1+\tilde{S}}{1-\tilde{S}}\right) \left(\frac{1-m}{1+m}\right)^2 + 1} \quad (3.5)$$

Les orbitales naturelles  $A$  et  $B$  comportant le même poids en orbitale  $3d$ , le rapport  $m = \mu/\lambda$  est égal au rapport des coefficients des orbitales atomiques  $3d$  des atomes de cuivre dans l'état BS. Nous pouvons maintenant résumer la procédure qui fournit les quantités numériques  $S$  et  $\tilde{S}$ . Le calcul DFT-BS nous fournit directement  $\tilde{S}$  (**Eq. 3.3**) et le rapport  $m$  (rapport des coefficients des orbitales  $d$  des atomes de cuivre dans l'orbitale BS), puis via l'équation **3.5** on peut calculer  $S$ . Notons que dans le premier stade de l'étude, nous ne nous intéresserons pas à l'analyse des quantités  $\lambda$  et  $\mu$ .

Inversement, il est possible d'exprimer les orbitales magnétiques naturelles  $\{A, B\}$  comme combinaisons linéaires des orbitales magnétiques BS  $\{\tilde{A}, \tilde{B}\}$  :

$$\begin{aligned} A &= x\tilde{A} + y\tilde{B} = (x\lambda + y\mu)A + (x\mu + y\lambda)B \\ B &= y\tilde{A} + x\tilde{B} = (y\lambda + x\mu)A + (y\mu + x\lambda)B \end{aligned} \quad (3.6)$$

On peut ensuite chercher les valeurs des coefficients  $\{x, y\}$  qui localisent les orbitales magnétiques ( $x\lambda + y\mu = 1$  et  $x\mu + y\lambda = 0$ ) :

$$x = \frac{\lambda}{\lambda^2 - \mu^2} \quad y = \frac{-\mu}{\lambda^2 - \mu^2} \quad (3.7)$$

Une fois les orbitales  $\{A, B\}$  reconstruites via l'équation **3.6**, on peut recalculer le recouvrement  $S$  selon une expression analogue à l'équation **3.3**, avec les coefficients  $C_A^i$  et  $C_B^j$  qui correspondent cette fois-ci aux coefficients d'expansion des orbitales magnétiques naturelles  $\{A, B\}$  sur la base atomique  $\{\xi_i\}$ . On vérifie alors numériquement que l'on retrouve les valeurs issues de l'équation **3.5**.

### 3.2.2 Cas des composés symétriques

Les composés étudiés dans le cadre de cette thèse sont essentiellement symétriques. Par conséquent, nous pouvons dès à présent justifier certaines propriétés qui seront valables pour les systèmes chimiques que nous étudierons.

#### Dans une symétrie de spin considérée dans l'état BS :

- (i) L'orbitale magnétique dans l'état BS sera généralement l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (centrée arbitrairement sur le site magnétique de droite et notée  $\tilde{A}$ ) correspondant au 9<sup>ème</sup> électron  $d$  du cuivre(II), orbitale que l'on qualifie de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*).
- (ii) L'orbitale moléculaire la plus basse vide constitue l'image miroir de l'orbitale magnétique BS (centrée respectivement sur le site magnétique de gauche et notée  $\tilde{B}^*$ ). Cette orbitale correspond au trou du cuivre(II) relatif à l'occupation pleine des orbitales  $d$  (i.e.  $d^{10}$ ). On appelle cette orbitale la LUMO (*Lowest Occupied Molecular Orbital*).

Nous avons donc deux jeux d'orbitales par symétrie de spin (**Fig. 3.3** droite) : HOMO( $\alpha, \beta$ ) et LUMO( $\alpha, \beta$ ). Il est alors possible de calculer les recouvrements ( $\tilde{S}$  et  $S$ ) pour chacune de ces paires. Nous noterons  $\tilde{S}$  et  $S$  les recouvrements calculés à partir des orbitales occupées et  $\tilde{S}^*$  ( $= \langle \tilde{A}^* | \tilde{B}^* \rangle$ ),  $S^*$  ( $= \langle A^* | B^* \rangle$ ) les recouvrements calculés à partir des orbitales vides. En pratique, les orbitales occupées présentant un caractère magnétique (i.e. contenant une fraction non négligeable du 9<sup>ème</sup> électron  $d$ ) sont souvent dispersées sur plusieurs orbitales moléculaires, ce qui rend leur utilisation plus délicate. Nous verrons qu'il est généralement plus pratique de reconstruire les orbitales magnétiques à partir des orbitales vides où cet éclatement est absent et nous travaillerons préférentiellement avec ces dernières dans les parties qui suivront.

#### Dans l'état triplet :

- (i) En spin  $\alpha$ , les combinaisons  $g_\alpha$  et  $u_\alpha$  des orbitales magnétiques dans l'état triplet sont généralement les deux orbitales occupées de plus haute énergie (composées à poids égaux de chaque site magnétique).
- (ii) En spin  $\beta$ , les deux orbitales moléculaires les plus basses vides ( $g_\beta$  et  $u_\beta$ ) constituent les images miroir des orbitales  $g_\alpha$  et  $u_\alpha$  ( $g_\beta$  et  $u_\beta$  étant aussi composées à poids égaux de chaque site magnétique). Ce n'est non pas le 9<sup>ème</sup> électron que l'on observe dans les orbitales vides mais le trou correspondant.

De la même façon que pour l'état BS, nous pouvons calculer deux écarts énergétiques.  $\Delta_{gu}$  sera lu à partir des orbitales occupées dans l'état triplet alors que  $\Delta_{gu}^*$  sera lu à partir des orbitales vides dans l'état triplet (**Fig. 3.3** gauche).

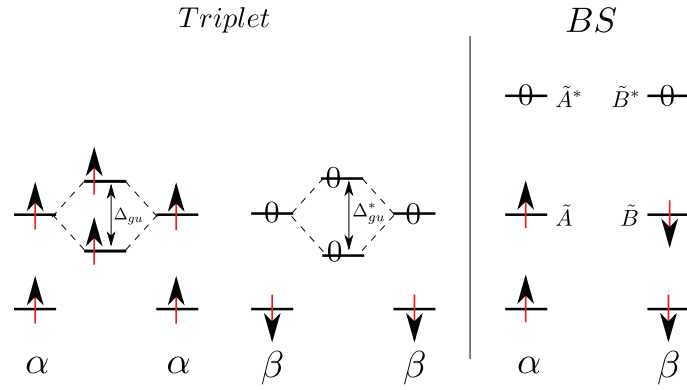


FIGURE 3.3: Représentation des orbitales moléculaires occupées et vides dans l'état triplet (gauche) et dans l'état de symétrie brisée (droite). Les orbitales magnétiques BS occupées sont notées  $\{\tilde{A}, \tilde{B}\}$  et les orbitales magnétiques BS vides sont notées  $\{\tilde{A}^*, \tilde{B}^*\}$ .

### 3.3 Application des modèles standards

Nous allons maintenant appliquer les modèles « 2 sites - 2 électrons » développés dans le chapitre précédent aux dimères de cuivre. Nous testerons les modèles proposés par Hoffmann, Kahn et Noodleman. Nous savons comment extraire les paramètres  $\tilde{S}$ ,  $S$  et  $\Delta_{gu}$  et, par le biais de corrélations magnéto-structurales, nous montrerons comment déduire les paramètres  $U$  et  $2j$ . Dans un premier temps, nous nous concentrerons sur des dimères de cuivre idéalisés, puis en fin de partie, nous verrons l'extension vers des dimères de cuivre réels.

#### 3.3.1 Le modèle de Hoffmann

Historiquement, c'est le modèle de Hoffmann qui a été développé en premier. Nous commencerons par celui-ci. La forme finale de la relation de l'interaction d'échange est démontrée dans le chapitre 2 (Eq. 2.9), équation que nous rappelons ici sous sa forme compacte :

$$J^{MO} = 2j - \frac{\Delta_{gu}^2}{U} \quad (3.8)$$

Nous allons ajuster la variation de l'interaction d'échange calculée par DFT  $J^{BS}$  (Eq. 2.46 que nous approximerons ici par  $J^{BS} \approx 2(E_{BS} - E_T)$ <sup>1</sup> en fonction du carré de l'écart d'énergie entre les combinaison  $g$  et  $u$  des orbitales magnétiques dans l'état triplet ( $\Delta_{gu}$  et  $\Delta_{gu}^*$  : Tab. 3.1). Nous pouvons ainsi déduire de ces ajustements la valeur de la différence d'énergie entre la configuration covalente et la configuration ionique  $U$  via la pente ainsi que la constante ferromagnétique résiduelle  $2j$  via l'ordonnée à l'origine.

On reporte sur la figure 3.4 l'ajustement de  $J^{BS}$  en fonction de  $\Delta_{gu}^2$  pour le dimère de cuivre ponté

1. Nous avons vérifié que, parmi les dimères de cuivre étudiés au cours de ce travail de thèse, la valeur du carré du recouvrement entre les orbitales magnétiques BS peut toujours être négligé (voir tableau 3.3), et donc que l'utilisation de la formule exacte ne changerait que très peu les valeurs numériques.

TABLE 3.1: Paramètres énergétiques ( $\Delta_{gu}$  et  $\Delta_{gu}^*$  en  $cm^{-1}$ ) et constantes d'échanges  $J^{BS}$  (en  $cm^{-1}$ ) en fonction de l'angle du pont  $Cu - O - Cu$  ( $^\circ$ ) pour le dimère de cuivre ponté hydroxo.

$\theta$	$\Delta_{gu}$	$\Delta_{gu}^*$	$J^{BS}$
106,6	-1,053	-0,776	-1405
104,6	-1,015	-0,718	-1220
102,6	-0,975	-0,657	-1033
100,6	-0,929	-0,59	-838
98,6	-0,889	-0,532	-687
96,6	-0,845	-0,469	-524
94,6	-0,806	-0,415	-401

hydroxo. Un premier constat est que les corrélations sont bien linéaires avec des valeurs du coefficient de régression ( $R^2$ ) proche de l'unité. La valeur du coefficient directeur nous fournit le paramètre  $U = 3,68$  eV en se basant sur les orbitales occupées et  $U^* = 3,46$  eV en se basant sur les orbitales vides. Les ordonnées à l'origine sont ici interprétées comme l'intégrale d'échange résiduelle  $2j = 1041$   $cm^{-1}$  à partir des orbitales occupées (mais  $2j^* = -16$   $cm^{-1}$  à partir des orbitales vides). On reporte dans le tableau **3.2** les paramètres extraits des ajustements de  $J^{BS}$  en fonction de  $\Delta_{gu}^2$  pour différents dimères de cuivre. On constate que les valeurs de  $U$  extraites à partir des orbitales occupées sont assez dispersées et comprises entre 2,30 et 5,10 eV. La dispersion de  $U$  pour des systèmes chimiques pourtant proches provient de l'éclatement plus ou moins important de l'orbitale magnétique parmi les dernières orbitales occupées (cf. point soulevé en **3.2.2**). Les valeurs de  $2j$  sont comprises entre 645 et 2420  $cm^{-1}$  et nous semblent bien trop fortes.

Les valeurs de  $U^*$  extraites à partir des orbitales vides sont beaucoup plus homogènes et comprise entre 3,30 et 3,80 eV. Cette fois-ci, on vérifie facilement que le trou magnétique, miroir de l'orbitale magnétique, est toujours localisé dans une seule orbitale, la LUMO. Les valeurs de  $2j^*$  sont quasi nulles voir négatives (comprises entre -161 et 24  $cm^{-1}$ ). Expérimentalement, la différence d'énergie entre la configuration covalente et la configuration ionique  $U$  est estimée pour les dimères de cuivre aux alentours de 7 eV [38]. Dans les deux cas (en partant des orbitales vides ou des orbitales occupées), nous sous-estimons donc le paramètre  $U$ . En se basant sur les orbitales occupées, les valeurs de  $2j$  paraissent assez élevées alors que  $2j^*$  est souvent négatif! Soulignons que les valeurs de  $2j$  restent compliquées à estimer proprement. En effet, les ordonnées à l'origine sont très sensibles aux écarts de régression. Par la suite, nous ne nous étendrons pas sur l'analyse fine de ces constantes ferromagnétiques résiduelles.

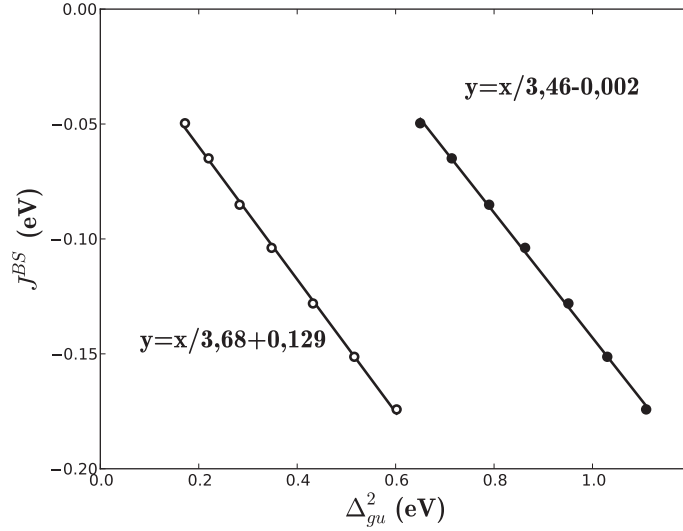


FIGURE 3.4: Graphique représentant la variation de l'interaction d'échange calculée par DFT-BS  $J^{BS}$  (eV) en fonction du carré de l'écart énergétique entre les SOMOs dans l'état triplet  $\Delta_{gu}^2$  (eV<sup>2</sup>) pour le dimère de cuivre ponté hydroxo. Les valeurs de  $\Delta_{gu}^2$  sont calculées à partir des orbitales occupées ( $\bullet$  :  $R^2 = 0,999$ ) et à partir des orbitales vides ( $\circ$  :  $R^2 = 0,999$ ).

TABLE 3.2: Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement par application de la formule de Hoffmann (**Eq. 2.9**) pour différents dimères de cuivre idéalisés. Les valeurs de  $U$  sont données en eV et les valeurs des ordonnées à l'origine  $2j$  sont données en  $cm^{-1}$  (Ind. = indéterminé).

	Orbitales occupées		Orbitales vides	
	$U$	$2j$	$U^*$	$2j^*$
pont				
hydroxo	3,68	1041	3,46	-16
azido	5,12	2202	Ind.	Ind.
methoxo	3,92	2476	3,31	-194
aquo	2,29	605	3,78	24

Le message essentiel de cette première application (Hoffmann) est qu'elle est certes utile pour procéder à des corrélations magnéto-structurales du type  $J^{BS} = f(\Delta_{gu}^2)$ . Mais cela reste qualitatif et illustre le fait qu'une approche de type MO, à ce stade, ne fournit pas le bon point de départ. Nous allons voir qu'il en est tout autrement du modèle de la liaison de valence (VB) de Kahn.

### 3.3.2 Le modèle de Kahn et sa révision

La démonstration du modèle de Kahn est reportée au chapitre 2 et l'équation clé que nous utiliserons est l'équation 2.16 que nous rappelons ici sous une forme modifiée afin de faire apparaître la composante ferromagnétique calculée à partir des orbitales orthogonales :

$$J^{VB} = 2j - \Delta_{gu}S \quad (3.9)$$

Le premier constat est donc que le terme anti-ferromagnétique originel de Kahn,  $-2\Delta_{gu}S$ , est corrigé de moitié! Cela est dû au fait que son terme ferromagnétique (cf. **Eq. 2.16**) contient en fait implicitement la contribution  $US^2 \approx \Delta_{gu}S$  (voir référence [39]). Cette équation introduit un paramètre très important qui est le recouvrement entre les orbitales magnétiques  $S$ . En effet, toute la philosophie de Kahn est basée sur l'analyse du recouvrement. Empiriquement, on constate que lorsque les orbitales magnétiques sont orthogonales, l'interaction est ferromagnétique et lorsque il y a recouvrement, l'interaction est plutôt anti-ferromagnétique. Nous allons dans un premier temps évaluer la valeur du recouvrement calculé sur la base des orbitales magnétiques naturelles ( $S$  : **Eq. 3.5**) au sein de dimères de cuivre idéalisés. Nous évaluerons ensuite le produit  $\Delta_{gu}S$  afin de réaliser les ajustements  $J^{BS} = f(\Delta_{gu}S)$ .

Sur la figure 3.5 sont représentées les différentes orbitales magnétiques que nous utiliserons afin de calculer le recouvrement pour le dimère de cuivre ponté hydroxo. On constate que les orbitales magnétiques BS  $\{\tilde{A}, \tilde{B}\}$  sont essentiellement localisées sur leur sites respectifs mais on observe néanmoins une délocalisation de l'orbitale sur le site du cuivre voisin. Bien que moins délocalisées, les orbitales magnétiques vides  $\{\tilde{A}^*, \tilde{B}^*\}$  sont assez ressemblantes aux orbitales magnétiques BS occupées. Les orbitales magnétiques naturelles  $\{A, B\}$  et  $\{A^*, B^*\}$  sont bien localisées et plutôt ressemblantes. Au travers de ces représentations, on constate que le recouvrement  $S$  (ou  $S^*$ ) s'effectue au niveau du ligand pontant (dans la figure 3.5 au niveau de l'orbitale hybride ' $\sim sp_z$ ' de la molécule de  $OH^-$ ). On vérifie aussi qualitativement l'équation 3.2 en remarquant que le recouvrement entre les orbitales magnétiques BS ( $\tilde{S}$  ou  $\tilde{S}^*$ ) comprend le recouvrement  $S$  (respectivement  $S^*$ ) au niveau du pont plus une contribution due à la délocalisation de l'orbitale magnétique dans l'état BS ( $S_\mu$ ).

Il s'agit maintenant d'appliquer la formule de Kahn par ajustement de l'interaction d'échange en fonction du produit  $\Delta_{gu}S$ . Les valeurs des recouvrements sont reportées dans le tableau 3.3 pour le dimère de cuivre ponté hydroxo. Les recouvrements  $S$  et  $S^*$  sont quasi-constants et positifs. Qui plus est, les valeurs du recouvrement entre les orbitales magnétiques naturelles occupées  $S$  sont très différentes des valeurs calculées à partir des orbitales vides  $S^*$ . Enfin, les recouvrements  $\tilde{S}$  et  $\tilde{S}^*$  sont négatifs et varient de façon plus significative que les recouvrements  $S$  et  $S^*$ .

On constate sur la figure 3.6 que les corrélations de  $J^{BS}$  en fonction de  $\Delta_{gu}S$  et  $\Delta_{gu}^*S^*$  sont



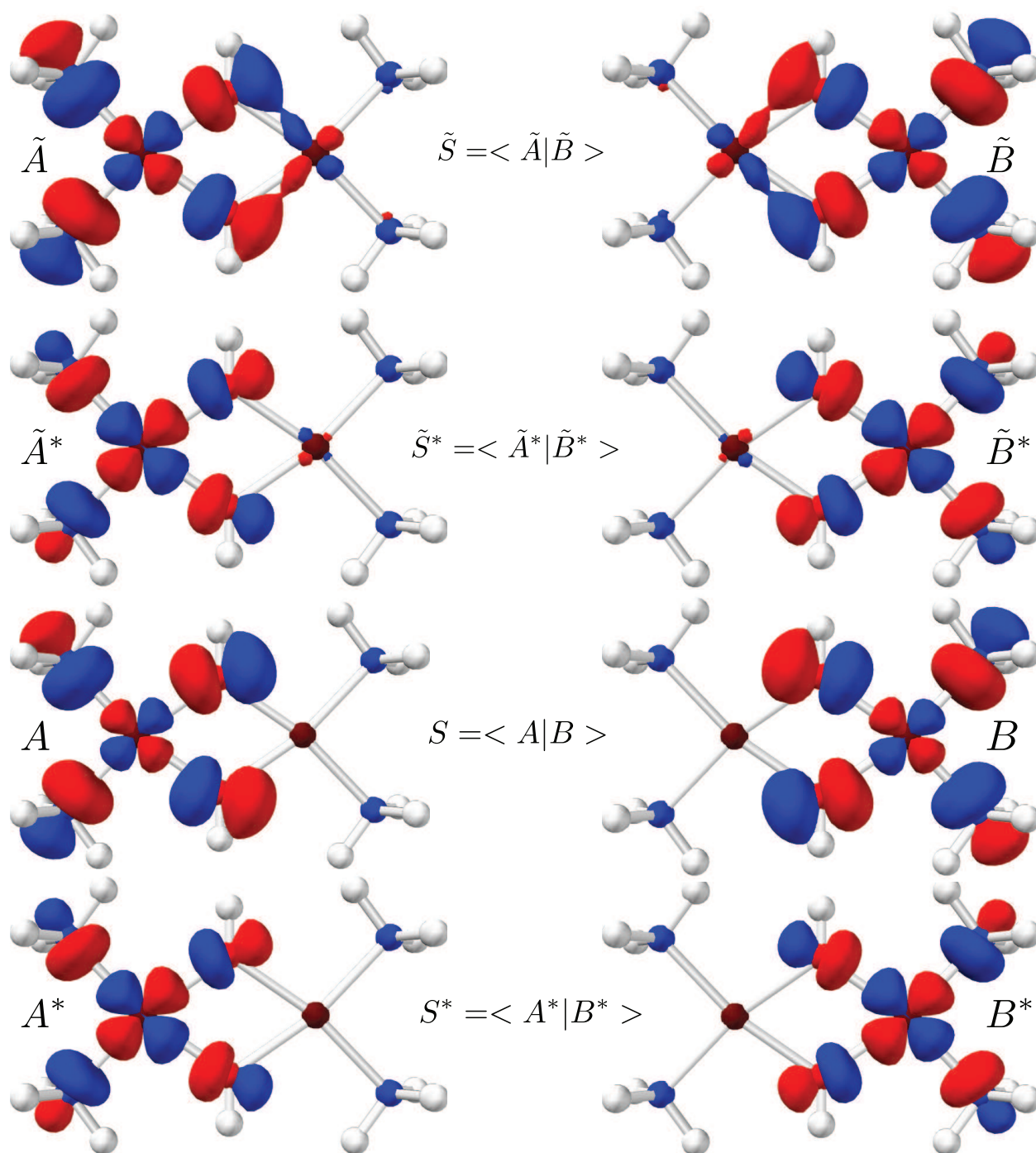


FIGURE 3.5: Représentation des orbitales magnétiques BS occupées  $\{\tilde{A}, \tilde{B}\}$  et vides  $\{\tilde{A}^*, \tilde{B}^*\}$  ainsi que des orbitales magnétiques naturelles occupées  $\{A, B\}$  et vides  $\{A^*, B^*\}$  pour le dimère de cuivre ponté hydroxo. La valeur de l'iso-surface est fixée à 0,05 (ua). Pour représenter les orbitales magnétiques, nous utilisons un programme Python « maison » dont les principes et le code source sont détaillés dans le chapitre 6.

TABLE 3.3: Recouvrement entre les orbitales magnétiques naturelles occupées  $S$  ( $S^*$  à partir des orbitales vides) et recouvrement entre les orbitales magnétiques BS occupées  $\tilde{S}$  ( $\tilde{S}^*$  à partir des orbitales vides) en fonction de l'angle  $\theta=\text{Cu-O-Cu}$  (en  $^\circ$ ) pour le dimère de cuivre ponté hydroxo.

$\theta$	$S$	$\tilde{S}$	$S^*$	$\tilde{S}^*$
106,6	0,401	-0,186	0,088	-0,240
104,6	0,399	-0,171	0,086	-0,227
102,6	0,393	-0,156	0,083	-0,212
100,6	0,385	-0,140	0,081	-0,197
98,6	0,382	-0,125	0,079	-0,183
96,6	0,377	-0,110	0,076	-0,168
94,6	0,376	-0,095	0,073	-0,155

très différentes avec des pentes positives incompatibles avec l'équation **3.9**. On constate donc ici un problème majeur dans le fait de vouloir quantifier le terme anti-ferromagnétique originel de Kahn sur la base du seul état VB covalent. Or ce dernier avait négligé la contribution ionique. On reconsidère donc l'harmonisation proposée des trois approches MO, VB et BS (partie **2.1.7**) en tenant compte du fait que  $x = \Delta_{gu} = -U(S - \mathcal{X}/U)$ . En exprimant la fonction singulet VB de Weinbaum (**Eq. 2.51**) à partir des orbitales BS (**Eq. 3.1**), on obtient facilement que  $-x/U = 2\mu$ , soit  $\Delta_{gu} = -U\tilde{S}$ . On montre alors que l'équation **2.16** s'exprime ainsi :

$$J^{VB} \approx 2j - \Delta_{gu}\tilde{S} \quad (3.10)$$

Ceci devient l'expression corrigée de Kahn tenant compte du terme ionique qu'il avait omis. Les droites représentant la variation de  $J^{BS}$  en fonction de  $\Delta_{gu}\tilde{S}$  et  $\Delta_{gu}^*\tilde{S}^*$  sont maintenant comparables avec des pentes de l'ordre de -1. Le tableau **3.4** reporte les différents paramètres d'ajustements de  $J^{BS}$  pour différents dimères de cuivre idéalisés. Les valeurs des coefficients directeurs sont très dispersés lorsqu'on utilise le recouvrement entre les orbitales naturelles ( $S$  ou  $S^*$ ). Par contre, lorsque l'on utilise le recouvrement entre les orbitales BS ( $\tilde{S}$  ou  $\tilde{S}^*$ ), les pentes sont comparables et proches de -1. Cette dernière remarque vérifie quantitativement la formule de Kahn en nous retournant numériquement la variation de la partie antiferromagnétique de l'échange égale à  $-\Delta_{gu}\tilde{S}$  (respectivement  $-\Delta_{gu}^*\tilde{S}^*$  lorsque l'on utilise les orbitales vides). Ce modèle VB traduit bien le calcul DFT-BS. Les valeurs des ordonnées à l'origine que l'on interprète comme l'intégrale d'échange  $2j$  paraissent aussi plus raisonnables lorsque l'on utilise le recouvrement BS, particulièrement  $2j^*$  qui sont toutes positives comparées à celles obtenues avec le modèle de Hoffmann (cf. section **3.3.1**).

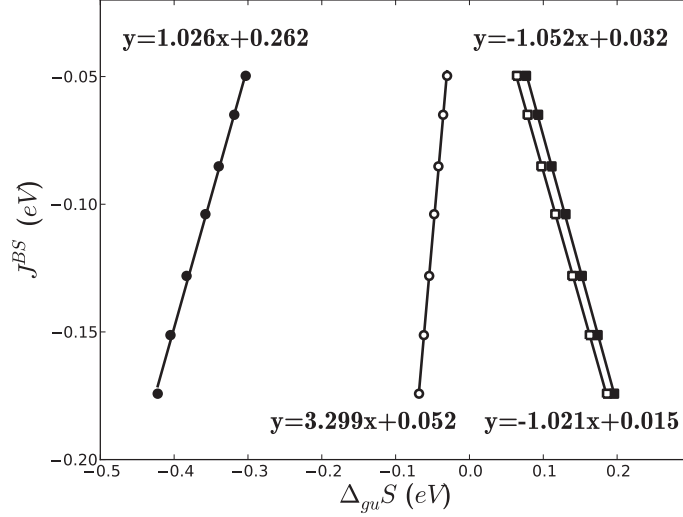


FIGURE 3.6: Graphique représentant la variation de l'interaction d'échange calculée par DFT-BS  $J^{BS}$  (en eV) en fonction du produit  $\Delta_{gu}S$  ( $\Delta_{gu}S = \bullet R^2 = 0,998$ ;  $\Delta_{gu}^*S^* = \circ R^2 = 0,999$ ;  $\Delta_{gu}\tilde{S} = \blacksquare R^2 = 1,0$ ;  $\Delta_{gu}^*\tilde{S}^* = \blacksquare R^2 = 1,0$ ) pour le dimère de cuivre ponté hydroxo.

TABLE 3.4: Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement par application de la formule originelle de Kahn (**Eq. 3.9**) et de sa version corrigée (**Eq. 3.10**). Les valeurs des ordonnées à l'origine  $2j$  sont données en  $cm^{-1}$ .

	Orbitales occupées				Orbitales vides			
	$J^{BS} = f(\Delta_{gu}S)$		$J^{BS} = f(\Delta_{gu}\tilde{S})$		$J^{BS} = f(\Delta_{gu}^*S^*)$		$J^{BS} = f(\Delta_{gu}^*\tilde{S}^*)$	
pont	<i>pen</i>	$2j$	<i>pen</i>	$2j$	<i>pen</i>	$2j^*$	<i>pen</i>	$2j^*$
hydroxo	1,03	2113	-1,05	232	3,30	419	-1,02	121
azido	0,59	3864	-0,87	250	1,77	444	-1,48	436
methoxo	0,77	4581	-1,18	-169	3,04	629	-1,01	24
aquo	2,21	444	-0,86	137	10,50	186	-0,95	40

Cette simple étude du modèle de Kahn, étendu pour incorporer la contribution ionique via les orbitales BS de type Coulson-Fisher, ne fait pas explicitement appel au paramètre  $U$  (écart covalent-ionique). Tous les paramètres nécessaires sont issus des calculs DFT triplet ( $\Delta_{gu}$  et  $\Delta_{gu}^*$ ) et BS ( $\tilde{S}$ ,  $\tilde{S}^*$ ) et le tableau **3.4** montre que les paramètres issus des orbitales LUMOs sont les plus pertinents. De plus, cette étude, montre que la variation de la partie anti-ferromagnétique de  $J^{BS}$  est bien reproduite par le terme  $-\Delta_{gu}^* \tilde{S}^*$ , et donc qu'une description purement VB des états singulet et triplet est très bien adaptée pour constituer un point de départ de l'analyse détaillée de l'interaction d'échange. Ce sera notre parti pris pour le modèle « 3 sites - 4 électrons » développé dans le chapitre 4 de cette thèse.

### 3.3.3 Le modèle de Noodleman

Le modèle de Noodleman développé au chapitre 2 permet de relier la variation de la partie anti-ferromagnétique de l'interaction d'échange au carré du recouvrement entre les orbitales magnétiques (**Eq. 2.49**). La conclusion de la section précédente nous amène cependant à considérer directement le recouvrement  $\tilde{S}$  (ou  $\tilde{S}^*$ ) dans cette section (cf. **Eq. 2.54c**) :

$$J^{BS} = 2j - U\tilde{S}^2 \quad (3.11)$$

Pour illustrer la différence, nous allons cependant aussi utiliser  $S$  (et  $S^*$ ). Nous réaliserons dans cette sous-partie les ajustements de  $J^{BS}$  en fonction du carré du recouvrement afin d'estimer la valeur de la différence d'énergie entre la configuration covalente et la configuration ionique  $U$ . Ces ajustements sont donc faits à la fois avec le recouvrement entre les orbitales magnétiques naturelles ( $S$  et  $S^*$ ) mais surtout avec le recouvrement entre les orbitales magnétiques BS ( $\tilde{S}$  et  $\tilde{S}^*$ ).

TABLE 3.5: Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement ( $U$  en eV et  $2j$  en  $cm^{-1}$ ) par application de la formule de Noodleman (**Eq. 2.49**).

	Orbitales occupées				Orbitales vides			
	$J^{BS} = f(S^2)$		$J^{BS} = f(\tilde{S}^2)$		$J^{BS} = f(S^{*2})$		$J^{BS} = f(\tilde{S}^{*2})$	
pont	$U$	$2j$	$U$	$2j$	$U^*$	$2j^*$	$U^*$	$2j^*$
hydroxo	5,69	6025	4,91	-56	52,67	1911	3,71	315
azido	3,23	12244	8,49	282	18,60	4089	3,05	944
methoxo	2,95	10453	8,69	-766	41,74	3267	3,45	468
aquo	-10,88	-298	2,76	40	-413,76	-911	3,39	65

La variation de  $J^{BS}$  en fonction des différents recouvrements pour le dimère de cuivre ponté hydroxo est représentée sur la figure **3.7**. On constate d'après le tableau **3.5** qui rassemble les paramètres extraits par application du modèle de Noodleman pour toute une série de dimères de cuivre idéalisés que les ajustements de  $J^{BS}$  en fonction du recouvrement entre les orbitales magnétiques na-

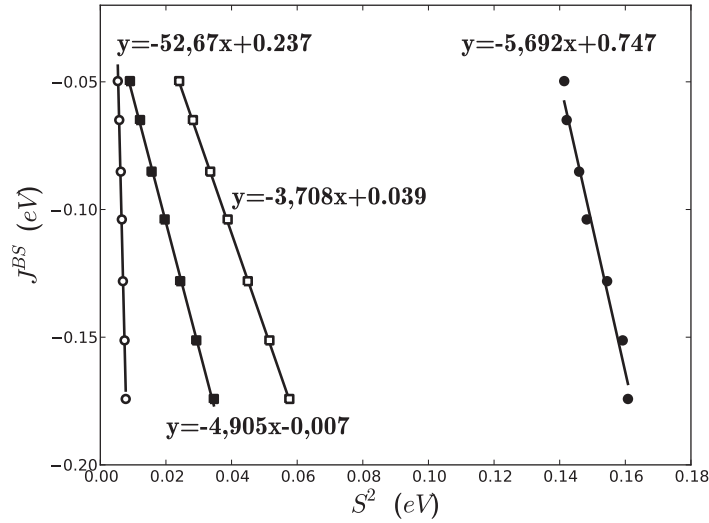


FIGURE 3.7: Graphique représentant la variation de l'interaction d'échange calculée par DFT-BS  $J^{BS}$  (en eV) en fonction du carré du recouvrement  $S^2$  ( $S^2 = \bullet R^2 = 0,981$ ;  $S^{*2} = \circ R^2 = 0,990$ ;  $\tilde{S}^2 = \blacksquare R^2 = 0,999$ ;  $\tilde{S}^{*2} = \square R^2 = 1,0$ ) pour le dimère de cuivre ponté hydroxo.

turelles ( $S$  et  $S^*$ ) nous donnent des valeurs de  $U$  trop grandes (voire absurdes : cas de l'aquo), et des ordonnées à l'origine élevées et irréalistes. Les paramètres extraits des corrélations de  $J^{BS}$  en fonction de  $\tilde{S}^2$  semblent plus corrects bien qu'assez forts. Seuls les paramètres extraits des ajustements entre  $J^{BS}$  et  $\tilde{S}^{*2}$  semblent homogènes et cohérents. De plus, dans ce dernier cas, les ordonnées à l'origine ( $2j^*$ ) sont assez faibles. On peut aussi ajouter que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont tous très proches de l'unité dans le cas des ajustements  $J^{BS} = f(\tilde{S}^{*2})$  (voir **Appendice** page 105). Il est frappant enfin que  $2j^*$  (Kahn) soit toujours inférieur à  $2j^*$  (Noodleman), tandis que  $U^*$  (Hoffmann)  $\approx U^*$  (Noodleman).

Notons seulement ici qu'à la différence du modèle de Kahn (sans paramètre d'ajustement autre que  $2j$ ), le modèle de Noodleman, dans sa version « 2 sites - 2 électrons » contient une variable d'ajustement (autre que  $2j$ ), à savoir  $U$ .

### 3.3.4 Cas des dimères de cuivre réels

Nous allons maintenant appliquer les modèles standards à des dimères de cuivre « réels ». Nous avons montré précédemment que les valeurs des paramètres extraits à partir des orbitales vides paraissent plus cohérentes et homogènes. Par conséquent, nous utiliserons ici uniquement les orbitales vides afin de calculer les valeurs de l'écart d'énergie entre les SOMOs  $\Delta_{gu}^*$ . De plus, nous avons aussi constaté que le recouvrement entre les orbitales magnétiques BS paraît mieux reproduire le calcul DFT-BS. Ainsi, nous utiliserons uniquement le recouvrement entre les orbitales magnétiques BS vides  $\tilde{S}^*$ . Les résultats des différents ajustements de  $J^{BS}$  en fonction de  $\Delta_{gu}^{*2}$ ,  $\Delta_{gu}^* \tilde{S}^*$  et  $\tilde{S}^{*2}$  sont reportés dans le tableau 3.6.

Pour les dimères de cuivre pontés acétate et chloro, par application de la formule de Noodleman, on retrouve des valeurs de  $U$  compatibles avec celles obtenues dans le cas de dimères idéalisés ( $\sim 3,50$

TABLE 3.6: Tableau récapitulatif des paramètres d’ajustement par application de la formule de Hoffmann (**Eq. 2.9**), Kahn (**Eq. 3.10**) et Noodleman (**Eq. 2.49**). Les valeurs de  $U$  sont données en eV et les valeurs des ordonnées à l’origine  $2j$  sont données en  $cm^{-1}$ .

	Hoffmann		Kahn		Noodleman	
	$U^*$	$2j^*$	<i>pen</i>	$2j^*$	$U^*$	$2j^*$
Acétate	2,66	-97	-1,10	-32	3,63	8
Chloro	2,19	194	-1,09	274	3,10	532
Papen	1,29	218	-1,14	218	1,66	210

eV). Avec la formulation de Hoffmann, les valeurs de  $U$  obtenues pour les dimères de cuivre pontés acétate et chloro sont légèrement plus faibles ( $\sim 2,50$  eV). En ce qui concerne le dimère de cuivre *papen*, par application des formules de Hoffmann et Noodleman, on trouve des valeurs de  $U \sim 1,50$  eV. Le modèle de Kahn nous restitue dans tous les cas des pentes proches de -1.

La faible valeur de  $U$  obtenue dans le cas du dimère de cuivre *papen* peut s’expliquer par le fait que la structure chimique de ce dimère permet, via les ligands externes (pyridine), une plus grande délocalisation de l’orbitale magnétique que dans le cas des autres dimères de cuivre (nous reviendrons sur la description de ces orbitales dans la section **Discussion** en fin de chapitre). Ces résultats sont cependant du bon ordre de grandeur et on peut conclure que la méthode d’extraction des paramètres par des corrélations magnéto-structurales est robuste.

### 3.3.5 Synthèse

Les modèles de Hoffmann et Noodleman nous fournissent des estimations de la différence d’énergie entre la configuration covalente et la configuration ionique  $U$ . D’après le tableau **3.7**, on constate que les valeurs de  $U$  obtenues avec les orbitales occupées sont assez dispersées (de 2,30 à 8,70 eV). En revanche, les valeurs de  $U^*$  obtenues à partir des orbitales vides sont homogènes avec pour valeur moyenne 3,45 eV. Mais, à ce niveau, ce ne sont que des variables d’ajustement ne décrivant qu’une valeur effective du transfert de charge inter-site.

TABLE 3.7: Tableau récapitulatif des paramètres d’ajustement par application des formules de Hoffmann (**Eq. 2.9**) et de Noodleman (**Eq. 2.49**). Les valeurs  $U$  sont déduites des ajustements de  $J^{BS}$  en fonction de  $\Delta_{gu}^2$  et  $\tilde{S}^2$  et les valeurs  $U^*$  sont déduites des ajustements de  $J^{BS}$  en fonction de  $\Delta_{gu}^{*2}$  et  $\tilde{S}^{*2}$ . Toutes les valeurs sont en eV.

	Hoffmann		Noodleman	
	$U$	$U^*$	$U$	$U^*$
pont				
hydroxo	3,68	3,46	4,91	3,71
azido	5,12	Ind.	8,49	3,05
methoxo	3,92	3,31	8,69	3,45
aquo	2,29	3,78	2,76	3,39

En ce qui concerne les paramètres extraits à partir de la formule de Kahn, nous avons vérifié quantitativement qu'en utilisant les orbitales magnétiques BS, on retrouve bien une dépendance anti-ferromagnétique égale à l'opposé du produit  $\Delta_{gu}\tilde{S}$ , ce qui illustre la robustesse conceptuelle de l'approche de Kahn.

Il faut retenir de ces applications que nous utilisons un modèle minimal (« 2 sites - 2 électrons ») uniquement basé sur les orbitales magnétiques. Ces orbitales magnétiques sont en réalité construites par interactions multiples entre les différentes orbitales atomiques constituant le système chimique. Le système complexe de départ est donc pour le moment traité de manière globale. Le paramètre  $U$  n'est en fait qu'un paramètre effectif qui contient différentes contributions implicites (transfert métal-métal, ligand-métal, etc.) qui ne sont pas prises en compte explicitement dans ces modèles.

On constate que le recouvrement entre les orbitales magnétiques naturelles ( $S$  et  $S^*$ ) est quasi constant et ne permet pas de décrire la variation correcte de l'interaction d'échange calculée par DFT-BS. Le recouvrement entre les orbitales magnétiques BS ( $\tilde{S}$  et  $\tilde{S}^*$ ) restitue bien cette variation.

On démontre enfin l'avantage qu'il y a à travailler avec les orbitales moléculaires vides (LUMOs), ces dernières n'étant pas dispersées comme le sont les orbitales occupées. Elles nous fournissent des valeurs de l'écart entre les SOMOs ( $\Delta_{gu}^*$ ) et du recouvrement ( $\tilde{S}^*$ ) beaucoup plus faibles.

Nous avons aussi montré que l'on peut extraire les paramètres autant sur des dimères de cuivre idéalisés que sur des dimères de cuivre réels. Les paramètres obtenus dans ce dernier cas sont cohérents et les valeurs relatives de  $U$  peuvent être expliquées par l'analyse de l'orbitale magnétique BS (localisation / délocalisation).

Finalement le bon accord entre le modèle de Kahn et les calculs traduit le fait que le formalisme de symétrie brisée est bien avant tout, conceptuellement, un formalisme de type VB comme en témoigne d'ailleurs le titre de l'article de Noodleman de 1981 : *Valence Bond description of anti-ferromagnetic coupling in transition metal dimers* [40]. Dans ce qui suit maintenant, nous allons développer ce lien formel entre liaison de valence et symétrie brisée.

## 3.4 La contribution covalent-ionique

La présente analyse [41] constitue une extension du modèle de Kahn en prenant en compte l'interaction de configuration entre le singulet covalent et le singulet ionique au niveau VB (**Eq. 2.22**). Toujours dans la limite « 2 sites - 2 électrons », nous souhaitons développer un modèle purement VB. Nous montrerons dans un premier temps que l'interaction de configuration entre la contribution covalente et la contribution ionique se traduit par une délocalisation de l'orbitale magnétique BS. C'est en effet ce que l'on constate déjà par le calcul or il est bien connu qu'un calcul DFT tend à exagérer la délocalisation de l'orbitale magnétique et donc le poids de la contribution ionique. Nous avons montré que par la prise en compte de cette délocalisation, deux différentes contributions de recouvrement apparaissent ( $S$  et  $\tilde{S}$  : **Eq. 3.2**). Nous verrons comment cette remarque lève la contrainte de stricte orthogonalité introduite par Kahn dans la recherche de coupleurs ferromagnétiques et ajoute un nouveau degré de liberté. Nous montrerons comment le calcul DFT-BS nous fournit des paramètres effectifs que l'on peut ensuite utiliser pour reconstruire la constante d'échange. Nous proposerons une formulation alternative de la constante d'échange sous sa forme VB de manière exacte. Cette



dernière décomposition de la constante d'échange fera apparaître deux classes de systèmes, l'une potentiellement ferromagnétique et l'autre plutôt anti-ferromagnétique suivant la topologie du ligand pontant.

### 3.4.1 Fonctions de Coulson-Fisher / Weinbaum

Il est aisé de montrer que la fonction d'onde de l'état singulet Coulson-Fisher  $\Psi_{CF}$  (Eq. 3.1) est équivalente à une fonction d'onde de l'état singulet de la forme Weinbaum  $\Psi_W$  faisant apparaître la fonction d'onde covalente (2.10) et la fonction d'onde ionique (2.18) sous leur forme VB. Afin de simplifier les expressions, nous mettons de côté la partie de spin et nous considérons uniquement la fonction de l'état singulet ionique symétrique  ${}^1\Psi_{MM}^g$  que l'on notera  ${}^1\Psi_{MM}$ . On peut alors écrire :

$${}^1\Psi_{CF} = \frac{\tilde{A}\tilde{B} + \tilde{B}\tilde{A}}{\sqrt{2(1 + \tilde{S}^2)}} = \frac{{}^1\Psi_{COV} + c({}^1\Psi_{MM})}{\sqrt{1 + c^2 + 2c\Omega}} = {}^1\Psi_W \quad (3.12)$$

avec  $c = 2\lambda\mu/(\lambda^2 + \mu^2)$  et en posant le recouvrement  $\Omega = \langle {}^1\Psi_{COV} | {}^1\Psi_{MM} \rangle = 2S/(1 + S^2)$ . On constate que le poids de la contribution ionique  $c$  est directement relié à la délocalisation de l'orbitale magnétique BS  $\mu$  sous sa forme CF. De la même façon, nous pouvons développer les orbitales magnétiques BS sur la base des orbitales magnétiques orthogonales sous une forme Coulson-Fisher :

$$\tilde{A} = \delta a + \gamma b \quad \tilde{B} = \gamma a + \delta b \quad (3.13)$$

Rappelons la forme des fonctions d'ondes de l'état singulet covalent et ionique exprimées sur la base des orbitales magnétiques orthogonales (on considère seulement la fonction d'onde symétrique ionique  ${}^1\Phi_{MM}^g \equiv {}^1\Phi_{MM}$ ) :

$$\begin{aligned} {}^1\Phi_{COV} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\bar{b}| + |b\bar{a}|) \\ {}^1\Phi_{MM} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\bar{a}| + |b\bar{b}|) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Ceci a pour conséquence, toujours dans le formalisme de Weinbaum :

$${}^1\Psi_{CF} = \frac{{}^1\Phi_{COV} + c'({}^1\Phi_{MM})}{\sqrt{1 + c'^2}} = {}^1\Phi_W \quad (3.15)$$

avec  $c' = 2\delta\gamma$ . En utilisant les relations de l'**Appendice** (page 104) reliant les orbitales magnétiques naturelles  $\{A, B\}$  aux orbitales magnétiques orthogonales  $\{a, b\}$ , on montre :

$$\begin{cases} \delta = \lambda p + \mu q \\ \gamma = \lambda q + \mu p \end{cases} \quad (3.16)$$



En utilisant l'équation de normalisation de la fonction de CF exprimée sur la base des orbitales magnétiques naturelles (**Eq. 3.1**) et la formule du recouvrement (**Eq. 3.2**), on trouve une relation permettant de relier le poids de la contribution ionique en fonction du recouvrement :  $c' = \tilde{S}$ . Par transformation des fonctions d'ondes covalente et ionique exprimées sur la base des orbitales magnétiques non-orthogonale  $\{A, B\}$  en fonction des fonctions d'ondes exprimées sur la base des orbitales magnétiques orthogonales  $\{a, b\}$ , on montre l'égalité suivante :

$$c' = \frac{c + S}{1 + cS} \quad (3.17)$$

tirée de l'identité suivante (VB $\leftrightarrow$ MO) :

$${}^1\Psi_W = \frac{{}^1\Psi_{COV} + c({}^1\Psi_{MM})}{\sqrt{1 + c^2 + 2c\Omega}} = {}^1\Psi_{CF} = \frac{{}^1\Phi_{COV} + c'({}^1\Phi_{MM})}{\sqrt{1 + c'^2}} = {}^1\Phi_W \quad (3.18)$$

Pour conclure, que l'on se place dans le formalisme des orbitales moléculaires (OMOs) ou dans celui de la liaison de valence (NMOs), en développant la fonction d'onde CF, on trouve que les formalismes sont équivalents (**Fig. 3.8**). Le développement de la fonction d'onde CF consiste à prendre en compte la contribution ionique, ce qui est équivalent à la méthode d'interaction de configuration.

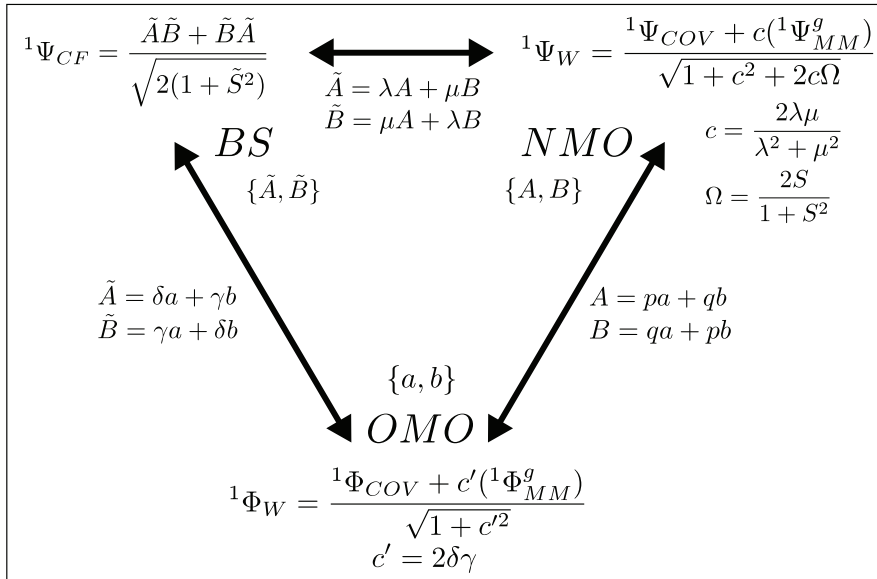


FIGURE 3.8: Représentation schématique des transformations entre fonction d'onde BS et fonction d'onde Weinbaum sur la base des orbitales magnétiques orthogonales (OMOs) et non-orthogonales (NMOs). Les coefficients  $\{p, q\}$  sont définis dans l'**Appendice** (page 104).

### 3.4.2 Énergies de Coulson-Fisher / Weinbaum

Dans cette approche, on cherche à exprimer l'interaction d'échange en prenant en compte explicitement le poids de la contribution ionique  $c$  ( $\sim \mu$ ). Le formalisme est développé en partant des fonctions

d'ondes exprimées sur la base des orbitales magnétiques non-orthogonales. Le principe est de calculer l'énergie de l'état covalent corrigé de la contribution ionique puis par différence de cette énergie optimisée avec l'énergie de l'état triplet, on obtient une expression de l'interaction d'échange. On transforme ensuite les intégrales sur la base des orbitales magnétiques non-orthogonales en intégrales définies sur la base des orbitales magnétiques orthogonales.

On part de la relation entre la fonction d'onde CF-BS présentée dans la section précédente (**Eq. 3.12**). L'énergie correspondante s'exprime ainsi (on met ici de coté la multiplicité de spin en exposant afin de simplifier les expressions :  ${}^1E_{CF} \equiv E_{CF}$ , etc.) :

$$E_{CF} = \frac{E_{COV} + c^2 E_{MM} + 2c E_{mix}}{1 + c^2 + 2c\Omega} \quad (3.19)$$

avec  $E_{mix} = \langle \Psi_{COV} | \mathcal{H} | \Psi_{MM} \rangle$ . Par application du principe variationnel ( $\partial E_{CF} / \partial c = 0$ ), on trouve la relation d'optimisation suivante :

$$c = \frac{\mathcal{U} - \sqrt{\mathcal{U}^2 - 4\mathcal{U}\Omega x + 4x^2}}{2(x - \mathcal{U}\Omega)} \quad (3.20)$$

en posant  $x = E_{mix} - \Omega E_{COV}$  et on rappelle que  $\mathcal{U} = E_{MM} - E_{COV}$ . Il est possible d'inverser cette relation afin d'obtenir la contrainte d'optimisation à appliquer à la variable  $x$  :

$$x = \frac{-c\mathcal{U}(1 + c\Omega)}{1 - c^2} \quad (3.21)$$

On injecte maintenant la relation d'optimisation (**Eq. 3.20**) dans l'équation de l'énergie (**Eq. 3.19**) ce qui nous donne l'énergie de l'état singulet prenant en compte l'interaction de configuration avec la contribution ionique (MM) :

$$E_{CF} = E_{COV} - \frac{\mathcal{U}c^2}{1 - c^2} \quad (3.22)$$

On peut exprimer la précédente équation en fonction des variables  $\{\lambda, \mu\}$  (cf. au dessous de l'**Eq. 3.12**). Cela nous donne, avec la relation  $\mathcal{U} = U(1 - S^2)(1 + S^2)$  (en utilisant les relations données dans l'**Appendice**, page 64) :

$$E_{CF} = E_{COV} - \frac{4\lambda^2 \mu^2 U (1 - S^2)^2}{(1 + S^2)(1 - \tilde{S}^2)} \quad (3.23)$$

Par différence entre cette énergie optimisée de l'état singulet et l'énergie de l'état triplet, on

trouve l'expression de l'interaction d'échange corrigée du terme ionique :

$$J = {}^1E_{COV} - {}^3E_{COV} - \frac{4\lambda^2\mu^2U(1-S^2)^2}{(1+S^2)(1-\tilde{S}^2)} \quad (3.24)$$

On utilise maintenant les relations présentées dans les équations **2.12** afin d'explicitier la différence  ${}^1E_{COV} - {}^3E_{COV}$ . Ces équations nous donnent l'énergie de l'état singulet et de l'état triplet en fonction des intégrales définies sur la base des orbitales non-orthogonales. On transforme ensuite ces expressions en fonction des intégrales définies sur la base des orbitales magnétiques orthogonales (**Appendice**, page **64**). La relation de l'interaction d'échange précédente (**Eq. 3.24**) s'exprime alors comme :

$$J = 2j + \frac{US^2}{1+S^2} + \frac{4S(\beta+l)}{1+S^2} - \frac{4\lambda^2\mu^2U(1-S^2)^2}{(1+S^2)(1-\tilde{S}^2)} \quad (3.25)$$

Dans cette équation, nous connaissons les valeurs de  $\{\lambda, \mu\}$ , les recouvrements  $S$  et  $\tilde{S}$  mais nous n'avons pas de relation qui nous permette de déterminer simplement les intégrales  $\beta$  et  $l$  (hormis l'approximation  $\Delta_{gu} \approx 2(\beta+l)$ ).

Il est possible cependant de retranscrire ce formalisme dans la limite des orbitales magnétiques orthogonales. La méthode est la même mais en partant de l'expression Weinbaum exprimée sur la base des orbitales magnétiques orthogonales (**Eq. 3.15**). On trouve alors la relation d'optimisation suivante :

$$x' = E_{mix'} = 2(\beta+l) = \frac{-U\tilde{S}}{1-\tilde{S}^2} \quad (3.26)$$

avec  $x'$  comme paramètre d'optimisation et  $E_{mix'} = \langle \Phi_{COV} | \mathcal{H} | \Phi_{MM} \rangle$ . En remplaçant cette condition dans l'équation de l'interaction d'échange (**Eq. 3.25**), on obtient finalement une expression uniquement développée sur les variables  $\{\lambda, \mu\}$ ,  $S$  et  $\tilde{S}$ , toutes faciles à extraire d'un calcul DFT-BS :

$$J^{full-VB} = 2j - \underbrace{\frac{US^2}{1+S^2} \left( \frac{1+\tilde{S}^2}{1-\tilde{S}^2} \right)}_X - \underbrace{\frac{4\lambda\mu SU}{1+S^2} \left( \frac{1-S^2}{1-\tilde{S}^2} \right)}_Y - \underbrace{\frac{4\lambda^2\mu^2U(1-S^2)^2}{(1+S^2)(1-\tilde{S}^2)}}_Z \quad (3.27)$$

Il nous reste cependant les variables  $U$  et  $2j$  de valeurs inconnues. Nous introduisons dans l'équation **3.27** les notations  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  afin de rappeler les différentes contributions de  $J^{full-VB}$  plus tard dans le travail. La constante d'échange  $J^{full-VB}$  contient la contribution ferromagnétique résiduelle  $2j$  qui est positive. La composante  $X$  est strictement négative et est proportionnelle au carré du recouvrement entre les orbitales magnétiques naturelles ( $S^2$ ) : cette composante provient de la contribution covalente. La composante  $Z$  est strictement négative et est proportionnelle à  $\mu^2$  ( $\lambda \approx 1$ ). Cette composante  $Z$  provient de la contribution ionique. Enfin la composante  $Y$  est propor-

tionnelle à  $\mu S$ . Ce qui est nouveau ici, c'est que nous ne pouvons pas prédire a priori le signe de cette dernière contribution : elle peut être ferromagnétique comme anti-ferromagnétique suivant la topologie du ligand pontant (signe de  $S$ ) et le signe du poids de la contribution ionique (signe de  $\mu$ ). Nous allons maintenant voir comment relier la constante d'échange calculée par DFT-BS ( $J^{BS}$ ) à cette constante d'échange sous sa forme VB ( $J^{full-VB}$ ).

### 3.4.3 Lien avec la symétrie brisée

Nous venons d'introduire une formulation de l'interaction d'échange purement valence bond exprimée en fonction des intégrales basées sur les orbitales magnétiques orthogonales. Pour faire le lien avec le calcul DFT-BS, il nous faut maintenant démontrer au même niveau la formulation BS de l'interaction d'échange. Cette relation s'obtient tout comme nous l'avons vu dans la section **2.1.6.2** mais cette fois ci en développant les orbitales magnétiques BS sous leur forme CF (**Eq. 3.1**) :

$$\Psi_{BS} = |\tilde{A}\tilde{B}| \quad (3.28)$$

On calcule l'énergie correspondante :  $\tilde{E}_{BS} = 2\tilde{\alpha} + \tilde{k}$ , et on transforme les intégrales développées sur la base des orbitales CF-BS en intégrales développées sur la base des orbitales magnétiques orthogonales (**Appendice** page **105**). Après optimisation, on peut exprimer l'interaction d'échange BS :

$$J^{BS} = \frac{2(\tilde{E}_{BS} - \tilde{E}_T)}{1 + \tilde{S}^2} = \frac{2j(1 - \tilde{S}^2) - U\tilde{S}^2}{1 + \tilde{S}^2} \quad (3.29)$$

On retrouve la formulation originale de Noodleman (**Eq. 2.49**), mais exprimée de manière exacte pour des orbitales magnétiques BS partiellement délocalisées. La différence, ici, c'est que le recouvrement comprend la contribution ionique : c'est  $\tilde{S}$  et non pas  $S$  qui apparaît dans la formule. Par ajustement de  $J^{BS}$  en fonction de  $\tilde{S}^2$ , on peut déterminer les valeurs de  $U$  et  $2j$  (cf. section **3.3.3**). Au deuxième ordre des perturbations en  $\tilde{S}$  ( $\tilde{S}^2 \ll 1$ ), l'équation précédente devient :

$$J^{BS} \approx 2j - U\tilde{S}^2 \approx 2j - US^2 - 4\lambda\mu SU - 4\lambda^2\mu^2U \quad (3.30)$$

On retrouve l'équation **3.27** développée à l'ordre 2 des perturbations en  $\tilde{S}$ . Dans cette limite, l'équation **3.27** nous permet donc une décomposition de l'interaction d'échange calculée par DFT (**Eq. 3.29**) en fonction des contributions  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ .

### 3.4.4 Application à H-He-H ainsi qu'aux dimères de cuivre(II)

Nous allons maintenant appliquer le formalisme développé dans cette première analyse de l'interaction d'échange. Nous verrons comment extraire les paramètres que nous utiliserons afin de reconstruire les constantes d'échange. Nous commencerons par l'étude de H-He-H, avant de passer

aux dimères de cuivre idéaux. Puis nous étendrons l'analyse à des dimères de cuivre réels.

### 3.4.4.1 Méthodologie

Comme nous l'avons constaté dans l'application des modèles standards, il est souvent plus facile de repérer les orbitales magnétiques en les lisant indirectement dans les orbitales moléculaires vides et les résultats obtenus sont beaucoup plus cohérents. Les recouvrements seront donc calculés sur la base des orbitales vides comme  $S^* = \langle A^* | B^* \rangle$  et  $\tilde{S}^* = \langle \tilde{A}^* | \tilde{B}^* \rangle$  (respectivement **Eqs. 3.5** et **3.3**). Il faut maintenant relier les différentes variables construites à partir des orbitales occupées aux variables extraites à partir des orbitales vides. Pour cela, nous exprimons l'orbitale magnétique<sup>2</sup> BS vide  $\tilde{B}^*$ , miroir de l'orbitale magnétique BS occupée  $\tilde{A}$  (**Fig. 3.3** droite) sous sa forme CF :

$$\tilde{B}^* = \mu^* A + \lambda^* B \quad (3.31)$$

Les contraintes d'orthogonalité et de norme nous donnent les relations suivantes :

$$\begin{cases} \langle \tilde{A} | \tilde{B}^* \rangle = \lambda \mu^* + \mu \lambda^* + (\mu \mu^* + \lambda \lambda^*) S = 0 \\ \langle \tilde{B}^* | \tilde{B}^* \rangle = \lambda^{*2} + \mu^{*2} + 2\lambda^* \mu^* S = 1 \end{cases} \quad (3.32)$$

On peut alors exprimer les coefficients  $\{\lambda, \mu\}$  des HOMOs en fonction des coefficients  $\{\lambda^*, \mu^*\}$  des LUMOs :

$$\begin{cases} \lambda = \frac{\lambda^* + \mu^* S}{\sqrt{1 - S^2}} \\ \mu = -\frac{\mu^* + \lambda^* S}{\sqrt{1 - S^2}} \end{cases} \quad (3.33)$$

On constate que  $\mu^*$  est généralement de signe opposé à  $\mu$ . Nous savons maintenant reconstruire les coefficients  $\{\lambda, \mu\}$ , peu fiables s'ils étaient lus directement dans le fichier DFT-BS, (cf. section **3.2.2**), à partir des coefficients  $\{\lambda^*, \mu^*\}$ . En utilisant les relations précédentes, on montre facilement que  $\tilde{S} = -\tilde{S}^*$ .

On peut résumer la procédure :

- (i) A partir de l'orbitale vide  $\tilde{B}^*$ , on extrait le rapport  $m^* = \mu^*/\lambda^*$  et on calcule le recouvrement  $\tilde{S}^*$  (**Eq. 3.3**).
- (ii) On calcule le recouvrement  $S^* = f(m^*, \tilde{S}^*)$  selon l'équation **3.5**.
- (iii) On calcule les coefficients  $\{\lambda^*, \mu^*\} = f(S^*, \tilde{S}^*)$  à partir de l'équation **3.4**.
- (iv) On reconstruit les coefficients  $\{\lambda, \mu\}$  (**Eq. 3.33**) et les recouvrements  $\tilde{S} = -\tilde{S}^*$  et  $S = S^*$ .

Le calcul DFT-BS nous donne la valeur de l'interaction d'échange  $J^{BS}$ . Par l'ajustement de  $J^{BS}$  en fonction de  $\tilde{S}^2$  (**Eq. 3.29**), on en déduit  $2j$  et  $U$ . On peut ensuite calculer les différentes

---

2. C'est par abus de langage que l'on parlera par la suite des LUMOs comme étant des « orbitales magnétiques ». En fait, elles sont miroirs (via l'orthogonalité) des « vraies » orbitales magnétiques, comme le trou (10<sup>ème</sup> orbitale 3d du cuivre) est miroir du 9<sup>ème</sup> électron non-apparié.

contributions  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  de  $J^{full-VB}$  qui nous apportent une décomposition alternative de  $J^{BS}$  puisqu'au second ordre  $J^{full-VB} \approx J^{BS}$ .

#### 3.4.4.2 La molécule de H-He-H

Il est intéressant de tester le modèle sur la molécule de H-He-H qui sert de référence dans certaines études de magnétisme moléculaire [42, 43, 44]. Cette molécule est assez proche du modèle minimal avec deux orbitales magnétiques majoritairement  $1s$  situées chacune sur un des atomes d'hydrogène. L'absence de ligands externes et d'un grand nombre d'orbitales au niveau du pont fait de cette molécule un bon candidat pour tester le modèle. La corrélation magnéto-structurale consiste à faire varier la distance H-He de façon symétrique de 1,5 Å à 2,5 Å. Les données relevées à partir de la corrélation et la reconstruction de la constante d'échange  $J^{full-VB}$  sont reportées dans le tableau 3.8. Les valeurs de la constante d'échange sont anti-ferromagnétiques et varient de  $-1977 \text{ cm}^{-1}$  à  $-8 \text{ cm}^{-1}$ . Les recouvrements ( $\tilde{S}$  et  $S$ ) ainsi que les valeurs de  $\mu$  tendent vers zéro quand la distance H-He devient grande. L'ajustement de  $J^{BS}$  en fonction de  $\tilde{S}^2$  nous donne, en se reportant à l'équation 3.29,  $U = 3,67 \text{ eV}$  et  $2j \approx 0 \text{ eV}$ .

TABLE 3.8: Données relatives à la molécule de H-He-H. Les valeurs des constantes d'échange et des partitions  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont données en  $\text{cm}^{-1}$ .

$d$ (Å)	$J^{BS}$	$\tilde{S}$	$S$	$\lambda$	$\mu$	$X$	$Y$	$Z$	$J^{full-VB}$
1,5	-1977	-0,260	-0,038	0,989	-0,112	-52	-568	-1654	-2274
1,625	-1000	-0,183	-0,025	0,995	-0,079	-21	-256	-805	-1082
1,75	-497	-0,130	-0,018	0,997	-0,057	-11	-131	-414	-556
1,875	-246	-0,095	-0,011	0,999	-0,042	-4	-59	-224	-287
2	-122	-0,070	-0,007	0,999	-0,031	-7	-2	-122	-151
2,125	-61	-0,052	-0,004	1,000	-0,024	-1	-12	-73	-86
2,25	-31	-0,040	-0,001	1,000	-0,020	0	-3	-51	-54
2,5	-8	-0,024	-0,000	1,000	-0,012	0	0	-18	-18

Dans le cas de la molécule de H-He-H, les valeurs de  $S$  et  $\mu$  sont du même signe, la quantité  $Y$  est alors anti-ferromagnétique. Par reconstruction de l'interaction d'échange  $J^{full-VB} = 2j + X + Y + Z$ , on reproduit assez bien la constante d'échange calculée  $J^{BS}$ , ce qui permet de pondérer les contributions strictement covalente ( $X$ ), strictement ionique ( $Z$ ) et mixte ( $Y$ ). On constate dans le cas de H-He-H que c'est la terme  $Z$  ionique qui domine l'échange, avec  $|Z| > |Y| \gg |X|$  : le terme covalent est négligeable ! Ceci correspond au fait que, dans  $\tilde{S}$ , la contribution de mélange inter-site ( $\sim 2\mu$ ) domine sur celle du recouvrement direct  $S$ .

#### 3.4.4.3 Application aux dimères de cuivre

Nous allons maintenant appliquer le modèle développé précédemment à différents dimères de cuivre(II). Afin de déterminer les valeurs de  $U$  et de  $2j$ , nous allons faire des corrélations magnéto-structurales en faisant varier l'angle de pont  $\theta = Cu - X - Cu$  pour les dimères de cuivre idéalisés et

nous ferons varier la distance  $Cu - Cu$  pour les dimères de cuivre réels.

**Les dimères de cuivre idéalisés.** Pour le dimère de cuivre ponté aquo (**Fig. 3.9**), on fait varier l'angle  $\theta = Cu - O - Cu$  de  $106,6^\circ$  à  $94,6^\circ$  et on reporte les différentes valeurs des paramètres dans le tableau **3.9**.

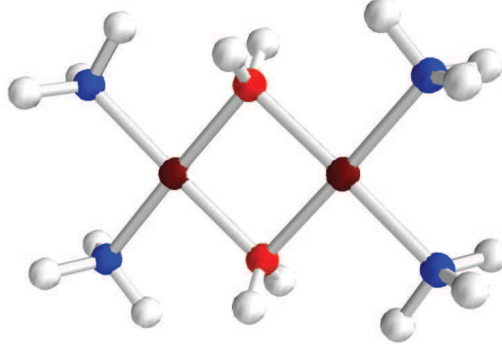


FIGURE 3.9: Représentation schématique du dimère de cuivre ponté aquo  $[Cu_2(H_2O)_2(NH_3)_4]^{4+}$  pour un angle  $\theta = 90,6^\circ$ .

Les valeurs de l'interaction d'échange  $J^{BS}$  ( $\approx 2(E_{BS} - E_T)$ ) sont essentiellement anti-ferromagnétiques et comprises entre  $-331 \text{ cm}^{-1}$  et  $5 \text{ cm}^{-1}$ . On constate que les valeurs du recouvrement  $S$  sont positives et quasi-constantes comme nous l'avions remarqué dans le cas du dimère de cuivre ponté hydroxo (**Tab. 3.3**). Le recouvrement  $\tilde{S}$  quant à lui varie sur toute la plage de la corrélation. La variation de la constante d'échange ainsi que celle de  $\tilde{S}$  sont donc essentiellement dues à la variation de  $\mu$  ce qui contredit l'intuition de Kahn : le mélange inter-site ( $\mu$ ) domine sur le recouvrement  $S$ .

TABLE 3.9: Données relatives au dimère de cuivre ponté aquo. Les valeurs des constantes d'échange et des partitions  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont données en  $\text{cm}^{-1}$ . La constante ferromagnétique résiduelle vaut  $2j = 65 \text{ cm}^{-1}$ .

$\theta$	$J^{BS}$	$\tilde{S}$	$S$	$\lambda$	$\mu$	$X$	$Y$	$Z$	$J^{full-VB}$
106,6	-331	-0,120	0,014	0,999	-0,067	-6	104	-497	-336
104,6	-261	-0,109	0,014	0,999	-0,062	-5	96	-424	-270
102,6	-194	-0,097	0,015	0,999	-0,056	-6	93	-345	-195
100,6	-131	-0,084	0,016	1,000	-0,050	-7	88	-275	-131
98,6	-76	-0,072	0,016	1,000	-0,044	-7	77	-213	-80
96,6	-40	-0,059	0,016	1,000	-0,038	-7	67	-158	-35
94,6	5	-0,048	0,015	1,000	-0,031	-6	51	-105	3

Sur la figure **3.10** est reporté l'ajustement de  $J^{BS}$  en fonction du recouvrement  $\tilde{S}^2$ . En se reportant à l'équation **3.29**, on trouve  $U = 3,39 \text{ eV}$  et  $2j = 65 \text{ cm}^{-1}$ . On retrouve une valeur de  $U$  comparable à d'autres déjà rencontrées dans la littérature [43]. Les valeurs du coefficient  $\mu$  sont négatives. Le

produit  $\mu S$  est ici négatif, le coefficient  $Y$  est donc positif. La combinaison de la topologie (signe de  $S$ ) et de la délocalisation de l'orbitale magnétique (signe de  $\mu$ ) entraîne un terme VB ferromagnétique  $Y$ . Les valeurs de  $X$  sont sensiblement constantes ( $X \sim -S^2$ ). Par reconstruction, la constante d'échange,  $J^{full-VB} = 2j + X + Y + Z$  (**Eq. 3.27**) reproduit parfaitement les valeurs de  $J^{BS}$ .

Les données relatives aux dimères de cuivre pontés hydoro, azoture, methoxo et trifluoro-methoxo sont reportées en **Appendice** (page **105**). On constate d'après le tableau récapitulatif **3.10** que les paramètres extraits des ajustements de  $J^{BS}$  en fonction de  $\tilde{S}^2$  pour différents ponts nous donnent des valeurs de  $U$  comprises entre 2,90 et 3,60 eV<sup>3</sup>. Les valeurs de  $2j$  sont de l'ordre de quelque centaines de  $cm^{-1}$  sauf pour le dimère de cuivre ponté azoture où l'on trouve une valeur de  $2j$  plus élevée de l'ordre de 900  $cm^{-1}$  (voir les valeurs correspondantes, appelées  $K$ , dans la référence [45])<sup>4</sup>.

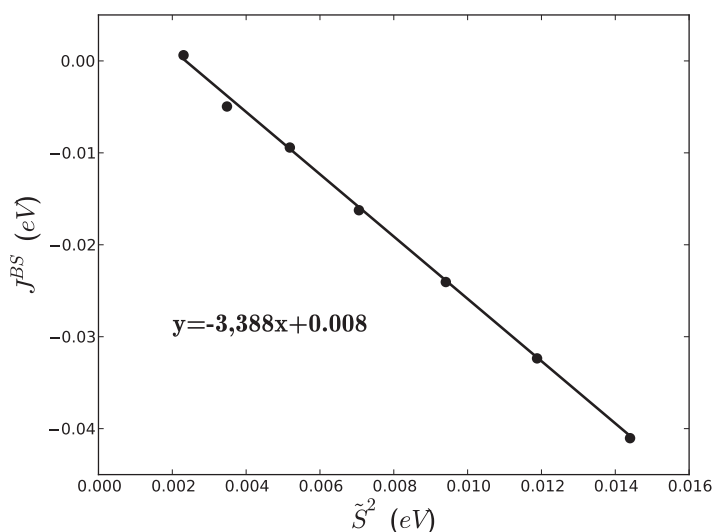


FIGURE 3.10: Graphique représentant la variation de l'interaction d'échange calculée par DFT-BS  $J^{BS}$  (en eV) en fonction du carré du recouvrement  $\tilde{S}^2$  pour le dimère de cuivre ponté aquo. Le coefficient de régression  $R^2 = 0,999$ .

3. Les valeurs de  $U$  du tableau **3.10** diffèrent légèrement de celles reportées dans le tableau **3.5** parce que les formules de l'échange (respectivement **Eq. 3.29** et **Eq. 3.11**) sont distinctes.

4. Il est intéressant de noter au passage que, dans une étude de type DDCI du dimère de cuivre(II) ponté azoture en configuration *end-on*, la valeur de  $2j$  dépend de la définition du CAS (voir *Table 5* dans la référence [45], quantité  $2j = K$ ) :  $2j_{CAS(2,2)} = 732 \text{ cm}^{-1}$  et  $2j_{CAS(6,4)} = 328 \text{ cm}^{-1}$ . Notre valeur « 2 sites - 2 électrons » de  $2j$  est donc proche de celle obtenue dans le CAS(2,2).



### 3.4. LA CONTRIBUTION COVALENT-IONIQUE

TABLE 3.10: Paramètres extraits des corrélations de  $J^{BS}$  en fonction de  $\tilde{S}^2$  pour différents dimères de cuivre idéalisés. Les valeurs de  $U$  sont données en eV et celles de  $2j$  en  $cm^{-1}$ .

pont	$U$	$2j$
Hydroxo	3,67	315
Azido	2,93	944
Methoxo	3,40	468
Trifluoro-Methoxo	3,41	161
Chloro	3,16	516
Aquo	3,39	65

Pour tous les dimères de cuivre que nous avons étudiés, les valeurs du recouvrement  $S$  et du coefficient  $\mu$  sont de signes différents, ce qui a pour conséquence que le terme  $Y$  est ferromagnétique! Dans tous les cas, la reconstruction de la constante d'échange  $J^{full-VB} = 2j + X + Y + Z$  reproduit bien les valeurs de la constante d'échange calculée par DFT-BS  $J^{BS}$ .

Il est aussi intéressant de représenter les orbitales magnétiques pour une famille de dimères de cuivre afin de rendre compte de la différence d'électronégativité du ligand pontant (**Fig. 3.11**).

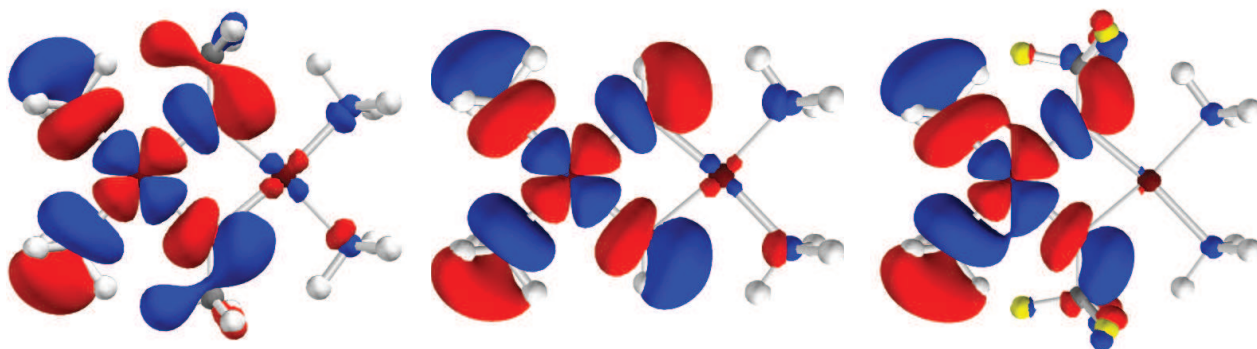


FIGURE 3.11: De gauche à droite, représentation des orbitales magnétiques BS vides pour le dimère de cuivre ponté methoxo, hydroxo et trifluoro-methoxo avec un angle  $\theta = 100,6^\circ$ . La valeur de l'isosurface est fixée à 0,02 (ua). Les principes et le code source du programme Python utilisés sont détaillés dans le chapitre 6.

On constate tout d'abord que la partie délocalisée de l'orbitale magnétique sur le site du cuivre voisin (orbitale de type  $d_{yz}$  minoritaire) est en phase avec celle du cuivre majoritaire. Cela confirme visuellement les valeurs positives du coefficient  $\mu^*$ , et donc les valeurs négatives du coefficient  $\mu$  dans les tableaux de données relatives aux dimères de cuivre idéalisés. On constate aussi que plus la délocalisation de l'orbitale magnétique vers le cuivre voisin est grande, plus l'interaction d'échange est anti-ferromagnétique. Pour le dimère de cuivre ponté méthoxo (gauche), le couple  $(\mu; J^{BS})$  vaut  $(-0,21; -1787)$ , pour le dimère de cuivre ponté hydroxo (centre), on trouve  $(-0,14; -845)$  et pour le dimère de cuivre ponté trifluoro-methoxo (droite), on trouve le couple  $(-0,09; -307)$ . Enfin, on vérifie que plus le ligand pontant est électronégatif, plus la valeur de  $\mu$  sera faible et par conséquent,

le couplage sera moins anti-ferromagnétique via la réduction du terme  $Z \sim -\mu^2$ .

**Les dimères de cuivre réels.** Nous allons maintenant étendre l'application vers des dimères de cuivre réels. La corrélation magnéto-structurale se construit en éloignant et en rapprochant les atomes de cuivre de façon symétrique d'une distance  $d$  par rapport à sa position d'origine. On constate d'après les résultats reportés dans le tableau **3.11** que pour le dimère de cuivre *papen* (**Fig. 3.2**), la constante d'échange est anti-ferromagnétique à sa position d'équilibre ( $d = 0 \text{ \AA}$ ) mais les valeurs évoluent de  $52 \text{ cm}^{-1}$  à  $-914 \text{ cm}^{-1}$  lorsque l'on déplace les atomes de cuivre. En suivant la méthodologie, on trace la variation de  $J^{BS}$  en fonction de  $\tilde{S}^2$ . On trouve  $J^{BS} = -1,630 \tilde{S}^2 + 0,026$  soit  $U = 1,63 \text{ eV}$  et  $2j = 210 \text{ cm}^{-1}$ . La valeur du paramètre  $U$  est ici plus faible que pour les dimères de cuivre idéalisés et nous reviendrons sur ce point dans la section **Discussion**.

TABLE 3.11: Données relatives au dimère de cuivre *Papen*. Les valeurs des constantes d'échange et des partitions  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont données en  $\text{cm}^{-1}$ . La distance  $d$  correspond à l'écart entre la position d'origine ( $d = 0,00 \text{ \AA}$ ) et la position des atomes de cuivre déplacés de manière symétrique dans la structure considérée ( $d$  est positif ou négatif suivant que l'on rapproche ou écarte les atomes cuivre). La constante ferromagnétique vaut  $2j = 210 \text{ cm}^{-1}$ .

$d \text{ (\AA)}$	$J^{BS}$	$\tilde{S}$	$S$	$\lambda$	$\mu$	$X$	$Y$	$Z$	$J^{full-VB}$
-0,10	52	-0,123	0,091	1,004	-0,107	-113	523	-612	8
-0,05	-168	-0,167	0,106	1,005	-0,137	-157	786	-1010	-171
0,00	-425	-0,209	0,125	1,007	-0,169	-225	1155	-1548	-408
0,05	-670	-0,252	0,149	1,010	-0,203	-330	1671	-2249	-698
0,10	-914	-0,295	0,177	1,014	-0,240	-484	2373	-3161	-1062

De la même façon que pour le dimère de cuivre *papen*, on trace une corrélation magnéto-structurale pour le dimère de cuivre Acétate (**Fig. 3.2**) en déplaçant les atomes de cuivre de façon symétrique l'un par rapport à l'autre. Les valeurs de la constante d'échange  $J^{BS}$  sont anti-ferromagnétiques et varient de  $-488 \text{ cm}^{-1}$  à  $-612 \text{ cm}^{-1}$  (**Tab. 3.12**). L'ajustement de  $J^{BS}$  en fonction de  $\tilde{S}^2$  nous donne les valeurs des paramètres  $U = 3,63 \text{ eV}$  et  $2j \approx 0 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour ces deux dimères de cuivre réels, les valeurs de  $S$  et de  $\mu$  sont toujours de signes opposés ce qui entraîne un terme  $Y$  ferromagnétique. Dans les deux cas, on vérifie numériquement la relation  $J^{full-VB} \approx J^{BS}$ .

### 3.4.5 Discussion

Tout d'abord, l'écriture de la fonction d'onde de l'état singulet BS sous sa forme Weinbaum (**Eq. 3.12**) fait le lien entre la délocalisation de l'orbitale magnétique CF ( $\mu$ ) et le poids de la contribution ionique dans la fonction d'onde ( $c$ ). Il est connu que la DFT-BS tend à exagérer la délocalisation de l'orbitale magnétique. A ce titre, le choix d'introduire un pourcentage d'échange HF dans la fonctionnelle d'échange-corrélation agit directement sur l'orbitale magnétique en réduisant sa délocalisation et donc le poids de la contribution ionique.

### 3.4. LA CONTRIBUTION COVALENT-IONIQUE

TABLE 3.12: Données relatives au dimère de cuivre Acétate. Les valeurs des constantes d'échange et des partitions  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont données en  $cm^1$ . La distance  $d$  correspond à l'écart entre la position d'origine ( $d = 0,00 \text{ \AA}$ ) et la position des atomes de cuivre déplacés de manière symétrique dans la structure considérée ( $d$  est positif ou négatif suivant que l'on rapproche ou écarte les atomes de cuivre). La constante ferromagnétique vaut  $2j \approx 0 \text{ cm}^{-1}$ .

$d \text{ (\AA)}$	$J^{BS}$	$\tilde{S}$	$S$	$\lambda$	$\mu$	$X$	$Y$	$Z$	$J^{full-VB}$
-0,20	-612	0,146	-0,061	1,001	0,104	-113	755	-1284	-630
-0,10	-556	0,139	-0,053	1,001	0,096	-85	605	-1094	-562
-0,05	-530	0,136	-0,051	1,000	0,094	-79	570	-1047	-544
0,00	-510	0,133	-0,049	1,000	0,091	-73	530	-981	-512
0,05	-488	0,131	-0,046	1,000	0,089	-64	486	-939	-505

Le développement de l'orbitale magnétique sous sa forme CF (**Eq. 3.1**) introduit deux types de recouvrements. Le recouvrement entre les orbitales magnétiques BS-CF est alors composite et comprend le recouvrement entre les orbitales magnétiques non-orthogonales strictement localisées (NMOs)  $S$  ainsi qu'un terme correctif  $S_\mu \approx 2\lambda\mu$  qui provient du mélange covalent-ionique dans la fonction d'onde. On montre numériquement que le recouvrement  $S$  est quasi-constant (**Tab. 3.9, 3.13, 3.15, 3.16, 3.18**) ce qui va à l'encontre de l'analyse de Kahn et Briat. Nous constatons que c'est le paramètre  $\mu$  qui est à l'origine de la variation du recouvrement entre les orbitales BS et par conséquent de la constante d'échange  $J^{BS}$ . Cette distinction n'est pas apparente dans une procédure d'ajustement de  $J^{BS}$  en fonction de  $\Delta_{gu}^2$ .

En ce qui concerne l'extraction des variables  $U$  et  $2j$  par la méthode de corrélation magnéto-structurale en utilisant la formule BS (**Eq. 3.29**), on trouve des valeurs de la différence d'énergie entre l'état covalent et l'état ionique  $U$  qui sont de l'ordre de 3 eV. Ces valeurs sont plus faibles que la valeur expérimentale attendue ( $\sim 7 \text{ eV}$ ) car  $U$  est en fait ici un paramètre effectif<sup>5</sup> La seule exception est relevée pour le dimère de cuivre *papen*. En effet, si l'on représente l'orbitale magnétique du dimère de cuivre *papen* comparée à celle du dimère idéalisé de la même famille (**Fig. 3.12**), on constate une large délocalisation de l'orbitale magnétique du composé *papen* sur les orbitales du ligand externe (ici des pyridines). Cette dernière remarque justifie la faible valeur de  $U$  trouvée dans le cas du dimère *papen* car moins l'orbitale est contractée, moins le coût énergétique sera élevé pour transférer un électron de l'orbitale voisine vers cette orbitale. De plus, la valeur de  $U$  trouvée pour le cas du dimère de cuivre *acétate* est comparable à celle trouvée pour les dimères de cuivre idéalisés. Ce n'est donc pas la procédure de corrélation qui est en cause dans l'abaissement de la valeur de  $U$  pour le *papen* mais bien un effet de délocalisation de l'orbitale magnétique. Les valeurs de la constante ferromagnétique résiduelle sont quant à elles plus délicates à utiliser de façon quantitative mais, dans la majeure partie des cas, on retrouve des valeurs raisonnables. La seule exception est soulevée pour le dimère de cuivre ponté azoture avec une valeur de  $2j$  assez forte. Néanmoins, cette différence est observée dans la littérature [45].

5. Notons déjà qu'en passant d'un modèle « 2 sites - 2 électrons » à un modèle « 3 sites - 4 électrons », on observera une augmentation quasi-systématique de la valeur de  $U$  effectif. On reviendra sur ce point dans le chapitre suivant.

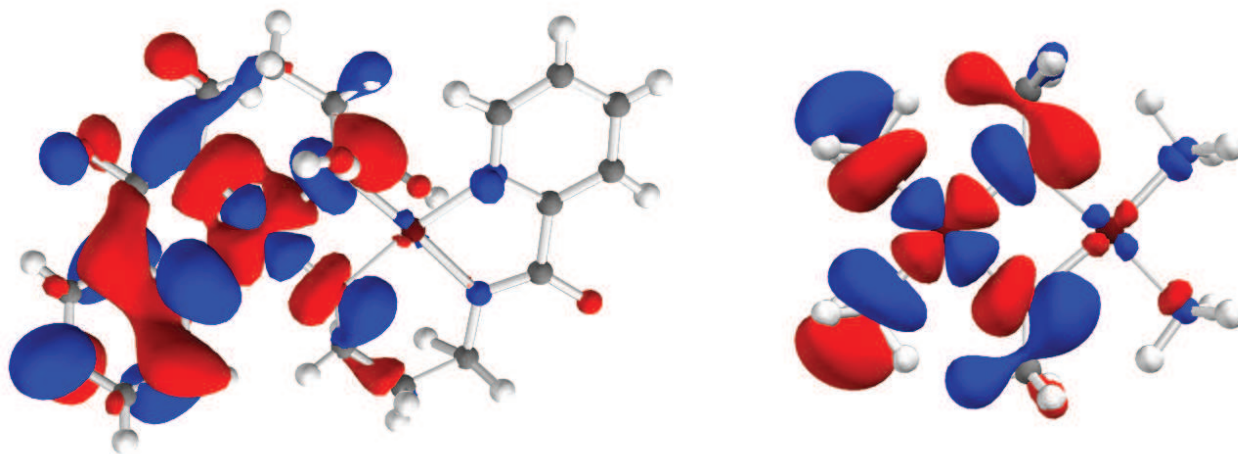


FIGURE 3.12: Représentation de l'orbitale magnétique du composé *papen* (gauche) comparé à l'orbitale magnétique d'un dimère de cuivre idéalisé ponté methoxo (droite). La valeur de l'isosurface est fixée à 0,02 (ua). Les principes et le code source du programme Python utilisés sont détaillés dans le chapitre 6.

Lorsque l'on mène l'interaction de configuration dans les deux limites VB (NMOs) et MO (OMOs) au même niveau, on trouve nécessairement des formulations de l'interaction d'échange équivalentes :

$$J^{full-MO} = 2j - \frac{U - \sqrt{U^2 + 4(\beta + l)^2}}{2} = 2j - \frac{U\tilde{S}^2}{1 - \tilde{S}^2} = J^{full-VB} \quad (3.34)$$

La décomposition de  $J^{full-VB}$  en fonction des contributions  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  correspond au développement de  $\tilde{S}^2$  en terme de  $S^2$ ,  $2SS_\mu$  et  $S_\mu^2$ . La formulation basée sur les NMOs permet une décomposition analytique de l'interaction d'échange ignorée quand on se base sur les OMOs. En d'autres termes, la méthode basée sur les OMOs est plus pratique pour mener des calculs numériques mais s'apparente plus à une « boîte noire » [46] quant à son contenu.

Si l'on s'intéresse à la formulation basée sur les NMOs (**Eq. 3.34**), on constate que pour exalter le ferromagnétisme, il faut annuler le recouvrement  $\tilde{S}$ . C'est la décomposition de  $\tilde{S}$  en terme de  $S$  et  $S_\mu$  qui nous apporte des informations supplémentaires. En effet, on constate qu'il est possible d'annuler le recouvrement  $\tilde{S}$  sans annuler  $S$ . Cette dernière remarque est essentielle car, numériquement, on vérifie facilement que, par exemple pour la série de dimères de cuivre idéalisés, la constante ferromagnétique résiduelle  $2j$  est approximativement proportionnelle au carré du recouvrement  $S^2$  (**Fig. 3.13**).

Soulignons cependant que la variation de la valeur de la constante ferromagnétique est en partie compensée par le fait que la magnitude de la quantité  $\mu$  augmente aussi avec la quantité  $S$  pour la même série (**Fig. 3.14**). Par conséquent, la recherche d'un coupleur ferromagnétique consiste à trouver un compromis entre le recouvrement  $S$  et le poids de la délocalisation de l'orbitale magnétique  $\mu$  afin d'annuler  $\tilde{S}$ , en jouant sur la géométrie, l'électronégativité des ligands, etc.

D'après cette première analyse, on remarque que tous les composés ne sont pas potentiellement ferromagnétiques. En effet la composante  $Y$  issue de la décomposition de  $J^{full-VB}$  est du signe du

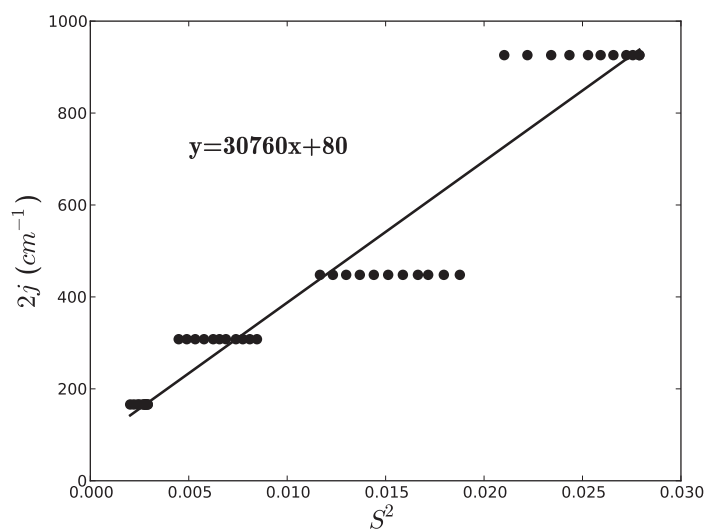


FIGURE 3.13: Graphique représentant la variation de la constante ferromagnétique résiduelle  $2j$  (en  $cm^{-1}$ ) en fonction du carré du recouvrement  $S^2$ . De haut en bas, les séries de points sont relatives aux dimères de cuivre ponté azoture, methoxo, hydroxo et trifluoro-methoxo.

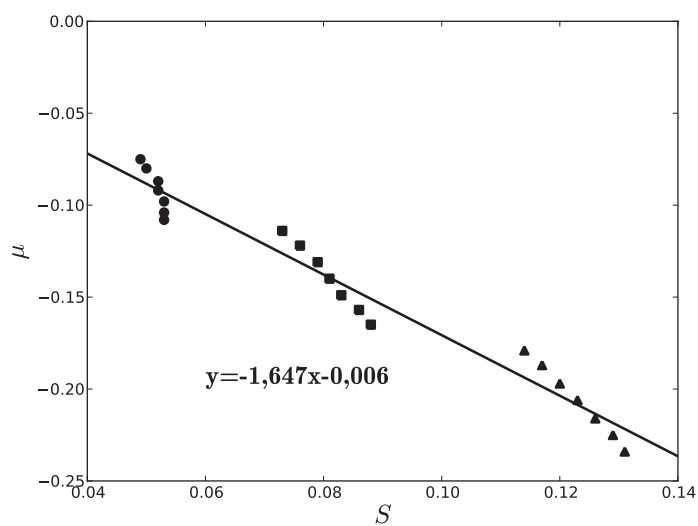


FIGURE 3.14: Graphique représentant la variation du coefficient de délocalisation  $\mu$  en fonction du recouvrement  $S$  pour le dimère de cuivre ponté trifluoro-methoxo (●), hydroxo (■) et methoxo (▲).

produit  $\mu S$ . Cela nous amène à la distinction entre deux classes de systèmes chimiques : une première classe dont le terme  $Y$  est négatif (la molécule de H-He-H en fait partie) et une seconde classe dont le terme  $Y$  est positif comprenant les dimères de cuivre étudiés ici. C'est la combinaison entre la topologie du ligand pontant et la délocalisation de l'orbitale magnétique qui permet de distinguer entre les classes et les composés.

On peut illustrer graphiquement les deux classes de composés en traçant la partie anti-ferromagnétique de  $J^{full-VB}$  et  $J^{BS}$  en fonction du coefficient  $\mu$  en choisissant arbitrairement la valeur du recouvrement  $S = \pm 0,2$  (**Fig. 3.15**)<sup>6</sup>. Dans le cas de la molécule de H-He-H ( $S, \mu < 0$ ), les courbes  $J^{BS} = f(\mu)$  et  $J^{full-VB} = f(\mu)$  sont strictement décroissantes. La courbe  $J^{BS} = f(\mu)$  tend vers la limite  $-U/2$ . Les deux courbes sont proches l'une de l'autre uniquement pour des valeurs de  $\mu$  proches de zéro, d'où le désaccord apparent dans le tableau 3.8. Par contraste, la topologie des dimères de cuivre (avec  $\mu < 0$  et  $S > 0$ ) fait apparaître une large zone où les deux courbes  $J^{BS} = f(\mu)$  et  $J^{full-VB} = f(\mu)$  se superposent. C'est cet intervalle de valeurs du coefficient  $\mu$  qui permet la décomposition fiable de  $J^{BS}$  en termes des contributions  $X, Y$  et  $Z$ .

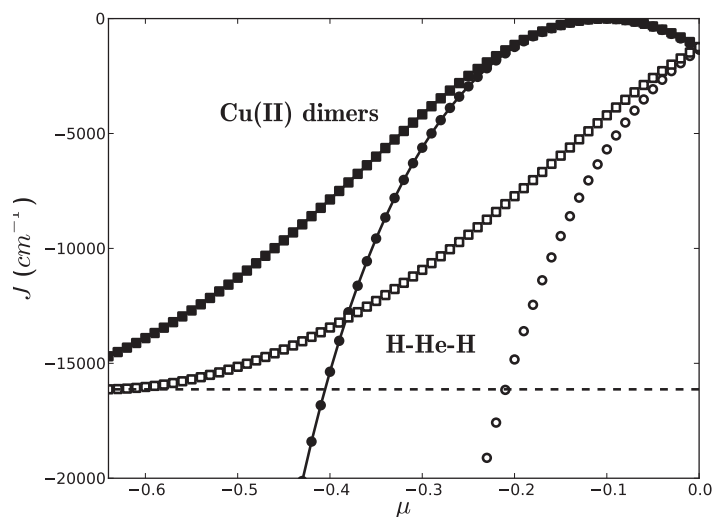


FIGURE 3.15: Variation de la partie anti-ferromagnétique de  $J^{full-VB}$  (■ pour  $S = 0,2$  et □ pour  $S = -0,2$ ) et de  $J^{BS}$  (● pour  $S = 0,2$  et ○ pour  $S = -0,2$ ).

Rappelons que le potentiel d'échange corrélation B3LYP permet par le biais du poids de l'échange HF de contracter les orbitales magnétiques et donc de diminuer la valeur du recouvrement  $\tilde{S}$  (et  $S$ ). L'utilisation de ce potentiel nous place dans la zone où l'égalité  $J^{BS} \approx J^{full-VB}$  est respectée. En effet, en se reportant aux données numériques (**Tabs. 3.9, 3.13, 3.15, 3.16, 3.18**), on constate que les valeurs du paramètre  $\mu$  restent de l'ordre de  $\mu \leq -0,2$ . Autour de la valeur  $\mu \approx S/2$ , les dimères de cuivre sont attendus pour être ferromagnétiques avec  $\tilde{S} \approx 0$  tout en conservant  $(S, \mu) \neq 0$ .

Nous avons parallèlement mené cette étude avec le potentiel VBP (pas de % de HF). Dans ce cas, les orbitales magnétiques sont beaucoup plus délocalisées (**Fig. 3.16**). Cette délocalisation se

6. On considère ici un seul composé donné pour lequel  $S \approx$  constante, et seul  $\mu$  varie significativement.



traduit par des valeurs du coefficient  $\mu$  élevées (avec comme valeur moyenne  $|\mu| \sim 0,4$  : **Appendice page 107**). Par conséquent, l'égalité  $J^{BS} \approx J^{full-VB}$  n'est plus vérifiée (**Appendice page 107**). Cette différence peut se visualiser sur la figure **3.15** : on voit que pour des valeurs de  $|\mu| \sim 0,4$ , les deux courbes  $J^{BS}$  et  $J^{full-VB}$  sont distinctes.

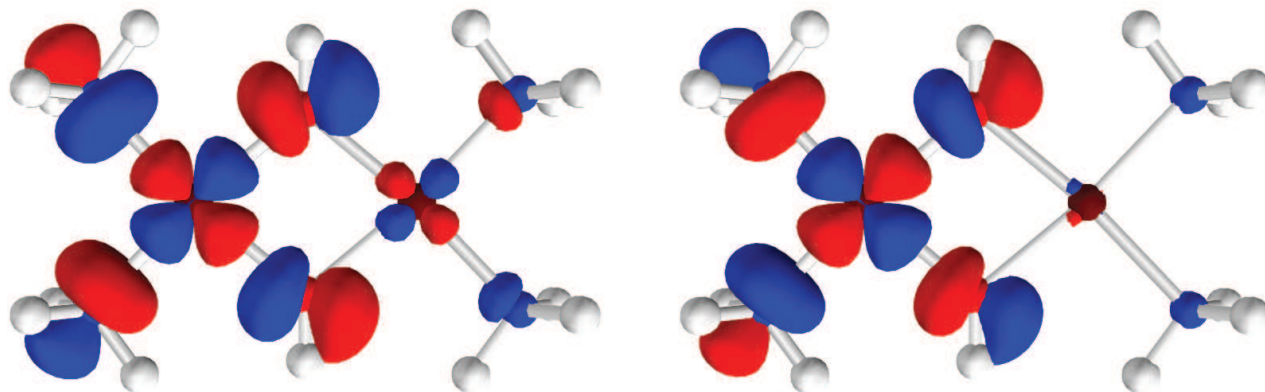


FIGURE 3.16: Représentation de l'orbitale magnétique BS pour le dimère de cuivre ponté hydroxo. Les calculs sont faits avec la fonctionnelle VBP (gauche) et B3LYP (droite) pour une iso-surface fixée à 0,04 (ua). Les principes et le code source du programme Python utilisés sont détaillés dans le chapitre 6.

Il est possible de représenter la valeur du paramètre  $U$  en fonction du pourcentage de Hartree-Fock dans la fonctionnelle d'échange corrélation (**Fig. 3.17**). Avec le programme ADF, on peut choisir le % HF à inclure dans la fonctionnelle B3LYP. On constate que les valeurs de  $U$  augmentent quand le % HF augmente. Pour retrouver le paramètre  $U$  expérimental, il faudrait environ 40 % HF dans la fonctionnelle<sup>7</sup>.

Une autre façon d'illustrer le potentiel ferromagnétique d'un composé est de tracer la courbe  $\tilde{S} = 0$  (**Eq. 3.4**) et de reporter les couples de valeur  $(S, \mu)$  associés à chaque composé (**Fig. 3.18**). On constate alors que pour la molécule de H-He-H, les couples de valeurs de  $(S, \mu)$  se trouvent dans le quadrant en bas à gauche et croisent la courbe  $\tilde{S} = 0$  de façon perpendiculaire au niveau de l'origine. Pour les dimères de cuivre, les couples  $(S, \mu)$  se trouvent dans le quadrant en bas à droite et approchent la courbe  $\tilde{S} = 0$  de façon tangentielle. On remarque ainsi la proximité particulière des couples  $(S, \mu)$  de la courbe  $\tilde{S} = 0$  pour le dimère de cuivre azoture, ce qui confirme une fois de plus sa capacité potentielle à exalter le ferromagnétisme, avant même de considérer d'autres mécanismes exaltant ce ferromagnétisme (polarisation de spin intra-ligand).

Nous avons vérifié que l'électronégativité du ligand pontant agit directement sur la constante d'échange (voir aussi la référence [21]) via le coefficient  $\mu$  (et donc sur le poids de la contribution ionique dans la fonction d'onde). C'est donc la composante  $Z$  que l'on peut ajuster afin de la rendre aussi petite que possible. En représentant les orbitales magnétiques, on constate que dans la famille des dimères de cuivre étudiés (**Fig. 3.11**), le dimère de cuivre trifluoro-methoxo paraît être un bon candidat dans la recherche de coupleurs ferromagnétiques.

On montre aussi comment étendre l'analyse des dimères de cuivre idéalisés vers des dimères de

7. Malrieu et ses collaborateurs prescrivent 35 % de HF en se basant sur un hamiltonien effectif [47].

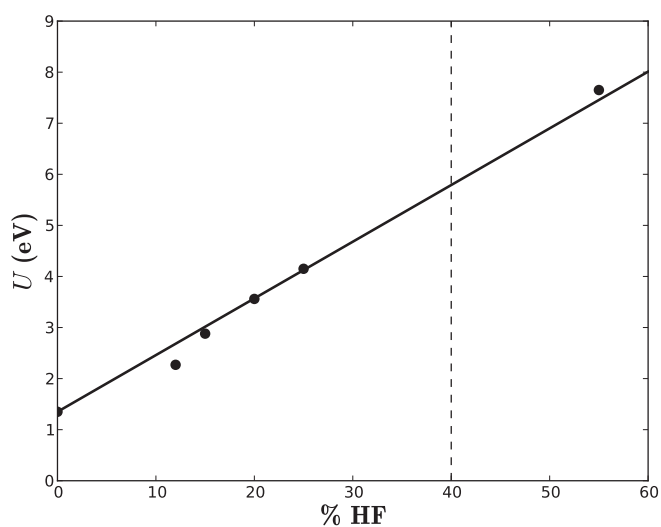


FIGURE 3.17: Variation de la différence d'énergie entre l'état covalent et l'état ionique  $U$  (eV) en fonction du % HF inclus dans la fonctionnelle B3LYP. Les pointillés représentent la valeur du % HF pour laquelle la valeur de  $U$  correspondrait approximativement à la valeur expérimentale.

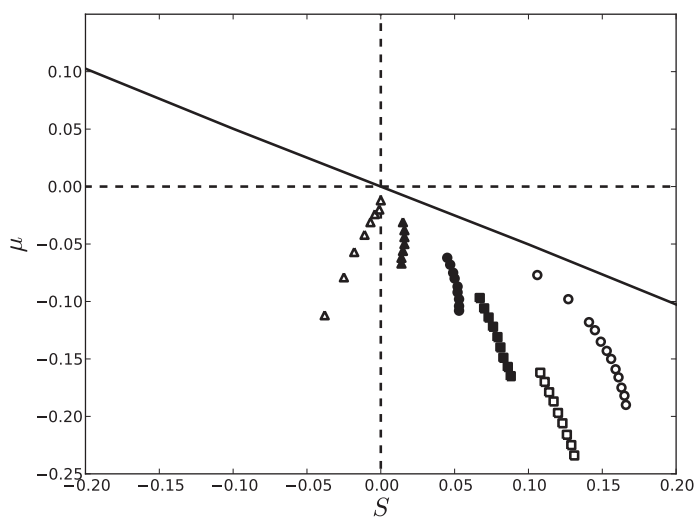


FIGURE 3.18: Courbe représentant la variation de  $\mu = f(S)$  pour  $\tilde{S} = 0$ . Sont reportés les couples  $(\mu, S)$  pour la molécule de H-He-H ( $\Delta$ ), les dimères de cuivre pontés hydroxo ( $\blacksquare$ ), azoture ( $\circ$ ), methoxo ( $\square$ ), trifluoro-methoxo ( $\bullet$ ) et aquo ( $\blacktriangle$ ).



cuivre réels. On retrouve la même conclusion développée précédemment, à savoir que la composante  $Y$  est toujours ferromagnétique.

### 3.4.6 Conclusion

Pour conclure sur cette première approche, rappelons que notre modèle est uniquement basé sur deux orbitales magnétiques en interaction. C'est un modèle minimal à « 2 sites - 2 électrons ». Nous avons montré qu'il est possible d'extraire du calcul DFT-BS des paramètres effectifs que l'on peut ensuite utiliser pour reconstruire la constante d'échange. Mais soulignons qu'à aucun moment, nous n'avons comparé le calcul DFT-BS à l'expérience. En effet, le but de ce premier travail était d'étendre le modèle de Kahn et Briat en prenant en compte la contribution ionique et de proposer une décomposition alternative de la constante d'échange calculée par DFT-BS (termes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  de l'équation **3.27**). Un nouveau stade de l'étude consistera à reconsidérer la constante d'échange au niveau « 3 sites - 4 électrons » afin de faire apparaître les différentes contributions physiques qui interviennent dans le phénomène de couplage magnétique. Nous verrons alors quelles sont les contributions prise en compte dans le formalisme de Noodleman et comment ajouter les contributions manquantes. C'est au cours de ce prochain stade de l'étude que nous pourrons comparer les résultats du calcul DFT-BS aux valeurs expérimentales ou, pour les dimères idéalisés, à des calculs de type DDCI. En attendant, cette première analyse nous aura fourni une prescription pour quantifier des paramètres tels que  $S$ ,  $\tilde{S}$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ , etc.

## 3.5 Appendice

### 3.5.1 Coefficients des orbitales magnétiques

On peut exprimer les orbitales magnétiques non-orthogonales  $\{A, B\}$  sur la base des orbitales magnétiques orthogonales  $\{a, b\}$  et réciproquement par combinaisons linéaires. Nous voulons mener les démonstrations de manière exacte, il est donc important de poser les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = pa + qb \\ B = qa + pb \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} a = QA + PB \\ b = PA + QB \end{array} \right\} \quad (3.35)$$

avec les coefficients  $\{P, Q\}$  et  $\{p, q\}$  qui sont ici exacts. Nous avons développé au second ordre en  $S$  ces coefficients dans le chapitre précédent (**Eq. 2.17**). Les équations de norme et d'orthogonalité nous donnent ici les relations suivantes :

$$\begin{aligned} 1 &= p^2 + q^2 & P^2 + Q^2 &= \frac{1}{1-S^2} \\ S &= 2pq & 2PQ &= \frac{S}{S^2-1} \end{aligned} \quad (3.36)$$

### 3.5.2 Transformation des intégrales BS

Les intégrales définies sur la base des orbitales magnétiques BS-CF peuvent s'exprimer en fonction des intégrales exprimées sur la base des orbitales magnétiques non-orthogonales (NMOs) selon les relations exactes suivantes (avec  $c = 2\lambda\mu/(\lambda^2 + \mu^2)$ ) :

$$\begin{pmatrix} \tilde{\alpha} \\ \tilde{\beta} \end{pmatrix} = (\lambda^2 + \mu^2) \begin{pmatrix} 1 & c \\ c & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{A} \\ \mathcal{B} \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

$$\begin{pmatrix} \tilde{k}_0 \\ \tilde{k} \\ \tilde{j} \\ \tilde{l} \end{pmatrix} = (\lambda^2 + \mu^2)^2 \begin{pmatrix} 1 - \frac{c^2}{2} & \frac{c^2}{2} & c^2 & 2c \\ \frac{c^2}{2} & 1 - \frac{c^2}{2} & c^2 & 2c \\ \frac{c^2}{2} & \frac{c^2}{2} & 1 & 2c \\ \frac{c}{2} & \frac{c}{2} & c & 1 + c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{K}_0 \\ \mathcal{K} \\ \mathcal{J} \\ \mathcal{L} \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

On pourra ensuite, si besoin est, transformer les intégrales exprimées sur la base des NMOs en fonction des intégrales exprimées sur la base des OMOs en utilisant les relations proposées dans l'**Appendice** page 64.

### 3.5.3 Données relatives aux dimères de cuivres

Dans cet appendice sont reportées les données relatives aux différents dimères de cuivres idéalisés. Dans l'ordre, on retrouve les dimères de cuivre pontés hydroxo, azoture, methoxo et trifluoro-methoxo. Les valeurs de  $\tilde{S}$ ,  $S$ ,  $\lambda$  et  $\mu$  sont calculées selon la méthodologie (section 3.4.4.1). Les différentes partitions de  $J^{full-VB}$  :  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont calculées à partir de l'équation 3.27. Tous les calculs sont menés avec le potentiel B3LYP (sauf exception précisée alors).

## 3.5.3.1 Le dimère de cuivre hydroxo

TABLE 3.13: Données relatives au dimère de cuivre ponté hydroxo. Les valeurs des constantes d'échange et des partitions  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont données en  $cm^1$ . La constante ferromagnétique résiduelle  $2j = 318 cm^{-1}$ .

$\theta$ ( $^\circ$ )	$J^{BS}$	$\tilde{S}$	$S$	$\lambda$	$\mu$	$X$	$Y$	$Z$	$J^{full-VB}$
106,6	-1405	-0,240	0,088	1,001	-0,165	-258	1818	-3385	-1507
104,6	-1220	-0,227	0,086	1,001	-0,157	-244	1681	-3049	-1294
102,6	-1033	-0,212	0,083	1,001	-0,149	-224	1530	-2731	-1107
100,6	-845	-0,197	0,081	1,002	-0,140	-211	1397	-2403	-899
98,6	-686	-0,183	0,079	1,002	-0,131	-198	1268	-2094	-706
96,6	-524	-0,168	0,076	1,002	-0,122	-182	1131	-1809	-542
94,6	-400	-0,155	0,073	1,002	-0,114	-166	1012	-1575	-411

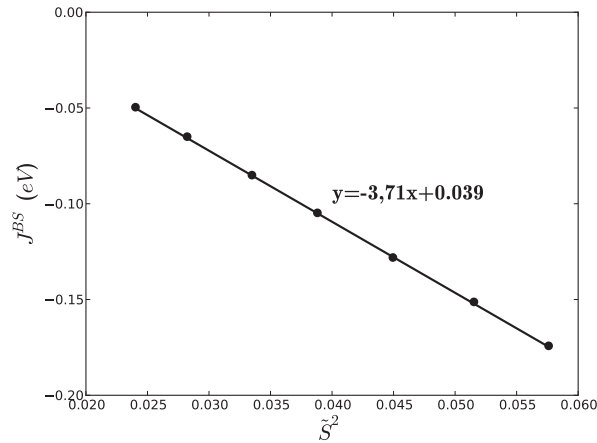


FIGURE 3.19: Graphique représentant la variation de l'interaction d'échange calculée par DFT-BS  $J^{BS}$  (en eV) en fonction du carré du recouvrement  $\tilde{S}^2$  pour le dimère de cuivre ponté hydroxo. Le coefficient de régression  $R^2 = 1,000$ .

TABLE 3.14: Données relatives au dimère de cuivre ponté hydroxo calculées avec la fonctionnelle VBP. Les valeurs des constantes d'échange et des partitions  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont données en  $cm^{-1}$ . La constante ferromagnétique résiduelle  $2j = 453 cm^{-1}$ .

$\theta$ ( $^\circ$ )	$J^{BS}$	$\tilde{S}$	$S$	$\lambda$	$\mu$	$X$	$Y$	$Z$	$J^{full-VB}$
106,6	-4431	-0,669	0,131	0,963	-0,422	-482	4065	-12393	-8357
104,6	-3976	-0,637	0,129	0,969	-0,402	-423	3571	-10603	-7002
102,6	-3515	-0,603	0,127	0,974	-0,381	-371	3130	-8999	-5787
100,6	-3043	-0,566	0,125	0,98	-0,358	-326	2730	-7543	-4686
98,6	-2642	-0,533	0,123	0,984	-0,339	-292	2427	-6483	-3895
96,6	-2236	-0,496	0,120	0,987	-0,317	-256	2112	-5427	-3118
94,6	-1906	-0,465	0,118	0,990	-0,299	-233	1892	-4680	-2568

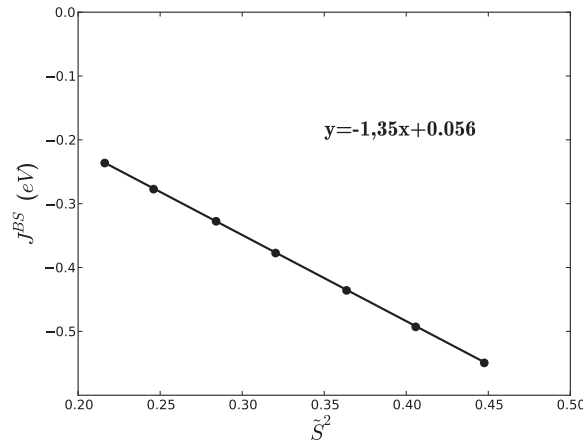


FIGURE 3.20: Graphique représentant la variation de l'interaction d'échange calculée par DFT-BS  $J^{BS}$  (en eV) en fonction du carré du recouvrement  $\tilde{S}^2$  pour le dimère de cuivre ponté hydroxo calculé avec le potentiel VBP. Le coefficient de régression  $R^2 = 1,000$ .

## 3.5.3.2 Le dimère de cuivre azoture

TABLE 3.15: Données relatives au dimère de cuivre ponté azoture. Les valeurs des constantes d'échange et des partitions  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont données en  $cm^1$ . La constante ferromagnétique résiduelle  $2j = 940 cm^{-1}$ .

$\theta$ ( $^\circ$ )	$J^{BS}$	$\tilde{S}$	$S$	$\lambda$	$\mu$	$X$	$Y$	$Z$	$J^{full-VB}$
106,6	-133	-0,208	0,166	1,014	-0,190	-717	3103	-3502	-176
104,6	19	-0,194	0,165	1,014	-0,182	-701	2939	-3198	-20
102,6	133	-0,182	0,163	1,014	-0,175	-678	2782	-2948	96
100,6	260	-0,167	0,161	1,013	-0,166	-655	2594	-2639	240
98,6	350	-0,156	0,159	1,013	-0,159	-635	2448	-2417	336
96,6	450	-0,141	0,156	1,012	-0,150	-606	2257	-2143	448
94,6	515	-0,130	0,153	1,012	-0,143	-580	2108	-1947	521

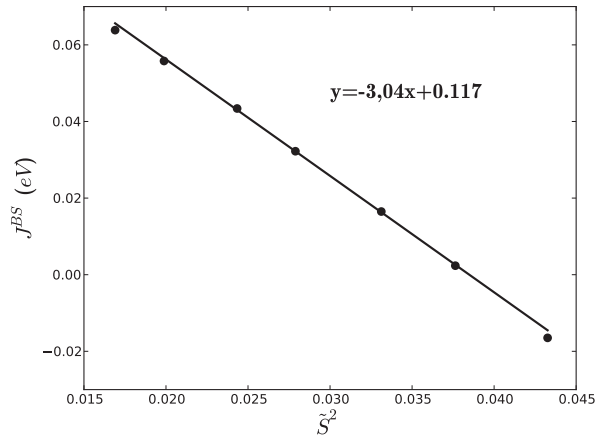
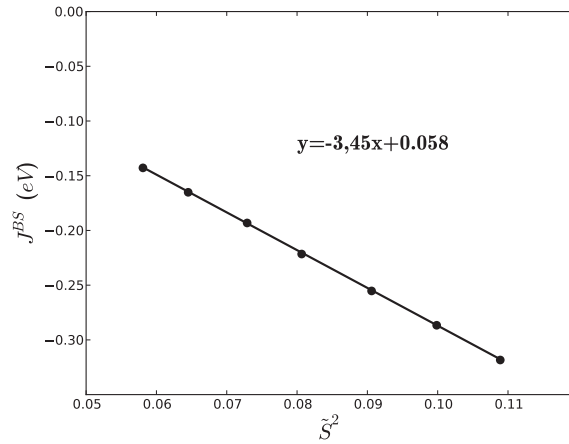


FIGURE 3.21: Graphique représentant la variation de l'interaction d'échange calculée par DFT-BS  $J^{BS}$  (en eV) en fonction du carré du recouvrement  $\tilde{S}^2$  pour le dimère de cuivre ponté azoture. Le coefficient de régression  $R^2 = 0,999$ .

## 3.5.3.3 Le dimère de cuivre methoxo

 TABLE 3.16: Données relatives au dimère de cuivre ponté methoxo. Les valeurs des constantes d'échange et des partitions  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont données en  $cm^{-1}$ . La constante ferromagnétique résiduelle  $2j = 466 cm^{-1}$ .

$\theta$ (°)	$J^{BS}$	$\tilde{S}$	$S$	$\lambda$	$\mu$	$X$	$Y$	$Z$	$J^{full-VB}$
106,6	-2568	-0,330	0,131	1,003	-0,234	-584	3711	-6535	-2942
104,6	-2312	-0,316	0,129	1,004	-0,225	-557	3486	-6002	-2607
102,6	-2059	-0,301	0,126	1,004	-0,216	-522	3240	-5488	-2304
100,6	-1787	-0,284	0,123	1,004	-0,206	-488	2988	-4949	-1983
98,6	-1558	-0,270	0,120	1,004	-0,197	-457	2769	-4498	-1720
96,6	-1332	-0,254	0,117	1,004	-0,187	-428	2543	-4025	-1444
94,6	-1152	-0,241	0,114	1,004	-0,179	-401	2359	-3671	-1247


 FIGURE 3.22: Graphique représentant la variation de l'interaction d'échange calculée par DFT-BS  $J^{BS}$  (en eV) en fonction du carré du recouvrement  $\tilde{S}^2$  pour le dimère de cuivre ponté methoxo. Le coefficient de régression  $R^2 = 1,000$ .

## 3.5.3.4 Le dimère de cuivre trifluoro-methoxo

TABLE 3.17: Données relatives au dimère de cuivre ponté trifluoro-methoxo. Les valeurs des constantes d'échange et des partitions  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont données en  $cm^{-1}$ . La constante ferromagnétique résiduelle  $2j = 165 cm^{-1}$ .

$\theta$ ( $^\circ$ )	$J^{BS}$	$\tilde{S}$	$S$	$\lambda$	$\mu$	$X$	$Y$	$Z$	$J^{full-VB}$
106,6	-564	-0,162	0,053	1,000	-0,108	-82	647	-1314	-584
104,6	-485	-0,153	0,053	1,000	-0,104	-81	621	-1215	-510
102,6	-395	-0,143	0,053	1,000	-0,098	-81	584	-1076	-408
100,6	-307	-0,131	0,052	1,001	-0,092	-77	536	-947	-323
98,6	-242	-0,121	0,052	1,001	-0,087	-77	506	-845	-251
96,6	-166	-0,109	0,050	1,001	-0,080	-71	446	-713	-173
94,6	-112	-0,100	0,049	1,001	-0,075	-68	409	-626	-120

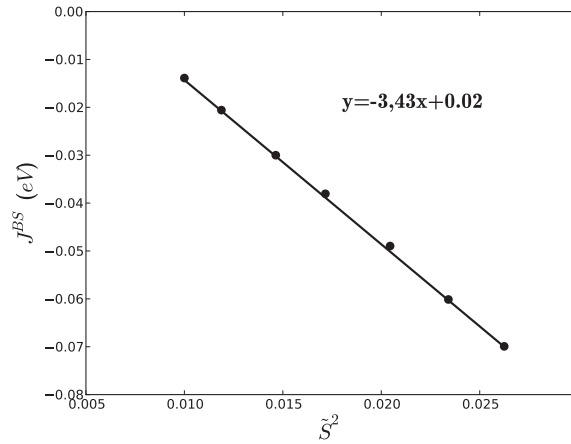
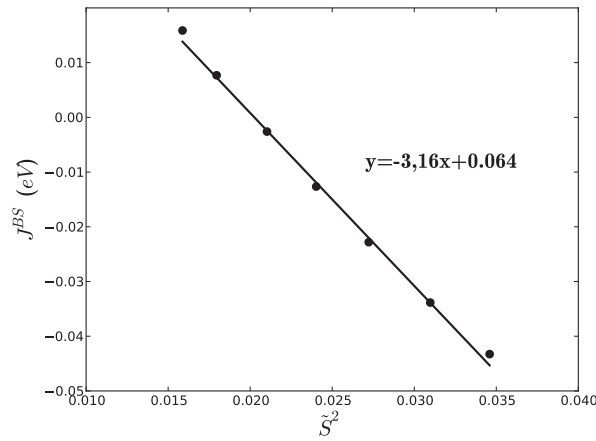


FIGURE 3.23: Graphique représentant la variation de l'interaction d'échange calculée par DFT-BS  $J^{BS}$  (en eV) en fonction du carré du recouvrement  $\tilde{S}^2$  pour le dimère de cuivre ponté trifluoro-methoxo. Le coefficient de régression  $R^2 = 1,000$ .

## 3.5.3.5 Le dimère de cuivre chloro

 TABLE 3.18: Données relatives au dimère de cuivre ponté chloro. Les valeurs des constantes d'échange et des partitions  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont données en  $cm^{-1}$ . La constante ferromagnétique résiduelle  $2j = 520 cm^{-1}$ .

$\theta$ (°)	$J^{BS}$	$\tilde{S}$	$S$	$\lambda$	$\mu$	$X$	$Y$	$Z$	$J^{full-VB}$
98,6	-349	-0,186	0,070	1,001	-0,129	-133	946	-1736	-403
96,6	-273	-0,176	0,076	1,002	-0,127	-156	1006	-1676	-306
94,6	-184	-0,165	0,082	1,003	-0,124	-180	1055	-1590	-195
92,6	-102	-0,155	0,087	1,003	-0,121	-201	1087	-1505	-99
90,6	-21	-0,145	0,091	1,004	-0,119	-218	1114	-1451	-35
88,6	62	-0,134	0,097	1,005	-0,116	-246	1153	-1373	54
86,6	128	-0,126	0,101	1,005	-0,114	-266	1175	-1320	109


 FIGURE 3.24: Graphique représentant la variation de l'interaction d'échange calculée par DFT-BS  $J^{BS}$  (en eV) en fonction du carré du recouvrement  $\tilde{S}^2$  pour le dimère de cuivre ponté chloro. Le coefficient de régression  $R^2 = 0,997$ .



# Bibliographie

- [1] Venegas-Yazigi, D.; Aravena, D.; Spodine, E.; Ruiz, E.; Alvarez, S. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2086–2095.
- [2] Desplanches, C.; Ruiz, E.; Rodríguez-Fortea, A.; Alvarez, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5197–5205.
- [3] Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297–1303.
- [4] Comarmond, J.; Plumere, P.; Lehn, J. M.; Agnus, Y.; Louis, R.; Weiss, R.; Kahn, O.; Morgenstern-Badarau, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6330–6340.
- [5] Sikorav, S.; Bkouche-Waksman, I.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 490–495.
- [6] Cortes, R.; Lezama, L.; Rojo, T.; Karmele Urriaga, M.; Isabel Arriortua, M. *Trans. Magn.* **1994**, *30*, 4728–4730.
- [7] Majeste, R. J.; Meyers, E. A. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3497–3500.
- [8] Kahn, O.; Sikorav, S.; Gouteron, J.; Jeannin, S.; Jeannin, Y. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2877–2883.
- [9] Guthrie, J. W.; Lintvedt, R. L.; Glick, M. D. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2949–2956.
- [10] Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1996–2004.
- [11] Thompson, L. K.; Tandon, S. S.; Lloret, F.; Cano, J.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3301–3306.
- [12] Charlot, M. F.; Kahn, O.; Chaillet, M.; Larrieu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574–2581.
- [13] Charlot, M. F.; Verdager, M.; Journaux, Y.; De Loth, P.; Daudey, J. P. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3802–3808.
- [14] Crawford, V. H.; Richardson, H. W.; Wasson, J. R.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107–2110.
- [15] Tandon, S. S.; Thompson, L. K.; Manuel, M. E.; Bridson, J. N. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5555–5570.
- [16] Thompson, L. K.; Tandon, S. S.; Manuel, M. E. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2356–2366.
- [17] Handa, M.; Koga, N.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1988**, *61*, 3853–3857.
- [18] Melnik, M. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *42*, 259–293.
- [19] de Biani, F. F.; Ruiz, E.; Cano, J.; Novoa, J. J.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3221–3229.

- [20] Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3683–3688.
- [21] Cano, J.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Verdaguer, M.; Ruiz, E. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 476–484.
- [22] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122–11129.
- [23] Ruiz, E.; Alvarez, S.; Alemany, P. *Chem. Comm.* **1998**, 2767–2768.
- [24] Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2091–2097.
- [25] Rodriguez-Fortea, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3769–3778.
- [26] Bertrand, J. A.; Fujita, E.; Eller, P. G. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2067–2071.
- [27] Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41–51.
- [28] Baerends, E. J.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 52–59.
- [29] Baerends, E. J.; Ros, P. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, *14*, 169–190.
- [30] Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Ravenek, W. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 350–354.
- [31] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [32] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [33] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [34] Painter, G. S. *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 4264–4270.
- [35] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [36] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [37] Coulson, C.; Fischer, I. *Philos. Mag.* **1949**, *40*, 386–393.
- [38] Didziulis, S. V.; Cohen, S. L.; Gewirth, A. A.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 250–268.
- [39] Mouesca, J. M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10505–10511.
- [40] Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737–5743.
- [41] Onofrio, N.; Mouesca, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6149–6156.
- [42] Soda, T.; Kitagawa, Y.; Onishi, T.; Takano, Y.; Shigeta, Y.; Nagao, H.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223–230.
- [43] Hu, H.; Zhang, D.; Liu, Y.; Liu, C. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 370–375.
- [44] Ciofini, I.; Daul, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 187–209.
- [45] Cabrero, J.; de Graaf, C.; Bordas, E.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2307–2315.
- [46] Girerd, J. J.; Journaux, Y.; Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *82*, 534–538.
- [47] Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3985–4000.



## Valence Bond/Broken Symmetry Analysis of the Exchange Coupling Constant in Copper(II) Dimers. Ferromagnetic Contribution Exalted through Combined Ligand Topology and (Singlet) Covalent-Ionic Mixing

Nicolas Onofrio\* and Jean-Marie Mouesca\*

Laboratoire de Résonances Magnétiques, Service de Chimie Inorganique et Biologique UMR-E 3 CEA-UJF, FRE 3200 CNRS, Institut de Nanosciences et de Cryogénie (INAC), CEA-Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

Received: December 23, 2009; Revised Manuscript Received: March 31, 2010

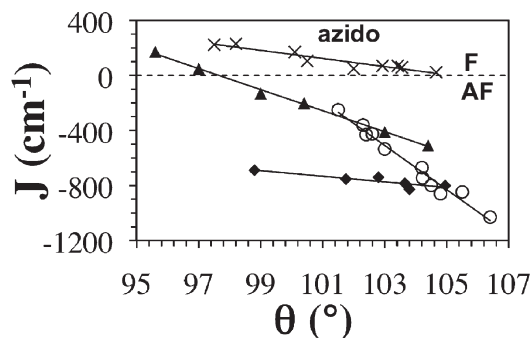
In this paper we aim at presenting a full-VB (valence-bond) analysis of the DFT broken symmetry (BS) exchange coupling constant  $J^{\text{BS}}$ . We extend Kahn and Briat's "two sites—two electrons" VB original formalism (Kahn, O.; Briat, B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1976**, *72*, 268) by taking into account the covalent-ionic singlet state mixing, here translated into intersite magnetic orbital delocalization. In this way, two explicit contributions to the magnetic orbital overlap appear, one from the purely covalent state, and the other one from the covalent-ionic mixing. This scheme allows us to relax the strict orthogonality constraint of Kahn and Briat's chemically heuristic model resulting into ferromagnetism. Moreover, we show how DFT-BS calculations applied to various copper(II) dimers yield effective parameters that can be injected into the full-VB model, allowing for a breaking down of  $J^{\text{BS}}$  into various contributions, one of which being either ferromagnetic or antiferromagnetic depending on the bridging ligand topology. Two classes of systems emerge from this analysis and the exceptional ferromagnetic coupling property of the "end-on" azido-bridged copper dimer is especially emphasized.

### Introduction

The search for ferromagnetic couplers, that is, for (diamagnetic) bridging ligands mediating a resultant ferromagnetic exchange interaction between spin-coupled transition metal ions, is the object of constant efforts in the field of both experimental inorganic and theoretical quantum chemistry. On both experimental and conceptual sides,<sup>1,2</sup> one can think of varying the sign and magnitude of the magnetic coupling by altering the metal-bridge geometry, the chemistry (i.e., electronegativity,<sup>3,4</sup> bulkiness, etc.) of the bridging and/or terminal ligands,<sup>5</sup> etc. By trying to reproduce computationally such experimental magneto-structural correlations (see Figure 1 for a few examples of Cu(II) dimers), it is hoped that pertinent parameters influencing the exchange coupling constants will be unraveled. Among the known ferromagnetic couplers, the azido bridge is outstanding<sup>6–12</sup> (top of Figure 1), and the mechanism leading to this phenomenon has been especially investigated both conceptually<sup>9–11,13</sup> and theoretically.<sup>11,14–17</sup> More generally, quantum chemical calculations allow for the exploration and prediction of the behavior of potentially interesting bridging ligands in order to isolate the few key concepts at the source of the design of molecules with targeted magnetic properties. Throughout the paper,  $H = -JS_{\text{A}}S_{\text{B}}$  and  $J = E_{\text{S}} - E_{\text{T}}$ , the singlet–triplet states' energy difference.

During the 1970s arose various "two sites—two electrons" (alternatively, "one-band" or "valence-only") approaches aiming at rationalizing the magnetic properties of (symmetrical) copper dimers.<sup>31,32</sup> We do not intend to review here all the models that have been developed over the years.<sup>33</sup> They still have in common to focus on the so-called magnetic orbitals bearing the unpaired spins (active electron approximation). Moreover, they were developed within two general and parallel conceptual frame-

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: nicolas.onofrio@cea.fr (N. O.), jean-marie.mouesca@cea.fr (J.-M. M.).



**Figure 1.** Experimental magneto-structural correlations for copper(II) dimers. Exchange interaction constants ( $J$  in  $\text{cm}^{-1}$ ) as a function of the bridge angle [Cu–X–Cu] ( $\theta$  in  $^\circ$ ). X = azido ( $\times$ ;<sup>6,18–21</sup>  $J = -29.49 \times \theta + 3102.4$ ;  $R^2 = 0.91$ ), hydroxo ( $\blacktriangle$ ;<sup>22</sup>  $J = -76.51 \times \theta + 7471.7$ ;  $R^2 = 0.99$ ), alkoxo ( $\circ$ ;<sup>23–26</sup>  $J = -160.64 \times \theta + 16037$ ;  $R^2 = 0.97$ ) and phenoxo ( $\blacklozenge$ ;<sup>27–30</sup>  $J = -20.38 \times \theta + 1325.3$ ;  $R^2 = 0.79$ ).

works, the molecular orbital (MO)<sup>31</sup> and valence bond (VB)<sup>32</sup> theories, differing only in their starting points,<sup>34–36</sup> whereas when fully taking into account configuration interaction (CI) they become ultimately equivalent.<sup>16,37</sup> Although the expressions derived in the 70s can serve as useful guide for the design of molecules exhibiting targeted magnetic properties (especially ferromagnetism, through the cancellation of the magnetic orbitals overlap S),<sup>1</sup> they remain semiquantitative at best.

In the MO limit, each magnetic electron is equally shared by both sites in fully delocalized MOs  $\{\Phi_1^{\text{MO}}, \Phi_2^{\text{MO}}\}$ . Artificial orthogonal magnetic orbitals  $\{\Phi_A^{\text{MO}}, \Phi_B^{\text{MO}}\}$  (OMOs) can be constructed as linear combinations ( $\pm$ ) of these MOs. As a consequence, they are partially delocalized onto the opposite site. More importantly, the antiferromagnetic contribution cannot

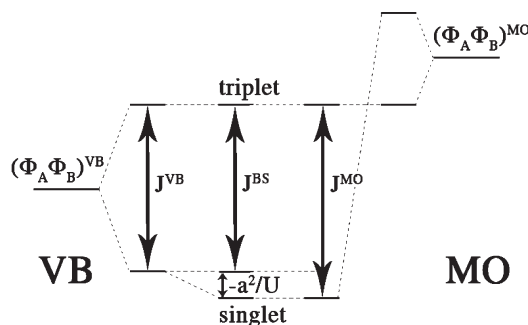
be described properly without relying on minimal CI among the singlet states, that is, between the  $(\Phi_1^{\text{MO}})^2 \sim (\text{covalent} + \text{ionic})$  and  $(\Phi_2^{\text{MO}})^2 \sim (\text{covalent} - \text{ionic})$  configurations. The effect of limited CI is to reduce the ionic content of the ground singlet state. The model proposed by Hoffmann et al.<sup>31</sup> represents a minimal mechanism yielding  $J^{\text{MO}} \approx 2j^{\text{MO}} - \Delta^2/U$  where  $2j^{\text{MO}}$  is the residual ferromagnetic bielectronic exchange integral constructed from  $\{\Phi_A^{\text{MO}}, \Phi_B^{\text{MO}}\}$ ,  $\Delta$  is the singly occupied molecular orbital (SOMO) splitting in the triplet state, and  $U$  is the energy difference between ionic and covalent configurations. Experimentally,  $U \sim 7$  eV for copper(II) dimers.<sup>38</sup> DFT-based magneto-structural correlations relying on Hoffmann's expression usually yield unrealistic, that is, too small,  $U$  values.<sup>16,39</sup>

In the VB limit, each electron is localized on its original magnetic site. In this representation, the exchange phenomenon goes back to Heitler–London's view of the chemical bond formation, adapted in the 1970s by Kahn and Briat<sup>32</sup> to transition metal complexes (see also, refs 40 and 41). Their derivation starts from strictly localized, nonorthogonal natural magnetic orbitals  $\{\Phi_A^{\text{VB}}, \Phi_B^{\text{VB}}\}$  (NMOs). From the covalent singlet and triplet states, they found  $J^{\text{VB}} \approx 2j^{\text{VB}} - 2\Delta S$ , where  $2j^{\text{VB}}$  is the residual ferromagnetic exchange integral constructed from  $\{\Phi_A^{\text{VB}}, \Phi_B^{\text{VB}}\}$ , and  $S$  is the NMO overlap  $\langle \Phi_A^{\text{VB}} | \Phi_B^{\text{VB}} \rangle$ . An ionic contribution can be further added (of the form  $-a^2/U$ ). Kahn and Briat's expression is rarely considered quantitatively in the DFT-based rationalization of magneto-structural correlations.<sup>39,42</sup> To properly compare  $J^{\text{MO}}$  and  $J^{\text{VB}}$ , notice<sup>16</sup> that  $2j^{\text{VB}} \approx 2j^{\text{MO}} + US^2$ .

As an intermediary step toward quantitative agreement with experiments, "three sites–four electrons" (or "two-bands") models have been derived in both MO and VB frameworks.<sup>43–48</sup> Intersites electronic hopping is replaced by interatomic (metal–metal and ligand–metal) charge transfers. In the case of the "end-on"  $\mu-1,1$ -azido copper dimer, von Seggern et al.<sup>9</sup> have shown that a specific ligand-excited configuration (i.e., ligand–ligand charge transfer) results into an additional ferromagnetic contribution to the exchange coupling constant formally equivalent to the phenomenological spin polarization mechanism.<sup>7,13</sup>

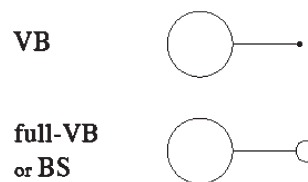
To achieve quantitative agreement with experiments, more elaborated MO–CI theories have been developed over the years.<sup>43,44,49–51</sup> Let us note that, within the difference dedicated CI formalism (DDCI),<sup>49–51</sup> Calzado et al. have shown that the inclusion of dynamical correlation effects allows for the translation of the complete problem into an effective valence-only picture with appropriate scaled parameters.<sup>43,44</sup>

Alternatively, to compute exchange coupling constants within single-determinant DFT codes, Noodleman<sup>52,53</sup> showed in the 1980s, assuming the VB limit and relying on spin projection methods, how to make use of the broken symmetry wave function. This BS state is well suited to map the phenomenological Heisenberg spin-Hamiltonian originally derived within a VB framework. It is not a pure spin state but a state of mixed spin ( $M_S = 0$  for copper(II) dimers) and spatial broken symmetries, where the  $\alpha$  and  $\beta$  electrons are spatially localized on the left and right metal sites, respectively. By expressing the NMOs in terms of the OMOs, Noodleman showed that energy minimization of the BS state achieved implicit but partial MO–CI, yielding  $J^{\text{BS}} \approx 2(E_{\text{BS}} - E_{\text{T}}) \approx 2j^{\text{MO}} - US^2$  ( $S^2 \ll 1$ ). In the limit  $a^2/U \ll 1$ ,  $J^{\text{MO}} \approx J^{\text{VB}} \approx J^{\text{BS}}$  (see Figure 2<sup>16,37</sup>). In the more general case,<sup>54</sup>  $J^{\text{BS}} = 2(E_{\text{BS}} - E_{\text{T}})/(1 + S^2)$ . This BS symmetry approach, combined with the choice of the B3LYP exchange–correlation (XC) potential, has become very popular over the years. However, it agrees only semiquantitatively with experimental values, usually within a factor of 2.<sup>14,15,55,56</sup>



**Figure 2.** From left (VB) to right (MO), plot of the energy levels for the three models: MO ( $J^{\text{MO}} \approx 2j^{\text{MO}} - \Delta^2/U$ ), VB ( $J^{\text{VB}} \approx 2j^{\text{VB}} - 2\Delta S$ ) and BS ( $J^{\text{BS}} \approx 2j^{\text{MO}} - US^2$ ).

### SCHEME 1: Schematic Representations of the VB Magnetic Orbital (Top: Fully Localized) versus the BS Magnetic Orbital (Bottom: Partially Delocalized)



Although this systematic overestimation could be corrected by a nonprojected approach (formally:  $S^2 \rightarrow 1$ ) as advocated by some<sup>14,57</sup> (strong interaction limit, based on issues related to a proper treatment of self-interaction errors), this last procedure is however still debated<sup>57–59</sup> by those advocating the opposite weak interaction limit ( $S^2 \rightarrow 0$ ) while seeking the origin of the discrepancy in the interplay between dynamical correlation and metal–ligand delocalization.<sup>60</sup>

Following other authors,<sup>52,55,60–63</sup> we will focus the present work on the description of the magnetic orbitals  $\{\Phi_A^{\text{BS}}, \Phi_B^{\text{BS}}\}$  derived from a DFT-BS calculation. Conceptually, these authors (with one exception<sup>62</sup>) start their analysis from the OMOs. Their BS magnetic orbitals are directly constructed as linear combinations of the OMOs to ensure nonorthogonality:  $\Phi_A^{\text{BS}} = x\Phi_A^{\text{MO}} + y\Phi_B^{\text{MO}}$  and  $\Phi_B^{\text{BS}} = y\Phi_A^{\text{MO}} + x\Phi_B^{\text{MO}}$ , and  $S = \langle \Phi_A^{\text{BS}} | \Phi_B^{\text{BS}} \rangle = 2xy$ . This serves to introduce tails to the BS magnetic orbitals or, alternatively, the needed *ionic* singlet state whose configuration interaction with the *covalent* singlet state yields an antiferromagnetic contribution to the exchange coupling constant. However, from our point of view, what is still missing is an equivalent interpretation of the DFT-BS computed exchange constant in term of a pure VB description.

Within the VB framework, Ruiz et al.<sup>62</sup> start from nonorthogonal and partially delocalized BS orbitals (see Scheme 1). As a consequence, their BS overlap  $\bar{S}$  contains two contributions, a first one originating from the delocalization (analog to  $2xy$  above) and a second one,  $S$ , arising from the bridge:  $\bar{S} = S + 2xy$ . However, in order to express the overlap  $\bar{S}$  in terms of the copper triplet and BS spin populations, they neglect  $S$  (i.e., the bridge) in the process.

In the present work, we wish to keep a full-VB description and interpretation of the exchange phenomenon by linking Kahn and Briat's original formalism<sup>32</sup> to DFT-BS calculations. We will distinguish between covalent and ionic contributions. To achieve these two goals, we start from nonorthogonal and

partially delocalized BS orbitals (as Ruiz et al.) and will keep all contributions to  $\bar{S}$ . The formalism will be derived exactly, within the two sites–two electrons framework.

Our goal here is neither to propose a new way to compute exchange coupling constants nor to achieve DDCl-like quantitative agreement with experiment. Rather, instead of focusing on DFT-BS/B3LYP calculated numbers only, we propose a decomposition of  $J^{\text{BS}}$  into ferromagnetic and antiferromagnetic terms in order to better understand at this level how to exalt ferromagnetism.

### 1. Formalism

The formalism used in this publication is restricted to the so-called 2 sites–2 electrons model. We will take into account the partial delocalization of the magnetic orbital usually noticed in a DFT-BS calculation.<sup>52,60,63</sup> We derive formulas for the exchange interaction constant within the VB and BS frameworks.

**1.1. Magnetic Orbital Overlaps.** The two DFT-BS magnetic orbitals can be described as linear combinations of VB magnetic orbitals. The corresponding Coulson–Fisher equations<sup>64,65</sup> are written as:

$$\begin{cases} \Phi_A^{\text{BS}} = \lambda\Phi_A^{\text{VB}} + \mu\Phi_B^{\text{VB}} \\ \Phi_B^{\text{BS}} = \mu\Phi_A^{\text{VB}} + \lambda\Phi_B^{\text{VB}} \end{cases} \quad (1)$$

with

$$\bar{S} = \langle \Phi_A^{\text{BS}} | \Phi_B^{\text{BS}} \rangle = S + 2\lambda\mu(1 - S^2) = S + S_\mu \quad (2)$$

The DFT-BS overlap  $\bar{S}$  contains a contribution ( $S_\mu \sim 2\lambda\mu$ ) due to the partial delocalization between the magnetic sites. Combining eq 2 with the normalization condition  $\lambda^2 + \mu^2 + 2\lambda\mu S = 1$  yields analytical expressions for the coefficients  $\{\lambda, \mu\}$  ( $\lambda^2 \geq \mu^2$  and  $\lambda > 0$ ):

$$\begin{cases} \lambda = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{1+\bar{S}}{1+S}} + \sqrt{\frac{1-\bar{S}}{1-S}} \right] \\ \mu = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{1+\bar{S}}{1+S}} - \sqrt{\frac{1-\bar{S}}{1-S}} \right] \end{cases} \quad (3)$$

The value of  $\bar{S}$  will be computed from the DFT-BS magnetic orbitals. To compute  $(\lambda, \mu)$ , we need the value of  $S$ . From eq 3, the VB overlap  $S$  can be expressed as a function of the ratio  $m = \mu/\lambda$ :

$$S = \frac{\left(\frac{1+\bar{S}}{1-\bar{S}}\right)\left(\frac{1-m}{1+m}\right)^2 - 1}{\left(\frac{1+\bar{S}}{1-\bar{S}}\right)\left(\frac{1-m}{1+m}\right)^2 + 1} \quad (4)$$

The ratio  $m = \mu/\lambda$  will be extracted from DFT-BS calculations. Combined with  $\bar{S}$ , this yields  $S$  and, from eq 3, the parameters  $\lambda$  and  $\mu$ .

**1.2. Valence Bond Model (full-VB).** The Coulson–Fisher formulation of the DFT-BS magnetic orbitals (eq 1) results in Weinbaum’s expression<sup>65,66</sup> for the lowest singlet state mixing the covalent and ionic wave functions:

$$\Psi_W^{\text{VB}} = \frac{\Psi_C^{\text{VB}} + c\Psi_I^{\text{VB}}}{\sqrt{1 + c^2 + 2c\sigma}} \quad (5)$$

where

$$c = \frac{2\lambda\mu}{\lambda^2 + \mu^2} \quad (6)$$

and

$$\sigma = \langle \Psi_C^{\text{VB}} | \Psi_I^{\text{VB}} \rangle = \frac{2S}{1 + S^2} \quad (7)$$

The delocalization coefficient  $\mu$  is directly linked to the ionic weight  $c$  in the Weinbaum’s function (eq 6). Applying the variational principle to the Weinbaum energy, the value of  $c$  is optimized and reinserted into the singlet energy. The details of the calculations are basically the same as in ref 16. Finally, we obtain the following *exact* expression for the full-VB exchange coupling constant:

$$J^{\text{full-VB}} = 2J^{\text{MO}} \underbrace{\frac{U^{\text{MO}}S^2(1+\bar{S}^2)}{1+S^2}}_A \underbrace{\frac{4\lambda\mu SU^{\text{MO}}(1-S^2)}{1+S^2}}_B \underbrace{\frac{4\lambda^2\mu^2 U^{\text{MO}}(1-S^2)^2}{1+S^2}}_C \quad (8)$$

where  $U^{\text{MO}}$  is the energy difference between ionic and covalent singlet states. Up to second order in  $\bar{S}$  ( $\bar{S}^2 \ll 1$ ):

$$J^{\text{full-VB}} \approx 2J^{\text{MO}} - U^{\text{MO}}S^2 - 4\lambda\mu SU^{\text{MO}} - 4\lambda^2\mu^2 U^{\text{MO}} \quad (9)$$

In this one-band formalism,  $J^{\text{full-VB}}$  for  $\mu = 0$  (i.e.,  $2J^{\text{MO}} + A$ ) would be equivalent to Kahn and Briat’s exchange constant (cf. Introduction). The term  $C$  comes entirely from the covalent-ionic mixing and is always antiferromagnetic. The interesting term is  $B$  which can turn out ferromagnetic when  $\mu S < 0$ . Below, we will compute  $A$ ,  $B$ , and  $C$  in a number of cases (H–He–H molecule and copper dimers).

**1.3. Link between Full-VB and DFT-BS Calculations.** The goal of this section is to link the previous eq 8 to actual DFT-BS calculations. We follow the same procedure as in ref 16 (summarized in the Appendix of the Supporting Information), using the set of BS magnetic orbitals (eq 1). This procedure results into an *exact* expression for the energy of the BS state which is variationally optimized. Finally:

$$J^{\text{BS}} = \frac{2(E_{\text{BS}} - E_{\text{T}})}{1 + \bar{S}^2} = \frac{2J^{\text{MO}}(1 - \bar{S}^2) - U^{\text{MO}}\bar{S}^2}{1 + \bar{S}^2} \quad (10)$$

From eq 2, and up to second order in  $\bar{S}$  ( $\bar{S}^2 \ll 1$ ),  $J^{\text{BS}}$  (eq 10) is identical with  $J^{\text{full-VB}}$  (eq 9). Within this limit, eq 9 allows us to decompose the computed BS exchange coupling constants into the terms  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . When comparing exact expressions however, the main difference between  $J^{\text{full-VB}}$  and  $J^{\text{BS}}$  comes from the fact that  $J^{\text{full-VB}}$  diverges for  $\bar{S}^2 \rightarrow 1$  whereas  $J^{\text{BS}}$  asymptotically reaches the value  $-U^{\text{MO}}/2$ . The formulation of the BS method includes only part of the ionic contribution, in contrast with the VB derivation that includes it fully.<sup>16</sup> From eq 10, it is seen that the plot of  $2(E_{\text{BS}} - E_{\text{T}})$  as a function of  $\bar{S}^2$

**TABLE 1: DFT Parameters Extracted from the H–He–H LUMO Computed with the B3LYP XC Potential As a Function of the H–He Distance ( $d$  in Å)<sup>a</sup>**

$d$ (Å)	$\bar{S} \approx -\bar{S}$	$\mu^*/\lambda^*$	$\lambda^*$	$\mu^*$	$\lambda$	$\mu$	$S$	$S_\mu$
1.5	-0.260	0.150	0.994	0.150	0.989	-0.112	-0.038	-0.221
1.625	-0.183	0.104	0.997	0.104	0.995	-0.079	-0.025	-0.157
1.75	-0.130	0.074	0.999	0.074	0.997	-0.057	-0.018	-0.114
1.875	-0.095	0.053	0.999	0.053	0.999	-0.042	-0.011	-0.084
2	-0.070	0.038	1.000	0.038	0.999	-0.031	-0.007	-0.062
2.125	-0.052	0.028	1.000	0.028	1.000	-0.024	-0.004	-0.048
2.25	-0.040	0.021	1.000	0.021	1.000	-0.020	-0.001	-0.040
2.5	-0.024	0.012	1.000	0.012	1.000	-0.012	-0.000	-0.024

<sup>a</sup>  $S$ , ( $\lambda^*$ ,  $\mu^*$ ), and ( $\lambda$ ,  $\mu$ ) are calculated from eqs 3, 4, and 12.

**TABLE 2: Triplet/BS Energies (eV) and Exchange Interaction Constants  $J^{\text{BS}}$  (Calculated from eq 10,  $\text{cm}^{-1}$ ) and  $J^{\text{full-VB}}$  (Calculated from eq 8,  $\text{cm}^{-1}$ ) with Its Different Contributions ( $A$ ,  $B$  and  $C$ ) Computed with B3LYP XC Potential for H–He–H as a Function of the H–He Distance ( $d$  in Å)**

$d$ (Å)	$E_{\text{BS}}$ (eV)	$E_{\text{T}}$ (eV)	$J^{\text{BS}}$	$A$	$B$	$C$	$J^{\text{full-VB}}$	$J^{\text{full-CI}}$
1.5	-2.195	-2.064	-1977	-52	-568	-1654	-2274	-1140
1.625	-2.420	-2.355	-1000	-21	-256	-805	-1082	-544
1.75	-2.584	-2.553	-497	-11	-131	-414	-556	-246
1.875	-2.701	-2.686	-246	-4	-59	-224	-287	-114
2	-2.783	-2.775	-122	-2	-27	-122	-151	-50
2.125	-2.838	-2.834	-61	-1	-12	-73	-86	-24
2.25	-2.875	-2.873	-31	0	-3	-51	-54	-12
2.5	-2.915	-2.915	-8	0	0	-18	-18	-4

yields  $2j^{\text{MO}}$  as the intercept and  $U^{\text{MO}}$  from the slope. In practice, within the two sites–two electrons model,  $U^{\text{MO}}$  will be treated as an effective parameter<sup>44</sup>  $U^{\text{eff}}$ .

## 2. DFT Results

**2.1. Methodology.** All DFT calculations have been performed with the ADF package.<sup>67–72</sup> We use B3LYP exchange–correlation (XC) potential<sup>73,74</sup> with a triple- $\zeta$  basis set. The overlap  $\bar{S}$  is computed straightforwardly (homemade code) from the ADF output file as  $\bar{S} = \sum_i \sum_j c_A^i c_B^j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$  with  $\Phi_A^{\text{BS}} \equiv \sum_i c_A^i \varphi_i$  and  $\Phi_B^{\text{BS}} \equiv \sum_j c_B^j \varphi_j$ . Here,  $\{\varphi_i\}$  represent the basic Slater atomic orbitals over which the magnetic orbitals are developed. The ratio  $m = \mu/\lambda$  is equal to that of the  $d_{\text{Cu}}$  (respectively,  $s_{\text{H}}$ ) coefficients in the BS magnetic orbitals for symmetrical copper dimers (respectively for the H–He–H molecule).

Due to DFT overestimation of metal-to-ligand delocalization, and subsequent splitting, the (alpha) HOMO orbital cannot in general be considered as the magnetic orbital.<sup>60</sup> By contrast, the spin hole is confined within one orbital, usually the LUMO, that mirrors the expected magnetic orbital. Therefore, we will reconstruct the BS magnetic orbital  $\Phi_A^{\text{BS}}$  (cf. Equation 1) from its mirror LUMO ( $\Phi_B^{\text{BS}})^*$  modeled as  $\mu^* \Phi_A^{\text{VB}} + \lambda^* \Phi_B^{\text{VB}}$ . Both orthogonality and normalization constraints yield:

$$\begin{cases} \langle \Phi_A^{\text{BS}} | (\Phi_B^{\text{BS}})^* \rangle = \lambda \mu^* + \mu \lambda^* + (\mu \mu^* + \lambda \lambda^*) S = 0 \\ \langle (\Phi_B^{\text{BS}})^* | (\Phi_B^{\text{BS}})^* \rangle = (\lambda^*)^2 + (\mu^*)^2 + 2\lambda^* \mu^* S = 1 \end{cases} \quad (11)$$

from which we have:

$$\begin{cases} \lambda = \frac{\lambda^* + \mu^* S}{\sqrt{1 - S^2}} \\ \mu = -\frac{\mu^* + \lambda^* S}{\sqrt{1 - S^2}} \end{cases} \quad (12)$$

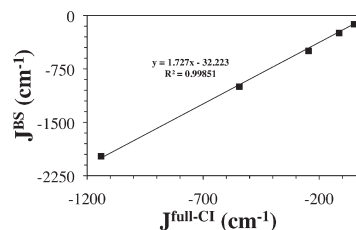
$\lambda^*$ ,  $\mu^*$ , and  $S$  are computed from  $\bar{S}^* = \langle (\Phi_A^{\text{BS}})^* | (\Phi_B^{\text{BS}})^* \rangle$  and the ratio  $m^* = \mu^*/\lambda^*$  following the procedure described in eqs 3

and 4. Notice that the sign of  $\mu^*$  is generally opposite to that of  $\mu$ . Moreover, it can be shown from eqs 2 and 12 that  $\bar{S}^* = -\bar{S}$ . To summarize the procedure followed in the present work, DFT-BS calculations yield directly  $J^{\text{BS}}$ ,  $\bar{S}$ , and  $m^*$  from which  $2j^{\text{MO}}$  and  $U^{\text{eff}}$  are deduced from fits (eq 10). Finally,  $J^{\text{full-VB}}$  with its different contributions ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) are derived from eq 8.

**2.2. The H–He–H Molecule.** The linear H–He–H model serves as a landmark in molecular magnetism studies<sup>75–79</sup> due to the simplicity of the molecule. It is a three sites–four electrons system whose energy diagram is well-known.<sup>79</sup> This molecule has been already studied by post-HF calculation (referred to below as “full-CI”), and it will be interesting to compare our DFT-BS results with these full-CI results.<sup>75,76</sup>

We let the H–He distance vary symmetrically between 1.5 and 2.5 Å. We report the relevant DFT-BS parameters extracted from the LUMO magnetic orbital (Table 1). The magnetic orbital is reconstructed for the B3LYP XC potential (cf. Methodology). As expected, the parameters  $\bar{S}$ ,  $S$ , and  $\mu$  decrease (and tend toward zero) when the H–He distance is increased.

In Table 2, we report the triplet and BS energies, the BS and full-VB exchange coupling constants, compared to full-CI results, as well as the ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) values (cf. eq 8). The larger the H–He distance is, the closer  $J^{\text{BS}}$  and  $J^{\text{full-VB}}$  become (cf. eqs 9 and 10). It can be verified by plotting  $J^{\text{BS}}$  as a function of  $J^{\text{full-CI}}$  (Figure 3) that  $J^{\text{BS}} \approx 1.73 \times J^{\text{full-CI}}$ . BS data are larger than the full-CI ones by roughly a factor of 2 as commonly observed in the literature.<sup>14,15,55,56</sup>



**Figure 3.**  $J^{\text{BS}}$  (eq 10) computed with B3LYP functional as a function of  $J^{\text{full-CI}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>75,76</sup> for H–He–H.



**TABLE 3: DFT Parameters Extracted from the LUMO for the Azido Bridged Copper Dimer Computed with the B3LYP XC Potential As a Function of the [Cu–N–Cu] angle ( $\theta$  in  $^\circ$ )<sup>a</sup>**

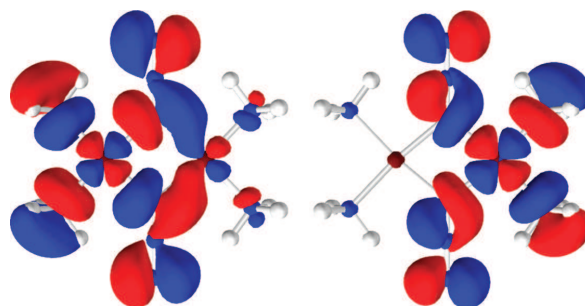
$\theta$ ( $^\circ$ )	$\bar{S} \approx -\bar{S}^*$	$\mu^*/\lambda^*$	$\lambda^*$	$\mu^*$	$\lambda$	$\mu$	$S$	$S_\mu$
110.6	-0.228	0.032	0.994	0.032	1.014	-0.201	0.167	-0.396
108.6	-0.217	0.026	0.995	0.026	1.014	-0.195	0.167	-0.384
106.6	-0.208	0.022	0.996	0.022	1.014	-0.190	0.166	-0.375
104.6	-0.194	0.015	0.997	0.015	1.014	-0.182	0.165	-0.359
102.6	-0.182	0.010	0.998	0.010	1.014	-0.175	0.163	-0.345
100.6	-0.167	0.004	0.999	0.003	1.013	-0.166	0.161	-0.328
98.6	-0.156	-0.001	1.000	-0.002	1.013	-0.159	0.159	-0.314
96.6	-0.141	-0.008	1.001	-0.007	1.012	-0.150	0.156	-0.296
94.6	-0.130	-0.012	1.002	-0.011	1.012	-0.143	0.153	-0.283
92.6	-0.117	-0.017	1.002	-0.016	1.011	-0.135	0.149	-0.267
90.6	-0.102	-0.022	1.003	-0.022	1.010	-0.125	0.145	-0.247

<sup>a</sup>  $S$ , ( $\lambda^*$ ,  $\mu^*$ ), and ( $\lambda$ ,  $\mu$ ) are calculated from eqs 3, 4, and 12.

**TABLE 4: Triplet/BS Energies (eV) and Exchange Interaction Constants  $J^{\text{BS}}$  (Calculated from eq 10,  $\text{cm}^{-1}$ ) and  $J^{\text{full-VB}}$  (Calculated from eq 8,  $\text{cm}^{-1}$ ) with Its Different Contributions ( $A$ ,  $B$ , and  $C$ ) Computed with B3LYP XC Potential for the Azido Bridged Copper Dimer As a Function of the [Cu–N–Cu] Angle ( $\theta$  in  $^\circ$ )<sup>a</sup>**

$\theta$ ( $^\circ$ )	$E_{\text{BS}}$ (eV)	$E_{\text{T}}$ (eV)	$J^{\text{BS}}$	$A$	$B$	$C$	$J^{\text{full-VB}}$	$J^{\text{exp}}$
110.6	-134.63748	-134.61537	-339	-707	3188	-3782	-375	-160
108.6	-134.73155	-134.71728	-220	-700	3077	-3542	-239	-101
106.6	-134.79824	-134.79000	-127	-686	2970	-3352	-142	-42
104.6	-134.83585	-134.83701	18	-671	2813	-3061	7	17
102.6	-134.83955	-134.84779	129	-649	2663	-2822	118	76
100.6	-134.80608	-134.82220	253	-627	2483	-2526	256	135
98.6	-134.76119	-134.78290	342	-608	2343	-2313	348	194
96.6	-134.67893	-134.70683	441	-580	2161	-2051	456	253
94.6	-134.59255	-134.62447	506	-555	2018	-1864	525	312
92.6	-134.46671	-134.50278	574	-524	1852	-1659	595	371
90.6	-134.29349	-134.33367	641	-494	1665	-1419	678	430

<sup>a</sup> The  $J^{\text{exp}}$  values come from the linear fit in Figure 1 (see legend there).

**Figure 4.** Representation of the HOMO (a: left) and LUMO (b: right) for an isosurface value = 0.02 (au) computed for the end-on azido-bridged copper dimer  $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $\theta = 100.6^\circ$ ) with the B3LYP XC potential.

Finally,  $2(E_{\text{BS}} - E_{\text{T}}) \approx -3.913 \times \bar{S}^2$  (Figure S1), that is,  $U^{\text{eff}} \approx 3.91$  eV (cf. Equation 10). The product  $\mu S$  is always positive, that is,  $B$  ( $\sim -\mu S$ ) is always antiferromagnetic. Therefore, in the case of the linear H–He–H molecule, the full-VB parameter  $B$  enhances antiferromagnetism for all H–He distances according to the present VB analysis of our DFT-BS/B3LYP results.

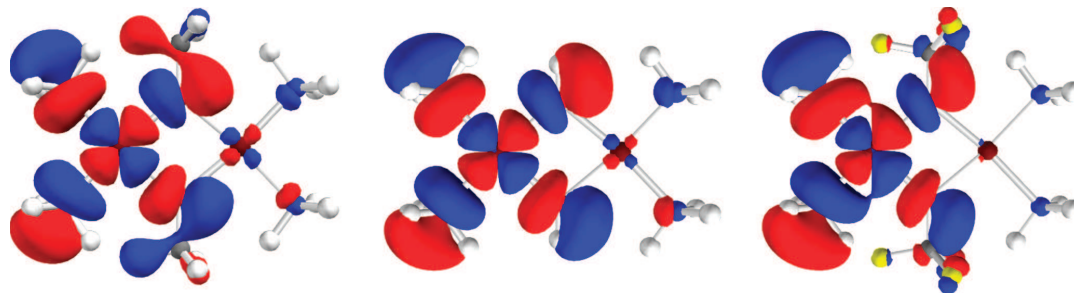
**3.3. Copper(II) Dimers.** We applied the same procedure for various *planar* copper dimers (bridge = hydroxo OH, azido  $\text{N}_3$ , methoxy  $\text{OCH}_3$ , and trifluoromethoxy  $\text{OCF}_3$ ). We chose to illustrate the present VB analysis by showing only the results pertaining to the typical end-on azido bridge. Concerning the remaining model complexes (OH/ $\text{OCH}_3$ / $\text{OCF}_3$ ), only some data will be presented (the rest is in the Supporting Information, Tables S1–3).

The coefficients for the BS states are reported in Table 3 as a function of the Cu–N–Cu angle ( $\theta$ ) with  $d(\text{Cu–N}) = 1.98$

$\text{\AA}^{11}$ . The corresponding exchange coupling constants are reported in Table 4. Our DFT  $J^{\text{BS}}$  values are compatible with those already published.<sup>14,15</sup> Ruiz et al. found for an alternative  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4)_2]$  model an exchange coupling constant  $J \approx 275$   $\text{cm}^{-1}$  (for  $\theta = 90^\circ$ ) assuming that the energy of the BS solution is that of the singlet state (strong interaction limit). Their value would correspond in our model to  $J^{\text{BS}} \approx 550$   $\text{cm}^{-1}$  (compared to 641  $\text{cm}^{-1}$  in the present work). In Figure 4, constructed from the ADF output file TAPE21 with a homemade Python code, we represent the HOMO (a) and the LUMO (b) computed with B3LYP. For the HOMO (a), we deduce directly from the relative signs of the copper d orbitals (cf. Equation 12) that  $\mu$  is negative.

In Table 3, and counterintuitively to Kahn and Briat's model,<sup>32</sup> the VB magnetic orbital overlap  $S$  is almost constant (0.15–0.17: see Discussion below). The variation of the





**Figure 5.** From left to right: representation of the LUMOs BS orbitals computed for methoxy-, hydroxo- and trifluoromethoxy-bridged copper(II) dimers ( $\theta = 100.6^\circ$ ), respectively, using the B3LYP XC potential and an isosurface value of 0.02 (au).

**TABLE 5:**  $U^{\text{eff}}$  (eV) and  $2J^{\text{MO}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) Values Calculated from eq 10 for Various Copper Dimers Computed with B3LYP XC Potential<sup>a</sup>

bridge	$U^{\text{eff}}(\text{BS-HOMOs})$	$U^{\text{eff}}(\text{BS-LUMOs})$	$2J^{\text{MO}}$
azido	und.	2.91	926
methoxo	8.97	3.36	445
hydroxo	4.99	3.64	308
trifluoro-methoxo	2.31	3.44	166

<sup>a</sup> We report  $U^{\text{eff}}$  values extracted from both HOMO and LUMO BS orbital overlap  $\bar{S}$  and  $S^*$ , respectively ("und." = undetermined).

exchange constants in Table 4, and therefore that of  $\bar{S}$ , is mainly due to  $S_\mu$  via the intersite delocalization parameter  $\mu$ .

In Table 4, we observe that  $J^{\text{full-VB}}$  and  $J^{\text{BS}}$  are close. Moreover,  $2(E_{\text{BS}} - E_T) = -3.022 \times \bar{S}^2 + 0.115$ , that is  $U^{\text{eff}} = 2.907$  eV and  $2J^{\text{MO}} = 0.115$  eV ( $926 \text{ cm}^{-1}$ ) (cf. eq 10 and Figure S2). This last B3LYP  $U^{\text{eff}}$  value is compatible with those computed by Calzado et al. using B3LYP for various Cu(II) dimers<sup>44</sup> (in the range 2.2–4.2 eV).

The important point is that the product  $\mu S$  is negative, that is,  $B$  is positive (cf. Table 4). The parameter  $\mu$  is here found negative as for H–He–H (cf. Table 1). However for this copper dimer,  $S$  is positive in contrast with  $S$  being negative for H–He–H. Therefore, a combination of ligand topology (i.e., the sign of  $S$ ) and magnetic orbital delocalization (i.e., the sign of  $\mu$ ) results into a VB ferromagnetic term  $B$  for the end-on azido-bridged copper dimer.

We give in the Supporting Information the computed data pertaining to methoxy-, hydroxo- and trifluoromethoxy-bridged copper dimers (Tables S1–3, Figures S3–5). We show there that the former bridge ( $\text{OCH}_3$ ) results into a stronger antiferromagnetism than the latter ( $\text{OCF}_3$ ).<sup>3</sup> This behavior is directly related to the respective magnitudes of  $\mu$  (or  $C \sim \mu^2$ ) as illustrated in Figure 5. The hydroxo-bridge is intermediate, as can be also verified by comparing the computed data (cf. Tables S1–3). In the series  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCF}_3$ , we typically found for  $\theta = 100.6^\circ$  ( $\mu$ ,  $2(E_{\text{BS}} - E_T)$  ( $\text{cm}^{-1}$ )): (−0.21, −1787), (−0.14, −845), and (−0.09, −307), respectively. The electronegativity of the bridge directly affects the magnitude of  $\mu$ , and therefore the amount of covalent-ionic mixing in the singlet state. Moreover, as  $B \sim \mu S$  and  $C \sim \mu^2$ , a necessary (but not sufficient) condition to orient the sum ( $B + C$ ) toward ferromagnetism is to reduce the ratio  $|C/B| \sim \mu/S$ . In the series  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCF}_3$ , the ratio  $|C/B|$  is close to 2 (cf. Figure S6). By contrast, for the end-on azido,  $|C/B|$  is close to 1 (cf. Table 4). This helps explain the exceptional ferromagnetic coupling property of that last bridge.

We report in Table 5 the effective ionic-covalent singlet energy gaps  $U^{\text{eff}}$  and the  $2J^{\text{MO}}$  intercept values for the various copper dimers studied in this work (cf. Figures S2–5). The

values are smaller than the experimental one ( $\sim 7$  eV)<sup>38</sup> as already observed by others.<sup>44</sup> The  $U^{\text{eff}}$  values extracted from the HOMOs are dispersed (or even undetermined). This illustrates the fact that the HOMOs are not necessarily good descriptions of the magnetic orbitals<sup>60</sup> as already stated above.

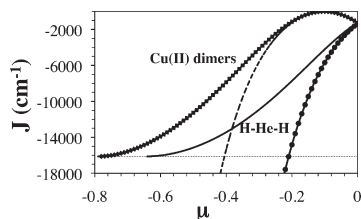
### 3. Discussion

The key to the present work lies in its emphasis on a strictly VB analysis of the DFT-BS magnetic orbitals, while keeping the mathematics as simple as possible. As it turns out, the DFT-BS overlap  $\bar{S}$  is composite, with two contributions, that is, the covalent VB overlap  $S$  and a second term  $S_\mu$  ( $\sim \mu$ ) resulting from the covalent-ionic mixing. This yields an exact analytical exchange interaction constant  $J^{\text{full-VB}}$  (eq 8), which contains a strictly ferromagnetic term  $2J^{\text{MO}}$ ; two strictly antiferromagnetic terms,  $A$  (i.e.,  $\sim -S^2$ ) and  $C$  ( $\sim -S_\mu^2$ ); and a last term  $B$  whose sign depends on that of the product  $\mu S$  (see below). Both VB and MO approaches are ultimately equivalent within the two sites—two electrons,<sup>37</sup> and it can be shown that:

$$J^{\text{full-VB}} = J^{\text{full-MO}} = 2J^{\text{MO}} - \frac{U^{\text{MO}}\bar{S}^2}{1 - \bar{S}^2} \quad (13)$$

The decomposition of  $J^{\text{full-VB}}$  into  $A$ ,  $B$ , and  $C$  results from that of  $\bar{S}^2$  in terms of  $S^2$ ,  $2SS\mu$  and  $S_\mu^2$ , respectively. By contrast with Kahn and Briat's original analysis,<sup>32</sup> we found computationally that  $S$  is roughly constant for copper dimers (Tables 3, S1–3). As a consequence,  $\mu$  is the key parameter leading to the variation of  $J^{\text{full-VB}} \approx J^{\text{BS}}$ . The MO description (eq 13) yields a *global* antiferromagnetic term (the *black box* mentioned in ref 37). By contrast, the full-VB approach (eq 8) allows for the computation of the contributions  $A$ ,  $B$ , and  $C$  to the exchange interaction. Therefore, within the VB analysis, we can search for conditions (bridging ligands, core geometries, etc.) that will enhance its potentially ferromagnetic content  $B$ , thus implicitly reducing or even canceling the antiferromagnetic part of eq 13. In others' words, the OMO approach clearly leads to simpler calculations and thus may be more appropriate for quantitative computations. On the other hand, the NMO approach is closer to the real mechanism of the phenomenon; hence it is perhaps more heuristic to predict the nature and magnitude of the interaction in the new coupled system.<sup>37</sup>

The full-VB decomposition of  $\bar{S}$  informs us that it is possible to cancel  $\bar{S}$  without canceling the covalent VB overlap  $S$ , thus relaxing Kahn and Briat's constraint. A nonzero overlap  $S$  is important,<sup>80</sup> since, for the four copper dimers investigated, it can be verified that  $2J^{\text{MO}}$  (cf. Table 5) is numerically proportional to  $S^2$  (Figure



**Figure 6.** Plot of the antiferromagnetic contribution to the exchange coupling constants  $J^{\text{full-VB}}$  (■ for  $S = 0.2$  and continuous line for  $S = -0.2$ ) and  $J^{\text{BS}}$  (dashed line  $S = 0.2$  and ● for  $S = -0.2$ ) as a function of  $\mu$ .

S7). However, this last effect is partially compensated by the fact that, in average,  $\mu$  also increases with  $S$  (cf. Tables 1 and 3; Figure S6). As a consequence, maximizing the ferromagnetic content of the exchange coupling constant results from a compromise between  $S$  and  $\mu$  expressed as  $\bar{S} = 0$ .

Not all compounds allow for such an optimization of the ferromagnetic content. In effect, the product  $\mu S$  can be either positive (i.e.,  $B$  antiferromagnetic) or negative (i.e.,  $B$  ferromagnetic). This enables us to define two classes of systems. A typical example of the first situation ( $\mu S$  positive) is the H–He–H molecule where both  $S$  and  $\mu$  are negative (cf. Tables 1). Such a ligand topology and intersite delocalization leads to antiferromagnetism for the whole ( $S, \mu$ ) range (cf. Table 2).

The copper dimers treated in the present study are typical representatives of the second class ( $\mu S$  negative,  $B$  ferromagnetic). A resultant ferromagnetic  $J^{\text{full-VB}}$  is only achieved for moderate (but nonzero) covalent-ionic mixing.

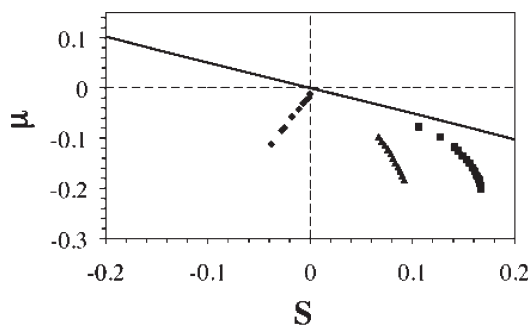
Both classes can be illustrated graphically by plotting  $J^{\text{full-VB}}$  and  $J^{\text{BS}}$  as a function of  $\mu$  (here negative) for the VB overlap  $S$  set (for example) to either 0.2 or  $-0.2$  (see Figure 6). From Tables 1 and 3, it can be seen that the variation of  $S$  is much smaller than that of  $S_{\mu}$ .

In the case of H–He–H ( $S, \mu < 0$ ), both plots of  $J^{\text{full-VB}}$  and  $J^{\text{BS}}$  are monotonous.  $J^{\text{BS}}$  asymptotically reaches the limit  $-U^{\text{eff}}/2$ . The two curves  $J^{\text{BS}}$  and  $J^{\text{full-VB}}$  are only close for  $\mu$  values close to zero where  $\bar{S} \rightarrow S (\neq 0)$ . By contrast, the copper dimer topology ( $S > 0, \mu < 0$ ) induces a large zone ( $\mu \approx -S/2 \pm 0.2$ ) where the two curves ( $J^{\text{BS}}$  and  $J^{\text{full-VB}}$ ) match one another and this zone of  $\mu$  values provides a decomposition of  $J^{\text{BS}}$  through  $A, B$ , and  $C$ . Around  $\mu \approx -S/2$ , these complexes are expected to be ferromagnetic as  $\bar{S} \approx 0$  while ( $S, \mu \neq 0$ ).

To illustrate furthermore the previous effect, we plot in Figure 7 the curve  $\mu(S)$  for which  $\bar{S} = 0$  (from eq 3). We added the computed ( $\mu, S$ ) pairs for H–He–H and for two copper dimers (hydroxo and end-on azido). For the H–He–H molecule, the points occupy the lower left quadrant and cross the  $\mu = f(S)$  line *perpendicularly* ( $S, \mu < 0$ ). The data pertaining to the copper dimers occupy the lower right quadrant and approach the same  $\mu = f(S)$  line *tangentially*. In particular, this figure illustrates graphically why the end-on azido bridge is already such an exceptional ferromagnetic coupler, even before taking into account the additional spin polarization effect as B3LYP data stay close to the line while keeping ( $S, \mu \neq 0$ ).

#### 4. Conclusion

Within a two sites—two electrons full-VB formalism, the (singlet states) covalent-ionic mixing has been explicitly translated into the delocalization of the BS magnetic orbitals. The VB ionic contribution<sup>37</sup> had been originally neglected in the VB description of the exchange phenomenon,<sup>32</sup> restricting



**Figure 7.** Plot of  $\mu = f(S)$  with  $\bar{S} = 0$ . We report the different pairs ( $\mu, S$ ) for H–He–H (◆) and azido-bridged (■) and hydroxo-bridged (▲) copper(II) dimers.

the exchange constant to  $J^{\text{VB}} = 2j^{\text{VB}} - 2\Delta S$  (Kahn-Briat) (cf. Figure 2). The expressions of the BS magnetic orbitals in term of the NMOs (eq 1), rather than the OMOs, allow us to separate both covalent (i.e.,  $S$ ) and ionic (i.e.,  $S_{\mu}$ ) contributions to the total magnetic orbital overlap  $\bar{S}$ . We derived a full-VB exchange coupling constant (eq 8) and calculated the different contributions ( $A, B, C$ ) to  $J^{\text{full-VB}}$  for the H–He–H molecule as well as for various symmetric copper(II) dimers. This full-VB formalism combined with DFT-BS results highlights the following points:

(i) The experimental variation of the exchange coupling constant in magneto-structural correlations (cf. Figure 1) results from the extent of the magnetic orbital delocalization (i.e., via the ionic-covalent mixing parameter  $\mu$ ) and not primarily from the VB magnetic orbital overlap  $S$  as commonly presumed.<sup>32</sup> DFT-BS calculations yield magnetic orbitals that implicitly include that VB covalent-ionic mixing. In the VB regime ( $\bar{S}^2 \ll 1$ ), we showed that  $J^{\text{BS}} \approx J^{\text{full-VB}}$ , using the popular hybrid B3LYP XC potential. This identity enables us to extend the interpretation of Noodleman's DFT-BS procedure.<sup>52</sup> Moreover, we extract DFT *effective* parameters  $2j^{\text{MO}}$  and  $U^{\text{eff}}$  (cf. ref 44), which are used to quantify the different contributions ( $A, B, C$ ) to  $J^{\text{BS}}$ .

(ii) The full-VB formalism reveals a potentially ferromagnetic contribution to the exchange coupling constant. For the copper dimers analyzed in this work, the combination of both magnetic orbital delocalization and bridging ligand topology results into an explicit ferromagnetic  $B$  term ( $\sim -\mu S$ ; cf. eq 8). In most cases, this  $B$  term is dominated by the purely ionic antiferromagnetic  $C$  term ( $\sim -\mu^2$ ; eq 8). However, upon reducing  $\mu$  (i.e., upon increasing the electronegativity of the bridge), the magnitude of  $C$  decreases more rapidly than that of  $B$ .

(iii) We showed that it is possible to cancel the overlap  $\bar{S}$  without canceling the purely covalent VB overlap  $S$ . This result offers a new ingredient in the heuristic search for ferromagnetic couplers (Figures 6 and 7). In particular, exact orthogonality of the VB magnetic orbitals is no longer strictly required as long as a nonzero overlap  $S$  is compensated by  $S_{\mu}$ . An optimum would be achieved for  $\mu \approx -S/2$ . Among all copper dimers investigated in this work, the end-on azido-bridged copper(II) dimer computed with B3LYP is the closest to realizing that condition.

A more complete and quantitative analysis of the exchange coupling constant in the DFT-BS formalism would require a derivation within at least the three sites—four electrons framework, moreover adding explicitly such terms which do not appear in the BS methodology (ligand–ligand spin polarization, etc.).

**Supporting Information Available:** Relevant data (plots and tables) are provided for the H–He–H model (Figure S1)

and for azido-, hydroxo-, methoxy-, and trifluoro-bridged copper(II) dimers (Figures S2–7, Tables S1–3). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References and Notes

- (1) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993.
- (2) Verdaguer, M. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1115.
- (3) Haiquan, H.; Xiaohua, Y.; Chen, Z. *THEOCHEM* **2002**, *618* (1–2), 41.
- (4) Caballol, R.; Bordas, E.; de Graaf, C. *THEOCHEM* **2005**, *727* (1–3), 173.
- (5) Rodriguez-Fortea, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3769.
- (6) Comarmond, J.; Plumere, P.; Lehn, J. M.; Agnus, Y.; Louis, R.; Weiss, R.; Kahn, O.; Morgensternbadarau, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6330.
- (7) Kahn, O.; Sikorav, S.; Gouteron, J.; Jeannin, S.; Jeannin, Y. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2877.
- (8) Sikorav, S.; Bkouchewaksman, I.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 490.
- (9) Vonseggern, I.; Tuzcek, F.; Bensch, W. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5530.
- (10) Thompson, L. K.; Tandon, S. S.; Lloret, F.; Cano, J.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3301.
- (11) Aebersold, M. A.; Gillon, B.; Plantevin, O.; Pardi, L.; Kahn, O.; Bergerat, P.; von Seggern, I.; Tuzcek, F.; Ohrstrom, L.; Grand, A.; Lelievre-Berna, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5238.
- (12) Zeng, Y. F.; Hu, X.; Liu, F. C.; Bu, X. H. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 469.
- (13) Charlot, M. F.; Kahn, O.; Chaillet, M.; Larrieu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574.
- (14) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122.
- (15) Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1996.
- (16) Mouesca, J. M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10505.
- (17) Cabrero, J.; de Graaf, C.; Bordas, E.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem.—Eur. J.* **2003**, *9*, 2307.
- (18) Escuer, A.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2107.
- (19) Shen, Z.; Zuo, J. L.; Gao, S.; Song, Y.; Che, C. M.; Fun, H. K.; You, X. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3633.
- (20) Tandon, S. S.; Thompson, L. K.; Manuel, M. E.; Bridson, J. N. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5555.
- (21) Carranza, J.; Brennan, C.; Stetten, J.; Clemente-Juan, J. M.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8716.
- (22) Crawford, V. H.; Richardson, H. W.; Wasson, J. R.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107.
- (23) Tokii, T.; Nakashima, M.; Furukawa, T.; Muto, Y.; Lintvedt, R. L. *Chem. Lett.* **1990**, 363.
- (24) Melnik, M. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *42*, 259.
- (25) Handa, M.; Idehara, T.; Nakano, K.; Kasuga, K.; Mikuriya, M.; Matsumoto, N.; Kodera, M.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 3241.
- (26) Handa, M.; Koga, N.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3853.
- (27) Mandal, S. K.; Thompson, L. K.; Nag, K.; Charland, J. P.; Gabe, E. *J. Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1391.
- (28) Tandon, S. S.; Thompson, L. K.; Bridson, J. N.; McKee, V.; Downard, A. *J. Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4635.
- (29) Tandon, S. S.; Thompson, L. K.; Bridson, J. N. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 32.
- (30) Thompson, L. K.; Mandal, S. K.; Tandon, S. S.; Bridson, J. N.; Park, M. K. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3117.
- (31) Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- (32) Kahn, O.; Briat, B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1976**, *72*, 268.
- (33) Vankalkeren, G.; Schmidt, W. W.; Block, R. *Physica B & C* **1979**, *97*, 315.
- (34) Hoffmann, R.; Shaik, S.; Hiberty, P. C. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 750.
- (35) Shaik, S. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 2015.
- (36) Angeli, C.; Cimiriaglia, R.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 150.
- (37) Girerd, J. J.; Journaux, Y.; Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *82*, 534.
- (38) Didziulis, S. V.; Cohen, S. L.; Gewirth, A. A.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 250.
- (39) Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. M. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 257.
- (40) Dance, I. G. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2743.
- (41) Dance, I. G. *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 77.
- (42) Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 861.
- (43) Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2728.
- (44) Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3985.
- (45) Geertsma, W. *Physica B* **1990**, *164*, 241.
- (46) Tuzcek, F.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6916.
- (47) Shen, Z. X.; Allen, J. W.; Yeh, J. J.; Kang, J. S.; Ellis, W.; Spicer, W.; Lindau, I.; Maple, M. B.; Dalichaouch, Y. D.; Torikachvili, M. S.; Sun, J. Z.; Geballe, T. H. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 8414.
- (48) Zaanen, J.; Sawatzky, G. A. *Can. J. Phys.* **1987**, *65*, 1262.
- (49) Deloth, P.; Cassoux, P.; Daudey, J. P.; Malrieu, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4007.
- (50) Charlot, M. F.; Verdaguer, M.; Journaux, Y.; Deloth, P.; Daudey, J. P. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3802.
- (51) *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute; D. Reidel Publishing Company: 1985; Serie C, Vol 140, p 87–104.
- (52) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
- (53) Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131.
- (54) Noodleman, L.; Case, D. A. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 423.
- (55) Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, P. R.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7860.
- (56) Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297.
- (57) Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cano, J.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 7.
- (58) Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Broer, R.; Filatov, M.; Harrison, N. M.; Illas, F.; Malrieu, J. P.; Moreira, I. D. R. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 3.
- (59) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 2.
- (60) Cabrero, J.; Calzado, C. J.; Maynau, D.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8146.
- (61) vanOosten, A. B.; Broer, R.; Nieuwpoort, W. C. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 207.
- (62) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391.
- (63) Neese, F. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 781.
- (64) Coulson, C. A.; Fischer, I. *Philos. Mag.* **1949**, *40*, 386.
- (65) Hurley, A. C. *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*; Academic Press: New York, 1976; p 329.
- (66) Weinbaum, S. *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 593.
- (67) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.
- (68) Baerends, E. J.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 52.
- (69) Baerends, E. J.; Ros, P. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **1978**, 169.
- (70) Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Ravenek, W. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 350.
- (71) Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- (72) Velde, G. T.; Baerends, E. J. *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- (73) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (74) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- (75) Hart, J. R.; Rappe, A. K.; Gorun, S. M.; Upton, T. H. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6255.
- (76) Hart, J. R.; Rappe, A. K.; Gorun, S. M.; Upton, T. H. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6264.
- (77) Soda, T.; Kitagawa, Y.; Onishi, T.; Takano, Y.; Shigeta, Y.; Nagao, H.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223.
- (78) Hu, H. Q.; Zhang, D. J.; Liu, Y. J.; Liu, C. B. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 370.
- (79) Ciofini, I.; Daul, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 187.
- (80) Julve, M.; Verdaguer, M.; Gleizes, A.; Philochevisalles, M.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3808.


# Modèles « 3 sites - 4 électrons »

## Sommaire

<b>4.1</b>	<b>La DFT-BS</b>	<b>125</b>
4.1.1	Utilisation	125
4.1.2	Problèmes	126
<b>4.2</b>	<b>Le formalisme à « 3 sites - 4 électrons »</b>	<b>127</b>
4.2.1	Orbitale magnétique et orbitale du pont	127
4.2.1.1	État BS : orbitales atomiques non-orthogonales	127
4.2.1.2	État BS : orbitales atomiques orthogonales	131
4.2.1.3	État triplet : orbitales atomiques non-orthogonales	132
4.2.1.4	État triplet : orbitales atomiques orthogonales	134
4.2.1.5	Lien entre les différentes approches	136
4.2.1.6	Discussion	137
4.2.1.7	La contribution covalent-ionique	139
4.2.2	Le modèle VB-CI « Bottom-Up »	140
4.2.3	L'approche « Top-Down »	142
4.2.3.1	Orbitale moléculaire du pont construite à partir de l'état triplet	143
4.2.3.2	Orbitale moléculaire du pont construite à partir de l'état BS	145
<b>4.3</b>	<b>Synthèse</b>	<b>147</b>
4.3.1	Les différentes constantes d'échange $J_\omega$	147
<b>4.4</b>	<b>Application aux dimères de cuivre</b>	<b>148</b>
4.4.1	Méthodologie	148
4.4.2	Les dimères de cuivre idéalisés	148
4.4.3	Les dimères de cuivre réels	151
4.4.4	Discussion	153
<b>4.5</b>	<b>Polarisation de spin intra-ligand</b>	<b>157</b>
4.5.1	Le modèle VB-CI	157
4.5.2	Lien avec $J_2$	159
4.5.2.1	Application au dimère de cuivre ponté azoture	160
<b>4.6</b>	<b>Extension à 6 électrons</b>	<b>161</b>
4.6.1	Formalisme	162
4.6.1.1	État BS : orbitales atomiques non-orthogonales	162
4.6.1.2	État BS : orbitales atomiques orthogonales	164
4.6.1.3	État triplet : orbitales atomiques orthogonales	165

4.6.2	Le modèle « Top-Down » étendu . . . . .	167
4.6.2.1	Synthèse . . . . .	170
4.6.3	Applications . . . . .	171
4.6.3.1	Méthodologie . . . . .	171
4.6.3.2	Cas du dimère de cuivre ponté chloro . . . . .	171
4.6.4	Le modèle « Bottom-Up » étendu . . . . .	174
4.6.4.1	Généralisation . . . . .	177
<b>4.7</b>	<b>Appendice . . . . .</b>	<b>180</b>
4.7.1	Transformations NO-AOs / O-AOs . . . . .	180
4.7.1.1	Transformation locale . . . . .	180
4.7.1.2	Transformation globale . . . . .	180
4.7.1.3	Transformation globale : extension . . . . .	181
4.7.2	Perturbations . . . . .	182
4.7.3	Paramètres relatifs aux dimères de cuivre . . . . .	183
4.7.3.1	Le dimère de cuivre ponté azoture . . . . .	184
4.7.3.2	Le dimère de cuivre ponté methoxo . . . . .	184
4.7.3.3	Le dimère de cuivre ponté hydroxo . . . . .	186

---

 E modèle « 2 sites - 2 électrons » (*full* - *VB*) présenté dans le chapitre précédent nous fournit des paramètres effectifs. En utilisant ces paramètres effectifs, on peut reconstruire l'interaction d'échange au travers d'une décomposition alternative (**Eq. 3.27**) pondérant les contributions covalente et ionique. Les seules contributions physiques que le modèle *full* - *VB* couvre sont alors l'échange direct  $2j$  et la délocalisation inter-sites (terme  $\mu$ ). C'est un modèle à une bande uniquement basé sur des orbitales magnétiques  $\{A, B\}$  dans lesquelles n'apparaît aucun détail atomique.

Nous proposons dans ce chapitre deux façons de construire les orbitales magnétiques  $\{A, B\}$  à partir des orbitales atomiques du métal et celle(s) du pont. Ce nouveau modèle minimal comprend les deux orbitales magnétiques et une orbitale moléculaire doublement occupée, l'orbitale moléculaire du pont. C'est un modèle à « 3 sites - 4 électrons » (deux bandes). L'analyse de Noodleman (1986) souligne que le formalisme BS peut être considéré comme un formalisme à « 3 sites - 4 électrons » sans le terme de double transfert de charge ligand-métal (voir section **2.1.8.3**). Nous souhaitons prendre en compte ce constat et proposer une formulation analytique de  $J^{BS}$  faisant apparaître explicitement le transfert de charge ligand-métal (LMCT). En s'inspirant des modèles DDCI et VB-CI qui proposent chacun une méthodologie propre pour construire la constante d'échange à partir des contributions élémentaires, nous proposerons une approche alternative qui, par le développement de l'orbitale magnétique et de l'orbitale du pont, nous fournit des formules analytiques de l'interaction d'échange.

Au cours de cette analyse, il s'est avéré qu'il y avait deux façons de construire l'orbitale du pont. Nous proposerons donc deux formulations analytiques de l'interaction d'échange :  $J_1$  que nous comparerons à  $J^{BS}$  et  $J_2$  que l'on interprètera comme le premier terme d'un développement de perturbation similaire au calcul de type CAS+S (« S » pour simples excitations). Cette méthode alternative nous donne des relations que nous utiliserons pour extraire les différents paramètres afin de reconstruire les constantes d'échange  $J_1$  et  $J_2$ . Nous verrons finalement comment ajouter les contributions physiques manquantes à  $J_2$  pour le comparer aux développements de type DDCI.

## 4.1 La DFT-BS

Le principal outil numérique de ce travail de thèse est la DFT couplée à la méthode de la symétrie brisée. Nous allons donc revenir sur l'utilisation de la DFT-BS et nous soulignerons les différents problèmes intrinsèques à la méthode de la symétrie brisée.

### 4.1.1 Utilisation

La DFT-BS est aujourd'hui très utilisée pour le calcul de l'interaction d'échange dans des systèmes chimiques magnétiques contenant des métaux de transition ou des radicaux organiques. Comme nous l'avons introduit dans la section **2.1.6**, cette méthode permet d'évaluer la constante d'échange  $J^{BS}$  par différence entre l'énergie de l'état haut spin et celle de l'état BS. On retrouve un grand nombre de publications scientifiques qui utilisent cette méthodologie pour déterminer la valeur et les tendances des constantes d'échange au sein de dimères de métaux de transition [1, 2, 3, 4]. Cette méthode a aussi fait ses preuves dans le traitement de systèmes contenant plus de deux sites magnétiques. Certains travaux proposent ainsi d'évaluer de manière théorique les constantes d'échange dans des



systèmes inorganiques poly-spins [5, 6] mais aussi dans des systèmes organiques poly-radicalaires [7, 8] (on peut aussi coupler les deux [9]). Nous reviendrons sur ces différentes applications dans la partie correspondante aux **Collaborations**. La DFT-BS tire son succès de son formalisme accessible et du fait que c'est une méthode généralement peu coûteuse en temps de calcul.

#### 4.1.2 Problèmes

Bien que très populaire, la méthode de DFT-BS souffre de certaines lacunes. Certains problèmes sont liés au formalisme de la DFT alors que d'autres sont intrinsèques à la méthode de la symétrie brisée. Du côté de la DFT, on retiendra les points suivants :

- (i) Les valeurs calculées dépendent étroitement du choix du potentiel d'échange-corrélation utilisé. Le potentiel hybride B3LYP semble donner de bons résultats en ce qui concerne le calcul des constantes d'échange. Néanmoins on observe toujours une sur-estimation des valeurs calculées comparées à l'expérience. Cette sur-estimation est liée à l'approximation de l'énergie d'échange dans le potentiel qui conduit à l'erreur bien connue de *Self-interaction* [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17].
- (ii) La méthode de DFT-BS souffre du problème de contamination de spin car cette dernière se base sur des déterminants de type non-restreints (*unrestricted*) plutôt que sur des états de spin purs.

Du point de vue de la symétrie brisée :

- (i) Comme le souligne le travail de Noodleman (1986) le formalisme BS prend en compte l'échange direct, le transfert de charge métal-métal et le transfert de charge ligand-métal mais la contribution de double transfert de charge (DCT) n'est pas incluse. Cette dernière contribution est importante du point de vue des mécanismes et peut s'avérer être non négligeable quantitativement. De plus, le formalisme BS ignore les mécanismes de polarisation intra / inter-ligand. C'est en effet ce mécanisme introduit dans le formalisme VB-CI qui, dans le cas emblématique du dimère de cuivre ponté azoture, introduit une contribution ferromagnétique non négligeable (section 2.1.8.2). Dans le formalisme DDCI, les effets de polarisation intra / inter-ligands sont traités dans les termes de type  $1h - 1p$  et s'avèrent parfois être des contributions essentielles.
- (ii) Au delà du modèle « 2 sites - 2 électrons », on ne retrouve pas de formulation analytique de la constante d'échange calculée par la méthode de symétrie brisée. Les méthodes DDCI et VB-CI nous fournissent des formulations analytiques de la constante d'échange faisant apparaître les différentes contributions physiques selon un ordre croissant de perturbation. Nous souhaitons donc nous inspirer de ces méthodes et proposer une formulation équivalente.

Au delà de ces premières remarques, on rencontre dans la littérature différentes utilisations de la DFT-BS. Certains [18, 19, 20] utilisent la méthode de projection de spin introduite par Noodleman qui stipule que pour deux spins  $1/2$  en interaction, l'interaction d'échange se calcule selon l'équation  $J^{BS} \approx 2(E_{BS} - E_T)$ . D'autres [21, 15] utilisent la méthode non projetée. La méthode non projetée consiste à considérer l'état de symétrie brisée comme étant du point de vue de son énergie l'état bas-spin singulet ce qui nous donne pour deux spins  $1/2$  en interaction la formule  $J^{BS} \approx (E_{BS} - E_T)$ .

Bien que la méthode non-projetée couplée avec la fonctionnelle B3LYP fournit généralement de meilleurs résultats que la méthode projetée pour ce qui est de la comparaison à l'expérience, aucune démonstration mathématique ou physique claire ne semble fonder cette identification entre l'état bas-spin singulet et l'état de symétrie brisée [22, 23, 24]. Les utilisateurs de cette méthode semblent plutôt corriger artificiellement l'erreur de *self-interaction* bien connue en DFT.

Les méthodes basées sur la fonction d'onde (DDCI) permettent quant à elles une analyse systématique de l'interaction d'échange et de ses différentes contributions. Il nous paraît donc important, avant d'ajuster le potentiel d'échange-corrélation pour corriger de l'erreur de *self-interaction*, de compléter les mécanismes physiques qui contribuent à l'échange. C'est pourquoi dans un premier temps, nous avons décidé de vérifier quelles contributions physiques sont contenues dans le calcul de  $J^{BS}$  par la méthode de projection proposée par Noodleman.

## 4.2 Le formalisme à « 3 sites - 4 électrons »

Cette étude constitue l'extension du premier modèle *full-VB* présenté dans le chapitre précédent. Nous commencerons par proposer une construction orbitalaire associant l'orbitale magnétique et l'orbitale diamagnétique du pont. Nous verrons comment construire l'orbitale magnétique et l'orbitale moléculaire du pont sur la base des orbitales atomiques non-orthogonales (NO-AOs) puis sur la base des orbitales atomiques orthogonales (O-AOs). Nous ferons le lien entre ces deux limites. Nous reviendrons finalement sur la méthode VB-CI pour déduire une formule analytique de l'interaction d'échange (approche « Bottom-Up »). Une approche alternative plus cohérente avec les principes mêmes d'un calcul BS sera ensuite proposée (approche dite « Top-Down »).

### 4.2.1 Orbitale magnétique et orbitale du pont

La construction de l'orbitale magnétique peut se faire de différentes façons. On peut considérer un monomère isolé et construire l'orbitale magnétique comme étant l'orbitale moléculaire anti-liante de l'interaction entre l'orbitale métallique et l'orbitale du ligand pontant (construction latérale de type BS). On peut aussi considérer la molécule directement comme un dimère et construire l'orbitale magnétique comme combinaison linéaire des SOMOs dans l'état triplet (construction de type triplet). Nous allons développer ces deux méthodes de construction en considérant dans un premier temps des orbitales atomiques non-orthogonales puis, pour des raisons de simplicité mathématique, nous transformerons ces dernières en orbitales atomiques orthogonales. Soulignons ici que lors d'un calcul SCF, la forme finale des orbitales dépend d'une optimisation variationnelle du système considéré dans un état de spin donné<sup>1</sup>. Notre méthode consiste plutôt à contraindre les orbitales a priori par construction.

#### 4.2.1.1 État BS : orbitales atomiques non-orthogonales

Nous souhaitons modéliser l'orbitale magnétique pour des systèmes de type dimères de cuivre introduits dans la section 3.1. L'orbitale magnétique peut alors être considérée comme l'orbitale

1. Dont la conséquence directe est le théorème de Brillouin déjà évoqué.



anti-liante de l'interaction entre l'orbitale atomique métallique (ici de type  $d_{yz}$ ) et l'orbitale du pont de même symétrie (par exemple si l'on considère l'axe des cuivre selon l'axe  $z$ , c'est l'orbitale  $p_Z$  : **Fig. 4.1**) [25]. Les orbitales atomiques  $d_{yz}$  (nous noterons  $d_A$  l'orbitale atomique centrée sur le cuivre de droite et  $d_B$  celle centrée sur le cuivre de gauche) et  $p_Z$  sont non-orthogonales.

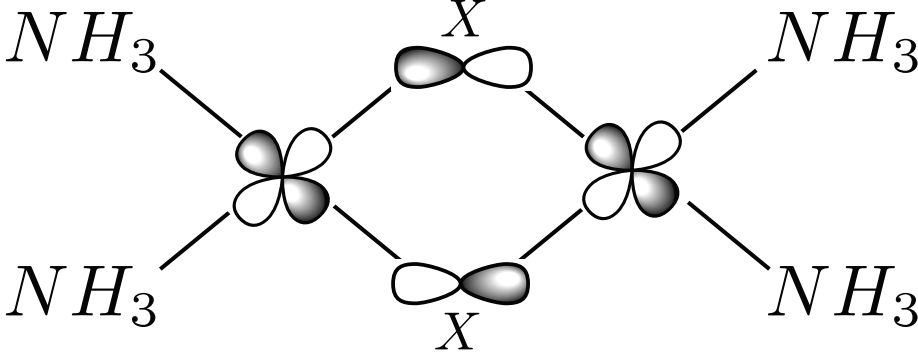


FIGURE 4.1: Schéma d'un dimère de cuivre et des orbitales atomiques qui contribuent majoritairement à la construction de l'orbitale magnétique. L'orbitale de pont  $p_z$  correspond à la combinaison  $(p_z^{haut} - p_z^{bas})/\sqrt{2}$ .

Le problème se réduit à chercher les énergie propres et fonctions propres de la matrice  $2 \times 2$  suivante :

$$\begin{pmatrix} \epsilon_A - x & t_{AP} - \sigma x \\ t_{AP} - \sigma x & \epsilon_P - x \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

avec  $\epsilon_A = \langle d_A | h_{eff} | d_A \rangle$ ,  $\epsilon_P = \langle p_Z | h_{eff} | p_Z \rangle$ ,  $t_{AP} = \langle d_A | h_{eff} | p_Z \rangle$  et  $\sigma = \langle d_A | p_Z \rangle$ . On considère l'hamiltonien effectif  $h_{eff}$  comme étant l'opérateur mono-électronique de Kohn-Sham pour l'état BS optimisé. Afin d'exprimer les énergies et fonctions propres, on pose :

$$\begin{cases} \mathcal{T}_A = t_{AP} - \epsilon_A \sigma \\ \mathcal{T}_P = t_{AP} - \epsilon_P \sigma \\ \Delta_{AP} = \epsilon_A - \epsilon_P \end{cases} \quad (4.2)$$

Nous cherchons les énergies et fonctions propres au deuxième ordre en  $\mathcal{T}_i$  (soit  $\mathcal{T}_i^2 \ll 1$ ). Les énergies propres du système s'expriment comme :

$$E_A \approx \epsilon_A + \frac{\mathcal{T}_A^2}{\Delta_{AP}} \quad E_C \approx \epsilon_P - \frac{\mathcal{T}_P^2}{\Delta_{AP}} \quad (4.3)$$

Par différence entre ces deux racines, on trouve une expression de l'écart d'énergie entre l'orbitale

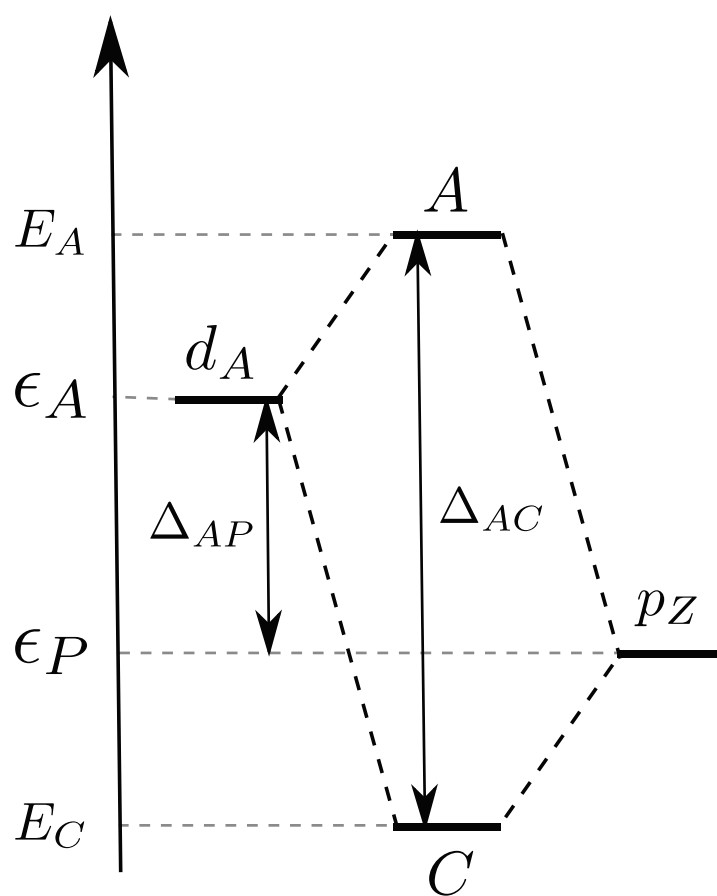


FIGURE 4.2: Construction de l'orbitale magnétique  $A$  et de l'orbitale du pont  $C$  à partir de l'interaction entre l'orbitale atomique du métal  $d_A$  et celle du pont  $p_Z$ .

magnétique et l'orbitale moléculaire du pont que l'on note  $\Delta_{AC}$  :

$$\Delta_{AC} \approx \Delta_{AP} + \frac{\mathcal{T}_A^2 + \mathcal{T}_P^2}{\Delta_{AP}} \quad (4.4)$$

Finalement, les fonctions propres du problème qui correspondent à l'orbitale magnétique et l'orbitale moléculaire du pont s'expriment comme :

$$A \approx \left( \frac{\mathcal{T}_A}{\Delta_{AP}} \right) p_Z + \left( 1 - \frac{\mathcal{T}_A}{\Delta_{AP}} \sigma - \frac{\mathcal{T}_A^2}{2\Delta_{AP}^2} \right) d_A \quad (4.5)$$

$$C_A \approx \left( 1 - \frac{\mathcal{T}_P}{\Delta_{AP}} \sigma - \frac{\mathcal{T}_P^2}{2\Delta_{AP}^2} \right) p_Z - \left( \frac{\mathcal{T}_P}{\Delta_{AP}} \right) d_A \quad (4.6)$$

De façon symétrique, on peut construire l'orbitale magnétique  $B$  et l'orbitale du pont correspondante  $C_B$  :

$$B \approx \left( \frac{\mathcal{T}_A}{\Delta_{AP}} \right) p_Z + \left( 1 - \frac{\mathcal{T}_A}{\Delta_{AP}} \sigma - \frac{\mathcal{T}_A^2}{2\Delta_{AP}^2} \right) d_B \quad (4.7)$$

$$C_B \approx \left( 1 - \frac{\mathcal{T}_P}{\Delta_{AP}} \sigma - \frac{\mathcal{T}_P^2}{2\Delta_{AP}^2} \right) p_Z - \left( \frac{\mathcal{T}_P}{\Delta_{AP}} \right) d_B \quad (4.8)$$

On en déduit alors l'expression du recouvrement  $S = \langle A|B \rangle$  :

$$S \approx \Sigma + \frac{2\mathcal{T}_A\sigma}{\Delta_{AP}} + \frac{\mathcal{T}^2}{\Delta_{AP}^2} \quad (4.9)$$

avec  $\Sigma = \langle d_A|d_B \rangle$ . Remarquons que l'orbitale du pont n'est pas symétrique en  $d_A$ ,  $d_B$ . En effet, on trouve par la construction BS que la symétrie de l'orbitale du pont est brisée tout comme l'est celle des orbitales magnétiques. On obtient au bilan deux orbitales magnétiques  $\{A, B\}$ , et deux orbitales du pont  $\{C_A, C_B\}$  latéralisées et distinctes quant au spin.  $C_A$  est orthogonale à  $A$  par construction et  $C_B$  est orthogonale à  $B$ . Mais  $C_A$  n'est pas orthogonale à  $B$  (et  $C_B$  n'est pas orthogonale à  $A$  : **Fig. 4.3**).

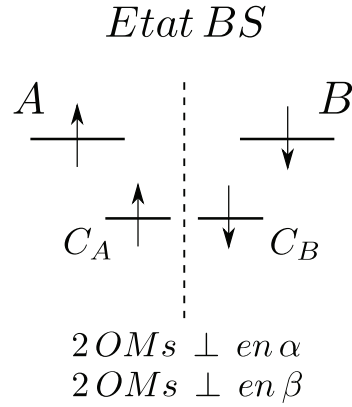


FIGURE 4.3: Représentation des orbitales magnétiques et de l'orbitale moléculaire du pont issues de l'état de symétrie brisée.

#### 4.2.1.2 État BS : orbitales atomiques orthogonales

On considère maintenant des orbitales atomiques orthogonales. On peut exprimer les NO-AOs sur la base des O-AOs par combinaison linéaire de façon locale (i.e. latérale) :

$$\begin{cases} d_A = pd_a + qp_a \\ p_A = qd_a + pp_a \end{cases} \quad \begin{cases} d_B = pd_b + qp_b \\ p_B = qd_b + pp_b \end{cases} \quad (4.10)$$

avec les coefficients  $\{p, q\}$  reportés dans l'**Appendice** page **180**. L'interaction entre l'orbitale atomique métallique  $d_a$  et l'orbitale atomique du pont  $p_a$  se modélise par la matrice  $2 \times 2$  suivante :

$$\begin{pmatrix} \epsilon_a - x & t_{ap} \\ t_{ap} & \epsilon_p - x \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

avec  $\epsilon_a = \langle d_a | h_{eff} | d_a \rangle$ ,  $\epsilon_p = \langle p_a | h_{eff} | p_a \rangle$  et  $t_{ap} = \langle d_a | h_{eff} | p_a \rangle$ . On pose  $\Delta_{ap} = \epsilon_a - \epsilon_p$ . Les énergies propres s'expriment comme ( $t_{ap}^2 \ll 1$ ) :

$$E_A \approx \epsilon_a + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} \quad E_C \approx \epsilon_p - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} \quad (4.12)$$

On peut exprimer l'écart d'énergie entre l'orbitale magnétique et l'orbitale moléculaire du pont  $\Delta_{AC}$  ( $t_{ap}^2 \ll 1$ ) :

$$\Delta_{AC} \approx \Delta_{ap} + \frac{2t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} \quad (4.13)$$

Les fonctions propres du problème qui correspondent à l'orbitale magnétique et l'orbitale

moléculaire du pont s'expriment comme ( $t_{ap}^2 \ll 1$ ) :

$$A \approx \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} \right) p_a + \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}^2} \right) d_a \quad (4.14)$$

$$C_A \approx \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}^2} \right) p_z - \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} \right) d_a \quad (4.15)$$

De façon symétrique, on peut construire l'orbitale magnétique  $B$  et l'orbitale du pont  $C_B$  :

$$B \approx \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} \right) p_b + \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}^2} \right) d_b \quad (4.16)$$

$$C_B \approx \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}^2} \right) p_b - \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} \right) d_b \quad (4.17)$$

Mais insistons sur le fait que l'orbitale magnétique et l'orbitale du pont sont latéralisées, elles sont développées sur les orbitales atomiques  $d_a$  et  $p_a$  (idem du coté « b »). Tout comme dans la construction à partir des orbitales atomiques non-orthogonales, on observe la brisure de symétrie à la fois au niveau de l'orbitale magnétique et au niveau de l'orbitale du pont. Ces résultats se déduisent trivialement de la section précédente (section 4.2.1.1) en posant  $\sigma = 0$ . Cependant, la construction latérale fait apparaître les orbitales  $p_a \neq p_b$  ce qui complique les choses car  $\langle p_a | p_b \rangle \neq 0$ . On ne poursuivra pas dans cette direction par la suite dans la mesure où l'on voudra traiter les états BS et triplet sur un même pied d'égalité.

#### 4.2.1.3 État triplet : orbitales atomiques non-orthogonales

On construit les SOMOs  $\{g, u\}$  dans l'état triplet par interaction entre les combinaisons symétrique  $\sim (d_A + d_B)/\sqrt{2}$  et anti-symétrique  $\sim (d_A - d_B)/\sqrt{2}$  des orbitales atomiques non-orthogonales du métal avec l'orbitale atomique  $p_Z$  du pont. On trouve la matrice  $3 \times 3$  (en fait  $2 \times 2 + 1$ ) suivante :

$$\begin{pmatrix} \epsilon_A + t_{AB} - x & \sqrt{2}(t_{AP} - \sigma x) & 0 \\ \sqrt{2}(t_{AP} - \sigma x) & \epsilon_P - x & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_A - t_{AB} - x \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

On introduit l'intégrale  $t_{AB} = \langle d_A | h_{eff} | d_B \rangle$ . Par résolution de la matrice précédente, on trouve

les énergies propres ( $\mathcal{T}_i^2 \ll 1$ ) :

$$E_g \approx \epsilon_A + t_{AB} + \frac{2\mathcal{T}_A^2}{\Delta_{AP}} \quad (4.19)$$

$$E_u \approx \epsilon_A - t_{AB} \quad (4.20)$$

$$E_C \approx \epsilon_P - \frac{2\mathcal{T}_P^2}{\Delta_{AP}} \quad (4.21)$$

Par différence d'énergies, on peut exprimer l'écart d'énergie entre les SOMOs dans l'état triplet  $\Delta_{gu}$  ( $\mathcal{T}_i^2 \ll 1$ ) :

$$\Delta_{gu} \approx 2t_{AB} + \frac{2\mathcal{T}_A^2}{\Delta_{AP}} \quad (4.22)$$

Les fonctions propres correspondantes à la matrice  $3 \times 3$  précédentes sont ( $\mathcal{T}_i^2 \ll 1$ ) :

$$g \approx \left( \frac{\sqrt{2}\mathcal{T}_A}{\Delta_{AP}} \right) p_Z + \left( 1 - \frac{\Sigma}{2} - \frac{2\mathcal{T}_A\sigma}{\Delta_{AP}} - \frac{\mathcal{T}_A^2}{\Delta_{AP}^2} \right) \frac{d_A + d_B}{\sqrt{2}} \quad (4.23)$$

$$u \approx \frac{d_A - d_B}{\sqrt{2(1 - \Sigma)}} \quad (4.24)$$

$$C \approx \left( 1 - \frac{2\mathcal{T}_P\sigma}{\Delta_{AP}} - \frac{\mathcal{T}_P^2}{\Delta_{AP}^2} \right) p_Z - \left( \frac{\sqrt{2}\mathcal{T}_P}{\Delta_{AP}} \right) \frac{d_A + d_B}{\sqrt{2}} \quad (4.25)$$

Par construction, l'orbitale atomique  $p_Z$  intervient uniquement dans l'orbitale moléculaire symétrique ( $g$ ) (l'orbitale moléculaire anti-symétrique ( $u$ ) n'interagit pas avec une orbitale de cette symétrie). Nous verrons plus tard que l'orbitale atomique  $p_Y$  interviendra dans la combinaison  $u$  mais, en première approximation et pour la majorité des dimères étudiés lors de ce travail de thèse, la contribution de l'orbitale  $p_Y$  dans l'orbitale magnétique peut être négligée. Nous verrons néanmoins comment intégrer cette orbitale  $p_Y$  dans l'extension du formalisme présenté en fin de chapitre.

Dans le but de construire l'orbitale magnétique à partir des SOMOs  $\{g, u\}$ , on utilise le fait que l'on peut construire l'orbitale magnétique  $A$  comme combinaison linéaire normée des SOMOs dans

l'état triplet :

$$A = \sqrt{\frac{1+S}{2}}g + \sqrt{\frac{1-S}{2}}u \quad (4.26)$$

On peut remplacer les expressions des SOMOs (**Eq. 4.23** et **4.24**) dans la relation précédente. On trouve une expression de l'orbitale magnétique :

$$A \approx \frac{\sqrt{1+S}\mathcal{T}_A}{\Delta_{AP}}p_Z + \left[ \frac{\sqrt{1+S}}{2} \left( 1 - \frac{\Sigma}{2} - \frac{2\mathcal{T}_A\sigma}{\Delta_{AP}} - \frac{\mathcal{T}_A^2}{\Delta_{AP}^2} \right) + \frac{\sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-\Sigma}} \right] d_A + \left[ \frac{\sqrt{1+S}}{2} \left( 1 - \frac{\Sigma}{2} - \frac{2\mathcal{T}_A\sigma}{\Delta_{AP}} - \frac{\mathcal{T}_A^2}{\Delta_{AP}^2} \right) - \frac{\sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-\Sigma}} \right] d_B \quad (4.27)$$

On ne connaît pas encore à ce stade l'expression analytique du recouvrement  $S = \langle A|B \rangle$ . Par contre, une façon de procéder est de poser la contrainte que l'orbitale magnétique  $A$  est strictement localisée sur le site portant l'orbitale atomique  $d_A$ . On admet donc que le coefficient de l'orbitale atomique  $d_B$  est nul. On retrouve bien l'expression analytique du recouvrement  $S$  (**Eq. 4.9**) :

$$S \approx \Sigma + \frac{2\mathcal{T}_A\sigma}{\Delta_{AP}} + \frac{\mathcal{T}_A^2}{\Delta_{AP}^2} \quad (4.28)$$

Si l'on remplace l'expression de  $S$  dans l'orbitale magnétique, on retrouve l'équation **4.5** soit :

$$A \approx \left( \frac{\mathcal{T}_A}{\Delta_{AP}} \right) p_Z + \left( 1 - \frac{\mathcal{T}_A}{\Delta_{AP}}\sigma - \frac{\mathcal{T}_A^2}{2\Delta_{AP}^2} \right) d_A \quad (4.29)$$

Notons déjà ici que si les orbitales magnétiques  $\{A, B\}$  issues de l'état BS ou triplet sont identiques lorsqu'elles sont exprimées en fonction des orbitales atomiques non-orthogonales (**Eqs. 4.5** et **4.29**), il n'en est pas de même pour les orbitales du pont (**Eqs. 4.6** et **4.25**).

#### 4.2.1.4 État triplet : orbitales atomiques orthogonales

Considérons maintenant la construction des SOMOs  $\{g, u\}$  dans le cas d'orbitales atomiques orthogonales. On exprime les NO-AOs par combinaison linéaire des O-AOs de façon globale (**Appendice page 180**), i.e. de manière symétrique en  $a \leftrightarrow b$  :

$$\begin{cases} d_A = pd_a + qd_b \\ d_B = qd_a + pd_b \\ p_Z = up_z + vd_a + vd_b \end{cases} \quad (4.30)$$

On construit la matrice d'interaction entre les combinaisons  $(d_a + d_b)/\sqrt{2}$ ,  $p_z$  et  $(d_a - d_b)/\sqrt{2}$  :

$$\begin{pmatrix} \epsilon_a + t_{ab} & \sqrt{2}t_{ap} & 0 \\ \sqrt{2}t_{ap} & \epsilon_p & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_a - t_{ab} \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

avec  $t_{ab} = \langle d_a | h_{eff} | d_b \rangle$ . Les énergies correspondantes s'expriment comme ( $t_{ap}^2 \ll 1$ ) :

$$E_g \approx \epsilon_a + t_{ab} + \frac{2t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} \quad (4.32)$$

$$E_u \approx \epsilon_a - t_{ab} \quad (4.33)$$

$$E_P \approx \epsilon_p - \frac{2t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} \quad (4.34)$$

Par différence d'énergies, on trouve une expression de l'écart d'énergies entre les SOMOs dans l'état triplet exprimé en fonction des orbitales atomiques orthogonales ( $t_{ap}^2 \ll 1$ ) :

$$\Delta_{gu} \approx 2t_{ab} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} \quad (4.35)$$

Les fonctions propres du problème s'expriment comme ( $t_{ap}^2 \ll 1$ ) :

$$g \approx \left( \frac{\sqrt{2}t_{ap}}{\Delta_{ap}} \right) p_z + \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} \right) \frac{d_a + d_b}{\sqrt{2}} \quad (4.36)$$

$$u \approx \frac{d_a - d_b}{\sqrt{2}} \quad (4.37)$$

$$C \approx \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} \right) p_z - \left( \frac{\sqrt{2}t_{ap}}{\Delta_{ap}} \right) \frac{d_a + d_b}{\sqrt{2}} \quad (4.38)$$

Dans le but de reconstruire l'orbitale magnétique, il nous faut faire appel à l'équation **4.26**. On



trouve alors l'orbitale magnétique sur la base des orbitales atomiques orthogonales :

$$\begin{aligned}
 A \approx \frac{\sqrt{1+S} t_{ap}}{\Delta_{ap}} p_z + \left[ \frac{\sqrt{1+S}}{2} \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} \right) + \frac{\sqrt{1-S}}{2} \right] d_a \\
 + \left[ \frac{\sqrt{1+S}}{2} \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} \right) - \frac{\sqrt{1-S}}{2} \right] d_b
 \end{aligned} \tag{4.39}$$

Cependant, que ce soit par la norme  $\langle A|A \rangle = 1$  ou le recouvrement  $S = \langle A|B \rangle$ , l'équation précédente ne permet pas de déterminer indépendamment l'expression de  $S$ . Il nous faudrait alors transformer les orbitales atomiques orthogonales en fonction des orbitales atomiques non-orthogonales (**Appendice** page 180). Ceci revient à reformuler le cas précédent (section 4.2.1.3) en orbitales atomiques orthogonales. On considère alors le coefficient de l'orbitale atomique  $d_B$  nul. Alternativement, on transforme les termes non-orthogonaux de l'équation 4.28 en termes orthogonaux (via l'équation 4.30). On trouve ainsi l'expression analytique du recouvrement sur la base des orbitales atomiques orthogonales :

$$S \approx \Sigma + \frac{2t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} \tag{4.40}$$

Cette expression ressemble formellement aux précédentes. On obtient enfin la forme finale de l'orbitale magnétique en fonction des orbitales atomiques orthogonales :

$$A \approx \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} \right) p_z + \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}^2} \right) d_a + \left( \frac{\Sigma}{2} + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} \right) d_b \tag{4.41}$$

De façon symétrique, on peut construire l'orbitale magnétique  $B$  :

$$B \approx \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} \right) p_z + \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}^2} \right) d_b + \left( \frac{\Sigma}{2} + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} \right) d_a \tag{4.42}$$

On constate ici que l'orbitale  $C$  du pont (**Eq. 4.38**) est symétrique en  $d_a$  et  $d_b$ . En effet, l'orbitale  $C$  est à la fois orthogonale à l'orbitale  $A$  et à l'orbitale  $B$  par construction de l'état triplet (**Fig. 4.4**).

#### 4.2.1.5 Lien entre les différentes approches

La construction de l'orbitale magnétique par simple interaction entre l'orbitale atomique métallique et l'orbitale du pont est une approche typiquement BS. En effet, on considère l'interaction localisée sur le monomère. Le passage de l'approche BS basée sur les orbitales atomiques non-orthogonales vers l'approche BS basée sur les orbitales orthogonales se fait en utilisant les relations « locales » (**Eq. 4.10** et **Appendice** page 180). Dans cette transformation, l'orthogonalisation se fait de manière latérale.

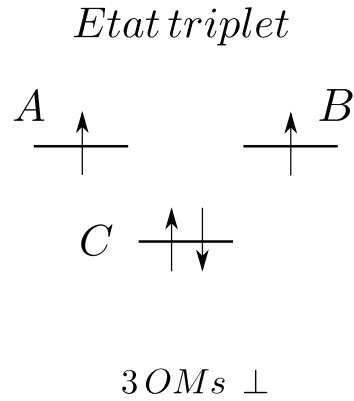


FIGURE 4.4: Représentation des orbitales magnétiques et de l'orbitale moléculaire du pont issues de l'état triplet.

Lorsque la construction de l'orbitale magnétique se fait à partir de l'état triplet, en considérant l'interaction entre la symétrie adaptée des orbitales atomiques métalliques avec l'orbitale du pont, le passage de l'approche basée sur les orbitales non-orthogonales vers les orbitales atomiques orthogonales se fait par la transformation « globale » (**Eq. 4.30** et **Appendice** page **180**). Cette fois-ci, on considère le dimère dans son ensemble et les relations d'orthogonalisation doivent prendre en compte les deux sites métalliques à la fois.

#### 4.2.1.6 Discussion

Nous souhaitons dans un premier temps décrire au mieux l'état BS. Par simplicité mathématique, il est préférable de travailler sur une base d'orbitales atomiques mutuellement orthogonales. Cependant, nous mettrons de côté l'approche BS construite à partir des orbitales atomiques orthogonalisées localement (section **4.2.1.2**). Cette construction est latérale et serait certes plus proche de la description d'un monomère. Mais rappelons que nous souhaitons modéliser un dimère. Par contre, si l'on part de l'approche BS basée sur les orbitales atomiques non-orthogonales (section **4.2.1.1**) et que l'on transforme ces dernières en utilisant les relations de transformation « globales » fournies dans l'**Appendice** (page **180**) pour l'état triplet, on aura une base de représentation atomique orthogonale commune pour les deux états BS et triplet. On trouve alors pour l'état BS les formes suivantes pour les orbitales magnétiques et les orbitales du pont :

$$A \approx \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} \right) p_z + \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}^2} \right) d_a + \left( \frac{\Sigma}{2} + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} \right) d_b \quad (4.43)$$

$$B \approx \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} \right) p_z + \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}^2} \right) d_b + \left( \frac{\Sigma}{2} + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} \right) d_a \quad (4.44)$$

$$C_A \approx \left(1 - \frac{\sigma^2}{2} - \frac{t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}^2}\right) p_z - \left(\frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}}\right) d_a + \sigma d_b \quad (4.45)$$

$$C_B \approx \left(1 - \frac{\sigma^2}{2} - \frac{t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}^2}\right) p_z - \left(\frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}}\right) d_b + \sigma d_a \quad (4.46)$$

On trouve que l'équation 4.41 (triplet) est identique à l'équation 4.43 (BS). On constate toujours que la symétrie est brisée au niveau de l'orbitale magnétique (les coefficients de  $d_a$  et  $d_b$  sont différents) mais on constate aussi qu'elle l'est au niveau de l'orbitale moléculaire du pont. En effet dans cette représentation globale, l'orbitale moléculaire  $C_A$  reste orthogonale à l'orbitale  $A$ , l'orbitale  $C_B$  est orthogonale à l'orbitale  $B$ , en revanche, l'orbitale  $C_A$  reste non-orthogonale à l'orbitale  $B$  (et  $C_B$  n'est pas orthogonale à l'orbitale  $A$ ).

En ce qui concerne l'état triplet, par combinaison des SOMOs, on retrouve les mêmes expressions des orbitales magnétiques  $\{A, B\}$  que par la construction BS. Par contre, l'orbitale moléculaire du pont construite à partir de l'état triplet est différente de celle construite à partir de l'état BS. On rappelle ici la forme de l'orbitale moléculaire du pont exprimée en fonction des orbitales atomiques orthogonales :

$$C \approx \left(1 - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}\right) p_z - \left(\frac{\sqrt{2}t_{ap}}{\Delta_{ap}}\right) \frac{d_a + d_b}{\sqrt{2}} \quad (4.47)$$

Ici l'orbitale moléculaire du pont est symétrique en  $d_a$  et  $d_b$ . On ne fera donc pas de distinction entre  $C_A$  et  $C_B$ . La grande différence avec la méthode basée sur la matrice BS est qu'ici, l'orbitale moléculaire du pont  $C$  est orthogonale aux deux orbitales magnétiques  $A$  et  $B$ . Les deux approches sont comparées pour rappel sur la figure 4.5.

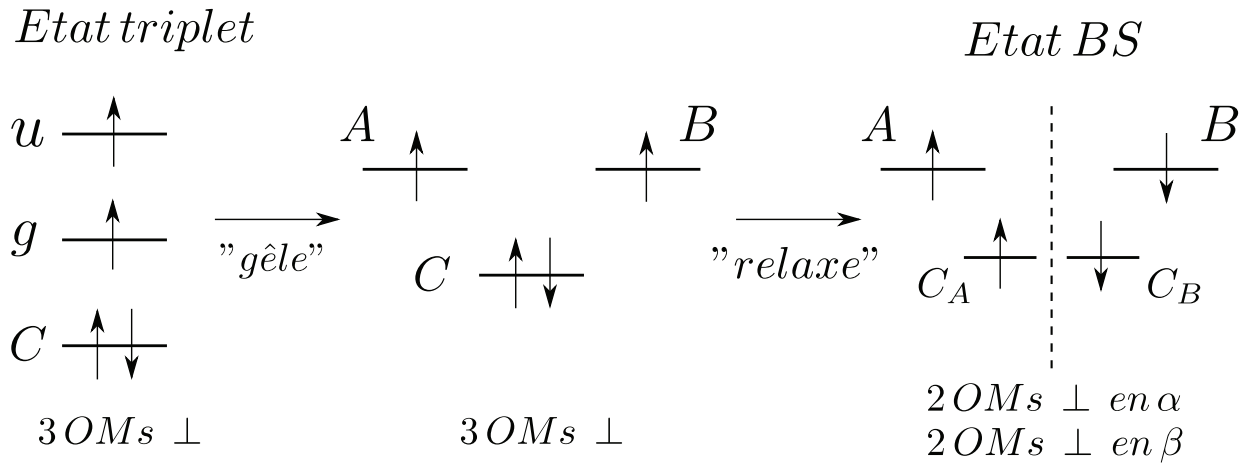


FIGURE 4.5: Représentation des orbitales moléculaires issues de l'état triplet ( $g, u, C$ ) relocalisées en ( $A, B, C$ ), et de celles issues de l'état de symétrie brisée ( $A, B, C_A, C_B$ ).

Dans un modèle basé uniquement sur les orbitales magnétiques, on ne voit pas de différence à cet ordre de perturbation que l'on parte de l'état triplet ou de l'état BS pour construire les orbitales magnétiques. Dans la littérature, un grand nombre de modèles analytiques [18, 26, 19, 27, 28, 29] se basent uniquement sur les orbitales magnétiques et, par conséquent, ne voient pas cette distinction entre une construction basée sur l'état triplet et une construction basée sur l'état BS au niveau du pont. Lors du calcul d'un état BS par DFT (*unrestricted*), le pont est brisé et cette brisure va nécessairement affecter la magnitude des termes de type LMCT. On se pose alors d'emblée la question de savoir si la constante  $J^{BS}$  est bien une constante d'échange car on la calcule par différence de deux énergies bâties chacune sur une base d'orbitales moléculaires différentes. En particulier, en relaxant la contrainte d'orthogonalité au niveau du pont, en allant des orbitales du triplet vers celles de l'état BS, ce dernier se retrouve artificiellement stabilisé. Nous verrons par la suite comment traduire cette première intuition au niveau du calcul analytique des constantes d'échange.

#### 4.2.1.7 La contribution covalent-ionique

Nous venons de donner une forme analytique aux orbitales magnétiques  $\{A, B\}$  (Eqs. 4.43 et 4.44) et à l'orbitale moléculaire du pont  $\{C_A, C_B\}$  (Eqs. 4.45 et 4.46 ou  $C$  lorsque la construction est basée sur l'état triplet : Eq. 4.47). Comme nous l'avons introduit dans le chapitre précédent (section 3.4), l'orbitale magnétique issue du code DFT n'est pas strictement localisée. Nous avons vu que l'on peut reproduire l'orbitale magnétique BS sous la forme d'un développement de Coulson-Fisher (CF) (Eq. 3.1) :

$$\tilde{A} = \lambda A + \mu B \qquad \tilde{B} = \mu A + \lambda B \qquad (4.48)$$

Nous avons montré que le paramètre  $\mu$  de délocalisation de l'orbitale magnétique BS est lié au poids de la contribution ionique dans la fonction d'onde (**Eq. 3.12**). Nous allons de la même façon considérer ici les orbitales magnétiques DFT-BS. Par mélange des orbitales magnétiques  $\{A, B\}$  selon CF, on construit l'orbitale magnétique DFT-BS :

$$\tilde{A} \approx \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} \right) p_z + \left( 1 - \frac{t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}^2} \right) d_a + \left( \mu + \frac{\Sigma}{2} + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} \right) d_b \quad (4.49)$$

On constate que le paramètre de délocalisation n'intervient, à l'ordre 2 des perturbations, que dans le coefficient de l'orbitale atomique  $d_b$ . La prise en compte de la configuration ionique consiste donc à remplacer le terme de recouvrement direct  $\Sigma/2$  par  $\Sigma/2 + \mu$ . Le recouvrement  $\tilde{S} = \langle \tilde{A} | \tilde{B} \rangle$  entre les orbitales magnétiques BS s'écrit alors (cf. **Eq. 4.40**) :

$$\tilde{S} \approx \Sigma + 2\mu + \frac{2t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} \quad (4.50)$$

On retrouve à l'ordre 2 des perturbations :  $\tilde{S} = S + 2\mu$ . De la même façon, dans l'état de symétrie brisée, les orbitales moléculaires du pont  $\{C_A, C_B\}$ , vont subir cet effet de délocalisation et on peut développer ces orbitales sous une forme CF :

$$\tilde{C}_A = \alpha C_A + \beta C_B \quad \tilde{C}_B = \beta C_A + \alpha C_B \quad (4.51)$$

Dans ce cas, à l'ordre 2 des perturbations, il est facile de montrer qu'on ne trouvera aucun effet dû au couplage entre la configuration covalente et la configuration ionique sur ces orbitales moléculaires. En clair à l'ordre 2 :  $\alpha = 1$  et  $\beta = 0$ .

#### 4.2.2 Le modèle VB-CI « Bottom-Up »

Il nous paraît important de reprendre ici le modèle VB-CI proposé par Tuzek et Solomon à notre niveau d'approximation (section **2.1.8.2**). Nous allons construire le modèle VB-CI sur la base des orbitales atomiques orthogonales  $\{d_a, d_b, p_z\}$ . Nous considérerons la contribution de transfert de charge métal-métal (MM), la contribution de transfert de charge ligand-métal (LM) et celle de double transfert de charge ligand-métal (DCT) (**Tab. 2.2**). Contrairement à l'analyse de Tuzek et Solomon, nous ne négligerons pas l'intégrale  $t_{ab} = \langle d_a | h_{eff} | d_b \rangle$ . On peut exprimer la matrice d'interaction de configuration de l'état singulet  ${}^1\varphi_{GS}$  en fonction des différents singulets excités

( ${}^1\varphi_{COV}$ ,  ${}^1\varphi_{MM}$ ,  ${}^1\varphi_{LM}$ ,  ${}^1\varphi_{DCT}$ ) (cf. **Tab. 2.2**) :

$$\begin{pmatrix} j & -\sqrt{2}t_{ap} & 2t_{ab} & 0 \\ -\sqrt{2}t_{ap} & \Delta_{ap} & \sqrt{2}t_{ap} & 2t_{ap} \\ 2t_{ab} & \sqrt{2}t_{ap} & U & 0 \\ 0 & 2t_{ap} & 0 & \Delta_{pp} \end{pmatrix} \quad (4.52)$$

avec  $\Delta_{pp} = E_{DCT} - E_{COV}$ . La justification d'utiliser des orbitales orthogonales devient claire ici car la résolution de matrices  $n \times n$  avec  $n > 2$  devient vite problématique lorsque l'énergie que l'on recherche apparaît dans les termes hors diagonaux (cf. **Eqs. 4.1** et **4.18**). Nous utiliserons la théorie des perturbations pour chercher les énergies et fonctions propres des états singulets et triplets. Nous chercherons les énergies au quatrième ordre des perturbations et les fonctions d'ondes au deuxième ordre (un rappel sur la théorie des perturbations est donné dans l'**Appendice** page **182**). Au deuxième ordre des perturbations, on trouve la fonction d'onde de l'état singulet fondamental :

$$\begin{aligned} {}^1\varphi_{GS} \approx & \left(1 - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}\right) {}^1\varphi_{COV} + \left(\frac{\sqrt{2}t_{ap}}{\Delta_{ap}}\right) {}^1\varphi_{LM} - \frac{2}{U} \left(t_{ab} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}}\right) {}^1\varphi_{MM} \\ & - \left(\frac{2\sqrt{2}t_{ap}^2}{\Delta_{ap}\Delta_{pp}}\right) {}^1\varphi_{DCT} \end{aligned} \quad (4.53)$$

L'énergie correspondante à l'ordre 4 des perturbations s'écrit :

$${}^1E_{GS} \approx j - \frac{2t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} - \frac{4t_{ap}^4}{\Delta_{ap}^2 U} - \frac{4}{U} \left[t_{ab} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}}\right]^2 - \frac{8t_{ap}^4}{\Delta_{ap}^2 \Delta_{pp}} \quad (4.54)$$

De la même façon, on construit la matrice d'interaction de configurations pour l'état triplet en fonction de l'état covalent  ${}^3\varphi_{COV}$  et du transfert de charge ligand-métal  ${}^3\varphi_{LM}$  :

$$\begin{pmatrix} -j & -\sqrt{2}t_{ap} \\ -\sqrt{2}t_{ap} & \Delta_{ap} \end{pmatrix} \quad (4.55)$$

La théorie des perturbations au deuxième ordre nous donne pour la fonction d'onde du triplet :

$${}^3\varphi_{GS} \approx \left(1 - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}\right) {}^3\varphi_{COV} + \left(\frac{\sqrt{2}t_{ap}}{\Delta_{ap}}\right) {}^3\varphi_{LM} \quad (4.56)$$

L'énergie correspondante à l'ordre 4 des perturbations s'écrit :

$${}^3E_{GS} \approx -j - \frac{2t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} + \frac{4t_{ap}^4}{\Delta_{ap}^3} \quad (4.57)$$

On en déduit l'interaction d'échange  $J^{CI}$  par différence (**Eqs. 4.54, 4.57**) :

$$J^{CI} \approx 2j - \frac{4}{U} \left( t_{ab} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} \right)^2 - \frac{8t_{ap}^4}{\Delta_{ap}^2 \Delta_{pp}} \quad (4.58)$$

On retrouve ici la même expression que celle publiée par Malrieu et ses collaborateurs [28]. Leur méthode s'inscrit plus dans une approche de type MO-CI (voir section **2.1.8.1**) car ils construisent l'interaction à partir des SOMOs  $\{g, u\}$ . Soulignons que l'approche MO-CI part d'un jeu d'orbitales magnétiques optimisées de façon SCF. Considérons par exemple l'état triplet optimisé de façon SCF. Par application du théorème de Brillouin, les contributions simplement excitées et doublement excitées seront nulles lorsqu'elles sont appliquées à l'état triplet déjà optimisé. On retrouve néanmoins un effet mineur sur l'état singulet. On retrouve aussi la formulation VB-CI de Tuzek et Solomon lorsque l'on pose  $t_{ab} = 0$  (voir section **2.1.8.2**). Dans le cas de l'approche VB-CI, la contribution DCT est anti-ferromagnétique et n'est pas négligeable.

Pour conclure, l'approche « Bottom-Up » est une approche assez simple et permet d'optimiser les énergies de l'état singulet et de l'état triplet de façon globale sous la forme de matrices d'interaction de configuration. Nous pouvions nous contenter de cette dernière expression de l'interaction d'échange  $J^{CI}$  mais nous n'avons pas accès directement aux différentes intégrales qui composent cette expression via le fichier de sortie du code DFT que nous utilisons (ADF). De plus, nous souhaitons vérifier les différentes contributions contenues dans le calcul DFT-BS et cette méthode est plutôt représentative d'un calcul de type CAS. Enfin (et surtout), cette approche présuppose la même base orbitale pour les deux états singulet et triplet, condition qui n'est pas réalisée pour nos états DFT-triplet et BS.

### 4.2.3 L'approche « Top-Down »

Dans cette approche, on se propose de déterminer des formulations alternatives de l'interaction d'échange. Contrairement à l'approche « Bottom-Up » où la fonction d'onde est construite à partir des déterminants élémentaires, l'approche « Top-Down » part directement d'une expression covalente de la fonction d'onde et c'est plus tard que le développement sur la base des déterminants élémentaires se fait. Nous allons exprimer l'état singulet et l'état triplet sous leur forme VB en termes d'orbitales magnétiques (**Eq. 4.49**) et d'orbitales du pont (**Eqs. 4.45, 4.47**) étendant ainsi la philosophie du modèle de Kahn. Ces états seront ensuite développés en termes de singulets et triplets élémentaires construits sur la base des orbitales atomiques orthogonales (**Eqs. 2.2**). Ce développement est équivalent à l'approche de Noodleman et consiste en une interaction de configuration partielle, contrairement à l'approche VB-CI ou « Bottom-Up » qui, elle, réalise une interaction de configurations complète au niveau « 3 sites - 4 électrons ». On peut écrire l'état singulet et l'état triplet fondamental comme suit :

$${}^{1,3}\varphi_{GS} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (|A\bar{B}C\bar{C}| \pm |B\bar{A}C\bar{C}|) \quad (4.59)$$

avec dans l'équation précédente, le signe « + » qui correspond à l'état singulet et le signe « - » qui correspond à l'état triplet. Nous utiliserons la forme de l'orbitale magnétique définie précédemment et nous dériverons deux formules suivant que l'on utilise l'orbitale moléculaire du pont issue de l'état triplet (**Eq. 4.47**) ou celles issues de l'état BS (**Eqs. 4.45** et **4.46**). Naturellement, c'est la formule construite sur la base des orbitales issues de l'état BS qui est censée a priori reproduire au mieux le calcul DFT-BS. Mais cela restera à vérifier numériquement.

#### 4.2.3.1 Orbitale moléculaire du pont construite à partir de l'état triplet

Dans ce premier cas, nous allons construire les états singulet et triplet à partir de l'orbitale du pont construite sur la base de l'état triplet (**Eq. 4.47**). On peut alors développer l'état singulet et l'état triplet (**Eq. 4.59**) en fonction des déterminants élémentaires définis dans le tableau **2.2**. Les fonctions d'ondes sont présentées au deuxième ordre des perturbations et les énergies au quatrième ordre. La décomposition finale est présentée dans le tableau **4.1**.

TABLE 4.1: Décomposition de l'état fondamental sur la base des orbitales moléculaires du triplet (les orbitales magnétiques  $\{A, B\}$  **Eq. 4.49** et l'orbitale moléculaire du pont **Eq. 4.47**) en fonction des déterminants élémentaires définis dans le tableau **2.2**. Les fonctions d'ondes fondamentales singulet et triplet se construisent par combinaisons  $\pm$  des différents termes (**Eq. 4.59**). La construction de ce tableau se fait à l'aide du programme Python présenté dans l'**Annexe** section **6.2**.

	I= $ A\bar{B}C\bar{C} $	II= $ B\bar{A}C\bar{C} $
$ d_a\bar{d}_b p_z \bar{p}_z $	$\left(1 - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}\right)$	0
$ d_b\bar{d}_a p_z \bar{p}_z $	0	$\left(1 - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}\right)$
$ d_a\bar{d}_a p_z \bar{p}_z $	$\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$	$\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$
$ d_b\bar{d}_b p_z \bar{p}_z $	$\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$	$\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$
$ d_a\bar{d}_a p_z \bar{d}_b $	$\frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}}$	0
$ d_a\bar{d}_a d_b \bar{p}_z $	0	$\frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}}$
$ d_b\bar{d}_a p_z \bar{d}_b $	0	$-\frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}}$
$ d_a\bar{d}_b d_b \bar{p}_z $	$-\frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}}$	0
$ d_a\bar{d}_a d_b \bar{d}_b $	$-\frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$	$-\frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$

On peut exprimer la fonction d'onde de l'état singulet (colonnes I+II dans le tableau **4.1**) :

$$\begin{aligned}
 {}^1\varphi_{GS} \approx & \left(1 - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}\right) {}^1\varphi_{COV} + \left(\Sigma + 2\mu + \frac{2t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} + \frac{2t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}\right) {}^1\varphi_{MM} \\
 & + \left(\frac{\sqrt{2}t_{ap}}{\Delta_{ap}}\right) {}^1\varphi_{LM} - \left(\frac{\sqrt{2}t_{ap}}{\Delta_{ap}}\right) {}^1\varphi_{DCT}
 \end{aligned} \tag{4.60}$$

On remarque que le coefficient de la fonction singulet  ${}^1\varphi_{MM}$  est proche (mais non identique) de



la formulation analytique du recouvrement (**Eq. 4.50**). En particulier, c'est lui seul qui contient le coefficient  $\mu$  optimisant la délocalisation inter-site. On peut alors poser  $\tilde{S}_2 = \tilde{S} + t_{ap}^2/\Delta_{ap}^2$ . L'énergie correspondante s'exprime par :

$${}^1E_{GS} \approx j + U\tilde{S}_2^2 - \frac{2t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} + 2\tilde{S}_2\Delta_{gu} - \frac{4t_{ap}^4}{\Delta_{ap}^3} \left(1 - \frac{\Delta_{pp}}{2\Delta_{ap}}\right) \quad (4.61)$$

Par construction, les orbitales magnétiques  $\{A, B\}$  sont pré-optimisées en fonction du terme de transfert de charge ligand-métal<sup>2</sup>. Afin d'optimiser la partie métal-métal, on applique le principe variationnel à l'état singulet par rapport au recouvrement  $\partial^1E_{GS}/\partial\tilde{S}_2 = 0$ . On trouve la relation d'optimisation suivante :

$$\Delta_{gu} = -U\tilde{S}_2 \quad (4.62)$$

Nous avons ici une relation qui relie l'écart d'énergie entre les SOMOs dans l'état triplet  $\Delta_{gu}$  (cf. **Eq. 4.35**) à la différence entre l'énergie de l'état covalent et celle de l'état ionique  $U$ . Par une corrélation magnéto-structurale, on peut extraire la valeur de  $U$  de la pente de l'ajustement de  $\Delta_{gu}$  en fonction de  $\tilde{S}_2$ . On remplace cette relation dans l'expression de l'énergie de l'état singulet et on trouve finalement l'énergie de l'état singulet optimisé :

$${}^1E_{GS}^{opt} \approx j - \frac{2t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} - U\tilde{S}_2^2 - \frac{4t_{ap}^4}{\Delta_{ap}^3} \left(1 - \frac{\Delta_{pp}}{2\Delta_{ap}}\right) \quad (4.63)$$

De la même façon, on peut construire la fonction d'onde de l'état triplet (colonnes I-II dans le tableau **4.1**) (cf. **Eq. 4.56**) :

$${}^3\varphi_{GS} \approx \left(1 - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}\right) {}^3\varphi_{COV} + \left(\frac{\sqrt{2}t_{ap}}{\Delta_{ap}}\right) {}^3\varphi_{LM} \quad (4.64)$$

L'énergie  ${}^3E_{GS}$  correspondante s'exprime comme (cf. **Eq. 4.57**) :

$${}^3E_{GS} \approx -j - \frac{2t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} + \frac{4t_{ap}^4}{\Delta_{ap}^3} \quad (4.65)$$

On constate que le transfert de charge métal-métal n'intervient pas dans cette fonction d'onde. En effet, le principe de Pauli interdit le transfert d'un électron d'un site magnétique à l'autre dans l'état triplet. Cette énergie est donc optimisée par construction de l'orbitale magnétique en terme

2. On peut montrer de manière générale que si on donne une forme générique à l'orbitale magnétique :  $A = xp_Z + yd_A$  (cf. **Eq. 4.5**), on peut obtenir les données du tableau **4.1** et l'énergie de l'état singulet (cf. **Eq. 4.61**) en fonction de ce paramètre  $x$ . En l'optimisant, on tient alors compte, non seulement du terme LMCT (comme on l'a présupposé plus haut) mais aussi du terme DCT. Au bilan, les corrections à l'énergie sont d'un ordre supérieur à quatre.

seulement de transfert de charge ligand-métal. Finalement, par différence entre les énergies des états singulet et triplet, on trouve une première expression de l'interaction d'échange :

$$J_2^{TOT} \approx 2j - U\tilde{S}_2^2 - \frac{8t_{ap}^4}{\Delta_{ap}^3} \left( 1 - \frac{\Delta_{pp}}{4\Delta_{ap}} \right) \quad (4.66)$$

On retrouve un terme de type « Noodleman » en  $-U\tilde{S}_2^2$  qui est complété par un terme DCT correctif mais dont la forme diffère de celle apparaissant dans  $J^{CI}$  (**Eq. 4.58**). D'après l'équation **4.62**, on peut extraire le paramètre  $U$  en ajustant  $\Delta_{gu}$  en fonction de  $\tilde{S}_2$  puis on peut alors reconstruire numériquement la partie anti-ferromagnétique de  $J_2$  (plus de détails dans la section **Méthodologie**).

Si l'état triplet est identique dans les deux approches « Bottom-Up » et ici « Top-Down », il n'en est pas de même pour les états singulets.  $J_2^{TOT}$  (**Eq. 4.66**) diffère de  $J^{CI}$  (**Eq. 4.58**) puisque la forme du singulet dans l'approche « Top-Down » est pré-contrainte (**Eq. 4.59**) au contraire de celle de l'approche « Bottom-Up » (**Eq. 4.52**).

#### 4.2.3.2 Orbitale moléculaire du pont construite à partir de l'état BS

Nous allons maintenant développer l'état singulet et l'état triplet (**Eq. 4.59**) en utilisant l'expression analytique de l'orbitale du pont construite sur la base de l'état BS (**Eq. 4.45**). Dans le but de construire un état triplet et un état singulet dans lequel le pont est re-symétrisé, on utilise la relation de *perfect-pairing* (PP) [30, 31] en remplaçant le produit  $|C\bar{C}|$  dans l'équation **4.59** par  $|C_A C_B(\alpha\beta - \beta\alpha)| \rightarrow |(C_A \bar{C}_B + C_B \bar{C}_A)|$ . Le développement de l'état singulet et de l'état triplet est reporté dans le tableau **4.2**.

Le développement de l'état singulet sur la base des déterminants élémentaires nous donne la fonction d'onde correspondante (par combinaisons des colonnes I+II+III+IV du tableau **4.2**) :

$$\begin{aligned} {}^1\varphi_{GS} \approx & \left( 1 - \frac{\sigma^2}{4} + \frac{t_{ap}\sigma}{2\Delta_{ap}} - \frac{t_{ap}^2}{4\Delta_{ap}^2} \right) {}^1\varphi_{GS} + \left( \Sigma + 2\mu + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} \right) {}^1\varphi_{MM} \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} - \sigma \right) {}^1\varphi_{LM} - \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} + \sigma^2 \right) {}^1\varphi_{DCT} \end{aligned} \quad (4.67)$$

Par comparaison du pré-facteur de  ${}^1\varphi_{GS}$  et de  $\tilde{S}$  (**Eq. 4.50**), on pose alors  $\tilde{S}_1 = \tilde{S} - t_{ap}\sigma/\Delta_{ap}$ . On peut maintenant exprimer l'énergie de l'état singulet :

$$\begin{aligned} {}^1E_{GS} \approx & j + U\tilde{S}_1^2 + \frac{2t_{ap}^2\tilde{S}_1}{\Delta_{ap}} - 2t_{ap}\sigma\tilde{S}_1 + 4t_{ab}\tilde{S}_1 + \frac{\Delta_{ap}\sigma^2}{2} + t_{ap}\sigma - \frac{3t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}} - \frac{5t_{ap}^4}{4\Delta_{ap}^3} \\ & - \frac{t_{ap}^2\sigma^2}{2\Delta_{ap}} + 2t_{ap}\sigma^3 - \frac{\Delta_{ap}\sigma^4}{4} + \frac{1}{2} \left( \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} + \sigma^2 \right)^2 \Delta_{pp} \end{aligned} \quad (4.68)$$

## 4.2. LE FORMALISME À « 3 SITES - 4 ÉLECTRONS »

TABLE 4.2: Décomposition de l'état fondamental sur la base des orbitales moléculaires BS (les orbitales magnétiques  $\{A, B\}$  **Eq. 4.49** et l'orbitale moléculaire du pont **Eq. 4.45**) en fonction des déterminants élémentaires définis dans le tableau **2.2**. Les fonctions d'onde fondamentales singulet et triplet se construisent par combinaisons  $\pm$  des différents termes (**Eq. 4.59**). La construction de ce tableau se fait à l'aide du programme Python présenté dans l'**Annexe** section **6.2**.

	I= $ A\bar{B}C_A\bar{C}_B $	II= $ B\bar{A}C_B\bar{C}_A $	III= $ A\bar{B}C_B\bar{C}_A $	IV= $ B\bar{A}C_A\bar{C}_B $
$ d_a\bar{d}_b p_z \bar{p}_z $	$1 - \sigma^2$	0	$1 - \sigma^2 - \frac{2t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} - \frac{2t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$	0
$ d_b\bar{d}_a p_z \bar{p}_z $	0	$1 - \sigma^2$	0	$1 - \sigma^2 - \frac{2t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} - \frac{2t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$
$ d_a\bar{d}_a p_z \bar{p}_z $	$\frac{\Sigma}{2} + \mu$	$\frac{\Sigma}{2} + \mu$	$\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$	$\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$
$ d_b\bar{d}_b p_z \bar{p}_z $	$\frac{\Sigma}{2} + \mu$	$\frac{\Sigma}{2} + \mu$	$\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$	$\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$
$ d_a\bar{d}_a p_z \bar{d}_b $	$-\sigma$	0	$\frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}}$	0
$ d_a\bar{d}_a d_b \bar{p}_z $	0	$-\sigma$	0	$\frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}}$
$ d_b\bar{d}_a p_z \bar{d}_b $	0	$\sigma$	0	$-\frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}}$
$ d_a\bar{d}_b d_b \bar{p}_z $	$\sigma$	0	$-\frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}}$	0
$ d_a\bar{d}_a d_b \bar{d}_b $	$-\sigma^2$	$-\sigma^2$	$-\frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$	$-\frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2}$

La condition variationnelle correspondante se déduit par la dérivée  $\partial^1 E_{GS}/\partial \tilde{S}_1 = 0$  :

$$\Delta_{gu} = -U\tilde{S}_1 + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} + t_{ap}\sigma \quad (4.69)$$

On trouve ici une nouvelle relation permettant de déterminer la valeur de  $U$  par une corrélation magnéto-structurale. On remplace maintenant la précédente équation dans la relation de l'énergie de l'état singulet pour obtenir l'énergie de l'état singulet optimisée :

$$\begin{aligned} {}^1 E_{GS}^{opt} \approx j - U\tilde{S}_1^2 + \frac{\Delta_{ap}\sigma^2}{2} + t_{ap}\sigma - \frac{3t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}} - \frac{5t_{ap}^4}{4\Delta_{ap}^3} - \frac{t_{ap}^2\sigma^2}{2\Delta_{ap}} + 2t_{ap}\sigma^3 \\ - \frac{\Delta_{ap}\sigma^4}{4} + \frac{1}{2} \left( \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} + \sigma^2 \right) \Delta_{pp} \end{aligned} \quad (4.70)$$

La fonction d'onde de l'état triplet décomposée sur la base des déterminants élémentaires s'exprime comme (par la combinaison des colonnes I-II+III-IV du tableau **4.2**) :

$${}^3 \varphi_{GS} \approx \left( 1 - \sigma^2 - \frac{t_{ap}\sigma}{\Delta_{ap}} - \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} \right) {}^3 \varphi_{COV} + \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} - \sigma \right) {}^3 \varphi_{LM} \quad (4.71)$$

On trouve alors l'énergie correspondante :

$${}^3E_{GS} \approx -j + t_{ap}\sigma - \frac{3t_{ap}^2}{2\Delta_{ap}} + \frac{\Delta_{ap}\sigma^2}{2} - \frac{\sigma^4\Delta_{ap}}{4} + \frac{3t_{ap}^2\sigma^2}{2\Delta_{ap}} - \frac{2t_{ap}^3\sigma}{\Delta_{ap}^2} + \frac{3t_{ap}^4}{4\Delta_{ap}^3} \quad (4.72)$$

Par différence entre l'énergie de l'état singulet optimisé et celle de l'état triplet, on trouve une expression de l'interaction d'échange basée sur les seules orbitales moléculaires BS :

$$J_1^{TOT} \approx 2j - U\tilde{S}_1^2 - 2\Delta_{ap} \left[ \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} + \sigma^2 \right]^2 \left( 1 - \frac{\Delta_{pp}}{4\Delta_{ap}} \right) + 2\Delta_{ap}\sigma \left( \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}^2} + \sigma^2 \right) \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} + \sigma \right) \quad (4.73)$$

On peut reconstruire les contributions anti-ferromagnétiques de cette constante d'échange en utilisant la relation d'optimisation (**Eq. 4.69**) pour extraire la valeur de  $U$  (plus de détails dans la section **Méthodologie**).

### 4.3 Synthèse

Rappelons les principaux résultats développés dans le formalisme en ce qui concerne les différentes expressions de l'interaction d'échange. Soulignons dès à présent que dans un premier temps, nous ne considérerons pas la contribution DCT, une section distincte y sera consacrée. Nous considérerons les deux constantes d'échange  $J_1$  et  $J_2$  qui ne prennent en compte que l'échange direct  $2j$ , la contribution de transfert de charge métal-métal et la contribution de transfert de charge ligand-métal.

#### 4.3.1 Les différentes constantes d'échange $J_\omega$

Les deux procédures permettant de déterminer  $J_1$  et  $J_2$  peuvent être résumées de façon synthétique. La condition variationnelle appliquée à chacune des énergies de l'état singulet peut se noter sous la forme suivante ( $\omega = 1, 2$ ) :

$$\Delta_\omega = -U_\omega\tilde{S}_\omega \quad (4.74)$$

avec  $\Delta_\omega = \Delta_{gu} - (2-\omega)\Delta_{ap}m$  et  $\tilde{S}_\omega = \Sigma + 2\mu + \omega m$ . On définit de plus la quantité  $m = (t_{ap}/\Delta_{ap})(\sigma + t_{ap}/\Delta_{ap})$ . Les quantités « 2 sites - 2 électrons » originales  $\Delta_{gu}$  et  $\tilde{S}$  sont maintenant corrigées dans le modèle « 3 sites - 4 électrons » par la quantité  $m$  et deviennent  $\Delta_\omega$  et  $\tilde{S}_\omega$ . La différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet peut alors s'écrire :

$$J_\omega = 2j - U_\omega\tilde{S}_\omega^2 = 2j + J_\omega^{AF} \quad (4.75)$$

Si l'on pose  $\omega = 1$  dans les équations **4.74** et **4.75**, on retrouve les équations **4.69** et **4.73** alors que si l'on pose  $\omega = 2$  on retrouve les équations **4.62** et **4.66**. L'équation précédente est de la même

forme que l'équation introduite dans le modèle de Noodleman (**Eq. 2.49**). De plus, nous avons vérifié analytiquement que, dans chaque cas ( $\omega = 1, 2$ ), l'énergie de l'état BS se trouve être intermédiaire entre l'énergie de l'état singulet et celle de l'état triplet (détails mathématiques non montrés ici).

## 4.4 Application aux dimères de cuivre

Nous allons maintenant appliquer le formalisme développé précédemment à différents dimères de cuivre. A l'aide de corrélations magnéto-structurales, nous allons reconstruire la partie anti-ferromagnétique des différentes constantes d'échange ( $J_1^{AF}$  et  $J_2^{AF}$ ). Nous souhaitons vérifier que  $J_1$ , qui respecte la brisure de symétrie, reproduit le calcul DFT-BS.

### 4.4.1 Méthodologie

Les calculs DFT sont menés avec le logiciel ADF 2009 [32, 33, 34, 35]. Nous utiliserons la fonctionnelle hybride B3LYP [36, 37] (plus de détails en **Section 1.2.7.3**). De plus, nous utiliserons une base triple- $\zeta$  (plus deux fonctions de polarisation : TZ2P) pour tous les atomes. Le paramètre  $\Delta_{gu}$  est déterminé par la différence d'énergie entre la combinaison liante et anti-liante des orbitales magnétiques dans l'état triplet. Pour calculer le recouvrement  $\tilde{S}$ , on se reporte à la **Méthodologie** (sections **3.2** et **3.4.4.1**). Le recouvrement atomique  $\sigma = \langle d_A | p_Z \rangle$  se lit dans la matrice de recouvrement du fichier de sortie du code ADF. Le rapport  $c_p/c_d$  des coefficients dans l'orbitale magnétique (**Eq. 4.5**)  $A \approx c_p p_Z + c_d d_A$  (+autre termes...) est déterminé après reconstruction de l'orbitale magnétique à partir du fichier de sortie ADF. On montre l'identification suivante :  $c_p/c_d \approx \mathcal{T}_A/\Delta_{AP} \approx t_{ap}/\Delta_{ap}$ . La reconstruction de l'orbitale magnétique sous sa forme VB est détaillée en fin de section **3.2**. On utilise enfin des codes Python « maison » afin de rendre la procédure systématique.

### 4.4.2 Les dimères de cuivre idéalisés

Nous commencerons par appliquer le modèle analytique à des dimères de cuivre idéalisés. Nous traiterons dans le corps de la thèse uniquement le dimère de cuivre ponté aquo (**Fig. 3.9**) et les résultats concernant les autres dimères de cuivre sont reportés dans l'**Appendice** page **183**.

Pour le dimère de cuivre idéalisé ponté aquo, on fait varier l'angle  $\theta = Cu-O-Cu$  de  $106,6^\circ$  à  $94,6^\circ$  et on reporte les différentes valeurs dans le tableau **4.3**. Une première corrélation magnéto-structurale nous permet d'ajuster  $\Delta_\omega$  en fonction de  $\tilde{S}_\omega$  (**Fig. 4.6**). On trouve  $U_1 = 4,34$  eV et  $U_2 = 4,30$  eV. En remplaçant ces valeurs dans les parties anti-ferromagnétiques des constantes d'échange (hors DCT), on peut tracer la variation de  $J^{BS}$  en fonction de  $J_\omega^{AF}$  (**Fig. 4.7**).

- (i) Lorsque  $\omega = 1$ , la pente de la droite est proche de l'unité (1,18) avec une ordonnée à l'origine de  $23 \text{ cm}^{-1}$  que l'on interprète comme étant la valeur de la constante ferromagnétique résiduelle  $2j$ . On note que ces valeurs de  $U_1$  et  $2j$  au niveau « 3 sites - 4 électrons » sont du même ordre de grandeur que celles déterminées au niveau « 2 sites - 2 électrons » qui résultaient du simple ajustement de  $J^{BS}$  en fonction de  $\tilde{S}^2$  ( $U_{eff} = 3,38$  eV et  $2j = 65 \text{ cm}^{-1}$ ).

TABLE 4.3: Données relatives au dimère de cuivre ponté aquo. L'extraction des paramètres  $\Delta_{gu}$ ,  $\tilde{S}$ ,  $t_{ap}/\Delta_{ap}$  et  $\sigma$  est décrite dans la partie **Méthodologie** (section 4.4.1). Les valeurs des constantes d'échange sont données en  $cm^{-1}$ .

$\theta$	$\Delta_{gu}$ (eV)	$\tilde{S}$	$t_{ap}/\Delta_{ap}$	$\sigma$	$\tilde{S}_1$	$\tilde{S}_2$	$J_1^{AF}$	$J_2^{AF}$	$J^{BS}$
106,6	0,406	-0,120	0,297	-0,091	-0,093	-0,032	-303	-36	-331
104,6	0,359	-0,109	0,294	-0,088	-0,083	-0,023	-241	-18	-261
102,6	0,312	-0,097	0,292	-0,086	-0,072	-0,012	-181	-5	-194
100,6	0,259	-0,084	0,292	-0,084	-0,059	0,001	-122	0	-131
98,6	0,212	-0,072	0,289	-0,081	-0,049	0,012	-84	-5	-76
96,6	0,161	-0,059	0,288	-0,078	-0,037	0,024	-48	-20	-40
94,6	0,117	-0,048	0,286	-0,075	-0,027	0,034	-26	-40	5

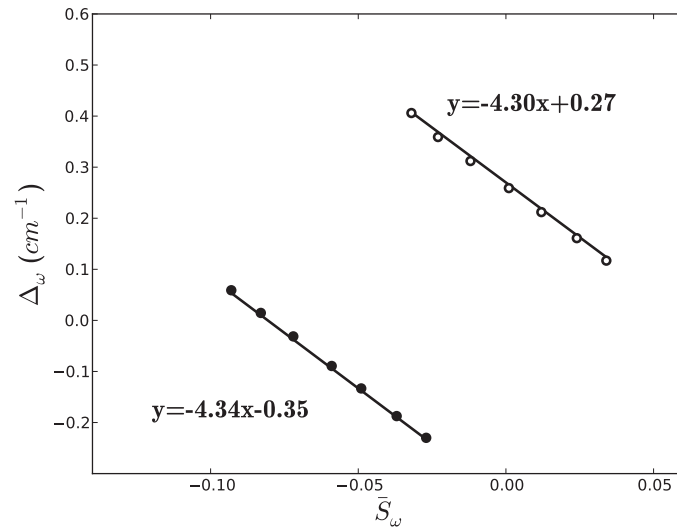


FIGURE 4.6: Graphique représentant la variation de la différence d'énergie  $\Delta_\omega$  (en eV) en fonction du recouvrement modifié  $\tilde{S}_\omega$  pour le dimère de cuivre ponté aquo (cercles pleins  $\omega = 1$  :  $R^2 = 1,0$ , cercles vides  $\omega = 2$  :  $R^2 = 0,999$ ).

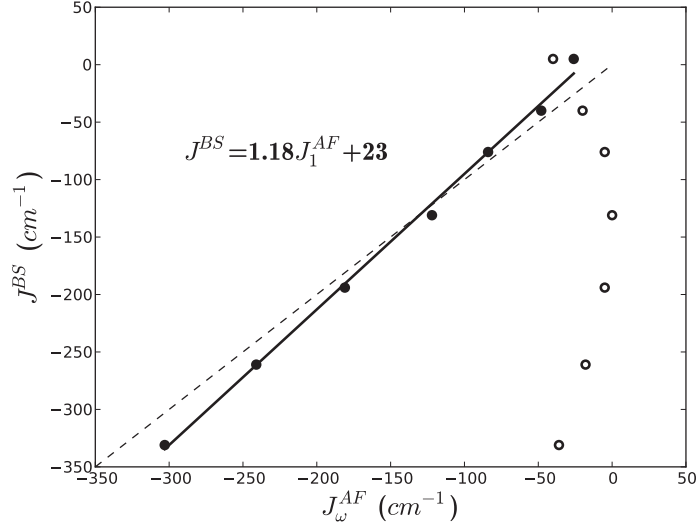


FIGURE 4.7: Graphique représentant la variation de la constante d'échange  $J^{BS}$  en fonction des constantes d'échange  $J_\omega$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour le dimère de cuivre ponté aquo (cercles pleins  $\omega = 1$  :  $R^2 = 0,996$ , cercles vides  $\omega = 2$ ).

- (ii) Lorsque  $\omega = 2$  les valeurs de  $J_2^{AF}$  sont très différentes des valeurs de  $J^{BS}$ . L'amplitude de  $J_2$  est plus petite (i.e. plus ferromagnétique).

On peut conclure que  $J_1$  reproduit assez bien la variation de  $J^{BS}$  alors que ce n'est pas le cas pour  $J_2$ . En suivant la même procédure, nous avons déterminé les valeurs de  $U_\omega$  et  $J_\omega$  pour différents dimères de cuivres idéalisés. On reporte dans le tableau 4.4 les valeurs de  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $2j$  ainsi que les pentes correspondantes aux ajustement de  $J^{BS} = f(J_1^{AF})$ .

TABLE 4.4: Paramètres de corrélation extraits pour différents dimères de cuivre. Les valeurs de  $U_\omega$  sont déterminées par ajustement de  $\Delta_\omega$  en fonction de  $\tilde{S}_\omega$ . Les valeurs des pentes sont déterminées par l'ajustement de  $J^{BS} = f(J_1^{AF})$ . Les valeurs de  $U_{eff}$  sont rappelées (cf. **Tab. 3.10**).

Pont	$U_1$ (eV)	Pentes	$2j$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$U_2$ (eV)	$U_{eff}$ (eV)
Hydroxo	4,55	1,07	222	5,61	3,67
Azido	3,83	1,05	878	4,22	2,93
Methoxo	4,44	1,00	378	6,08	3,40
Aquo	4,34	1,18	23	4,30	3,39

En ce qui concerne les dimères de cuivre idéalisés, les valeurs de  $U_1$  et  $U_2$  sont comparables et comprises majoritairement entre 4 et 5 eV. Rappelons que pour des dimères de cuivre, la différence d'énergie expérimentale entre la configuration covalente et la configuration ionique  $U$  est de l'ordre de 7 eV. On constate ici que, généralement,  $U_1 \leq U_2$  avec des valeurs de  $U_2$  atteignant 6 eV. Le modèle *full-VB* nous donnait des valeurs de  $U_{eff}$  de l'ordre de 3,5 eV. On constate donc que la prise en compte du transfert de charge ligand-métal au niveau « 3 sites - 4 électrons » nous fournit

des valeurs de  $U$  plus proches des valeurs expérimentales que le premier modèle au niveau « 2 sites - 2 électrons ». En effet, il est intéressant de comparer plus précisément les valeurs de  $U$  entre elles. On constate alors qu'en général  $U_{eff} < U_1 < U_2$ . On peut le comprendre de la façon suivante. Un modèle à une bande conduit à  $J^{AF} \sim -\Delta_{gu}^2/U_{eff}$  (Hoffmann) tandis qu'une approche VB-CI simple à deux bandes [38] résulterait en  $J^{AF} \sim -\Delta_{gu}^2(1/U+2/\Delta_{pp})$  (cf. **Eq. 2.77**). Par identification, on en déduirait :  $U_{eff} = \Delta_{pp}U/(\Delta_{pp}+2U) < U$ . Cette inégalité exprime le fait que, plus des mécanismes physiques seront explicitement pris en compte, et plus le paramètre  $U$  s'approchera de sa valeur expérimentale. Pour conclure, dans tous les cas, on trouve des pentes proches de l'unité ce qui confirme la validité du modèle.  $J_1$  reproduit bien la variation de  $J^{BS}$  et on vérifie la physique minimale contenue dans  $J^{BS}$  ( $2j$ , MMCT et LMCT).

#### 4.4.3 Les dimères de cuivre réels

Nous souhaitons maintenant démontrer la validité de notre modèle sur des dimères de cuivre réels et confirmer que la variation de la partie anti-ferromagnétique de  $J_1$  reproduit là encore la constante d'échange  $J^{BS}$ . Comme dans le chapitre précédent, on prend l'exemple du dimère de cuivre *papen* (**Fig. 3.2**). On trace la corrélation magnéto-structurale en déplaçant les atomes de cuivre le long de l'axe  $Cu - Cu$  en les rapprochant et en les éloignant l'un de l'autre par pas de 0,05 Å. Les différents paramètres sont reportés dans le tableau 4.5.

TABLE 4.5: Données relatives au dimère de cuivre *papen*. L'extraction des paramètres  $\Delta_{gu}$ ,  $\tilde{S}$ ,  $t_{ap}/\Delta_{ap}$  et  $\sigma$  est décrite dans la partie **Méthodologie**. Les valeurs des constantes d'échange sont données en  $cm^{-1}$ .

$d$	$\Delta_{gu}$ (eV)	$\tilde{S}$	$t_{ap}/\Delta_{ap}$	$\sigma$	$\bar{S}_1$	$\bar{S}_2$	$J_1^{AF}$	$J_2^{AF}$	$J^{BS}$
-0,1	0,147	-0,123	-0,268	0,053	-0,109	-0,051	-148	-37	52
-0,05	0,25	-0,167	-0,275	0,054	-0,152	-0,091	-287	-116	-168
0	0,329	-0,209	-0,282	0,055	-0,193	-0,129	-463	-234	-425
0,05	0,382	-0,252	-0,29	0,055	-0,236	-0,168	-692	-396	-670
0,1	0,416	-0,295	-0,298	0,055	-0,279	-0,206	-967	-596	-914

L'ajustement de  $\Delta_\omega$  en fonction de  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  nous donne les valeurs  $U_1 = 1,54$  eV et  $U_2 = 1,73$  eV (**Fig. 4.8**). On trouve ces valeurs de  $U$  sensiblement plus petites que dans le cas de dimères de cuivre idéalisés. Cela peut à nouveau s'expliquer par la nature des ligands externes du dimère *papen* qui permet une plus grande délocalisation de l'orbitale magnétique (voir **Fig. 3.12**). Lorsque l'on trace la variation de  $J^{BS}$  en fonction de  $J_\omega^{AF}$  (**Fig. 4.9**), on trouve que  $J_1$  reproduit bien  $J^{BS}$  avec une pente de 1,17 eV et une ordonnée à l'origine que l'on interprète à nouveau comme la constante ferromagnétique résiduelle  $2j = 174$   $cm^{-1}$ . On constate à nouveau que  $J_2$  ne reproduit pas  $J^{BS}$ .

Rajoutons que le cas du dimère de cuivre ponté chloro sera traité dans la partie dédiée à l'extension du formalisme. On reporte cependant les valeurs correspondantes de ses paramètres dans le tableau 4.6. Dans ce dernier cas, deux orbitales atomiques interviennent au niveau du ligand pontant et notre premier modèle ne prend en compte que l'orbitale qui interagit avec la combinaison « + » des SOMOs dans l'état triplet (dans le cas du *papen*, c'est l'orbitale  $p_z$  qui intervient). On note au passage la



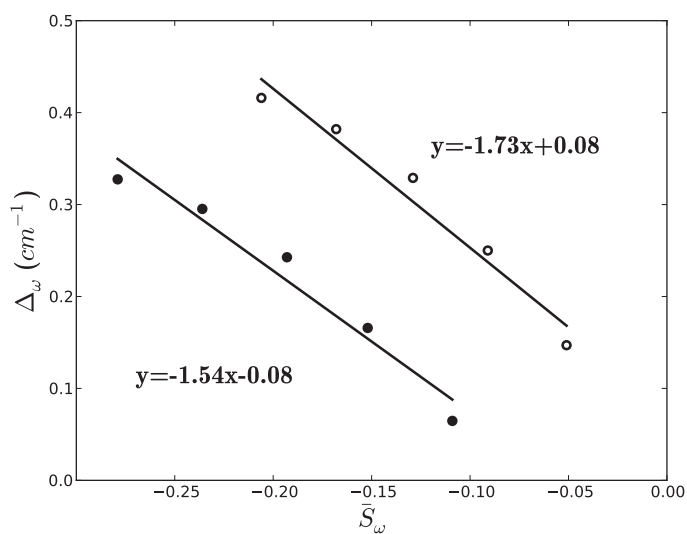


FIGURE 4.8: Graphique représentant la variation de la différence d'énergies  $\Delta_\omega$  (en eV) en fonction du recouvrement modifié  $\tilde{S}_\omega$  pour le dimère de cuivre *papen* (cercles pleins  $\omega = 1$  :  $R^2 = 0,956$ , cercles vides  $\omega = 2$  :  $R^2 = 0,961$ ).

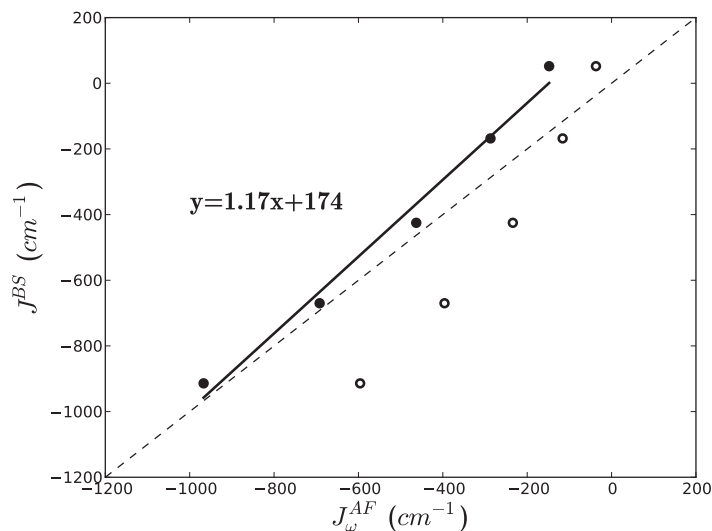


FIGURE 4.9: Graphique représentant la variation de la constante d'échange  $J^{BS}$  (en eV) en fonction des constantes d'échange  $J_\omega$  pour le dimère de cuivre *papen* (cercles pleins  $\omega = 1$  :  $R^2 = 0,985$ , cercles vides  $\omega = 2$ ).

valeur faible de  $U_2$  (2,01 eV) sans que son origine soit claire ( $U_1 > U_2$  au contraire de ce qu'on aurait attendu). Mais rappelons qu'avec le dimère de cuivre ponté chloro, nous atteignons sans doute déjà les limites de notre approche analytique.

TABLE 4.6: Paramètres de corrélation extraits pour différents dimères de cuivre. Les valeurs de  $U_\omega$  sont déterminées par ajustement de  $\Delta_\omega$  en fonction de  $\tilde{S}_\omega$ . Les valeurs des pentes sont déterminées par l'ajustement de  $J^{BS} = f(J_1^{AF})$ .

Pont	$U_1$ (eV)	Pentes	$2j$ (cm <sup>-1</sup> )	$U_2$ (eV)
Papen	1,54	1,17	174	1,73
Chloro	6,56	0,86	818	2,01

#### 4.4.4 Discussion

En se basant sur l'approche « Top-Down », nous avons dérivé deux formules analytiques de l'interaction d'échange au niveau « 3 sites - 4 électrons ». Une première expression  $J_1$  est basée sur les orbitales magnétiques et l'orbitale du pont par une construction BS en symétrisant les orbitales du pont par la méthode de *Perfect-Pairing*. La constante d'échange  $J_2$  est, quant à elle, basée sur la construction des orbitales magnétiques et de l'orbitale du pont dans l'état triplet. Rappelons ceci : que l'on parte de l'état BS ou de l'état triplet, les orbitales magnétiques ont la même forme mathématique, et toute la différence entre les deux constantes d'échange  $J_1$  et  $J_2$  vient donc de la forme de l'orbitale du pont. Si on compare maintenant les approches « Top-Down » et « Bottom-Up », on constate que la première approche réalise seulement une interaction de configuration partielle alors que la seconde accomplit une interaction de configuration complète (au niveau « 3 sites - 4 électrons »). Finalement, la constante d'échange  $J^{BS}$  calculée par DFT est hybride car l'état BS et l'état triplet ne sont pas construits sur la même base orbitalaire.

**$J_1$  reproduit le calcul DFT-BS.** Si l'on considère l'expression de  $J_1$  sans prendre en compte le terme de double transfert de charge ligand-métal (DCT), cette constante d'échange contient le terme covalent (échange direct  $2j$ ), le terme de transfert de charge métal-métal (MMCT) et le terme de transfert de charge ligand-métal (LMCT). En plus des paramètres  $\tilde{S}$  et  $\mu$  déjà utilisés dans le premier modèle (*full-VB*), on rentre dans le détail de l'orbitale magnétique et de nouveaux paramètres sont extraits. On prend en compte le recouvrement atomique  $\sigma$  et l'intégrale de saut  $t_{ap}/\Delta_{ap}$ . Ces deux derniers paramètres interviennent dans le traitement du transfert de charge ligand-métal. On vérifie numériquement que la constante d'échange  $J_1$  reproduit bien la variation de  $J^{BS}$  (dans tous les cas, on trouve des pentes proches de l'unité). On vérifie ainsi la physique minimale contenue dans  $J^{BS}$ . On interprète la valeur de l'ordonnée à l'origine  $2j$  comme étant la constante ferromagnétique résiduelle. Enfin, on montre que l'accord entre  $J_1$  et  $J^{BS}$  ne dépend pas du pourcentage d'échange Hartree-Fock dans la fonctionnelle de type B3LYP (**Fig. 4.10**). En effet, pour le dimère de cuivre ponté hydroxo, si on ajuste la variation de  $J^{BS}$  en fonction de  $J_1^{AF}$  pour différents pourcentages de HF dans la fonctionnelle, on constate que les pentes sont toutes proches de l'unité. On constate aussi que plus

le pourcentage d'échange HF est élevé, plus la valeur de la constante ferromagnétique résiduelle ( $2j$ ) est faible, ce qui est attendu.

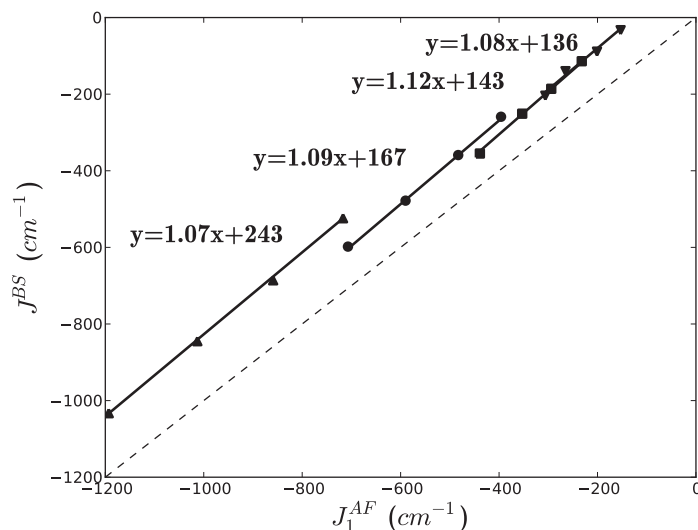


FIGURE 4.10: Graphique représentant la variation de la constante d'échange  $J^{BS}$  en fonction de la constante d'échange  $J_1^{AF}$  pour le dimère de cuivre ponté hydroxo pour différentes valeurs du pourcentage de HF ( $\blacktriangle$  : 20 % ;  $\bullet$  : 30 % ;  $\blacksquare$  : 40 % ;  $\blacktriangledown$  : 50 % avec  $R^2=1,0$ ,  $R^2=0,999$ ,  $R^2=0,999$  et  $R^2=0,996$  respectivement).

**$J_2$ , une première étape vers les valeurs expérimentales ?** La constante  $J_2$  contient la même physique que  $J_1$  ( $\approx J^{BS}$ ) mais est développée sur une base d'orbitales différentes (base d'orbitales construite à partir de l'état triplet). On constate que la magnitude de  $J_2$  est plus faible que celle de  $J_1$  (ou  $J^{BS}$ ). Cela traduit le fait que l'énergie de l'état singulet construit à partir des orbitales du triplet donnant  $J_2$  est plus haute que l'énergie de l'état singulet construit sur la base des orbitales de l'état BS donnant  $J_1$ . Ceci est lié au fait que la brisure de symétrie au niveau des orbitales du pont ( $C_A$  et  $C_B$ ) offre un degré de liberté supplémentaire qui a pour conséquence cette sur-stabilisation. On retrouve dans la littérature [39] une comparaison des différents calculs HF-CI qui optimisent les orbitales de l'espace actif soit dans l'état singulet soit dans l'état triplet. Les conclusions sont que dans les deux cas, les constantes d'échange en résultant sont sensiblement les mêmes. On constate dans notre cas une différence beaucoup plus marquée entre  $J_1$  et  $J_2$ . La différence entre  $J_1$  et  $J_2$  ne provient donc pas d'une différence en terme de mécanismes physiques mais bien d'un artéfact dû au calcul DFT-BS *unrestricted* (non contraint).

Nous nous attendons ensuite à ce que  $J_2$  soit plus proche d'une approche de type CAS+S (S pour simple excitations). En effet, comme dans un calcul de type CAS, l'orbitale du pont est bien symétrisée et est orthogonale à la fois aux deux orbitales magnétiques.  $J_2$  constitue alors une première étape (tout comme le calcul CASSCF dans une approche de type DDCI) à laquelle on peut ensuite ajouter les effets physiques manquants (DCT, polarisation intra / inter-ligand etc.). Dans la mesure où les valeurs évaluées pour des dimères idéalisés ne sont pas comparables aux résultats de mesures

expérimentales, et à cause de la grande fiabilité des calculs de type DDCI, nous avons commencé une collaboration avec Boris Le Guennic de l'Université de Rennes et Carmen Calzado de l'Université de Séville. Nous avons souhaité comparer les résultats obtenus par reconstruction de  $J_2$  avec des calculs de type HF-CI. Les différents niveaux de calculs allant du CAS(2;2) au DDCI<sup>3</sup> ainsi que la constante d'échange  $J_2$  sont reportés dans les tableaux 4.7 (pour le dimère de cuivre ponté hydroxo), 4.9 (pour le dimère de cuivre ponté methoxo) et 4.10 (pour le dimère de cuivre ponté azoture). On constate dans tous les cas (et c'est normal) que le calcul CASCI (CAS(2,2)) est loin de la valeur DDCI. On souligne une nette amélioration au niveau du calcul CAS+S et, dans le cas des dimères de cuivre ponté hydroxo et methoxo, la valeur de la partie anti-ferromagnétique de  $J_2$  est étonnamment comparable à la valeur CAS+S. Dans le cas du dimère de cuivre ponté azoture,  $J_2^{AF}$  ne reproduit pas les valeurs du calcul CAS+S. Pour comprendre cette différence, il faut revenir aux contributions physiques comprises dans chacun des niveaux de calculs.  $J_2^{AF}$  comprend le transfert de charge métal-métal et ligand-métal alors que le calcul CAS+S comprend les mêmes contributions plus les contributions de polarisation intra-ligand (terme de type  $1h - 1p$  dans la nomenclature DDCI). Comme nous l'avons souligné dans le chapitre 2, il existe une contribution ferromagnétique de polarisation intra-ligand assez importante dans le cas du dimère de cuivre azoture. Une des suites de ce travail sera de quantifier au niveau DFT-BS cette contribution essentielle et nous y reviendrons par la suite.

Une dernière remarque consiste à s'intéresser aux paramètres effectif  $U$ ,  $t_{ab}$  et  $j$  au niveau du calcul CAS+S (Tab. 4.8). Il est en effet possible en utilisant les différentes racines du problème à « une bande » (voir section 2.1.8.1) de calculer ces paramètres effectifs à différents niveaux du calcul. On constate pour le dimère de cuivre ponté hydroxo que les valeurs de  $U$  sont de l'ordre de 7,70 eV. L'extraction de ce paramètre par le calcul DFT-BS nous donnait une valeur de 5,61 eV pour le dimère de cuivre hydroxo ce qui est comparable. Nous n'avons pas de méthode pour déterminer la valeur du paramètre  $t_{ab}$  au travers du calcul DFT-BS. Par contre, on constate qu'une représentation de  $\Delta_{gu}$  en fonction de  $2t_{ab}$  nous livre une pente très proche de l'unité (graphique non montré ici). Enfin, on peut aussi ajouter que les valeurs CAS+S de  $j$  sont plutôt faibles et les valeurs négatives semblent douteuses. Mais cela résulte probablement du fait de réduire le calcul CAS+S au modèle à une bande, trop simpliste (cf. la procédure d'extraction).

TABLE 4.7: Constantes d'échange pour le dimère de cuivre ponté hydroxo à différents degrés de calculs. Les valeurs des constantes d'échange sont données en  $cm^{-1}$ . Les calculs CAS sont menés avec le jeu de bases ANO-S.

$\theta$	94,6	96,6	98,6	100,6	102,6	104,6	106,6
$J_1^{AF}$	-584	-700	-839	-989	-1165	-1342	-1516
CASCI	21	13	1	-37	-32	-52	-73
CAS+S	10	-13	-48	-100	-139	-194	-252
$J_2^{AF}$	-4	-15	-44	-76	-127	-186	-235
DDCI	-66	-117	-184	-274	-341	-429	-519

3. Les calculs CAS et DDCI sont menés avec le logiciel molcas [40] avec le jeu de bases ANO-S et les contractions suivantes :  $[5s4p2d1f]$  pour  $Cu$ ,  $[3s2p1d]$  pour  $O$ ,  $[3s2p]$  pour  $N$ ,  $[2s1p]$  pour les  $H$  du pont et  $[2s]$  pour les autres  $H$ .

TABLE 4.8: Paramètres effectifs ( $t_{ab}$ ,  $j$  et  $U$ ) au niveau CAS+S en fonction de l'angle  $Cu - O - Cu$  pour le dimère de cuivre ponté hydroxo. Les calculs sont menés avec la base ANO-S. Toutes les valeurs sont en  $cm^{-1}$  excepté  $U$  qui est en eV. Les paramètres effectifs sont calculés en utilisant les différentes racines solutions du modèle à « une bande » (voir section 2.1.8.1).

$\theta$	94,6	96,6	98,6	100,6	102,6	104,6	106,6
$U$	7,71	7,71	7,72	7,70	7,70	7,68	7,64
$t_{ab}$	-1017	-1239	-1495	-1758	-1988	-2224	-2452
$j$	38,9	28,5	13,7	2,0	-24,5	-52,6	-57,0

TABLE 4.9: Constantes d'échange pour le dimère de cuivre ponté methoxo à différents degrés de calculs. Les valeurs des constantes d'échange sont données en  $cm^{-1}$ . Les calculs CAS sont menés avec le jeu de bases ANO-S.

$\theta$	94,6	96,6	98,6	100,6	102,6	104,6	106,6
$J_1^{AF}$	-1520	-1702	-1928	-2132	-2421	-2669	-2909
CASCI	15	4	-12	-29	-51	-74	-97
CAS+S	-21	-52	-97	-146	-207	-270	-337
$J_2^{AF}$	-38	-67	-113	-159	-240	-306	-363
DDCI	-191	-262	-351	-442	-549	-657	-766

TABLE 4.10: Constantes d'échange pour le dimère de cuivre ponté azoture à différents degrés de calculs. Les valeurs des constantes d'échange sont données en  $cm^{-1}$ . Les calculs CAS sont menés avec le jeu de bases ANO-S.

$\theta$	94,6	96,6	98,6	100,6	102,6	104,6	106,6
$J_1^{AF}$	-341	-410	-515	-590	-716	-823	-959
CASCI	65	72	76	77	73	68	58
CAS+S	178	197	206	208	198	183	153
$J_2^{AF}$	-33	-54	-95	-131	-186	-240	-306
DDCI	224	218	197	174	134	95	39

Finalement, on peut ajouter quelques remarques générales pour les deux premiers dimères :

- (i) On constate dans tous les cas que  $|J_1^{AF}| \gg |DDCI|$ .
- (ii) On trouve aussi que  $|CASSCI| < |J_2^{AF}| < |DDCI|$ .
- (iii) Soulignons que, au cours de cette étude, nous utilisons le potentiel d'échange-corrélation B3LYP. Si (hors polarisation de spin intra-ligand),  $J_2^{AF} \approx J_{CAS+S}$ , c'est que les 20 % de HF dans B3LYP sont proches d'un optimal pour notre méthodologie. Il pourra cependant être intéressant par la suite d'ajuster plus finement encore le pourcentage d'échange HF à intégrer dans la fonctionnelle, une fois les contributions physiques manquantes prises en compte.

## 4.5 Polarisation de spin intra-ligand

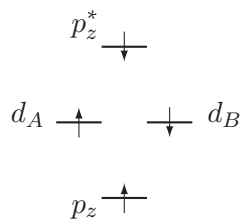
Dans le but d'aller plus loin dans la description de la constante d'échange calculée par DFT-BS, nous souhaitons améliorer le modèle et compléter les mécanismes physiques de la constante  $J_2$ . Un mécanisme bien connu dans la description de l'échange est la polarisation de spin intra-ligand. Un électron apparié du ligand peut être promu dans une orbitale vacante du même ligand et induire une polarisation de spin. Cette polarisation intra-ligand va avoir une influence sur la constante d'échange. Généralement, ce mécanisme tend à apporter une contribution anti-ferromagnétique à des dimères à tendance anti-ferromagnétique et une contribution ferromagnétique pour des dimères de cuivre plutôt ferromagnétiques. Comme nous allons le voir, le signe de cette contribution dépend étroitement de la topologie du ligand pontant.

### 4.5.1 Le modèle VB-CI

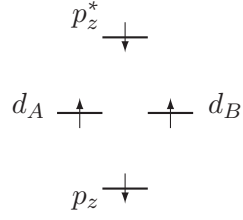
Dans le modèle VB-CI, on introduit une orbitale vacante du ligand que l'on note  $p_z^*$ . Nous traitons ici les contributions GS, MM et CT auxquelles nous ajouterons la contribution de polarisation intra-ligand (notée LE pour ligand excitée). Nous mettrons de côté la contribution de double transfert de charge qui est une contribution additive déjà traitée dans la section précédente (section 4.2.2). On peut alors construire différents états LE. Remarquons dès à présent que ces contributions peuvent se séparer en deux sous-groupes :

- (i) Des contributions que nous qualifierons de *ligand singulet* dont le spin local au niveau du ligand est nul.
- (ii) Des contributions que nous qualifierons de *ligand triplet* dont le spin local au niveau du ligand est égal à 1.

On peut construire différentes contributions *ligand singulet* (LE)  $|d_a \bar{d}_b p_z \bar{p}_z^*|$ ,  $|d_a \bar{d}_b p_z^* \bar{p}_z|$ ,  $|d_b \bar{d}_a p_z \bar{p}_z^*|$  et  $|d_b \bar{d}_a p_z^* \bar{p}_z|$ , de forme générale :



De la même façon, on trouve différentes contributions *ligand triplet* ( $LE_t$ )  $|p_z \bar{d}_a p_z^* \bar{d}_d|$  et  $|d_a \bar{p}_z d_b \bar{p}_z^*|$  de forme générale :



Si l'on considère un dimère de cuivre ponté azoture de façon *end on* (**Fig. 2.9**), la théorie des groupes nous donne par combinaison linéaire des déterminants élémentaires un état singulet et deux états triplet (**Tab. 4.11**).

TABLE 4.11: Tableau récapitulatif des fonctions d'onde LE singulet et triplet pour le dimère de cuivre ponté azoture de façon *end on*.

Fonctions d'onde
${}^1\varphi_{LE} = \frac{1}{2} ( d_a \bar{d}_b p_z \bar{p}_z^*  +  d_a \bar{d}_b p_z^* \bar{p}_z  +  d_b \bar{d}_a p_z \bar{p}_z^*  +  d_b \bar{d}_a p_z^* \bar{p}_z )$
${}^3\varphi_{LE} = \frac{1}{2} ( d_a \bar{d}_b p_z \bar{p}_z^*  +  d_a \bar{d}_b p_z^* \bar{p}_z  -  d_b \bar{d}_a p_z \bar{p}_z^*  -  d_b \bar{d}_a p_z^* \bar{p}_z )$
${}^3\varphi_{LE_t} = \frac{1}{\sqrt{2}} ( p_z \bar{d}_a p_z^* \bar{d}_d  -  d_a \bar{p}_z d_b \bar{p}_z^* )$

On peut maintenant construire la matrice VB-CI de l'état singulet (GS, MM, LM, LE) :

$$\begin{pmatrix}
 j & 2t_{ab} & -\sqrt{2}t_{ap} & 0 \\
 2t_{ab} & U & \sqrt{2}t_{ap} & 0 \\
 -\sqrt{2}t_{ap} & \sqrt{2}t_{ap} & \Delta_{ap} & -t_{ap^*} \\
 0 & 0 & -t_{ap^*} & \Delta_{ap^*}
 \end{pmatrix} \quad (4.76)$$

On introduit l'intégrale de saut  $t_{ap^*} = \langle d_a | h_{eff} | p_z^* \rangle$  et la différence d'énergie  $\Delta_{ap^*} = \epsilon_a - \epsilon_{p^*}$  avec  $\epsilon_{p^*} = \langle p_z^* | h_{eff} | p_z^* \rangle$ . De la même façon, on construit la matrice VB-CI de l'état triplet (GS, LM, LE et  $LE_t$ ) :

$$\begin{pmatrix}
 -j & -\sqrt{2}t_{ap} & 0 & 0 \\
 -\sqrt{2}t_{ap} & \Delta_{ap} & -t_{ap^*} & -\sqrt{2}t_{ap^*} \\
 0 & -t_{ap^*} & \Delta_{ap^*} & 0 \\
 0 & -\sqrt{2}t_{ap^*} & 0 & \Delta_{ap^*}
 \end{pmatrix} \quad (4.77)$$

On applique la théorie des perturbations pour déduire les énergies propres des matrices précédentes au quatrième ordre ( $t_{ai}^4 \ll 1$ ). On trouve alors la constante d'échange prenant en compte

la polarisation de spin intra-ligand :

$$J^{CI} \approx 2j - \frac{4}{U} \left( t_{ab} + \frac{t_{ap}^2}{\Delta_{ap}} \right)^2 + \frac{4t_{ap}^2 t_{ap}^*}{\Delta_{ap}^2 \Delta_{ap}^*} \quad (4.78)$$

Soulignons que les états LE (ligand singulet) contribuent de la même façon au niveau de l'état singulet et au niveau de l'état triplet et s'annulent par différence. C'est l'état triplet ligand excité ( $LE_t$ ) qui contribue ici à l'interaction d'échange. On constate que la topologie du dimère de cuivre ponté azoture de façon *end on* conduit à une contribution de polarisation intra-ligand ferromagnétique. Comme le soulignaient déjà von Seggern et ses collaborateurs [41], dans le cas du dimère de cuivre ponté azoture de façon *end-to-end*, l'état  $LE_t$  apparaît cette fois-ci dans la symétrie de l'état singulet. Cela a pour conséquence que la contribution à l'échange est alors anti-ferromagnétique.

#### 4.5.2 Lien avec $J_2$

Dans la formule précédente (**Eq. 4.78**), nous ne connaissons pas de procédure pour déterminer directement l'intégrale  $t_{ap}^*$ . La différence d'énergies  $\Delta_{ap}^*$  peut éventuellement être déterminée par le calcul. Nous souhaitons alors relier l'intégrale  $t_{ap}$  que nous savons extraire à l'intégrale  $t_{ap}^*$  inconnue. Pour cela, on construit les orbitales du ligand azoture (**Fig. 4.11**) ainsi que le diagramme d'interaction (**Fig. 4.12**). On considère les orbitales  $\pi_1$  et  $\pi_2$  (avant interaction) comme quasi-dégénérées.

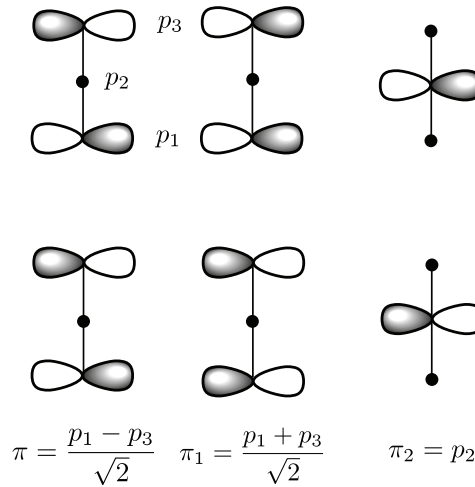
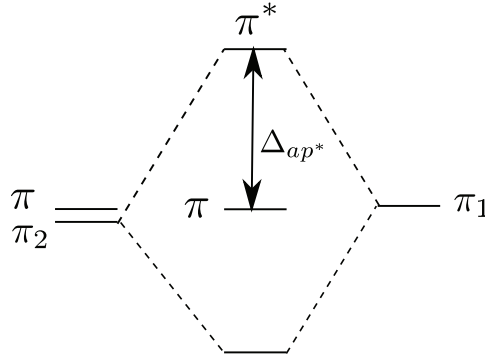


FIGURE 4.11: Représentation des orbitales moléculaires du ligand azoture. Notons que, dans cette écriture,  $\pi$  est la combinaison adaptée en symétrie des orbitales équivalentes haute et basse via  $p_i = (p_i^{haut} - p_i^{bas})/\sqrt{2}$ .

On a alors  $\langle d_a | h_{eff} | \pi \rangle \approx \langle d_a | h_{eff} | p_1 \rangle / \sqrt{2} = t_{ap} / \sqrt{2}$ . Si on donne à  $\pi^*$  la forme suivante :  $\pi^* = x\pi_1 + y\pi_2$ , alors :

$$\langle d_a | h_{eff} | \pi^* \rangle \approx x \langle d_a | h_{eff} | \pi_1 \rangle \approx x \frac{\langle d_a | h_{eff} | p_1 \rangle}{\sqrt{2}} = \frac{t_{ap}^*}{\sqrt{2}} \quad (4.79)$$




 FIGURE 4.12: Diagramme d'interaction des orbitales  $\pi_1$  et  $\pi_2$  du ligand azoture.

soit  $t_{ap^*} = xt_{ap}$  en négligeant le terme pondéré par le coefficient  $y$  car les recouvrements entre l'orbitale  $d$  et les orbitales  $p_2$  et  $p_3$  sont négligeables. On peut finalement remplacer cette égalité dans la contribution de polarisation de spin intra-ligand (Eq. 4.78). On trouve pour cette contribution  $J_{pol}$  (généralisée si l'orbitale  $\pi^*$  est éclatée) :

$$J_{pol} = 4 \left( \frac{t_{ap}}{\Delta_{ap}} \right)^4 \Delta_{ap}^2 \sum_{\pi^*} \frac{x_i^2}{\Delta_{ap^*}} \quad (4.80)$$

#### 4.5.2.1 Application au dimère de cuivre ponté azoture

Il est maintenant possible d'appliquer la formule précédente (Eq. 4.80) au cas du dimère de cuivre ponté azoture. On trouve que l'orbitale  $\pi$  est en fait éclatée en deux orbitales par interaction avec les ligands externes<sup>4</sup>. La formule étant additive, on calcule alors la somme des deux contributions. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.12. On constate que notre contribution de polarisation  $J_{pol} \approx 70 \text{ cm}^{-1}$  est assez faible comparée à la valeur expérimentale  $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$  [41]. Dans le tableau 4.10, l'écart entre  $J_{CAS+S}$  et  $J_2^{AF}$  est du même ordre de grandeur, entre 200 et  $450 \text{ cm}^{-1}$ . Soulignons cependant que la contribution  $J_{pol}$  est en puissance 4 du ratio  $t_{ap}/\Delta_{ap}$  ce qui en fait une contribution très sensible par rapport à la valeur de ce ratio (un écart de 10 % se traduit au bilan par un facteur 2). Dans le cas de la reconstruction de  $J_1$  (et  $J_2$ ), c'est le recouvrement  $\tilde{S}_\omega$  que l'on corrigeait, et ce ratio n'apparaissait que comme un terme correctif de moindre impact en cas d'incertitude. Ici, dans  $J_{pol}$ , c'est le terme principal qui varie en fonction de  $(t_{ap}/\Delta_{ap})^4$ . Il faudrait alors se diriger vers une extraction plus précise du paramètre  $t_{ap}/\Delta_{ap}$ . Par ailleurs, les valeurs rapportées dans le tableau 4.12 pour  $\Delta_{ap^*}$  sont trop grandes par rapport à la valeur expérimentale (5,4 eV). Un travail est donc en cours pour améliorer notre estimation de  $J_{pol}$ .

---

4. D'après la figure 4.12, on s'attend à avoir  $x \approx y \approx 1/\sqrt{2}$  soit  $x^2 \approx 0,5$ . On vérifie dans le tableau 4.12 que  $x_1^2 + x_2^2 \approx 0,5$ .

TABLE 4.12: Paramètres de polarisation intra-ligand extraits pour le dimère de cuivre ponté azoture. La contribution  $J_{pol}$  à la constante d'échange est donnée en  $cm^{-1}$ .

$\theta$ (°)	$x_1$	$\Delta_{ap_1^*}$	$x_2$	$\Delta_{ap_2^*}$	$t_{ap}/\Delta_{ap}$	$\Delta_{ap}$	$J_{pol}$
107	0,254	7,85	0,71	8,69	0,336	1,66	75
105	0,275	7,85	0,696	8,65	0,336	1,69	74
103	0,288	7,86	0,684	8,64	0,328	1,71	70
101	0,307	7,85	0,671	8,61	0,324	1,74	69
99	0,32	7,86	0,659	8,61	0,321	1,74	66
97	0,339	7,86	0,645	8,59	0,318	1,77	65
95	0,351	7,87	0,634	8,59	0,315	1,77	62

## 4.6 Extension à 6 électrons

Nous venons de donner une forme mathématique à l'orbitale magnétique. Cette orbitale magnétique comprend (pour ce qui est du pont) la contribution majoritaire  $p_z$  de l'atome pontant en première approximation. Si l'on considère l'orbitale magnétique plus en détails, on constate que d'autres orbitales atomiques contribuent, notamment dans des dimères de cuivre pontés par un unique atome possédant des orbitales de type  $p$ . On constate par exemple pour le dimère de cuivre ponté chloro ou oxo que l'orbitale  $p_y$  participe au même niveau que l'orbitale  $p_z$  à l'atome pontant (si l'on considère le dimère dans le plan  $yz$  : **Fig. 4.13**). Cependant, les orbitales  $p_z$  et  $p_y$  n'appartiennent pas à la même symétrie. Ainsi, nous allons maintenant prendre en compte une deuxième symétrie pour les orbitales du pont. Le formalisme sera présenté puis nous appliquerons ce modèle au cas du dimère de cuivre ponté chloro.

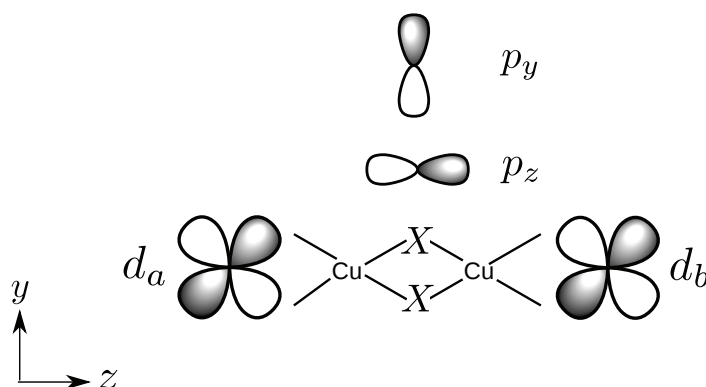


FIGURE 4.13: Représentation des orbitales atomiques pour un dimère de cuivre de type chloro.

## 4.6.1 Formalisme

Nous allons montrer comment intégrer une deuxième symétrie à l'orbitale magnétique, toujours suivant deux modes de construction, en partant d'un état de type BS et en partant d'un état triplet. Nous construirons l'orbitale magnétique dans l'état BS en considérant des orbitales atomiques non-orthogonales que nous transformerons ensuite en orbitales atomiques orthogonales. Ensuite nous considérerons l'état triplet et nous construirons les SOMOs directement sur la base des orbitales atomiques orthogonales.

## 4.6.1.1 État BS : orbitales atomiques non-orthogonales

On peut construire l'orbitale magnétique comme l'interaction entre l'orbitale  $d_A$  du métal et les orbitales  $p_Z$  et  $p_Y$  du ligand pontant. On considère les orbitales atomiques  $p_Z$  et  $p_Y$  dégénérées<sup>5</sup> et nous négligerons l'interaction entre ces orbitales (**Fig. 4.14**). Ce jeu d'interactions à trois sites peut se modéliser sous la forme de la matrice  $3 \times 3$  suivante :

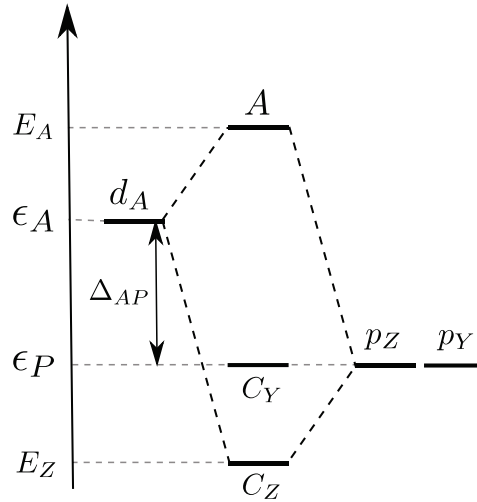


FIGURE 4.14: Diagramme d'interaction entre l'orbitale métallique  $d_A$  et les orbitales atomiques  $p_Z$  et  $p_Y$  du ligand pontant.

$$\begin{pmatrix} \epsilon_A - x & t_{AZ} - \sigma_z x & t_{AY} - \sigma_y x \\ t_{AZ} - \sigma_z x & \epsilon_P - x & 0 \\ t_{AY} - \sigma_y x & 0 & \epsilon_P - x \end{pmatrix} \quad (4.81)$$

avec  $t_{AZ} = \langle d_A | h_{eff} | p_Z \rangle$ ,  $t_{AY} = \langle d_A | h_{eff} | p_Y \rangle$ ,  $\sigma_z = \langle d_A | p_Z \rangle$  et  $\sigma_y = \langle d_A | p_Y \rangle$ . La résolution de cette

5. Si l'on considère les énergies des orbitales  $p_Z$  et  $p_Y$  non dégénérées, le problème est beaucoup plus complexe et la résolution de la matrice  $3 \times 3$  avec des orbitales atomiques non-orthogonales devient problématique. Nous montrerons par la suite comment lever cette contrainte de façon formelle.

matrice au second ordre des perturbations ( $\mathcal{T}_i^2 \ll 1$ ) nous donne les énergies suivantes :

$$E_A \approx \epsilon_A + \frac{\mathcal{T}_{AZ}^2 + \mathcal{T}_{AY}^2}{\Delta_{AP}} \quad E_Z \approx \epsilon_P - \frac{\mathcal{T}_{PZ}^2 + \mathcal{T}_{PY}^2}{\Delta_{AP}} \quad E_Y \approx \epsilon_P \quad (4.82)$$

avec  $\mathcal{T}_{AZ} = t_{AZ} - \epsilon_A \sigma_z$ ,  $\mathcal{T}_{PZ} = t_{AZ} - \epsilon_P \sigma_z$ ,  $\mathcal{T}_{AY} = t_{AY} - \epsilon_A \sigma_y$ ,  $\mathcal{T}_{PY} = t_{AY} - \epsilon_P \sigma_y$ . On peut aussi exprimer les fonctions propres correspondantes toujours à l'ordre 2 des perturbations ( $\mathcal{T}_i^2 \ll 1$ ) :

$$A \approx \left( 1 - \frac{\mathcal{T}_{AZ}^2}{2\Delta_{AP}^2} - \frac{\mathcal{T}_{AY}^2}{2\Delta_{AP}^2} - \frac{\mathcal{T}_{AZ}\sigma_z}{\Delta_{AP}} - \frac{\mathcal{T}_{AY}\sigma_y}{\Delta_{AP}} \right) d_A + \left( \frac{\mathcal{T}_{AZ}}{\Delta_{AP}} \right) p_Z + \left( \frac{\mathcal{T}_{AY}}{\Delta_{AP}} \right) p_Y \quad (4.83)$$

$$C_Z \approx - \left( \frac{\sqrt{\mathcal{T}_{PZ}^2 + \mathcal{T}_{PY}^2}}{\Delta_{AP}} \right) d_A + \left( \frac{\mathcal{T}_{PZ}}{\sqrt{\mathcal{T}_{PZ}^2 + \mathcal{T}_{PY}^2}} \left[ 1 - \frac{\mathcal{T}_{PZ}^2}{2\Delta_{AP}^2} - \frac{\mathcal{T}_{PY}^2}{2\Delta_{AP}^2} + \frac{\mathcal{T}_{PZ}\sigma_z}{\Delta_{AP}} + \frac{\mathcal{T}_{PY}\sigma_y}{\Delta_{AP}} \right] \right) p_Z \quad (4.84)$$

$$+ \left( \frac{\mathcal{T}_{PY}}{\sqrt{\mathcal{T}_{PZ}^2 + \mathcal{T}_{PY}^2}} \left[ 1 - \frac{\mathcal{T}_{PZ}^2}{2\Delta_{AP}^2} - \frac{\mathcal{T}_{PY}^2}{2\Delta_{AP}^2} + \frac{\mathcal{T}_{PZ}\sigma_z}{\Delta_{AP}} + \frac{\mathcal{T}_{PY}\sigma_y}{\Delta_{AP}} \right] \right) p_Y$$

$$C_Y \approx \left( \frac{\mathcal{T}_{PY}}{\sqrt{\mathcal{T}_{PZ}^2 + \mathcal{T}_{PY}^2}} \right) p_Z - \left( \frac{\mathcal{T}_{PZ}}{\sqrt{\mathcal{T}_{PZ}^2 + \mathcal{T}_{PY}^2}} \right) p_Y \quad (4.85)$$

L'orbitale magnétique  $A$  prend bien en compte les contributions  $p_Z$  et  $p_Y$  du pont. L'orbitale  $C_Z$  est majoritairement ligand et l'orbitale  $C_Y$  est purement ligand. On peut simplifier les expressions des orbitales du pont  $C_Z$  et  $C_Y$  en posant les coefficients sans dimension suivant :

$$K_Z = \frac{\mathcal{T}_{PZ}}{\sqrt{\mathcal{T}_{PZ}^2 + \mathcal{T}_{PY}^2}} \approx \frac{\sigma_y}{\sqrt{\sigma_y^2 + \sigma_z^2}} \quad (4.86)$$

$$K_Y = \frac{\mathcal{T}_{PY}}{\sqrt{\mathcal{T}_{PZ}^2 + \mathcal{T}_{PY}^2}} \approx \frac{\sigma_z}{\sqrt{\sigma_y^2 + \sigma_z^2}} \quad (4.87)$$

On peut ensuite réintroduire la distinction (le label) entre les orbitales  $p_Z$  et  $p_Y$  en introduisant les différences d'énergies  $\Delta_{AZ} = \epsilon_A - \epsilon_{PZ}$  et  $\Delta_{AY} = \epsilon_A - \epsilon_{PY}$  (en gardant cependant que :  $\Delta_{AP} = \Delta_{AZ} = \Delta_{AY}$ ). Les orbitales moléculaires relatives au pont s'écrivent alors :

$$C_Z \approx - \left( K_Y \frac{\mathcal{T}_{PY}}{\Delta_{AY}} + K_Z \frac{\mathcal{T}_{PZ}}{\Delta_{AZ}} \right) d_A + K_Z \left( 1 - \frac{\mathcal{T}_{PZ}^2}{2\Delta_{AZ}^2} - \frac{\mathcal{T}_{PY}^2}{2\Delta_{AY}^2} + \frac{\mathcal{T}_{PZ}\sigma_z}{\Delta_{AZ}} + \frac{\mathcal{T}_{PY}\sigma_y}{\Delta_{AY}} \right) p_Z \quad (4.88)$$

$$+ K_Y \left( 1 - \frac{\mathcal{T}_{PZ}^2}{2\Delta_{AZ}^2} - \frac{\mathcal{T}_{PY}^2}{2\Delta_{AY}^2} + \frac{\mathcal{T}_{PZ}\sigma_z}{\Delta_{AZ}} + \frac{\mathcal{T}_{PY}\sigma_y}{\Delta_{AY}} \right) p_Y$$

$$C_Y \approx K_Y p_Z - K_Z p_Y \quad (4.89)$$

Finalement, on peut encore simplifier ces expressions en remarquant que  $K_Z^2 + K_Y^2 = 1$  ce qui revient à poser  $K_Z = \cos \theta$  et  $K_Y = \sin \theta$ . On peut alors écrire (à l'ordre 2) :

$$C_Z \approx \left( \cos \theta \frac{\mathcal{T}_{PZ}}{\Delta_{AZ}} + \sin \theta \frac{\mathcal{T}_{PY}}{\Delta_{AY}} \right) d_A + \cos \theta p_Z + \sin \theta p_Y \quad (4.90)$$

$$C_Y \approx -\sin \theta p_Z + \cos \theta p_Y \quad (4.91)$$

Par la suite, nous voudrions relier les différentes quantités qui interviennent dans l'orbitale magnétique et les orbitales du pont à une formulation analytique de l'interaction d'échange. Par simplicité mathématique, on préférera donc travailler avec des orbitales atomiques orthogonales.

#### 4.6.1.2 État BS : orbitales atomiques orthogonales

Dans l'**Appendice** (page 181), on propose une transformation « globale » des orbitales atomiques non-orthogonales vers des orbitales atomiques orthogonales adaptée à ce nouveau problème. En utilisant ces relations, on peut exprimer les énergies propres de l'équation 4.81 en fonction des intégrales et des énergies définies sur la base des orbitales atomiques orthogonales ( $t_{ai}^2 \ll 1$ ) :

$$E_A \approx \frac{\epsilon_z + \epsilon_y}{2} + \frac{\Delta_{az} + \Delta_{ay}}{2} + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}} + \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}} \quad (4.92)$$

$$E_Z \approx \frac{\epsilon_z + \epsilon_y}{2} - \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}} \quad (4.93)$$

$$E_Y \approx \frac{\epsilon_z + \epsilon_y}{2} + \Delta_{az} \sigma_z^2 + \Delta_{ay} \sigma_y^2 + 2t_{az} \sigma_z + 2t_{ay} \sigma_y \quad (4.94)$$

On introduit ici les mêmes intégrales définies dans la section précédente, cette fois-ci développées sur la base des orbitales atomiques orthogonales  $\epsilon_z = \langle p_z | h_{eff} | p_z \rangle$ ,  $\epsilon_y = \langle p_y | h_{eff} | p_y \rangle$ ,  $t_{az} = \langle d_a | h_{eff} | p_z \rangle$ ,  $t_{ay} = \langle d_a | h_{eff} | p_y \rangle$ ,  $\Delta_{az} = \epsilon_a - \epsilon_z$ ,  $\Delta_{ay} = \epsilon_a - \epsilon_y$ . Les fonctions propres correspondantes sur la base des orbitales atomiques orthogonales s'écrivent ( $t_{ai}^2 \ll 1$ ) :

$$A \approx \left( \frac{t_{az}}{\Delta_{az}} \right) p_z + \left( \frac{t_{ay}}{\Delta_{ay}} \right) p_y + \left( 1 - \frac{t_{az}^2}{2\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{2\Delta_{ay}^2} \right) d_a + \left( \frac{\Sigma}{2} + \frac{t_{az} \sigma_z}{\Delta_{az}} - \frac{t_{ay} \sigma_y}{\Delta_{ay}} \right) d_b \quad (4.95)$$

$$B = \left( \frac{t_{az}}{\Delta_{az}} \right) p_z - \left( \frac{t_{ay}}{\Delta_{ay}} \right) p_y + \left( \frac{\Sigma}{2} + \frac{t_{az}\sigma_z}{\Delta_{az}} - \frac{t_{ay}\sigma_y}{\Delta_{ay}} \right) d_a + \left( 1 - \frac{t_{az}^2}{2\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{2\Delta_{ay}^2} \right) d_b \quad (4.96)$$

$$C_Z^a = - \left( K_Z \frac{t_{az}}{\Delta_{az}} + K_Y \frac{t_{ay}}{\Delta_{ay}} \right) d_a + (K_Z\sigma_z - K_Y\sigma_y) d_b + K_Z \left( 1 - \frac{\sigma_z^2}{2} + \frac{\sigma_y^2}{2} - \frac{t_{az}^2}{2\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{2\Delta_{ay}^2} \right) p_z + K_Y \left( 1 + \frac{\sigma_z^2}{2} - \frac{\sigma_y^2}{2} - \frac{t_{az}^2}{2\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{2\Delta_{ay}^2} \right) p_y \quad (4.97)$$

$$C_Z^b = (K_Z\sigma_z - K_Y\sigma_y) d_a - \left( K_Z \frac{t_{az}}{\Delta_{az}} + K_Y \frac{t_{ay}}{\Delta_{ay}} \right) d_b + K_Z \left( 1 - \frac{\sigma_z^2}{2} + \frac{\sigma_y^2}{2} - \frac{t_{az}^2}{2\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{2\Delta_{ay}^2} \right) p_z - K_Y \left( 1 + \frac{\sigma_z^2}{2} - \frac{\sigma_y^2}{2} - \frac{t_{az}^2}{2\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{2\Delta_{ay}^2} \right) p_y \quad (4.98)$$

$$C_Y^a = (K_Y\sigma_z - K_Z\sigma_y) d_a + (K_Y\sigma_z + K_Z\sigma_y) d_b + K_Y (1 - \sigma_z^2) p_z - K_Z (1 - \sigma_y^2) p_y \quad (4.99)$$

$$C_Y^b = - (K_Y\sigma_z + K_Z\sigma_y) d_a - (K_Y\sigma_z - K_Z\sigma_y) d_b - K_Y (1 - \sigma_z^2) p_z - K_Z (1 - \sigma_y^2) p_y \quad (4.100)$$

Il paraît important ici de bien distinguer les orbitales magnétiques  $A$  et  $B$ . Dans le cas simple d'une unique orbitale  $p_z$  du pont, les intégrales  $\langle d_a | h_{eff} | p_z \rangle$  et  $\langle d_b | h_{eff} | p_z \rangle$  sont égales par symétrie. Ainsi, pour construire l'orbitale magnétique  $B$ , par symétrie, le poids de la contribution majoritaire dans  $A$  devient le poids de celle minoritaire dans  $B$  et inversement. Si l'on considère l'orbitale  $p_y$ , l'intégrale  $\langle d_a | h_{eff} | p_y \rangle = -\langle d_b | h_{eff} | p_y \rangle$ . Dans l'orbitale  $B$ , le poids de la contribution  $p_y$  change de signe. De façon générale, on retrouve des résultats similaires à la construction initiale (en prenant uniquement en compte l'orbitale  $p_z$  dans l'état BS) à savoir que la symétrie est brisée au niveau de l'orbitale magnétique mais aussi au niveau de l'orbitale moléculaire du pont.

#### 4.6.1.3 État triplet : orbitales atomiques orthogonales

Exprimons maintenant l'interaction entre les combinaisons  $\pm$  normées des orbitales atomiques orthogonales du métal ( $d_a$  et  $d_b$ ) et les orbitales atomiques  $p_z$  et  $p_y$  du ligand pontant. On construit alors la matrice  $4 \times 4$  (en fait deux fois  $2 \times 2$ ) d'interaction suivante dans l'état triplet :

$$\begin{pmatrix} \epsilon_a + t_{ab} & \sqrt{2}t_{az} & 0 & 0 \\ \sqrt{2}t_{az} & \epsilon_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_a - t_{ab} & \sqrt{2}t_{ay} \\ 0 & 0 & \sqrt{2}t_{ay} & \epsilon_y \end{pmatrix} \quad (4.101)$$

Soulignons que l'orbitale  $p_z$  interagit avec la combinaison « + » des orbitales métalliques alors que l'orbitale atomique  $p_y$  interagit avec la combinaison « - » des orbitales métalliques. Les énergies propres de la matrice précédente peuvent s'exprimer au second ordre des perturbations ( $t_{ai}^2 \ll 1$ ) :

$$E_g \approx \epsilon_a + t_{ab} + \frac{2t_{az}^2}{\Delta_{az}} \qquad E_u \approx \epsilon_a - t_{ab} + \frac{2t_{ay}^2}{\Delta_{ay}} \qquad (4.102)$$

$$E_Z \approx \epsilon_z - \frac{2t_{az}^2}{\Delta_{az}} \qquad E_Y \approx \epsilon_y - \frac{2t_{ay}^2}{\Delta_{ay}} \qquad (4.103)$$

On peut alors exprimer l'écart d'énergie entre les SOMOs ( $t_{ai}^2 \ll 1$ ) :

$$\Delta_{gu} \approx 2t_{ab} + \frac{2t_{az}^2}{\Delta_{az}} - \frac{2t_{ay}^2}{\Delta_{ay}} \qquad (4.104)$$

Les fonctions propres correspondantes nous donnent une forme analytique des SOMOs et des orbitales moléculaires du pont ( $t_{ai}^2 \ll 1$ ) :

$$g \approx \left(1 - \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2}\right) \frac{d_a + d_b}{\sqrt{2}} + \left(\frac{\sqrt{2}t_{az}}{\Delta_{az}}\right) p_z \qquad (4.105)$$

$$u \approx \left(1 - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}\right) \frac{d_a - d_b}{\sqrt{2}} + \left(\frac{\sqrt{2}t_{ay}}{\Delta_{ay}}\right) p_y \qquad (4.106)$$

$$C_Z \approx -\left(\frac{\sqrt{2}t_{az}}{\Delta_{az}}\right) \frac{d_a + d_b}{\sqrt{2}} + \left(1 - \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2}\right) p_z \qquad (4.107)$$

$$C_Y \approx -\left(\frac{\sqrt{2}t_{ay}}{\Delta_{ay}}\right) \frac{d_a - d_b}{\sqrt{2}} + \left(1 - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}\right) p_y \qquad (4.108)$$

On peut reconstruire l'orbitale magnétique par combinaison linéaire des SOMOs dans l'état triplet (**Eq. 4.26**). On trouve alors l'orbitale magnétique sur la base des orbitales atomiques orthogonales :

$$A \approx \sqrt{1+S} \left(\frac{t_{az}}{\Delta_{az}}\right) p_z + \sqrt{1-S} \left(\frac{t_{ay}}{\Delta_{ay}}\right) p_y + \frac{1}{2} \left[ \sqrt{1+S} \left(1 - \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2}\right) + \sqrt{1-S} \left(1 - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}\right) \right] d_a - \frac{1}{2} \left[ \sqrt{1+S} \left(1 - \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2}\right) - \sqrt{1-S} \left(1 - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}\right) \right] d_b \qquad (4.109)$$

A nouveau, nous ne connaissons pas a priori de formulation analytique du recouvrement  $S$  prenant en compte les deux symétries des orbitales du pont. Pour cela, on transforme les orbitales atomiques orthogonales en fonction des orbitales atomiques non-orthogonales (**Appendice** page **181**). On considère ensuite le coefficient de l'orbitale atomique  $d_B$  nul. On trouve alors l'expression analytique du recouvrement sur la base des orbitales atomiques orthogonales (cf. **Eq. 4.40**) :

$$S \approx \Sigma + \frac{2t_{az}\sigma_z}{\Delta_{az}} + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2} - \frac{2t_{ay}\sigma_y}{\Delta_{ay}} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2} \quad (4.110)$$

On constate que la contribution  $p_y$  ajoute des contributions similaires à celles de l'orbitale  $p_z$  mais négatives. En insérant l'équation **4.110** dans l'équation **4.109**, on retrouve alors la même forme de l'orbitale magnétique dérivée à partir de l'état BS (**Eq. 4.95**) :

$$A \approx \left(\frac{t_{az}}{\Delta_{az}}\right)p_z + \left(\frac{t_{ay}}{\Delta_{ay}}\right)p_y + \left(1 - \frac{t_{az}^2}{2\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{2\Delta_{ay}^2}\right)d_a + \left(\frac{\Sigma}{2} + \frac{t_{az}\sigma_z}{\Delta_{az}} - \frac{t_{ay}\sigma_y}{\Delta_{ay}}\right)d_b \quad (4.111)$$

Pour conclure sur ce formalisme, on retrouve toujours la même idée : que l'on construise les orbitales magnétiques à partir de l'état BS ou de l'état triplet, celles-ci ont la même forme analytique alors que la forme des orbitales moléculaires du ligand pontant est différente. On constate que lorsque l'on construit les orbitales du pont à partir de l'état BS, ces orbitales ne sont pas symétriques en  $d_a$ ,  $d_b$  (**Eqs. 4.97** et **4.99**) alors que lorsque ces dernières sont construites en partant de l'état triplet (**Eqs. 4.107** et **4.108**), elles le sont. On observe à ce niveau une brisure de symétrie au niveau du pont dans l'état BS. Finalement, la prise en compte de la contribution covalent-ionique dans l'orbitale magnétique ne se traduit que par l'apparition du coefficient  $\mu$  dans le coefficient de  $d_b$  (cf. section **4.2.1.7**) :

$$A \approx \left(\frac{t_{az}}{\Delta_{az}}\right)p_z + \left(\frac{t_{ay}}{\Delta_{ay}}\right)p_y + \left(1 - \frac{t_{az}^2}{2\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{2\Delta_{ay}^2}\right)d_a + \left(\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{az}\sigma_z}{\Delta_{az}} - \frac{t_{ay}\sigma_y}{\Delta_{ay}}\right)d_b \quad (4.112)$$

#### 4.6.2 Le modèle « Top-Down » étendu

Il s'agit maintenant de reprendre le modèle « Top-Down » présenté section **4.2.3** en prenant en compte deux symétries au niveau des orbitales du ligand du pont. On construit alors un état singulet et un état triplet sur la base des orbitales magnétiques et de celles du pont, états auxquels nous avons donné la forme mathématique suivante :

$${}^{1,3}\varphi_{GS} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (|A\bar{B}C_Z\bar{C}_Z C_Y\bar{C}_Y| \pm |B\bar{A}C_Z\bar{C}_Z C_Y\bar{C}_Y|) \quad (4.113)$$

avec dans l'équation précédente le signe « + » qui correspond à l'état singulet et le signe « - » à l'état triplet. Le but est de donner une forme analytique aux orbitales magnétiques et de pont afin de développer la fonction d'onde sur la base des orbitales atomiques orthogonales. On cherchera



ensuite les expressions des énergies et enfin, après optimisation, on pourra déduire une formule de l'interaction d'échange. Pour des raisons de clarté, on détaillera uniquement la démonstration qui utilise la forme des orbitales du pont déduites de l'état triplet dans ce document de thèse. Nous reviendrons sur les formules finales utilisant les différentes orbitales du pont en fin de section. Le développement des déterminants constituant l'état fondamental est présenté dans le tableau **4.13**. Par somme et différence des colonnes I et II du tableau **4.13**, on peut écrire les fonctions d'onde du singulet et du triplet au deuxième ordre des perturbations ( $t_{ai}^2 \ll 1$ ) :

$$\begin{aligned}
 {}^1\varphi_{GS} \approx & \left(1 - \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}\right) {}^1\varphi_{COV} + \left(\Sigma + 2\mu + \frac{t_{az}\sigma_z}{\Delta_{az}} - \frac{t_{ay}\sigma_y}{\Delta_{ay}} + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}\right) \varphi_{MM} \\
 & + \left(\frac{\sqrt{2}t_{az}}{\Delta_{az}}\right) {}^1\varphi_{LMZ} - \left(\frac{\sqrt{2}t_{ay}}{\Delta_{ay}}\right) {}^1\varphi_{LMY} - \left(\frac{\sqrt{2}t_{az}^2}{\Delta_{az}^2}\right) {}^1\varphi_{ZZ} + \left(\frac{\sqrt{2}t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}\right) {}^1\varphi_{YY}
 \end{aligned} \tag{4.114}$$

$$\begin{aligned}
 {}^3\varphi_{GS} \approx & \left(1 - \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}\right) {}^3\varphi_{COV} + \left(\frac{\sqrt{2}t_{az}}{\Delta_{az}}\right) {}^3\varphi_{LMZ} - \left(\frac{\sqrt{2}t_{ay}}{\Delta_{ay}}\right) {}^3\varphi_{LMY} \\
 & - \left(\frac{2t_{az}t_{ay}}{\Delta_{az}\Delta_{ay}}\right) {}^3\varphi_{YZ}
 \end{aligned} \tag{4.115}$$

Par différence d'énergie entre l'état singulet (optimisé) et l'état triplet, on trouve l'expression de la constante d'échange qui prend en compte les deux symétries à la fois ( $t_{ai}^4 \ll 1$ ) :

$$\begin{aligned}
 J_2 \approx & 2j - U_2\tilde{S}_2^2 - \frac{8t_{az}^4}{\Delta_{az}^3} \left(1 - \frac{\Delta_{zz}}{4\Delta_{az}}\right) - \frac{8t_{ay}^4}{\Delta_{ay}^3} \left(1 - \frac{\Delta_{yy}}{4\Delta_{ay}}\right) \\
 & + \frac{8t_{az}^2t_{ay}^2}{\Delta_{az}^2\Delta_{ay}^2} (\Delta_{ay} + \Delta_{az}) \left[1 - \frac{\Delta_{yz}}{2(\Delta_{ay} + \Delta_{az})}\right]
 \end{aligned} \tag{4.116}$$

En posant  $\Delta_{yy} = \Delta_{yz} = 0$ , on retrouve l'équation **4.66** (cas du pont à une orbitale  $p_z$ ).

TABLE 4.13: Décomposition de l'état fondamental sur la base des orbitales moléculaires du triplet (les orbitales magnétiques  $\{A, B\}$  **Eq. 4.112** et les orbitales moléculaires du pont **Eq. 4.107** pour l'orbitale  $C_Z$  et **Eq. 4.108** pour l'orbitale  $C_Y$ ) en fonction des déterminants élémentaires définis dans le tableau 4.16. Les fonctions d'ondes fondamentales singulet et triplet se construisent par combinaisons  $\pm$  des différents termes (**Eq. 4.113**). La construction de ce tableau se fait à l'aide du programme Python présenté dans l'**Annexe** section 6.2.

	$I= A\bar{B}C_Z\bar{C}_Z C_Y\bar{C}_Y $	$II= B\bar{A}C_Z\bar{C}_Z C_Y\bar{C}_Y $
$ d_a\bar{d}_b p_z\bar{p}_z p_y\bar{p}_y $	$1 - \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}$	0
$ d_b\bar{d}_a p_z\bar{p}_z p_y\bar{p}_y $	0	$1 - \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}$
$ d_a\bar{d}_a p_z\bar{p}_z p_y\bar{p}_y $	$\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{az}\sigma_z}{\Delta_{az}} + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}\sigma_y}{\Delta_{ay}} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}$	$\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{az}\sigma_z}{\Delta_{az}} + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}\sigma_y}{\Delta_{ay}} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}$
$ d_b\bar{d}_b p_z\bar{p}_z p_y\bar{p}_y $	$\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{az}\sigma_z}{\Delta_{az}} + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}\sigma_y}{\Delta_{ay}} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}$	$\frac{\Sigma}{2} + \mu + \frac{t_{az}\sigma_z}{\Delta_{az}} + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}\sigma_y}{\Delta_{ay}} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}$
$ d_a\bar{d}_a p_z\bar{d}_b p_y\bar{p}_y $	$\frac{t_{az}}{\Delta_{az}}$	0
$ d_a\bar{d}_a d_b\bar{p}_z p_y\bar{p}_y $	0	$\frac{t_{az}}{\Delta_{az}}$
$ d_b\bar{d}_a p_z\bar{d}_b p_y\bar{p}_y $	0	$-\frac{t_{az}}{\Delta_{az}}$
$ d_a\bar{d}_b d_b\bar{p}_z p_y\bar{p}_y $	$-\frac{t_{az}}{\Delta_{az}}$	0
$ d_a\bar{d}_a p_z\bar{d}_b p_y\bar{p}_z $	$-\frac{t_{ay}}{\Delta_{ay}}$	0
$ d_a\bar{d}_a d_b\bar{p}_z p_z\bar{p}_y $	0	$-\frac{t_{ay}}{\Delta_{ay}}$
$ d_b\bar{d}_a p_z\bar{d}_b p_y\bar{p}_z $	0	$-\frac{t_{ay}}{\Delta_{ay}}$
$ d_a\bar{d}_b d_b\bar{p}_z p_z\bar{p}_y $	$-\frac{t_{ay}}{\Delta_{ay}}$	0
$ d_a\bar{d}_a d_b\bar{d}_b p_y\bar{p}_y $	$-\frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2}$	$-\frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2}$
$ d_a\bar{d}_a d_b\bar{d}_b p_z\bar{p}_z $	$\frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}$	$\frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}$
$ d_a\bar{d}_a d_b\bar{d}_b p_z\bar{p}_y $	$-\frac{t_{ay}t_{az}}{\Delta_{ay}\Delta_{az}}$	$\frac{t_{ay}t_{az}}{\Delta_{ay}\Delta_{az}}$
$ d_a\bar{d}_a d_b\bar{d}_b p_y\bar{p}_z $	$\frac{t_{ay}t_{az}}{\Delta_{ay}\Delta_{az}}$	$-\frac{t_{ay}t_{az}}{\Delta_{ay}\Delta_{az}}$

On trouve deux contributions DCT ( $zz$  et  $yy$ ) anti-ferromagnétiques et une contribution DCT croisée ( $yz$ ) ferromagnétique. Dans le cas où les orbitales  $p_z$  et  $p_y$  sont à poids égaux (vers  $90^\circ$ ),  $t_{az} = t_{ay} = t$ ,  $\Delta_{az} = \Delta_{ay} = \Delta$  et  $\Delta_{zz} = \Delta_{yy} = \Delta_{yz} = \Delta'$ , toutes les contributions DCT se compensent pour s'annuler. On vérifie donc bien que, quand les orbitales sont orthogonales, l'échange redevient direct avec  $J_2 \approx 2j - U_2 \Sigma^2$  où  $\Sigma = \langle d_A | d_B \rangle$  pour rappel.

#### 4.6.2.1 Synthèse

Nous ne détaillerons pas ici le développement de l'approche « Top-Down » basée sur les orbitales construites à partir de l'état BS. Mais la démonstration précédente permet déjà d'en monter le principe. Il ne faut cependant pas oublier d'utiliser les relations de *perfect-pairing* pour symétriser l'orbitale du pont BS. Retenons ici seulement les relations fondamentales, à savoir l'écart d'énergies entre les SOMOs :

$$\Delta_{gu} \approx 2t_{ab} + \frac{2t_{az}^2}{\Delta_{az}} - \frac{2t_{ay}^2}{\Delta_{ay}} \quad (4.117)$$

et le recouvrement entre les orbitales magnétiques :

$$S \approx \Sigma + \frac{2t_{az}\sigma_z}{\Delta_{az}} + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2} - \frac{2t_{ay}\sigma_y}{\Delta_{ay}} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2} \quad (4.118)$$

A partir de ces deux dernières équations, on peut écrire la relation d'optimisation qui relie la différence d'énergie  $\Delta_{gu}$  au recouvrement modifié  $\tilde{S}_1$  ou  $\tilde{S}_2$ . Lorsque l'on se base sur les orbitales magnétiques et l'orbitale du pont construite à partir de l'état triplet, on trouve la relation d'optimisation suivante :

$$\Delta_{gu} = -U_2 \tilde{S}_2 = -U_2 \left( \tilde{S} + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2} \right) \quad (4.119)$$

La constante d'échange s'écrit alors (**Eq. 4.116**) :

$$J_2 \approx 2j - U_2 \tilde{S}_2^2 + DCT_2 \quad (4.120)$$

Lorsque l'on se base sur les orbitales magnétiques et l'orbitale du pont construites à partir de l'état BS, on trouve la relation d'optimisation suivante :

$$\Delta_{gu} = -U_1 \tilde{S}_1 + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}} + t_{az}\sigma_z - t_{ay}\sigma_y \approx -U_1 \left( \tilde{S} - \frac{t_{az}\sigma_z}{\Delta_{az}} + \frac{t_{ay}\sigma_y}{\Delta_{ay}} \right) + \dots \quad (4.121)$$

La constante d'échange s'écrit alors :

$$J_1 \approx 2j - U_1 \tilde{S}_1^2 + DCT_1 \quad (4.122)$$

Nous ne donnons pas les formes analytiques des contribution DCT dérivées de l'approche « Top-Down », trop complexes et inutiles car la constante d'échange  $J_1$  est de toute façon un trop mauvais point de départ pour espérer lui ajouter les contributions manquantes (brisure de symétrie au niveau du pont). Dans les deux cas, l'ajustement de  $\Delta_{gu}$  en fonction du recouvrement modifié nous donne accès à la différence d'énergie  $U$  ( $U_1$  ou  $U_2$ ). On remplace ensuite dans l'équation de l'interaction d'échange correspondante la valeur de  $U$  et du recouvrement modifié pour obtenir la reconstruction de  $J_\omega$ .

### 4.6.3 Applications

On se propose d'appliquer le modèle étendu au cas du dimère de cuivre ponté chloro. Les détails sur la structure cristallographique de ce composé sont donnés dans la section **3.1**.

#### 4.6.3.1 Méthodologie

Les calculs DFT sont menés avec le logiciel ADF 2009. Nous utiliserons la fonctionnelle hybride B3LYP (plus de détail en **Section 1.2.7.3**). Nous utiliserons une base triple- $\zeta$  pour tous les atomes. Le paramètre  $\Delta_{gu}$  est déterminé par la différence d'énergie entre la combinaison liante et anti-liante des orbitales magnétiques dans l'état triplet. Pour calculer le recouvrement  $\tilde{S}$ , on se reporte à la **Méthodologie** (sections **3.2** et **3.4.4.1**). Les recouvrements atomiques  $\sigma_z = \langle d_A | p_Z \rangle$  et  $\sigma_y = \langle d_A | p_Y \rangle$  se lisent dans la matrice de recouvrement du fichier de sortie du code ADF. Les rapports  $c_z/c_d$  et  $c_y/c_d$  des coefficients dans l'orbitale magnétique (**Eq. 4.83**)  $A \approx c_z p_Z + c_y p_Y + c_d d_A$  (+autres termes...) sont déterminés après reconstruction de l'orbitale magnétique à partir du fichier de sortie ADF. On montre que le rapport  $c_z/c_d \approx \mathcal{T}_{AZ}/\Delta_{AZ} \approx t_{az}/\Delta_{az}$  et, de la même façon, le rapport  $c_y/c_d \approx \mathcal{T}_{AY}/\Delta_{AY} \approx t_{ay}/\Delta_{ay}$ . La reconstruction de l'orbitale magnétique sous sa forme VB est détaillée en fin de section **3.2**. On utilise des codes Python « maison » afin de rendre la procédure systématique.

#### 4.6.3.2 Cas du dimère de cuivre ponté chloro

Dans ce composé, on ne peut plus négliger le poids de la contribution  $p_Y$  dans l'orbitale magnétique. En effet, les orbitales  $p_Z$  et  $p_Y$  interviennent à poids comparables dans l'orbitale magnétique. Comme nous l'avons vu (**Eq. 4.101**), l'orbitale  $p_Z$  intervient dans la SOMO de symétrie  $g$  et l'orbitale  $p_Y$  intervient dans la SOMO de symétrie  $u$  (**Fig. 4.15**).

On reporte dans le tableau **4.14** les différents paramètres extraits pour différents angles pour le dimère de cuivre chloro. On remarque que les valeurs des intégrales  $t_{az}/\Delta_{az}$  et  $t_{ay}/\Delta_{ay}$  sont de signes opposés mais de poids comparables. L'ajustement de  $\Delta_\omega$  en fonction de  $\tilde{S}_\omega$  nous donne les valeurs de  $U_1 = 6,56$  eV et  $U_2 = 2,01$  eV (**Fig. 4.16**).<sup>6</sup> On peut maintenant reconstruire les différentes

6. Cette valeur de  $U_2$  nous semble étonnamment basse. Les valeurs des ratios de type  $t/\Delta$  sont les plus fortes trouvées dans notre étude pour des dimères de cuivre. Or la magnitude de  $U_\omega$  est liée à l'amplitude de variation de  $\tilde{S}_\omega$  (0,04

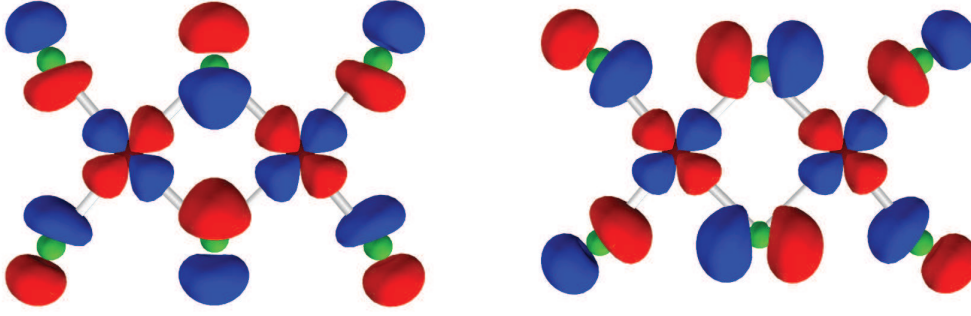


FIGURE 4.15: Représentation des SOMOs pour le dimère de cuivre ponté chloro calculé avec la fonctionnelle B3LYP. Combinaison de symétrie  $g$  à droite et combinaison de symétrie  $u$  à gauche. La valeur de l'iso-surface est fixée à 0,04 (ua) et l'angle du pont  $[\text{Cu-Cl-Cu}] = 89^\circ$ . Les principes et le code source du programme Python utilisés sont détaillés dans le chapitre 6.

contributions anti-ferromagnétiques de  $J_\omega$  (Tab. 4.15) et les comparer à la constante  $J^{BS}$  (Fig. 4.17). On constate que  $J_1$  reproduit assez bien la variation de la constante d'échange  $J^{BS}$  avec une pente de 0,85 alors que  $J_2$  ne reproduit pas  $J^{BS}$ . Dans cet exemple, l'accord entre  $J_1$  et  $J^{BS}$  n'est pas aussi parfait qu'avec les autres dimères de cuivre car, tandis que l'orbitale  $3p_z$  du chlore est l'unique contribution dans la SOMO *gerade*, dans la symétrie *ungerade*, on retrouve en fait un mélange de  $3p_y$  et de  $3s$ . Une analyse plus propre peut être menée en utilisant la méthode des fragments associant d'emblée  $3p_y$  et  $3s$  en une combinaison linéaire. Mais nous ne nous étendons pas sur cette approche dans le manuscrit dans la mesure où cela n'a pas donné de résultats plus probants.

TABLE 4.14: Paramètres pour le dimère de cuivre ponté chloro calculé avec la fonctionnelle B3LYP.

$\theta$	$\Delta_{gu}$ (eV)	$\tilde{S}$	$t_{az}/\Delta_{az}$	$t_{ay}/\Delta_{ay}$	$\sigma_z$	$\sigma_y$
98,6	0,367	-0,186	0,578	-0,483	-0,089	0,054
96,6	0,328	-0,176	0,579	-0,476	-0,086	0,059
94,6	0,284	-0,165	0,584	-0,469	-0,082	0,064
92,6	0,244	-0,155	0,587	-0,465	-0,079	0,067
90,6	0,205	-0,145	0,591	-0,463	-0,075	0,072
88,6	0,163	-0,134	0,598	-0,461	-0,071	0,077
86,6	0,130	-0,126	0,604	-0,461	-0,067	0,080

pour  $\tilde{S}_1$ , 0,06 pour  $\tilde{S}$  et 0,11 pour  $\tilde{S}_2$ ). On voit donc que la corrélation apportée à  $\tilde{S}_\omega$  devient ici comparable à  $\tilde{S}_\omega$ , pour  $\omega = 2$ ! Comme déjà signalé plus haut, nous atteignons sans doute la limite pour une approche à la fois analytique et quantitative.

TABLE 4.15: Constantes de couplage et recouvrements modifiés pour le dimère de cuivre ponté chloro calculés avec la fonctionnelle B3LYP (les valeurs de  $J$  sont données en  $cm^{-1}$ ).

$\tilde{S}_1$	$\tilde{S}_2$	$J_1^{AF}$	$J_2^{AF}$	$J^{BS}$
-0,161	-0,085	-1372	-117	-349
-0,154	-0,067	-1255	-73	-273
-0,147	-0,044	-1143	-31	-184
-0,140	-0,027	-1037	-12	-102
-0,134	-0,010	-950	-2	-21
-0,127	0,011	-853	-2	62
-0,122	0,026	-788	-11	128

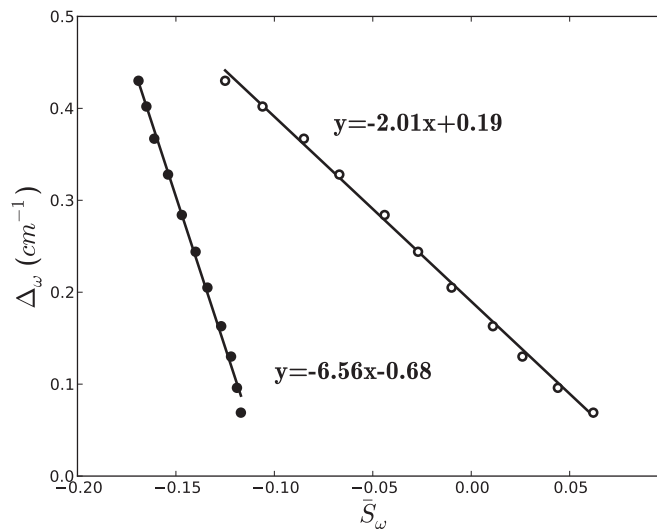


FIGURE 4.16: Graphique représentant la variation de  $\Delta_\omega$  en fonction du recouvrement modifié  $\tilde{S}_\omega$  (cercles pleins  $\omega = 1$  :  $R^2 = 0,995$ , cercles vides  $\omega = 2$  :  $R^2 = 0,998$ ).

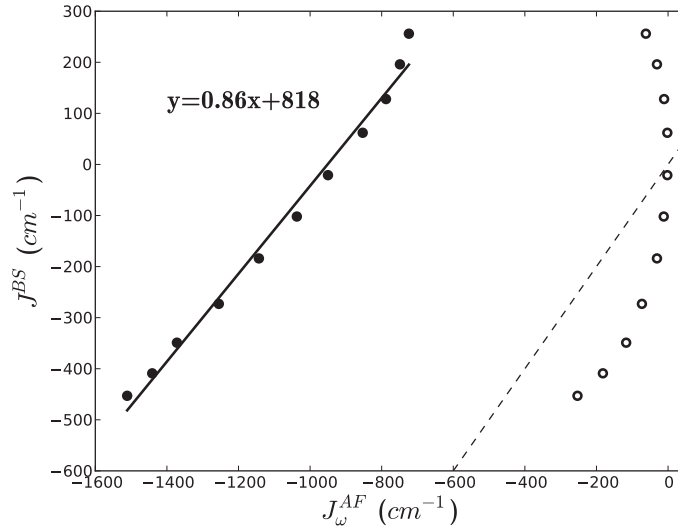
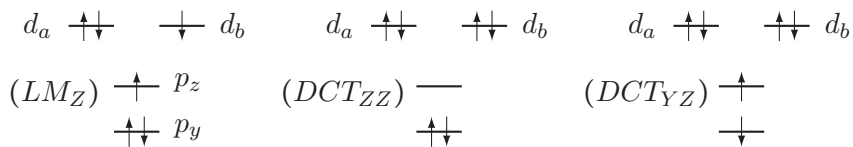


FIGURE 4.17: Graphique représentant la variation de la constante d'échange  $J^{BS}$  (en eV) en fonction des constantes d'échange  $J_{\omega}$  pour le dimère de cuivre ponté chloro (cercles pleins  $\omega = 1$  :  $R^2 = 0,988$ , cercles vides  $\omega = 2$ ).

#### 4.6.4 Le modèle « Bottom-Up » étendu

Pour conclure notre étude théorique, avec maintenant une visée purement formelle plutôt que numérique, nous voudrions trouver une formule de l'interaction d'échange qui prenne en compte les deux symétries au niveau du ligand pontant par une approche de type VB-CI (« Bottom-Up », cf. section 4.2.2). Dans cette approche, la première étape consiste à déterminer les différents états fondamentaux et excités, singulets et triplets qui participent au couplage d'échange.

Si l'on considère un modèle de type dimère de cuivre ponté chloro (**Fig. 4.13**), ce modèle étendu introduit de nouvelles transitions. Une distinction sera faite entre le transfert de charge ligand( $p_z$ )-métal ( $LM_Z$ ) et ligand( $p_y$ )-métal ( $LM_Y$ ). De même, on distinguera le double transfert de charge ligand( $p_z$ )-métal ( $DCT_{ZZ}$  que l'on notera par l'indice  $zz$ ) et ligand( $p_y$ )-métal ( $yy$ ). On peut aussi construire deux nouveaux états triplets doublement excités. Ces états se construisent par excitation d'un électron de l'orbitale  $p_z$  vers une orbitale métallique et excitation d'un électron de l'orbitale  $p_y$  vers l'autre orbitale métallique (on peut construire deux états dégénérés  $yz$  et  $zy$  que l'on combine pour former un état triplet noté  $yz$ ). Ces différents types d'états sont représentés sur le schéma suivant :



Si on considère le jeu des quatre orbitales représentées sur la figure 4.13, et en appliquant les principes de la théorie des groupes, on peut construire les différents états singulets et triplets représentés

dans le tableau 4.16. On peut alors construire la matrice d'interaction de configuration de l'état singulet (GS, MM, CT<sub>Z</sub>, CT<sub>Y</sub>, DCT<sub>ZZ</sub> et DCT<sub>YY</sub>) :

$$\begin{pmatrix} j & 2t_{ab} & -\sqrt{2}t_{az} & \sqrt{2}t_{ay} & 0 & 0 \\ 2t_{ab} & U & \sqrt{2}t_{az} & \sqrt{2}t_{ay} & 0 & 0 \\ -\sqrt{2}t_{az} & \sqrt{2}t_{az} & \Delta_{az} & 0 & 2t_{az} & 0 \\ \sqrt{2}t_{ay} & \sqrt{2}t_{ay} & 0 & \Delta_{ay} & 0 & 2t_{ay} \\ 0 & 0 & 2t_{az} & 0 & \Delta_{zz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2t_{ay} & 0 & \Delta_{yy} \end{pmatrix} \quad (4.123)$$

avec  $\Delta_{zz} = {}^1E_{COV} - {}^1E_{ZZ}$  et  $\Delta_{yy} = {}^1E_{COV} - {}^1E_{YY}$ . La fonction d'onde du singulet s'écrit alors au deuxième ordre des perturbations ( $t_{ai}^2 \ll 1$ ) :

$$\begin{aligned} {}^1\varphi_{GS} \approx & \left(1 - \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}\right) {}^1\varphi_{COV} - \frac{2}{U} \left(t_{ab} + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}}\right) {}^1\varphi_{MM} + \left(\frac{\sqrt{2}t_{az}}{\Delta_{az}}\right) {}^1\varphi_{LM_Z} \\ & - \left(\frac{\sqrt{2}t_{ay}}{\Delta_{ay}}\right) {}^1\varphi_{LM_Y} - \left(\frac{2\sqrt{2}t_{az}^2}{\Delta_{az}\Delta_{zz}}\right) {}^1\varphi_{ZZ} + \left(\frac{2\sqrt{2}t_{ay}^2}{\Delta_{ay}\Delta_{yy}}\right) {}^1\varphi_{YY} \end{aligned} \quad (4.124)$$

TABLE 4.16: Tableau récapitulatif des différentes fonctions d'ondes singulet et triplet correspondant au système étendu.

Fonctions d'onde
${}^1\varphi_{COV} = \frac{1}{\sqrt{2}} ( d_a \bar{d}_b p_z \bar{p}_z p_y \bar{p}_y  +  d_b \bar{d}_a p_z \bar{p}_z p_y \bar{p}_y )$
${}^3\varphi_{COV} = \frac{1}{\sqrt{2}} ( d_a \bar{d}_b p_z \bar{p}_z p_y \bar{p}_y  -  d_b \bar{d}_a p_z \bar{p}_z p_y \bar{p}_y )$
${}^1\varphi_{MM} = \frac{1}{\sqrt{2}} ( d_a \bar{d}_a p_z \bar{p}_z p_y \bar{p}_y  +  d_b \bar{d}_b p_z \bar{p}_z p_y \bar{p}_y )$
${}^1\varphi_{LM_Z} = \frac{1}{2} ( d_a \bar{d}_a p_z \bar{d}_b p_y \bar{p}_y  -  d_b \bar{d}_a p_z \bar{d}_b p_y \bar{p}_y  -  d_a \bar{d}_b d_b \bar{p}_z p_y \bar{p}_y  +  d_a \bar{d}_a d_b \bar{p}_z p_y \bar{p}_y )$
${}^3\varphi_{LM_Z} = \frac{1}{2} ( d_a \bar{d}_a p_z \bar{d}_b p_y \bar{p}_y  +  d_b \bar{d}_a p_z \bar{d}_b p_y \bar{p}_y  -  d_a \bar{d}_b d_b \bar{p}_z p_y \bar{p}_y  -  d_a \bar{d}_a d_b \bar{p}_z p_y \bar{p}_y )$
${}^1\varphi_{LM_Y} = \frac{1}{2} ( d_a \bar{d}_a p_z \bar{d}_b p_y \bar{p}_z  +  d_b \bar{d}_a p_z \bar{d}_b p_y \bar{p}_z  +  d_a \bar{d}_b d_b \bar{p}_z p_z \bar{p}_y  +  d_a \bar{d}_a d_b \bar{p}_z p_z \bar{p}_y )$
${}^3\varphi_{LM_Z} = \frac{1}{2} ( d_a \bar{d}_a p_z \bar{d}_b p_y \bar{p}_z  -  d_b \bar{d}_a p_z \bar{d}_b p_y \bar{p}_z  +  d_a \bar{d}_b d_b \bar{p}_z p_z \bar{p}_y  -  d_a \bar{d}_a d_b \bar{p}_z p_z \bar{p}_y )$
${}^1\varphi_{ZZ} =  d_a \bar{d}_a d_b \bar{d}_b p_y \bar{p}_y $
${}^1\varphi_{YY} =  d_a \bar{d}_a d_b \bar{d}_b p_z \bar{p}_z $
${}^3\varphi_{YZ} = \frac{1}{\sqrt{2}} ( d_a \bar{d}_a d_b \bar{d}_b p_z \bar{p}_y  -  d_a \bar{d}_a d_b \bar{d}_b p_y \bar{p}_z )$

De la même façon, on peut construire la matrice d'interaction de l'état triplet (GS, LM<sub>Z</sub>, LM<sub>Y</sub>)



et  $DCT_{YZ}$ ) :

$$\begin{pmatrix} -j & -\sqrt{2}t_{az} & \sqrt{2}t_{ay} & 0 \\ -\sqrt{2}t_{az} & \Delta_{az} & 0 & \sqrt{2}t_{ay} \\ \sqrt{2}t_{ay} & 0 & \Delta_{ay} & -\sqrt{2}t_{az} \\ 0 & \sqrt{2}t_{ay} & -\sqrt{2}t_{az} & \Delta_{yz} \end{pmatrix} \quad (4.125)$$

avec  $\Delta_{yz} = {}^3E_{COV} - {}^3E_{YZ}$ . La fonction d'onde correspondante s'écrit au deuxième ordre des perturbations ( $t_{ai}^2 \ll 1$ ) :

$$\begin{aligned} {}^3\varphi_{GS} \approx & \left(1 - \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}^2} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}^2}\right) {}^3\varphi_{COV} + \left(\frac{\sqrt{2}t_{az}}{\Delta_{az}}\right) {}^3\varphi_{LM_Z} - \left(\frac{\sqrt{2}t_{ay}}{\Delta_{ay}}\right) {}^3\varphi_{LM_Y} \\ & - \frac{2t_{az}t_{ay}}{\Delta_{yz}} \left(\frac{1}{\Delta_{az}} + \frac{1}{\Delta_{ay}}\right) {}^3\varphi_{YZ} \end{aligned} \quad (4.126)$$

Par différence d'énergies entre l'état singulet et l'état triplet, on peut construire la constante d'échange prenant en compte les deux symétries au niveau du pont. Au quatrième ordre des perturbations, on trouve ( $t_{ai}^4 \ll 1$ ,  $t_{ab}^2 \ll 1$ ) :

$$\begin{aligned} J^{CI} \approx & 2j - \frac{4}{U} \left(t_{ab} + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}}\right)^2 - \frac{8t_{az}^4}{\Delta_{az}^2\Delta_{zz}} - \frac{8t_{ay}^4}{\Delta_{ay}^2\Delta_{yy}} \\ & + \frac{4t_{az}^2t_{ay}^2}{\Delta_{yz}} \left(\frac{1}{\Delta_{az}} + \frac{1}{\Delta_{ay}}\right)^2 \end{aligned} \quad (4.127)$$

On retrouve une relation proche de celle obtenue en considérant une seule symétrie au niveau du pont (**Eq. 4.58**). Si l'on ne considère pas les termes de double transfert de charge, on constate que l'équation précédente est équivalente à l'équation **4.58** en remplaçant le terme  $t_{ap}^2/\Delta_{ap}$  par la différence  $(t_{az}^2/\Delta_{az} - t_{ay}^2/\Delta_{ay})$ . On trouve une contribution DCT ( $zz$  et  $yy$ ) anti-ferromagnétique pour chaque symétrie. Ce qui est nouveau ici, c'est que le terme DCT croisé ( $yz$ ) contribue au niveau de l'état triplet. Par conséquent, on trouve une contribution croisée ferromagnétique qui va atténuer les contributions DCT simples ( $zz$  et  $yy$ ) stabilisatrices du singulet. Si l'on se place maintenant dans le cas où les deux orbitales  $p_z$  et  $p_y$  sont à  $90^\circ$ , on a les égalités suivantes :  $t_{az} = t_{ay} = t$ ,  $\Delta_{az} = \Delta_{ay} = \Delta$  et  $\Delta_{zz} = \Delta_{yy} = \Delta_{yz} = \Delta'$ . On trouve alors que la constante d'échange s'écrit simplement :

$$J^{CI} \approx 2j - \frac{4t_{ab}^2}{U} \quad (4.128)$$

Cette constante d'échange comprend le terme d'échange ferromagnétique résiduel plus une correction anti-ferromagnétique proportionnelle à l'intégrale  $t_{ab}$ . On parle alors d'échange direct (proportionnel à  $\Sigma = \langle d_A | d_B \rangle$ ), par contraste au super-échange médié par les atomes du pont. On avait déjà observé un phénomène analogue de compensation des contributions DCT dans l'approche « Top-

Down » (section 4.6.2). On retrouve l'équation de Hoffmann définie ici sur les orbitales atomiques orthogonales.

Nous souhaitons maintenant voir s'il est possible d'aller plus loin et de généraliser cette expression en prenant en compte  $n$  orbitales dans la symétrie  $g$  et  $m$  orbitales dans la symétrie  $u$ .

#### 4.6.4.1 Généralisation

Il peut être maintenant intéressant de généraliser le modèle VB-CI pour  $n$  orbitales appartenant à la symétrie  $g$  et  $m$  orbitales appartenant à la symétrie  $u$ . Nous avons vu comment traiter le problème avec une orbitale de type  $p_z$  au niveau du ligand pontant (section 4.2.2), et le problème analogue avec une seule orbitale supplémentaire de type  $p_y$  se déduit facilement. De plus, nous avons mis en compétition les transferts des deux symétries en intégrant une orbitale de type  $p_z$  et une orbitale de type  $p_y$  au modèle. Regardons maintenant ce qui se passe si l'on considère deux orbitales de type  $p_z$  appartenant à la même symétrie  $g$ . En ce qui concerne les états de spin, on retrouve les mêmes que ceux déjà construits, cette fois-ci en distinguant les transferts de charge ligand( $p_z$ )-métal et ligand( $p'_z$ )-métal (cf. **Tab. 4.16**). Les doubles transferts de charge se séparent aussi en  $DCT_{ZZ}$ ,  $DCT_{Z'Z'}$  mais il faut aussi tenir compte du transfert croisé  $DCT_{ZZ'}$  (qui apparaît cette fois-ci au niveau de l'état singulet). On peut construire une matrice d'interaction de configuration pour les états singulets (GS, MM,  $LM_Z$ ,  $LM'_Z$ ,  $DCT_{ZZ}$ ,  $DCT_{Z'Z'}$  et  $DCT_{ZZ'}$ ) :

$$\begin{pmatrix} j & 2t_{ab} & -\sqrt{2}t_{az} & -\sqrt{2}t_{az'} & 0 & 0 & 0 \\ 2t_{ab} & U & \sqrt{2}t_{az} & \sqrt{2}t_{az'} & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{2}t_{az} & \sqrt{2}t_{az} & \Delta_{az} & 0 & 2t_{az} & 0 & -\sqrt{2}t_{az'} \\ -\sqrt{2}t_{az'} & \sqrt{2}t_{az'} & 0 & \Delta_{az'} & 0 & 2t_{az'} & -\sqrt{2}t_{az} \\ 0 & 0 & 2t_{az} & 0 & \Delta_{zz} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2t_{az'} & 0 & \Delta_{z'z'} & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{2}t_{az'} & -\sqrt{2}t_{az} & 0 & 0 & \Delta_{zz'} \end{pmatrix} \quad (4.129)$$

avec  $t_{az'} = \langle d_a | h_{eff} | p'_z \rangle$ ,  $\Delta_{z'z'} = {}^1E_{COV} - {}^1E_{Z'Z'}$  et  $\Delta_{zz'} = {}^1E_{COV} - {}^1E_{ZZ'}$ . La matrice d'interaction de l'état triplet s'écrit (GS,  $LM_Z$  et  $LM'_Z$ ) :

$$\begin{pmatrix} -j & -\sqrt{2}t_{az} & -\sqrt{2}t_{az'} \\ -\sqrt{2}t_{az} & \Delta_{az} & 0 \\ -\sqrt{2}t_{az'} & 0 & \Delta_{az'} \end{pmatrix} \quad (4.130)$$

On trouve par différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet au quatrième ordre des

perturbations la constante d'échange suivante ( $t_{ai}^4 \ll 1$ ) :

$$J^{CI} \approx 2j - \frac{4}{U} \left( t_{ab} + \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}} + \frac{t_{az'}^2}{\Delta_{az'}} \right)^2 - \frac{8t_{az}^4}{\Delta_{az}^2 \Delta_{zz}} - \frac{8t_{az'}^4}{\Delta_{az'}^2 \Delta_{z'z'}} - \frac{4t_{az}^2 t_{az'}^2}{\Delta_{zz'}} \left( \frac{1}{\Delta_{az}} + \frac{1}{\Delta_{az'}} \right)^2 \quad (4.131)$$

On trouve une expression similaire à celle dérivée prenant en compte les deux symétries ( $p_z$  et  $p_y$ ). La grande différence, ici, c'est que le terme DCT croisé ( $zz'$ ) apparaît au niveau de l'état singulet. Par conséquent, toutes les contributions DCT sont anti-ferromagnétiques : il n'y a pas de compensation possible.

Il est possible d'utiliser la même démarche pour prendre en compte deux orbitales de type  $p_y$  dans la symétrie  $u$ . Les matrices sont identiques en remplaçant les intégrales  $t_{az}$  par  $t_{ay}$  et  $t_{az'}$  par  $t_{ay'}$ . On observe cependant un changement de signe au niveau du couplage GS / LM. On trouve comme éléments de matrice  $\langle {}^1\varphi_{GS} | \mathcal{H} | {}^1\varphi_{LM_Y} \rangle = \sqrt{2}t_{ay}$  et  $\langle {}^1\varphi_{GS} | \mathcal{H} | {}^1\varphi_{LM'_Y} \rangle = \sqrt{2}t_{ay'}$ . La constante d'échange s'écrit ( $t_{ai}^4 \ll 1$ ) :

$$J^{CI} \approx 2j - \frac{4}{U} \left( t_{ab} - \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}} - \frac{t_{ay'}^2}{\Delta_{ay'}} \right)^2 - \frac{8t_{ay}^4}{\Delta_{ay}^2 \Delta_{yy}} - \frac{8t_{ay'}^4}{\Delta_{ay'}^2 \Delta_{y'y'}} - \frac{4t_{ay}^2 t_{ay'}^2}{\Delta_{yy'}} \left( \frac{1}{\Delta_{ay}} + \frac{1}{\Delta_{ay'}} \right)^2 \quad (4.132)$$

Tout comme pour la constante qui prend en compte deux orbitales dans la symétrie  $g$ , les contributions DCT sont ici toutes anti-ferromagnétiques. On peut alors avec les différentes équations (**Eqs. 4.127, 4.131 et 4.132**) généraliser facilement le problème à  $n$  orbitales dans la symétrie  $g$  et  $m$  orbitales dans la symétrie  $u$  :

$$J^{CI} \approx 2j - \frac{4}{U} \left( t_{ab} + \sum_{z \in g} \frac{t_{az}^2}{\Delta_{az}} - \sum_{y \in u} \frac{t_{ay}^2}{\Delta_{ay}} \right)^2 - 8 \sum_{z \in g} \frac{t_{az}^4}{\Delta_{az}^2 \Delta_{zz}} - 8 \sum_{y \in u} \frac{t_{ay}^4}{\Delta_{ay}^2 \Delta_{yy}} - 2 \sum_{z < z' \in g}^{n(n-1)} t_{az}^2 t_{az'}^2 \left( \frac{1}{\Delta_{az}} + \frac{1}{\Delta_{az'}} \right)^2 \left( \frac{1}{\Delta_{zz'}} \right) - 2 \sum_{y < y' \in u}^{m(m-1)} t_{ay}^2 t_{ay'}^2 \left( \frac{1}{\Delta_{ay}} + \frac{1}{\Delta_{ay'}} \right)^2 \left( \frac{1}{\Delta_{yy'}} \right) + 4 \sum_{z \in g} \sum_{m \in u}^m t_{az}^2 t_{ay}^2 \left( \frac{1}{\Delta_{az}} + \frac{1}{\Delta_{ay}} \right)^2 \left( \frac{1}{\Delta_{zy}} \right) \quad (4.133)$$

Plaçons nous dans le cas où les orbitales  $p_z$  et  $p_y$  sont à  $90^\circ$  en posant l'intégrale  $t_{az} = t_{ay} = t$ , et les différence d'énergies  $\Delta_{az} = \Delta_{ay} = \Delta$  et  $\Delta_{zz} = \Delta_{yy} = \Delta_{yz} = \Delta'$ . On constate en comptant les différents termes (**Tab. 4.17**) que la partie DCT comprend  $(n-m)^2$  termes. Si l'on considère le même nombre d'orbitales dans la symétrie  $g$  que dans la symétrie  $u$ , on aura une stricte annulation par

TABLE 4.17: Représentation des différentes contributions typiques de la correction DCT dans le cas de deux orbitales par symétrie et généralisation.

	$p_z \text{ — } \uparrow\downarrow p_y$	$p_z \text{ — } \uparrow \uparrow\downarrow p_y$	$p_z \text{ — } \uparrow \downarrow p_y$
	$p'_z \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow p'_y$	$p'_z \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow\downarrow p'_y$	$p'_z \uparrow\downarrow \uparrow \downarrow p'_y$
États			
Noms	Nesbet	Latéraux	Croisés
Transitions	$zz, z'z', yy, y'y'$	$zz', z'z, yy', y'y$	$yz, zy, y'z, zy', yz', z'y, y'z', z'y'$
Signe	AF	AF	F
Décompte	$8n$ et $8m$	$8n(n-1)$ et $8m(m-1)$	$16nm$

compensation de la contribution DCT. Quand les orbitales magnétiques sont orthogonales, l'échange devient direct seulement.

Pour ce qui est de conclure ce chapitre 4, qui constitue avec le précédent chapitre le cœur de notre travail de thèse, nous renvoyons le lecteur à la **Conclusion générale** qui se trouve en fin de manuscrit.

## 4.7 Appendice

### 4.7.1 Transformations NO-AOs / O-AOs

On peut définir deux jeux de relations de passage entre les orbitales atomiques non-orthogonales (NO-AOs) et les orbitales atomiques orthogonales (O-AOs). Les orthogonalisations sont déterminées par la méthode de Gram-Schmidt. On obtient ainsi un jeu dit « local » qui n'inclut pas l'orbitale  $d_B$  dans la transformation de  $d_A$  et un autre jeu « global ».

#### 4.7.1.1 Transformation locale

On peut exprimer les NO-AOs sur la base des O-AOs par combinaison linéaire de façon locale (i.e. latérale) :

$$\begin{cases} d_A = pd_a + qp_a \\ p_A = qd_a + pp_a \end{cases} \quad \begin{cases} d_B = pd_b + qp_b \\ p_B = qd_b + pp_b \end{cases} \quad (4.134)$$

avec :

$$\begin{cases} p = \frac{1}{2}(\sqrt{1+\sigma} + \sqrt{1-\sigma}) \\ q = \frac{1}{2}(\sqrt{1+\sigma} - \sqrt{1-\sigma}) \end{cases} \quad (4.135)$$

et  $\sigma = \langle d_A | p_Z \rangle$ .

#### 4.7.1.2 Transformation globale

On exprime maintenant les NO-AOs par combinaison linéaire des O-AOs de façon globale (i.e. symétrique) :

$$\begin{cases} d_A = pd_a + qd_b \\ d_B = qd_a + pd_b \\ p_Z = up_z + vd_a + vd_b \end{cases} \quad (4.136)$$

avec :

$$\begin{cases} p = \frac{1}{2}(\sqrt{1+\Sigma} + \sqrt{1-\Sigma}) \\ q = \frac{1}{2}(\sqrt{1+\Sigma} - \sqrt{1-\Sigma}) \\ u = \sqrt{1-2v^2} \\ v = \frac{\sigma}{p+q} \end{cases} \quad (4.137)$$

et  $\Sigma = \langle d_A | d_B \rangle$ .

Réciproquement, on peut exprimer les O-AOs en fonction des NO-AOs :

$$\begin{cases} d_a = p'd_A + q'd_B \\ d_b = q'd_B + p'd_A \\ p_z = up_Z + v(d_A + d_B) \end{cases} \quad (4.138)$$

avec :

$$\begin{cases} p' = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt{1+\Sigma}} + \frac{1}{\sqrt{1-\Sigma}} \right] \\ q' = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt{1+\Sigma}} - \frac{1}{\sqrt{1-\Sigma}} \right] \\ u = 1 \\ v = -\frac{\sigma}{1+\Sigma} \end{cases} \quad (4.139)$$

Il est aussi possible de relier entre eux les jeux de coefficients  $\{p, q\}$  et  $\{p', q'\}$  mais ce n'est pas utile pour notre travail.

#### 4.7.1.3 Transformation globale : extension

Dans le cas de quatre orbitales, on peut exprimer les NO-AOs en fonction des O-AOs :

$$\begin{cases} d_A = pd_a + qd_b \\ d_B = qd_a + pd_b \\ p_Z = u_z p_z + v_z(d_a + d_b) \\ p_Y = u_y p_y + v_y(d_a - d_b) \end{cases} \quad (4.140)$$

avec :

$$\begin{cases} p = \frac{1}{2} (\sqrt{1+\Sigma} + \sqrt{1-\Sigma}) \\ q = \frac{1}{2} (\sqrt{1+\Sigma} - \sqrt{1-\Sigma}) \\ \Sigma = \langle d_A | d_B \rangle \end{cases} \quad (4.141)$$

et :

$$\begin{cases} v_z = \frac{\sigma_z}{p+q} \\ u_z = \sqrt{1 - 2v_z^2} \\ v_y = \frac{\sigma_y}{p-q} \\ u_y = \sqrt{1 - 2v_y^2} \end{cases} \quad (4.142)$$

### 4.7.2 Perturbations

Nous allons dans cette partie rappeler le principe de dérivation de la théorie des perturbations de type Rayleigh-Schrödinger. Nous irons jusqu'à l'ordre 4 en énergie et 3 en fonction d'onde. On considère un hamiltonien  $\mathcal{H}$  que l'on décompose en une partie d'ordre 0 plus une perturbation  $V$  :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V \quad (4.143)$$

L'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien d'ordre 0 s'écrit :

$$\mathcal{H}_0 \varphi^i(0) = e^i(0) \varphi^i(0) \quad (4.144)$$

On cherche à résoudre le problème général :

$$\mathcal{H} \varphi^i = e^i \varphi^i \quad (4.145)$$

La fonction d'onde  $\varphi^i$  s'écrit comme combinaison linéaire :

$$\varphi^i = \sum_m C_m^i \varphi^m(0) \quad (4.146)$$

avec les coefficients :

$$C_m^i = C_m^i(0) + C_m^i(1) + \dots \quad (4.147)$$

Par développement, on obtient la fonction d'onde aux différents ordres de perturbation :

$$\varphi^i = \underbrace{\sum_m C_m^i(0) \varphi^m(0)}_{\varphi^i(0)} + \underbrace{\sum_m C_m^i(1) \varphi^m(0)}_{\varphi^i(1)} + \underbrace{\sum_m C_m^i(2) \varphi^m(0) + \dots}_{\varphi^i(2)} \quad (4.148)$$

Et l'énergie correspondante que l'on peut aussi décomposer comme :

$$e^i = e^i(0) + e^i(1) + e^i(2) + \dots \quad (4.149)$$

On utilise le principe de normalisation intermédiaire,  $C_m^i(0) = \delta_{mi}$  et  $C_i^i(k) = 0$  pour  $k \geq 1$ .

**Ordre 1.**

$$e^i(1) = V_{ii} \quad (4.150)$$

$$C_k^i(1) = \frac{V_{ki}}{\omega_{ik}} \quad (4.151)$$

en définissant  $\omega_{ik} = e^i - e^k$ , négatif si la fonction qui nous intéresse est le singulet fondamental (i=1).

**Ordre 2.**

$$e^i(2) = \sum_p \frac{V_{ip}^2}{\omega_{ip}} \quad (4.152)$$

$$C_k^i(2) = \sum_p \frac{V_{pi}V_{kp}}{\omega_{ip}\omega_{ik}} - \frac{V_{ii}V_{ki}}{\omega_{ik}^2} \quad (4.153)$$

**Ordre 3.**

$$e^i(3) = -\sum_p \frac{V_{ip}^2 V_{ii}}{\omega_{ip}^2} + \sum_{p,q} \frac{V_{ip}V_{pq}V_{qi}}{\omega_{ip}\omega_{iq}} \quad (4.154)$$

$$C_k^i(3) = \sum_{p,q} \frac{V_{pi}V_{qp}V_{kp}}{\omega_{ip}\omega_{iq}\omega_{ik}} - \sum_p \frac{V_{ii}V_{pi}V_{kp}}{\omega_{ik}\omega_{ip}^2} - V_{ii} \sum_p \frac{V_{pi}V_{kp}}{\omega_{ip}\omega_{ik}^2} + \frac{V_{ii}^2 V_{ki}}{\omega_{ik}^3} - \sum_p \frac{V_{pi}V_{ip}V_{ki}}{\omega_{ip}\omega_{ik}^2} \quad (4.155)$$

**Ordre 4.**

$$e^i(4) = -\sum_{p,q} \frac{V_{ip}^2 V_{iq}^2}{\omega_{iq}\omega_{ip}^2} + \sum_p \frac{V_{ip}^2 V_{ii}^2}{\omega_{ip}^3} + \sum_{p,q,r} \frac{V_{ip}V_{pq}V_{qr}V_{ri}}{\omega_{ip}\omega_{iq}\omega_{ir}} - \sum_{p,q} \frac{V_{ip}V_{pq}V_{qi}V_{ii}}{\omega_{iq}\omega_{ip}^2} - \sum_{p,q} \frac{V_{ip}V_{pq}V_{qi}V_{ii}}{\omega_{ip}\omega_{iq}^2} \quad (4.156)$$

**4.7.3 Paramètres relatifs aux dimères de cuivre**

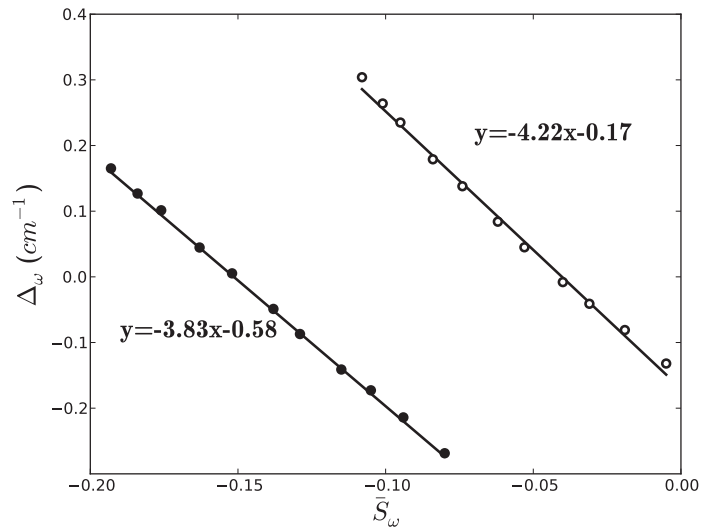
On reporte dans cette section les paramètres extraits des calculs DFT-BS menés pour différents dimères de cuivre.



## 4.7.3.1 Le dimère de cuivre ponté azoture

TABLE 4.18: Paramètres et constantes de couplage pour le dimère de cuivre ponté azoture calculés avec la fonctionnelle B3LYP (les valeurs de  $J$  sont données en  $cm^{-1}$ ).

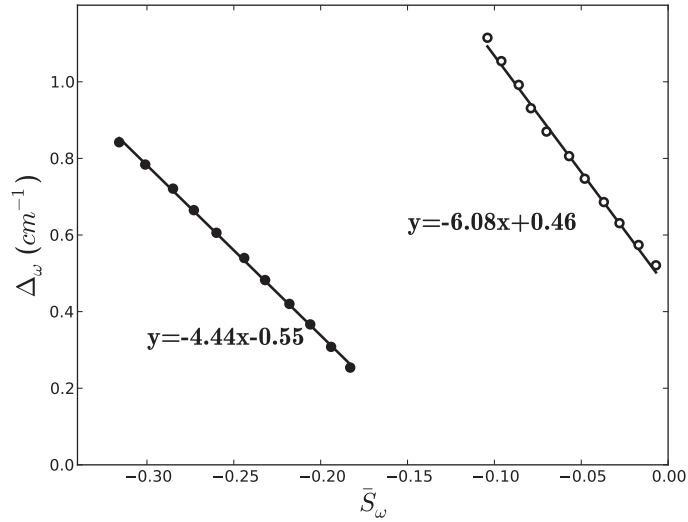
$\theta$	$\Delta_{gu}$ (eV)	$\tilde{S}$	$t_{ap}/\Delta_{ap}$	$\sigma$	$\tilde{S}_1$	$\tilde{S}_2$	$J_1^{AF}$	$J_2^{AF}$	$J^{BS}$
106,6	0,235	-0,208	0,336	-0,096	-0,176	-0,095	-959	-306	-133
104,6	0,179	-0,194	0,332	-0,093	-0,163	-0,084	-823	-240	19
102,6	0,138	-0,182	0,328	-0,091	-0,152	-0,074	-716	-186	133
100,6	0,084	-0,167	0,324	-0,088	-0,138	-0,062	-590	-131	260
98,6	0,045	-0,156	0,321	-0,085	-0,129	-0,053	-515	-95	350
96,6	-0,008	-0,141	0,318	-0,081	-0,115	-0,04	-410	-54	450
94,6	-0,041	-0,130	0,315	-0,078	-0,105	-0,031	-341	-33	515

FIGURE 4.18:  $\Delta_\omega$  en fonction du recouvrement  $\tilde{S}_\omega$  pour le dimère de cuivre ponté hydroxo (cercles pleins  $\omega = 1$  :  $R^2=1,0$ , cercles vides  $\omega = 2$  :  $R^2=0,996$ ).

## 4.7.3.2 Le dimère de cuivre ponté methoxo

 TABLE 4.19: Paramètres et constantes de couplage pour le dimère de cuivre ponté methoxo calculés avec la fonctionnelle B3LYP (les valeurs de  $J$  sont données en  $cm^{-1}$ ).

$\theta$	$\Delta_{gu}$ (eV)	$\tilde{S}$	$t_{ap}/\Delta_{ap}$	$\sigma$	$\tilde{S}_1$	$\tilde{S}_2$	$J_1^{AF}$	$J_2^{AF}$	$J^{BS}$
106,6	0,992	-0,330	0,494	-0,091	-0,285	-0,086	-2909	-363	-2568
104,6	0,931	-0,316	0,487	-0,088	-0,273	-0,079	-2669	-306	-2311
102,6	0,870	-0,301	0,481	-0,086	-0,260	-0,070	-2421	-240	-2058
100,6	0,806	-0,284	0,476	-0,084	-0,244	-0,057	-2132	-159	-1787
98,6	0,747	-0,270	0,471	-0,081	-0,232	-0,048	-1928	-113	-1559
96,6	0,686	-0,254	0,466	-0,078	-0,218	-0,037	-1702	-67	-1333
94,6	0,631	-0,241	0,462	-0,075	-0,206	-0,028	-1520	-38	-1152


 FIGURE 4.19:  $\Delta_\omega$  en fonction du recouvrement  $\bar{S}_\omega$  pour le dimère de cuivre ponté methoxo (cercles pleins  $\omega = 1$  :  $R^2=0,999$ , cercles vides  $\omega = 2$  :  $R^2=0,997$ ).

## 4.7.3.3 Le dimère de cuivre ponté hydroxo

TABLE 4.20: Paramètres et constantes de couplage pour le dimère de cuivre ponté hydroxo calculés avec la fonctionnelle B3LYP (les valeurs de  $J$  sont données en  $cm^{-1}$ ).

$\theta$	$\Delta_{gu}$ (eV)	$\bar{S}$	$t_{ap}/\Delta_{ap}$	$\sigma$	$\bar{S}_1$	$\bar{S}_2$	$J_1^{AF}$	$J_2^{AF}$	$J^{BS}$
106,6	0,776	-0,240	0,410	-0,091	-0,203	-0,072	-1516	-235	-1405
104,6	0,718	-0,227	0,404	-0,088	-0,191	-0,064	-1342	-186	-1220
102,6	0,657	-0,212	0,399	-0,086	-0,178	-0,053	-1165	-127	-1033
100,6	0,590	-0,197	0,395	-0,084	-0,164	-0,041	-989	-76	-838
98,6	0,532	-0,183	0,390	-0,081	-0,151	-0,031	-839	-44	-687
96,6	0,469	-0,168	0,387	-0,078	-0,138	-0,018	-700	-15	-524
94,6	0,415	-0,155	0,382	-0,075	-0,126	-0,009	-584	-4	-401

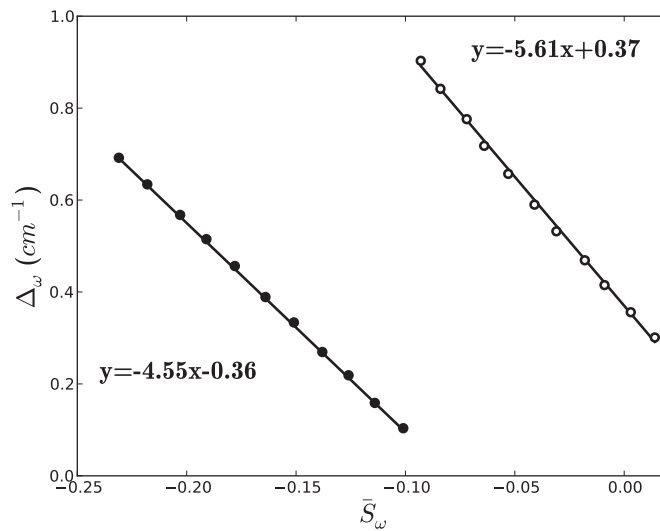
FIGURE 4.20:  $\Delta_\omega$  en fonction du recouvrement  $\bar{S}_\omega$  pour le dimère de cuivre ponté hydroxo (cercles pleins  $\omega = 1$  :  $R^2=1,0$ , cercles vides  $\omega = 2$  :  $R^2=0,998$ ).

TABLE 4.21: Paramètres pour le dimère de cuivre ponté hydroxo en fonction du pourcentage de HF dans la fonctionnelle B3LYP (les valeurs de  $J$  sont données en  $cm^{-1}$ ).

%HF	$\theta$ (°)	$\Delta_{gu}$ (eV)	$\tilde{S}$	$t_{ap}/\Delta_{ap}$	$\sigma$	$\tilde{S}_1$	$J_1^{AF}$	$J^{BS}$
20%	102,6	0,657	-0,212	0,399	-0,086	-0,178	-1193	-1033
	100,6	0,590	-0,197	0,395	-0,084	-0,164	-1013	-845
	98,6	0,532	-0,183	0,390	-0,081	-0,151	-859	-686
	96,6	0,469	-0,168	0,387	-0,078	-0,138	-717	-524
30%	102,6	0,592	-0,145	0,356	-0,085	-0,115	-707	-598
	100,6	0,521	-0,134	0,352	-0,083	-0,105	-590	-478
	98,6	0,461	-0,123	0,347	-0,080	-0,095	-483	-359
	96,6	0,395	-0,112	0,344	-0,077	-0,086	-396	-259
40%	102,6	0,513	-0,104	0,316	-0,084	-0,077	-439	-355
	100,6	0,441	-0,095	0,313	-0,082	-0,069	-353	-251
	98,6	0,379	-0,087	0,308	-0,079	-0,063	-294	-186
	96,6	0,312	-0,079	0,305	-0,076	-0,056	-232	-114
50%	102,6	0,422	-0,082	0,280	-0,084	-0,058	-306	-204
	100,6	0,350	-0,076	0,277	-0,081	-0,054	-265	-140
	98,6	0,290	-0,069	0,273	-0,079	-0,047	-201	-89
	96,6	0,224	-0,062	0,270	-0,076	-0,041	-153	-33

# Bibliographie

- [1] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122–11129.
- [2] Triki, S.; Gómez-García, C. J.; Ruiz, E.; Sala-Pala, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5501–5508.
- [3] Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 861–869.
- [4] Desplanches, C.; Ruiz, E.; Rodríguez-Forteza, A.; Alvarez, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5197–5205.
- [5] Bencini, A.; Totti, F. *Int. J. Quant. Chem.* **2005**, *101*, 819–825.
- [6] Li, L.; Liao, D.; Jiang, Z.; Mouesca, J. M.; Rey, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7665–7670.
- [7] Zhang, G.; Li, S.; Jiang, Y. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5573–5582.
- [8] Amiri, S.; Schreiner, P. R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11750–11757.
- [9] Souza, D. A.; Florencio, A. S.; Soriano, S.; Calvo, R.; Sartoris, R. P.; Carneiro, J. W. M.; Sangregorio, C.; Novak, M. A.; Vaz, M. G. F. *Dalt. Trans.* **2009**, 6816–6824.
- [10] Chermette, H.; Ciofini, I.; Mariotti, F.; Daul, C. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1447–1453.
- [11] Cremer, D. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1899–1940.
- [12] Polo, V.; Kraka, E.; Cremer, D. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 291–303.
- [13] Ciofini, I.; Chermette, H.; Adamo, C. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 12–20.
- [14] Ciofini, I.; Adamo, C.; Chermette, H. *Chem. Phys.* **2005**, *309*, 67–76.
- [15] Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cano, J.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164110.
- [16] Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Broer, R.; Filatov, M.; Harrison, N. M.; Illas, F.; Malrieu, J. P.; Moreira, P. R. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 107101.
- [17] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 107102.
- [18] Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737–5743.
- [19] Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, P. R.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7860–7866.
- [20] Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1996–2004.
- [21] Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297–1303.
- [22] Illas, F.; Moreira, P. R.; Bofill, J. M.; Filatov, M. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 132414.
- [23] Illas, F.; Moreira, P. R.; Bofill, J. M.; Filatov, M. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116*, 587–597.
- [24] Moreira, P. R.; Costa, R.; Filatov, M.; Illas, F. *J. Chem. Theo. Comput.* **2007**, *3*, 764–774.

- 
- [25] Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M. H. *Orbital interactions in chemistry*; Wiley : New York, 1985.
- [26] Van Oosten, A. B.; Broer, R.; Nieuwpoort, W. C. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 207–212.
- [27] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391–1400.
- [28] Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2728–2747.
- [29] Neese, F. *J. Phys. Chem. Sol.* **2004**, *65*, 781–785.
- [30] Hunt, W. J.; Hay, P. J.; Goddard III, W. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 738–748.
- [31] Van Voorhis, T.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5633–5638.
- [32] Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41–51.
- [33] Baerends, E. J.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 52–59.
- [34] Baerends, E. J.; Ros, P. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, *14*, 169–190.
- [35] Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Ravenek, W. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 350–354.
- [36] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [37] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [38] Tuzcek, F.; Solomon, E. I. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2850–2862.
- [39] Calzado, C. J.; Angeli, C.; Taratiel, D.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 044327.
- [40] Karlstrom, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P. O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P. *Comput. Mat. Sci.* **2003**, *28*, 222–239.
- [41] von Seggern, I.; Tuzcek, F.; Bensch, W. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5530–5547.



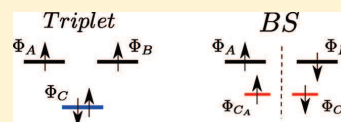
# Analysis of the Singlet–Triplet Splitting Computed by the Density Functional Theory–Broken-Symmetry Method: Is It an Exchange Coupling Constant?

Nicolas Onofrio\* and Jean-Marie Mouesca\*

Laboratoire de Résonances Magnétiques, Service de Chimie Inorganique et Biologique UMR-E 3 CEA-UJF, Institut de Nanosciences et Cryogénie, CEA-Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

Supporting Information

**ABSTRACT:** We derive an analytical expression of the density functional theory (DFT)–broken-symmetry (BS) estimation  $J^{\text{BS}}$  of the singlet–triplet gap at the “3 sites–4 electrons” level, that is, two  $S = 1/2$  metallic sites + one diamagnetic bridge orbital. As originally designed by Noodleman and Davidson (*Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131),  $J^{\text{BS}}$  contains the residual ferromagnetic contribution, single ligand-to-metal and metal-to-metal charge-transfer terms, but no double ligand-to-metal charge-transfer terms or intra/interligand spin-polarization terms. As revealed by the present analysis, the triplet and BS states computed by DFT differ, not only perturbatively (as expected) because of the various physical mechanisms involved (i.e., differential charge-transfer terms) but mainly because of a spurious and unphysical symmetry breaking of the bridge orbitals in the BS state. We examine the consequences of such a difference by deriving two analytical expressions of the exchange coupling constant, one from the BS orbitals designed to match  $J^{\text{BS}}$  and another one from triplet orbitals only. Following and extending on the first paper in the series (*J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6149), we propose a simple procedure to extract appropriate parameters filling in our analytical expressions. Moreover, we derive the equivalent “3 sites–4 electrons” exchange coupling constant in the configuration-interaction approach,  $J^{\text{CI}}$ , for the purpose of comparison. These analytical expressions have been applied to various copper dimers and compared to experimental values.



## INTRODUCTION

Density functional theory (DFT) combined with the broken-symmetry (BS) method is today widely used in the field of molecular magnetism for the calculation of exchange coupling constants. The BS method, as it applies to the study of the exchange interaction within spin-coupled transition-metal dimers, was first proposed by Noodleman and co-workers<sup>1–3</sup> (see also subsequent reformulations by Hart and co-workers<sup>4</sup> as well as by Ciofini and Daul<sup>5</sup>). It consists of evaluating the magnetic exchange coupling constant  $J$  from the energy difference between high-spin (HS; of spin  $S_{\text{max}}$ ) and BS ( $M_S = 0$ ) configurations constructed from a set of nonorthogonal valence-bond (NO-VB) magnetic orbitals  $\{\Phi_A, \Phi_B\}$  with the overlap  $S = \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle$ . Only homodimers will be considered in this paper, with, moreover,  $H_{\text{Heis}} = -JS_A \cdot S_B$ . In the so-called weak interaction limit ( $S^2 \ll 1$ ),  $J^{\text{BS}} = 2(E_{\text{BS}} - E_{\text{HS}})/S_{\text{max}}^2$  (but see, for example, Noodleman and Case<sup>3</sup> and Yamaguchi et al.,<sup>6</sup> where this restriction is removed). The BS wave function<sup>7–9</sup> itself is not a pure spin state but a state of mixed spin and spatial (orbital) broken symmetry, where the  $\alpha$  and  $\beta$  magnetic electrons are localized on the left and right metal sites, respectively.

In transition-metal dimer complexes, the magnetic interaction can be monitored through an appropriate choice of bridging ligands. Numerous DFT–BS studies aim, therefore, at rationalizing the sign and strength of the exchange coupling for various bridges by drawing magnetostructural correlations in order to

design new magnetic systems of targeted properties, especially ferromagnetism<sup>10–15</sup> (and references cited therein). Consequently, the DFT–BS method turns out to be a powerful tool to predict and rationalize experimental trends. In addition, some attention has been given to the DFT–BS analysis of polyspin systems, which gives some crucial point of comparison to the experiment.<sup>16,17</sup> This is done by reducing the above phenomenological Heisenberg Hamiltonian  $H_{\text{Heis}}$  to its diagonal elements, i.e., to an Ising-type Hamiltonian  $H_{\text{Ising}} = -\sum_{ij} J_{ij} M_S M_S$ , where the spins of the building blocks (monomers) are kept fixed. Beyond the intramolecular exchange interaction, some studies have reported very interesting results concerning intermolecular interactions.<sup>18</sup> In summary, the choice of the DFT–BS method rests on both its conceptual simplicity and its low computational cost, which makes it a good investigative tool for calculation of the electronic structures and magnetic properties of large systems.

Unfortunately, the DFT–BS method remains semiquantitative because it suffers from a series of drawbacks, both conceptual (BS) and practical (DFT), some of which have already been discussed in the literature.<sup>2,19</sup>

- (i) Conceptually, the BS wave function was developed on the basis of an initial covalent ground-state determinant

Received: January 28, 2011

Published: May 27, 2011



further refined by the addition of determinants formed by single excitations with respect to it. This procedure yields the necessary metal–metal and ligand–metal charge-transfer terms (MMCT and LMCT, respectively) resulting in antiferromagnetic contributions to  $J^{\text{BS}}$ . However, no double ligand-to-metal charge transfer (DCT) and no intra/interligand spin polarization are taken into account in spite of their mechanistic importance.<sup>20–26</sup> The absence of the two latter mechanisms has been recognized as *almost certainly the most serious omission in the BS method*.<sup>2</sup>

- (ii) Practically, the DFT–BS method suffers from spin contamination because it deals with unrestricted determinants rather than with pure spin states. This problem is usually limited in the HS state, and for copper(II) dimers, the  $S^2$  operator yields eigenvalues very close to the expected 2. By contrast, the corresponding BS state is by construction spin-contaminated, although in the weak limit, it is ideally a controlled mixture of all  $M_S = 0$  components of pure spin states ranging from  $S_{\text{min}} = 0$  to  $S_{\text{max}}$  and weighed by Clebsch–Gordan coefficients. Again, for copper(II) dimers, the  $S^2$  operator typically yields values close to 1, intermediate between 0 (pure singlet) and 2 (pure triplet). However, this idealization itself rests on the approximation that the monomeric spin-bearing building blocks do not change by the spin-flip procedure, leading from HS to BS.
- (iii) The computed values of  $J^{\text{BS}}$  depend on the choice of the exchange–correlation (XC) potential. In that regard, hybrid potentials mixing into the local DFT exchange some percentage of nonlocal Hartree–Fock (HF) exchange have been favored over the last years in order to correct for the (local) DFT tendency to overestimate magnetic orbital delocalization. Typically, combining a 20% HF contribution to the XC potential (B3LYP) and an empirical reduction of the resulting exchange coupling constant by a factor 2 seems to give values close to the experimental ones. It is (in our view) still a matter of debate<sup>27–29</sup> whether this empirical factor 2 universally corrects for the so-called self-interaction errors (SIEs) inherent to the conventional DFT computation of exchange coupling constants (see more about this in the Conclusion section).
- (iv) Finally, beyond magnetostructural correlations and attempts to rationalize the BS method by developing the DFT–BS magnetic orbital in terms of atomic ones, there is, to our knowledge, no analytical expression of  $J^{\text{BS}}$  beyond the “2 sites–2 electrons” level,<sup>7,30–33</sup> for which it assumes the closed form<sup>1</sup>  $J^{\text{BS}} = 2j^{\text{MO}} - US^2$ , where  $2j^{\text{MO}}$  is the residual ferromagnetic bielectronic exchange integral defined for orthogonalized magnetic orbitals and  $U$  is the energy difference between the ionic and covalent configurations.

By contrast, multideterminant ab initio methods give very good agreement with the experiment. These methods deal with the exact electronic Hamiltonian, and all relevant physical effects can, in principle, be incorporated in the treatment. This yields an analysis of the various contributions to the exchange coupling constant at each order of perturbation.<sup>26,34,35</sup> In that regard, the difference-dedicated configuration interaction (DDCI)<sup>36</sup> method has been fully tested for the calculation of exchange coupling constants over a significant range of magnetic materials. In the

case of copper dimers, this method consists of a direct perturbation treatment of the sole determinants contributing to the singlet–triplet energy difference. This allows one to reduce the number of states actually involved in the numerical calculations. Nevertheless, the computational cost of ab initio CI calculations is still high, in particular for systems involving several metallic centers with local spins  $S_i > 1/2$ . Moreover, some convergence problems appear for the treatment of large systems, although, recently, alternative strategies have been proposed to reduce the size of the CI matrices<sup>37</sup> or the number of matrix elements to be computed.<sup>19</sup>

In this work, we aim to establish a formal link between the DFT–BS and ab initio CI methods by developing two analytical expressions of the exchange coupling constant at the same level of approximation, one aiming at reproducing  $J^{\text{BS}}$  and the other one mimicking the equivalent  $J^{\text{CI}}$  constant. We will mostly limit our derivations to “3 sites–4 electrons”, with one unpaired electron for each of the two paramagnetic sites and two electrons for the third diamagnetic bridging site linking them. In order to reproduce  $J^{\text{BS}}$ , we will explicitly take into account the following physical mechanisms at the origin of the DFT–BS singlet–triplet gap: the ferromagnetic potential exchange and the MMCT and LMCT terms. We will show how one of the two analytical expressions, supplied with parameters extracted from the DFT (HS and BS) states, matches  $J^{\text{BS}}$  for copper(II) dimers. We will have verified numerically that, as anticipated by Noodleman and Davidson,<sup>2</sup> the BS procedure as modeled within our approach does not include either double excitation nor intra/interligand spin-polarization contributions.

In the course of our investigations, we stumbled onto another feature of the BS state as embodied in DFT calculations. By definition of the exchange mechanism, the same initial orbital basis is assumed for the initial construction of both triplet and singlet wave functions, and upon computation of their energy difference, they should finally differ only as a result of the physical mechanisms involved (i.e., charge-transfer terms at various orders of perturbation). The BS formalism was, of course, originally developed with such a conceptual background. In practice though, such is not the case when DFT–HS/BS calculations were performed. We will show how the shape of the (doubly occupied) bridge molecular orbitals (MOs) is artificially altered when their symmetry is broken from HS to BS. This will have a strong impact on the analytical formulation of the exchange coupling constant not visible at the “2 sites–2 electrons” level but manifested at the “3 sites–4 electrons” level. Hence, the thought-provoking title of the present paper: is  $J^{\text{BS}}$  really an exchange coupling constant?

## THEORETICAL FORMALISM

In order to clarify the presentation, we derive two new analytical expressions of  $J$  within the simple “3 sites–4 electrons” model (i.e., two  $S = 1/2$   $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions and one diamagnetic bridge orbital). We will only consider one of the two possible symmetries of the bridge orbitals, the one selected by the *gerade* triplet singly occupied molecular orbital (SOMO). In the Appendix, we will briefly extend this first derivation by including both bridge orbitals’ symmetries (*gerade* and *ungerade*). In order to keep the derivation as light as possible, we will only report in the main text of the paper the key equations. Some of the necessary mathematical ingredients and key steps of the full derivation are detailed in section A in the Supporting Information. Finally, all concepts, as well as analysis of

the DFT (HS and BS) output files, are first performed within the NO-VB framework, before being recast into an orthogonalized atomic picture for the sake of mathematical simplicity. All formal derivations have been performed with both the computer algebra system *Maxima 5.20.1* package (2009; <http://maxima.sourceforge.net>) and homemade *Python (2.6.5)* codes.

**Magnetic Orbitals.** *NO-VB Description of a Monomer within the BS State.* On one side of the BS state, the construction of the NO-VB magnetic orbitals<sup>38–41</sup> starts with the interaction matrix between the atomic metallic A (i.e.,  $d_A$ ) and bridge C (i.e.,  $p_z$ ) orbitals where  $z$  stands for the Cu–Cu axis (all nonorthogonal quantities with uppercase indices). The resulting (antibonding) magnetic  $\Phi_A$  and (bonding) bridge  $\Phi_{C_A}$  orbitals are given by (up to second order in  $H_{(A,C)}/\Delta_{AC}$  and  $\sigma_{AC}$ ):<sup>42</sup>

$$\Phi_A \approx \left( \frac{H_A}{\Delta_{AC}} \right) C + \left( 1 - \frac{H_A}{\Delta_{AC}} \sigma_{AC} - \frac{H_A^2}{2\Delta_{AC}^2} \right) A \quad (1)$$

$$\Phi_{C_A} \approx \left( 1 + \frac{H_C}{\Delta_{AC}} \sigma_{AC} - \frac{H_C^2}{2\Delta_{AC}^2} \right) C - \left( \frac{H_C}{\Delta_{AC}} \right) A \quad (2)$$

where  $\Delta_{AC} = E_A - E_C$  with  $E_A = \langle A|h^{\text{eff}}|A \rangle$  and  $E_C = \langle C|h^{\text{eff}}|C \rangle$ . Moreover,  $h_{AC} = \langle A|h^{\text{eff}}|C \rangle$  and  $\sigma_{AC} = \langle A|C \rangle$ , from which  $H_A = h_{AC} - E_A\sigma_{AC}$  and  $H_C = h_{AC} - E_C\sigma_{AC}$ . Finally, the effective Hamiltonian  $h^{\text{eff}}$  is the Kohn–Sham (KS) mono-electronic operator for the optimized BS state (more about this below). We showed in the first paper in the series<sup>9</sup> how to carefully reconstruct the localized VB magnetic orbitals  $\{\Phi_A, \Phi_B\}$  from the corresponding partially delocalized DFT–BS orbitals  $\{\Phi_A^{\text{BS}}, \Phi_B^{\text{BS}}\}$ , assuming the following Coulson–Fisher linear relationship:  $\Phi_A^{\text{BS}} = \lambda\Phi_A + \mu\Phi_B$  with  $\bar{S} = \langle \Phi_A^{\text{BS}}|\Phi_B^{\text{BS}} \rangle = S + 2\lambda\mu(1 - S^2)$ . The quantity  $\bar{S}$  will be computed numerically (cf. the Methodology section). The ratio  $\mu/\lambda$  is derived from that of the copper d orbitals in  $\Phi_A^{\text{BS}}$ . The VB overlap  $S = \langle \Phi_A|\Phi_B \rangle$  is then computed from  $\bar{S}$  and  $\mu/\lambda$ . The whole procedure finally yields  $\lambda$  and  $\mu$ . Consequently, in Noodleman's formulation of  $J^{\text{BS}}$ , the antiferromagnetic contribution,  $-US^2$ , is replaced by  $-U\bar{S}^2$ . Notice that no analysis of the VB overlap  $S$  had been offered in terms of its atomic content in the first paper in the series. From the reconstructed NO-VB magnetic orbital  $\Phi_A \approx c_C C + c_A A$  (+ other terms ...), one can extract the coefficients' ratio  $c_C/c_A \approx H_A/\Delta_{AC}$  (to second order).

The nonorthogonal atomic orbitals  $\{A, B, C\}$  in eqs 1 and 2 are recast in terms of orthogonalized atomic orbitals  $\{a, b, c\}$ :<sup>39,41,43</sup>

$$\begin{cases} A = \frac{1}{2}(\sqrt{1+\sigma_{AB}} + \sqrt{1-\sigma_{AB}})a + \frac{1}{2}(\sqrt{1+\sigma_{AB}} - \sqrt{1-\sigma_{AB}})b \\ B = \frac{1}{2}(\sqrt{1+\sigma_{AB}} - \sqrt{1-\sigma_{AB}})a + \frac{1}{2}(\sqrt{1+\sigma_{AB}} + \sqrt{1-\sigma_{AB}})b \\ C = \left( \sqrt{1 - \frac{2\sigma_{AC}^2}{1+\sigma_{AB}}} \right) c + \frac{\sigma_{AC}}{\sqrt{1+\sigma_{AB}}} a + \frac{\sigma_{AC}}{\sqrt{1+\sigma_{AB}}} b \end{cases} \quad (3)$$

with  $\sigma_{AB} = \langle A|B \rangle$ . It will be applied to both BS and triplet states in order to carefully compare at the same level of formulation computed energies and exchange coupling constants. Up to second order in  $\sigma_{AC}$  and the ratio  $h_{ac}/\delta_{ac}$ , the same previous NO-VB orbitals are expressed as

$$\Phi_A \approx \left( \frac{h_{ac}}{\delta_{ac}} \right) c + \left( 1 - \frac{h_{ac}^2}{2\delta_{ac}^2} \right) a + \left( \frac{\sigma_{AB}}{2} + \frac{h_{ac}\sigma_{AC}}{\delta_{ac}} \right) b \quad (4)$$

$$\Phi_{C_A} \approx \left( 1 - \frac{\sigma_{AC}^2}{2} - \frac{h_{ac}^2}{2\delta_{ac}^2} \right) c + \left( -\frac{h_{ac}}{\delta_{ac}} \right) a + (\sigma_{AC})b \quad (5)$$

where  $\delta_{ac} = \langle a|h^{\text{eff}}|a \rangle - \langle c|h^{\text{eff}}|c \rangle$  and  $h_{ac} = \langle a|h^{\text{eff}}|c \rangle$ . From the  $\{A, B, C\} \leftrightarrow \{a, b, c\}$  correspondence (cf. eq 3), it turns out that  $c_C/c_A \approx H_A/\Delta_{AC} \approx h_{ac}/\delta_{ac}$  (to second order). Finally

$$\bar{S} = S + 2\lambda\mu(1 - S^2) \approx \sigma_{AB} + 2\mu + \frac{2h_{ac}\sigma_{AC}}{\delta_{ac}} + \frac{h_{ac}^2}{\delta_{ac}^2} \quad (6)$$

In this “3 sites–4 electrons” formulation,  $\bar{S}$  is decomposed into both intersite delocalization terms (direct overlap  $\sigma_{AB}$  and ionic–covalent mixing coefficient  $2\mu$ ) and additional bridge-only terms, exhibiting site-specific (here metal and bridge) atomic details not explicit at the simpler “2 sites–2 electrons” level.

*VB Description of the Triplet State.* The same second-order procedure can be used for the VB description of the triplet state. The construction of the VB magnetic orbitals from the triplet state starts with the interaction matrix between the symmetry-adapted atomic orbitals  $(A \pm B)/\sqrt{2}$  and C yielding

$$\Phi_g \approx \left( \frac{\sqrt{2}H_A}{\Delta_{AC}} \right) C + \left( 1 - \frac{\sigma_{AB}}{2} - \frac{H_A\sigma_{AC}}{\Delta_{AC}} - \frac{H_A^2}{\Delta_{AC}^2} \right) \frac{A+B}{\sqrt{2}} \quad (7)$$

$$\Phi_u \approx \frac{A-B}{\sqrt{2}} \quad (8)$$

$$\Phi_C \approx \left( 1 + \frac{2H_C\sigma_{AC}}{\Delta_{AC}} - \frac{H_C^2}{\Delta_{AC}^2} \right) C - \left( \frac{\sqrt{2}H_C}{\Delta_{AC}} \right) \frac{A+B}{\sqrt{2}} \quad (9)$$

Using the orthogonalization procedure defined in eq 3 and up to second order in  $h_{ac}/\delta_{ac}$ , the same previous NO-VB orbitals are now expressed as

$$\Phi_g \approx \left( \frac{\sqrt{2}h_{ac}}{\delta_{ac}} \right) c + \left( 1 - \frac{h_{ac}^2}{\delta_{ac}^2} \right) \frac{a+b}{\sqrt{2}} \quad (10)$$

$$\Phi_u = \frac{a-b}{\sqrt{2}} \quad (11)$$

$$\Phi_C \approx \left( 1 - \frac{h_{ac}^2}{\delta_{ac}^2} \right) c - \left( \frac{\sqrt{2}h_{ac}}{\delta_{ac}} \right) \frac{a+b}{\sqrt{2}} \quad (12)$$

By recombining ( $\pm$ ) the two SOMOs (taking into account the overlap  $S$ ), one recovers exactly  $\{\Phi_A, \Phi_B\}$  (eq 4). The SOMOs' energy gap  $\Delta_{\text{gu}}$  is given by

$$\Delta_{\text{gu}} \approx 2h_{ab} + \frac{2h_{ac}^2}{\delta_{ac}} \quad (13)$$

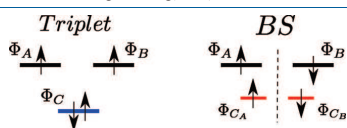
where  $h_{ab} = \langle a|h^{\text{eff}}|b \rangle$ . The triplet state  $\Phi_C$  orbital (eq 12) is symmetrical in  $a \leftrightarrow b$ , whereas the BS  $\Phi_{C_A}$  orbital is not (eq 5). Moreover, it can be verified that  $\Phi_C$  is not equal to the normalized sum of  $\Phi_{C_A}$  and  $\Phi_{C_B}$ . In other words, a “3 sites–4 electrons” analysis of both the triplet and BS states reveals that the dimer cannot be seen as a simple linear superposition of the monomers from a DFT–BS point of view. Alternatively, the computation of the energies  $E_T$  and  $E_{\text{BS}}$  leading to  $J^{\text{BS}} \approx 2(E_{\text{BS}} - E_T)$  is not performed with the same set of MOs (as far as the bridge is concerned). This difference between  $\Phi_C$  and  $\Phi_{C_A}$  occurs because, in the triplet state,  $\Phi_C$  is orthogonal to both magnetic orbitals

$\{\Phi_A, \Phi_B\}$ , whereas in the BS state,  $\Phi_{C_a}$  is only orthogonal to  $\Phi_A$  (respectively,  $\Phi_{C_b}$  is orthogonal to  $\Phi_B$ ; see Figure 1; there is more about this in the Discussion section). As a consequence, the KS effective Hamiltonian  $h^{\text{eff}}$ , functional of the total density, is not exactly the same for both the T and BS states. In the next section devoted to the derivation of analytical exchange coupling constants' expressions, we will remedy these issues by constructing singlet and triplet states from two alternative sets of MOs (the so-called "top-down" approach, going down from molecular to atomic details). Before that, and for comparison purposes, we first formulate a more classic "bottom-up" approach, constructing triplet and singlet states from the previously defined set of mutually orthogonalized  $\{a, b, c\}$  atomic orbitals.

**Exchange Coupling Constants.** *Bottom-Up Derivation of  $J^{\text{CI}}$ .* On the basis of the determinants represented in Table 1, constructed from  $\{a, b, c\}$ , the full CI matrix for a singlet state  ${}^1\Psi_{\text{GS}}$  is expressed in terms of the basic singlet states ( ${}^1\Psi_{\text{COV}}$ ,  ${}^1\Psi_{\text{LMCT}}$ ,  ${}^1\Psi_{\text{MMCT}}$ ,  ${}^1\Psi_{\text{DCT}}$ ) as

$$\begin{bmatrix} K_{ab} & -\sqrt{2}h_{ac} & 2h_{ab} & 0 \\ -\sqrt{2}h_{ac} & \delta_{ac} & \sqrt{2}h_{ac} & 2h_{ac} \\ 2h_{ab} & \sqrt{2}h_{ac} & U & 0 \\ 0 & 2h_{ac} & 0 & \Delta E_{\text{DCT}} \end{bmatrix} \quad (14)$$

where the bielectronic exchange integral  $K_{ab} = \langle ab|1/r_{12}|ba\rangle$  is made explicit in the covalent singlet energy only and  $\Delta E_{\text{DCT}} = E_{\text{DCT}} - E_{\text{COV}}$ .



**Figure 1.** Schematic representation of both the triplet and BS magnetic and bridge orbitals.

Second-order perturbation theory yields the following ground-state singlet wave function:

$${}^1\Psi_{\text{GS}} = \left(1 - \frac{h_{ac}^2}{\delta_{ac}^2}\right) {}^1\Psi_{\text{COV}} + \left(\frac{\sqrt{2}h_{ac}}{\delta_{ac}}\right) {}^1\Psi_{\text{LMCT}} - \frac{2}{U} \left(h_{ab} + \frac{h_{ac}^2}{\delta_{ac}}\right) {}^1\Psi_{\text{MMCT}} - \left(\frac{2\sqrt{2}h_{ac}^2}{\delta_{ac}\Delta E_{\text{DCT}}}\right) {}^1\Psi_{\text{DCT}} \quad (15)$$

At the level of this "bottom-up" approach, constructing  ${}^1\Psi_{\text{GS}}$  from  $\{a, b, c\}$  and resulting elementary singlets, we do not need to give explicit shapes to the magnetic and bridge orbitals. Likewise, the CI matrix for the triplet state  ${}^3\Psi_{\text{GS}}$  can be expressed in terms of  ${}^3\Psi_{\text{COV}}$  and  ${}^3\Psi_{\text{LMCT}}$ , formally identical with the first two terms in eq 15:

$${}^3\Psi_{\text{GS}} = \left(1 - \frac{h_{ac}^2}{\delta_{ac}^2}\right) {}^3\Psi_{\text{COV}} + \left(\frac{\sqrt{2}h_{ac}}{\delta_{ac}}\right) {}^3\Psi_{\text{LMCT}} \quad (16)$$

Finally, from the singlet–triplet energy difference, we derive the following "3 sites–4 electrons" analytical expression of  $J^{\text{CI}}$  (cf. eq 13):

$$J^{\text{CI}} = 2K_{ab} - \frac{4}{U} \left(h_{ab} + \frac{h_{ac}^2}{\delta_{ac}}\right)^2 - \frac{8h_{ac}^4}{\delta_{ac}^2 \Delta E_{\text{DCT}}} \\ = 2K_{ab} - \frac{\Delta_{\text{gu}}^2}{U} - \frac{8h_{ac}^4}{\delta_{ac}^2 \Delta E_{\text{DCT}}} \quad (17)$$

This atomic CI expression, including the last DCT term, is formally identical with that derived from orthogonal MOs in the

**Table 1.** Basic Singlet and Triplet Wave Functions and Schematic Representations of Their Contributing Determinants<sup>a</sup>

Basic singlet and triplet states	Schematic representations
${}^1\Psi_{\text{COV}} = \frac{1}{\sqrt{2}}( a\bar{b}c\bar{c}  +  b\bar{a}c\bar{c} )$	$\begin{array}{cc} \uparrow & \downarrow \\ \uparrow & \downarrow \end{array}$
${}^3\Psi_{\text{COV}} = \frac{1}{\sqrt{2}}( a\bar{b}c\bar{c}  -  b\bar{a}c\bar{c} )$	$\begin{array}{cc} \uparrow\downarrow & \\  a\bar{b}c\bar{c}  & \\ \uparrow\downarrow & \\  b\bar{a}c\bar{c}  & \end{array}$
${}^1\Psi_{\text{MMCT}_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}( a\bar{a}c\bar{c}  +  b\bar{b}c\bar{c} )$	$\begin{array}{cc} \uparrow\downarrow & \text{---} \\ \text{---} & \uparrow\downarrow \end{array}$
${}^1\Psi_{\text{MMCT}_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}( a\bar{a}c\bar{c}  -  b\bar{b}c\bar{c} )$	$\begin{array}{cc} \uparrow\downarrow & \\  a\bar{a}c\bar{c}  & \\ \uparrow\downarrow & \\  b\bar{b}c\bar{c}  & \end{array}$
${}^1\Psi_{\text{LMCT}} = \frac{1}{2}( a\bar{a}c\bar{b}  -  b\bar{a}c\bar{b}  -  a\bar{b}b\bar{c}  +  a\bar{a}b\bar{c} )$	$\begin{array}{cc} \uparrow\downarrow & \uparrow \\  a\bar{a}c\bar{b}  & \\ \uparrow & \uparrow\downarrow \\  b\bar{a}c\bar{b}  & \\ \uparrow\downarrow & \uparrow \end{array}$
${}^3\Psi_{\text{LMCT}} = \frac{1}{2}( a\bar{a}c\bar{b}  +  b\bar{a}c\bar{b}  -  a\bar{b}b\bar{c}  -  a\bar{a}b\bar{c} )$	$\begin{array}{cc} \uparrow & \uparrow\downarrow \\  a\bar{a}c\bar{b}  & \\ \uparrow\downarrow & \uparrow \\  b\bar{a}c\bar{b}  & \\ \uparrow & \uparrow\downarrow \end{array}$
${}^1\Psi_{\text{DCT}} =  a\bar{a}b\bar{b} $	$\begin{array}{cc} \text{---} & \\  a\bar{a}b\bar{b}  & \end{array}$

<sup>a</sup> Moreover, singlet and triplet states are labeled by their multiplicity,  ${}^1\Psi$  and  ${}^3\Psi$ , respectively.

**Table 2.** Decomposition of the VB Triplet Molecular-Based Covalent Determinants in Terms of the Basic Atomic-Based Determinants Defined in Table 1<sup>a</sup>

	I = $ \Phi_A\bar{\Phi}_B\Phi_C\bar{\Phi}_C $	II = $ \Phi_B\bar{\Phi}_A\Phi_C\bar{\Phi}_C $
$ a\bar{b}\bar{c}\bar{c} $	$1 - h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$	0
$ b\bar{a}\bar{c}\bar{c} $	0	$1 - h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$
$ a\bar{a}\bar{c}\bar{c} $	$\sigma_{AB}/2 + h_{ac}\sigma_{AC}/\delta_{ac} + h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$	$\sigma_{AB}/2 + h_{ac}\sigma_{AC}/\delta_{ac} + h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$
$ b\bar{b}\bar{c}\bar{c} $	$\sigma_{AB}/2 + h_{ac}\sigma_{AC}/\delta_{ac} + h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$	$\sigma_{AB}/2 + h_{ac}\sigma_{AC}/\delta_{ac} + h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$
$ a\bar{a}\bar{c}\bar{b} $	$h_{ac}/\delta_{ac}$	0
$ a\bar{a}\bar{b}\bar{c} $	0	$h_{ac}/\delta_{ac}$
$ b\bar{a}\bar{c}\bar{b} $	0	$-h_{ac}/\delta_{ac}$
$ a\bar{b}\bar{b}\bar{c} $	$-h_{ac}/\delta_{ac}$	0
$ a\bar{a}\bar{b}\bar{b} $	$-h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$	$-h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$

<sup>a</sup> Ground-state singlet and triplet wave functions are constructed by  $\pm$  combinations of the various terms (eq 18).

MO-CI approach,<sup>26</sup> as well as in the conceptually similar VB-CI approach<sup>32,44</sup> (assuming there  $\sigma_{AB} = 0$  and  $h_{ab} = 0$ , that is, neglecting metal–metal over bridge–metal terms). We already showed above how to extract the parameter  $h_{ac}/\delta_{ac}$  from the DFT output files (just below eqs 4 and 5). In the present atomic approach,  $\Delta E_{\text{DCT}}$  can be estimated to be larger than  $\delta_{ac}$  by at least  $U$ .<sup>26</sup> Therefore, the magnitude of the DCT contribution to  $J^{\text{CI}}$  will be mostly damped. The magnitude of  $J^{\text{CI}}$  can be properly computed by evaluating the values of the various parameters involved:  $U$ ,  $\delta_{ac}$  (and  $h_{ab}$ ), within the framework of (DD)CI codes designed for that effect. We chose to follow here another strategy, consisting of deriving alternative expressions for the exchange coupling constant from a “top-down” point of view, starting from explicit magnetic orbitals. All needed parameters will come directly out of the DFT output files.

**Top-Down Derivation.** In what follows, we will express VB singlet and triplet states in terms of magnetic and bridge orbitals (eqs 4, 5, and 12). These states will be further expanded in terms of the elementary singlets and triplets constructed from the orthogonalized atomic orbitals  $\{a, b, c\}$ . This will manifest how these VB-GSs (as well as the VB-BS state for that matter) realize only partial VB-CI expansions. From this “top-down” point of view, these states are formally given by

$${}^{1,3}\Psi_{\text{GS}} \sim \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Phi_A\bar{\Phi}_B\Phi_C\bar{\Phi}_C| \pm |\Phi_B\bar{\Phi}_A\Phi_C\bar{\Phi}_C|) \quad (18)$$

with the “+” sign for the singlet state (“−” for the triplet, respectively) and the upper bar for  $\beta$  spin. In eq 18,  $\{\Phi_A, \Phi_B\}$  stands for the VB magnetic orbitals (eq 4) common to both states. We will further give to the generic VB bridge orbital pair “ $\Phi_C\bar{\Phi}_C$ ” two different forms, depending on whether one starts from triplet (eq 12) or BS (eq 5) bridge orbitals. We therefore derive two alternative expressions  $J_\omega$  ( $\omega = 1, 2$ ) for the exchange coupling constant (the choice of the indices 1 vs 2 will become clear at the end of the derivation).

(i) **Triplet Orbital Based  $J_2$ .** In this first case, we construct both triplet and singlet states only from the triplet state’s magnetic and bridge orbitals (eqs 4 and 12). More explicitly, both the singlet and triplet states (eq 18) are developed in terms of the basic determinants of Table 1. The results of such developments are presented in Table 2. One can then compute their respective

energies. In particular, the variational minimization of the singlet-state energy yields the following relation:

$$\Delta_{\text{gu}} = -U_2 \left( \bar{S} + \frac{h_{ac}^2}{\delta_{ac}^2} \right) = -U_2 \bar{S}_2 \quad (19)$$

where  $\bar{S} = \langle \Phi_A^{\text{BS}} | \Phi_B^{\text{BS}} \rangle$  (eq 6). Plotting  $-\Delta_{\text{gu}}$  as a function of  $\bar{S}_2$  yields an estimate of  $U_2$ . Finally, the exchange coupling constant derived from triplet orbitals only is given by

$$J_2 = 2K_{ab} - U_2 \left( \bar{S} + \frac{h_{ac}^2}{\delta_{ac}^2} \right)^2 = 2K_{ab} + J_2^{\text{AF}} \quad (20)$$

Notice that  $J_2$  is given here without the additional DCT term because we will compare it with computed  $J^{\text{BS}}$  values, devoid of DCT contributions. However, in contrast to eq 17, all needed quantities in eqs 19 and 20 can be extracted from the DFT output files. Finally,  $J_2$  could be directly compared to CI-like values, only with the restriction of these being computed at the same “3 sites–4 electrons” level (CAS+1 h+2 h in DDCI nomenclature<sup>26</sup>).

(ii) **BS Orbital Based  $J_1$ .** As an alternative to  $J_2$ , we now want to derive an exchange coupling constant based only on the BS magnetic and bridge orbitals. In order to construct triplet and singlet states in which the bridge content is symmetrized, we make use of the “perfect-pairing” (PP) approximation<sup>45–47</sup> by replacing  $|\Phi_C\bar{\Phi}_C|$  in eq 18 by  $|\Phi_C\bar{\Phi}_{C_\alpha}(\alpha\beta - \beta\alpha)| \rightarrow |(\Phi_{C_\alpha}\bar{\Phi}_{C_\beta} + \Phi_{C_\beta}\bar{\Phi}_{C_\alpha})|$ . It can then be verified in Table 3 that columns I and II, on the one hand, and columns III and IV, on the other hand, provide for different but complementary contributions to the triplet and singlet wave functions developed in terms of the basic determinants of Table 1. This difference is due to the fact that the BS bridge orbitals (cf. eq 5) are lateralized with respect to  $(a, b)$  (see Figure 1, right). Consequently, the singlet state derived from the BS state is constructed from Table 3 by summing the contributions of the four columns (I + II + III + IV). The corresponding triplet wave function is constructed from Table 3 as (I – II + III – IV), from which one derives analytical expressions for their respective energies. The variational condition applied to the singlet-state energy now yields

$$\Delta_{\text{gu}} - \delta_{ac}m = -U_1 \left( \bar{S} - \frac{h_{ac}\sigma_{AC}}{\delta_{ac}} \right) = -U_1 \bar{S}_1 \quad (21)$$

where  $m = (h_{ac}/\delta_{ac})(\sigma_{AC} + h_{ac}/\delta_{ac})$  and  $\bar{S}$  is given in eq 6. We found numerically that the quantity  $\delta_{ac}m$  is nearly constant and will be of very little consequence to the extraction procedure of  $U_1$  (an independent estimation of  $\delta_{ac}$  is tentatively provided in eq S12 in the Supporting Information). A plot of  $-\Delta_{\text{gu}}$  as a function of  $\bar{S}_1$  yields an estimate of  $U_1$ . The exchange coupling constant derived only from BS orbitals is given (without DCT term) by

$$J_1 = 2K_{ab} - U_1 \left( \bar{S} - \frac{h_{ac}\sigma_{AC}}{\delta_{ac}} \right)^2 = 2K_{ab} + J_1^{\text{AF}} \quad (22)$$

As it turns out, the two procedures above yielding  $J_1$  and  $J_2$  can be summarized in a very synthetic way. The variational condition applied to each of the two singlet-state energies can be recast into a common shape ( $\omega = 1, 2$ ):

$$\Delta_\omega = -U_\omega \bar{S}_\omega \quad (23)$$

where  $\Delta_\omega = \Delta_{\text{gu}} - (2 - \omega)\delta_{ac}m$  and  $\bar{S}_\omega = \sigma_{AB} + 2\mu + \omega m$ . The original “2 sites–2 electrons” quantities  $\Delta_{\text{gu}}$  and  $\bar{S}$  are now

**Table 3.** Decomposition of the VB-BS Molecular-Based Covalent Determinants in Terms of the Basic Atomic Orbital-Based Determinants Defined in Table 1<sup>a</sup>

	I = $ \Phi_A\bar{\Phi}_B\Phi_{C_n}\bar{\Phi}_{C_n} $	II = $ \Phi_B\bar{\Phi}_A\Phi_{C_n}\bar{\Phi}_{C_n} $	III = $ \Phi_A\bar{\Phi}_B\Phi_{C_n}\bar{\Phi}_{C_n} $	IV = $ \Phi_B\bar{\Phi}_A\Phi_{C_n}\bar{\Phi}_{C_n} $
$ \bar{a}\bar{b}\bar{c} $	$1 - \sigma_{AC}^2$	0	$1 - \sigma_{AC}^2 - 2h_{ac}\sigma_{AC}/\delta_{ac} - 2h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$	0
$ \bar{b}\bar{a}\bar{c} $	0	$1 - \sigma_{AC}^2$	0	$1 - \sigma_{AC}^2 - 2h_{ac}\sigma_{AC}/\delta_{ac} - 2h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$
$ \bar{a}\bar{a}\bar{c} $	$\sigma_{AB}/2$	$\sigma_{AB}/2$	$\sigma_{AB}/2 + h_{ac}\sigma_{AC}/\delta_{ac} + h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$	$\sigma_{AB}/2 + h_{ac}\sigma_{AC}/\delta_{ac} + h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$
$ \bar{b}\bar{b}\bar{c} $	$\sigma_{AB}/2$	$\sigma_{AB}/2$	$\sigma_{AB}/2 + h_{ac}\sigma_{AC}/\delta_{ac} + h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$	$\sigma_{AB}/2 + h_{ac}\sigma_{AC}/\delta_{ac} + h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$
$ \bar{a}\bar{a}\bar{b} $	$-\sigma_{AC}$	0	$h_{ac}/\delta_{ac}$	0
$ \bar{a}\bar{b}\bar{b} $	0	$-\sigma_{AC}$	0	$h_{ac}/\delta_{ac}$
$ \bar{b}\bar{a}\bar{b} $	0	$\sigma_{AC}$	0	$-h_{ac}/\delta_{ac}$
$ \bar{a}\bar{b}\bar{b} $	$\sigma_{AC}$	0	$-h_{ac}/\delta_{ac}$	0
$ \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{b} $	$-\sigma_{AC}^2$	$-\sigma_{AC}^2$	$-h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$	$-h_{ac}^2/\delta_{ac}^2$

<sup>a</sup> Ground-state singlet and triplet wave functions are constructed by  $\pm$  combinations of the various terms (eq 18).

**Table 4.** DFT (B3LYP) Parameters and Exchange Coupling Constants for Hydroxo-Bridged Copper(II) Dimers as a Function of the Cu–O–Cu Angle  $\theta$  (deg)<sup>a</sup>

$\theta$	$\Delta_{gu}$ (eV)	$\bar{S}$	$h_{ac}/\delta_{ac}$	$\sigma_{AC}$	$\bar{S}_1$	$\bar{S}_2$	$J_1^{AF}$	$J_2^{AF}$	$J^{BS}$	$J^{exp}$
110.6	0.903	-0.271	0.422	-0.094	-0.231	-0.093	-1963	-392	-1866	-990
108.6	0.842	-0.256	0.415	-0.092	-0.218	-0.084	-1748	-320	-1642	-837
106.6	0.776	-0.240	0.410	-0.091	-0.203	-0.072	-1516	-235	-1405	-684
104.6	0.718	-0.227	0.404	-0.088	-0.191	-0.064	-1342	-186	-1220	-531
102.6	0.657	-0.212	0.399	-0.086	-0.178	-0.053	-1165	-127	-1033	-378
100.6	0.590	-0.197	0.395	-0.084	-0.164	-0.041	-989	-76	-838	-225
98.6	0.532	-0.183	0.390	-0.081	-0.151	-0.031	-839	-44	-687	-72
96.6	0.469	-0.168	0.387	-0.078	-0.138	-0.018	-700	-15	-524	81
94.6	0.415	-0.155	0.382	-0.075	-0.126	-0.009	-584	-4	-401	234
92.6	0.356	-0.141	0.379	-0.071	-0.114	0.003	-478	0	-281	387
90.6	0.301	-0.127	0.376	-0.068	-0.101	0.014	-375	-9	-178	540

<sup>a</sup>  $J_{\omega}$  values are given in  $\text{cm}^{-1}$ , and  $J_{\text{exp}}$  values are extrapolated from a fit of the experimental data for nearly planar complexes.

corrected within the present “3 sites–4 electrons” derivation by the bridge-only related quantity  $m$  and become  $\Delta_{\omega}$  and  $\bar{S}_{\omega}$ , respectively. It is therefore interesting that both sets of formulas (for  $\omega = 1, 2$ ) only differ in the quantification of the bridge content, as expected. Finally, the energy difference between the optimized singlet and triplet gives the exchange coupling constant  $J_{\omega}$ :

$$J_{\omega} = 2K_{ab} - U_{\omega}\bar{S}_{\omega}^2 = 2K_{ab} + J_{\omega}^{AF} \quad (24)$$

Setting  $\omega = 1$  in eqs 23 and 24 yields eqs 21 and 22 ( $\omega = 2$  yields eqs 19 and 20). Equation 24 is strongly reminiscent of Noodleman’s equation (see item iv in the Introduction). Its form reflects (and we verified it in each case) that the energy of a given BS state is exactly halfway between those of the corresponding triplet and singlet states.

The question now arises as to which (if any) of the two constants  $J_{\omega}$  ( $\omega = 1, 2$ ) best describes the magnitude of the DFT–BS-computed  $J^{BS}$  coupling.

## DFT RESULTS

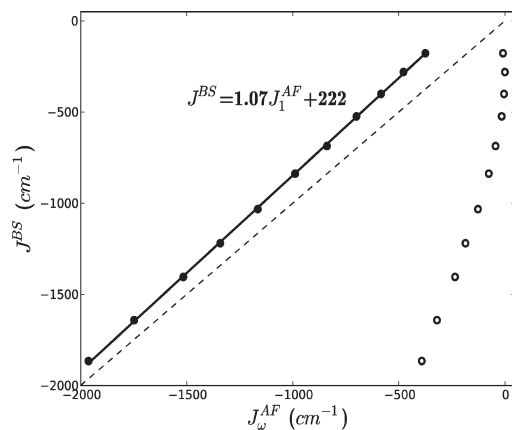
**Methodology.** All DFT calculations have been performed with the ADF 2009 package.<sup>48–53</sup> We use the B3LYP XC potential<sup>54,55</sup> with a triple- $\zeta$  basis set throughout. The procedure yielding the VB magnetic orbitals  $\{\Phi_A, \Phi_B\}$  has been described in the first paper of the series. The quantity  $\bar{S} = \langle \Phi_A^{BS} | \Phi_B^{BS} \rangle$  is

computed straightforwardly from the ADF output file as  $\bar{S} = \sum_i \sum_j c_A^i c_B^j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$  with  $\Phi_A^{BS} = \sum_i c_A^i \varphi_i$  and  $\Phi_B^{BS} = \sum_j c_B^j \varphi_j$ . Here,  $\{\varphi_i\}$  represents the basic Slater atomic orbitals over which the magnetic orbitals are developed. The atomic orbital overlaps  $\sigma_{AC} = \langle A | C \rangle$  ( $A = \text{“d”}$  for the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ion and  $C = \text{“p”}$  for the symmetry-adapted bridge orbital) as well as the ratio  $c_C/c_A$  of their respective coefficients in the NO-VB magnetic orbital  $\Phi_A \approx c_C C + c_A A$  (+ other terms ...) are directly extracted from the ADF triplet and BS output files. Homemade codes have been written to extract all needed parameters.

**Copper(II) Dimers.** *Examples Suited for the “3 Sites–4 Electrons” Model.* All of the data pertaining to analysis of the ideally symmetrized and planar hydroxo-bridged copper(II) dimer  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  are reported in Table 4. The Cu–O distance is kept constant at 1.977 Å as is the Cu–N distance (2.020 Å). We only vary the Cu–O–Cu angle  $\theta$ . Equivalent data are reported in the Supporting Information for azido- (section B1), methoxo- (section B2), and aquo-bridged (section B3) species.

We first plot  $\Delta_{\omega}$  values for the hydroxocopper dimer as a function of  $\bar{S}_{\omega}$  (see eqs 19, 21, and 23 and Figure S6 in the Supporting Information), which yields  $U_1 = 4.56$  eV and  $U_2 = 5.62$  eV. We then report these values in the corresponding eqs 20, 22, and 24 to estimate the antiferromagnetic part of  $J_{\omega}$  and plot it *without further adjustment* against the DFT-computed  $J^{BS}$  (Figure 2; the equivalent figure combining all of the plots pertaining to the four idealized copper dimers studied in the





**Figure 2.** BS exchange coupling constant  $J^{\text{BS}}$  as a function of the antiferromagnetic part of  $J_{\omega}^{\text{AF}}$  (filled circles for  $\omega = 1$  and empty circles for  $\omega = 2$ ). The dashed line corresponds to the identity  $J^{\text{BS}} = J_{\omega}^{\text{AF}}$ .

present work is reported in Figure S7 in the Supporting Information).

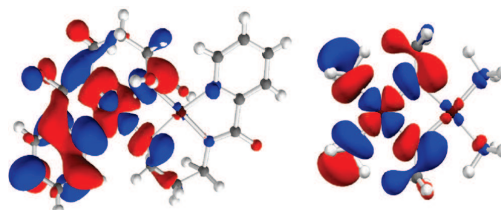
- For  $\omega = 1$ , the slope is close enough to unity (1.07) and the intercept of  $222 \text{ cm}^{-1}$  is interpreted as the ferromagnetic  $2K_{\text{ab}}$  contribution. Notice that these (“3 sites–4 electrons”) values of  $U_1$  and  $2K_{\text{ab}}$  are close to those reported in the first paper of the series within a “2 sites–2 electrons” framework where  $U^{\text{eff}}$  was, however, only an effective fit parameter resulting from  $J^{\text{BS}} = f(S^2)$ .
- For  $\omega = 2$ , the  $J_2^{\text{AF}}$  values versus  $J^{\text{BS}}$  are very different and the amplitude of variation of  $J_2$  is much smaller than that of  $J^{\text{BS}}$ . Simply put, Figure 2 shows that  $J_1$  reproduces the  $J^{\text{BS}}$  values, whereas  $J_2$  does not. Following the same procedure, we calculated  $U_{\omega}$  and  $J_{\omega}^{\text{AF}}$  values for various ideally symmetric copper(II) dimer bridges  $[\text{Cu}_2(\text{X})_2(\text{NH}_3)_4]^{n+}$ . In Table 5, values for  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $2K_{\text{ab}}$  and the slopes are reported (the case of the chloro-bridged dimer will be discussed in the Appendix).

To this collection, we also added a “real” copper(II) dimer,<sup>56</sup>  $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{H}_2\text{O}$ , bridged by  $\text{L} = \text{N-picolinoyl-3-amino-1-propanol}$  (papen; see Figure 3). Its Cu–O–Cu angle value is  $98.3^\circ$ , and the exchange coupling constant measured experimentally for this hydrated compound is  $-128 \text{ cm}^{-1}$ , although that value is not derived from a binuclear formulation of the magnetic susceptibility but from an approximate tetrameric ring formulation. When starting from such a “real” system, the strategy consists of drawing a limited magnetostructural correlation in order to get  $U_{\omega}$  values (DFT data in section B4 in the Supporting Information). Starting from the X-ray crystallographic geometry, we generated four additional geometries by moving both Cu atoms symmetrically along the Cu–Cu axis, bringing them further away from, and closer to, one another (step:  $0.05 \text{ \AA}$ ). In this case,  $U_1 = 1.54 \text{ eV}$  and  $U_2 = 1.73 \text{ eV}$ . Plotting  $J^{\text{BS}}$  as a function of  $J_1$  yields a slope of 1.17 and an intercept value  $2K_{\text{ab}}$  of  $174 \text{ cm}^{-1}$ . Notice that both  $U_{\omega}$  values are smaller for this real dimer than for the corresponding methoxo-idealized one because of the additional expansion of the magnetic orbital toward the pyridine ring in the former case (Figure 3). Next, we can compare

**Table 5.** Parameters Derived for Various Copper(II) Dimers at the B3LYP Level (See Figures 2 and S1–S5 in the Supporting Information for Fits and Tables S1–S5 in the Supporting Information for DFT Data)<sup>a</sup>

bridge	$U_1$ (eV)	slopes	$2K_{\text{ab}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$U_2$ (eV)
hydroxo	4.56	1.07	222	5.62
azido	3.84	1.05	878	4.21
methoxo	4.44	1.00	378	6.08
aquo	4.34	1.15	28	4.32
papen	1.54	1.17	174	1.73
chloro	6.56	0.86	818	2.01

<sup>a</sup>Slopes are extracted from the fit of  $J^{\text{BS}}$  as a function of  $J_1^{\text{AF}}$ .



**Figure 3.** Representation of the ( $\beta$ -spin-unrestricted) LUMOs mirroring the SOMOs for the “real” papen (left) and idealized methoxo (right) copper dimers (B3LYP). The isosurface value is set to  $0.02 \text{ au}$ .

the computed  $J^{\text{BS}}$  value of the original geometry ( $-424 \text{ cm}^{-1}$ ) with that measured experimentally:  $-128 \text{ cm}^{-1}$ . A rough reduction factor of 2 applied to  $J^{\text{BS}}$  would bring the computed value closer to the experimental one. Finally, for a Cu–O–Cu angle of  $98.3^\circ$ , the extrapolation of the magnetostructural correlation curve (cf. the first paper of the series) for experimental (nearly planar) alkoxo-bridged copper(II) dimers predicts a ferromagnetic exchange coupling constant of  $248 \text{ cm}^{-1}$ . The difference between the measured ( $-128 \text{ cm}^{-1}$ ) and extrapolated ( $248 \text{ cm}^{-1}$ ) values is not due to the presence of the water molecules because the anhydrous version of the papen-bridged copper dimer (all other structural data being conserved) yields  $J^{\text{BS}} = -441 \text{ cm}^{-1}$ . This illustrates the sensitivity of the measured or computed exchange coupling constants to the geometries of the complexes (here, nearly planar versus distorted papen). To conclude this section about copper(II) dimers, in all of these cases, we found that only the analytical  $J_1$  constant constructed from the BS MOs satisfyingly reproduces the magnetostructural features of the corresponding DFT-computed  $J^{\text{BS}}$  values.

## DISCUSSION

In the previous sections, we derived two analytical expressions for the exchange coupling constant  $J_{\omega}$  (eqs 20, 22, and 24 with  $\omega = 1, 2$ ).  $J_1$  is obtained by expressing triplet- and singlet-state wave functions and energies from DFT–BS orbitals only (cf. Figure 1, right). For that, we used the PP method for the bridge. By contrast,  $J_2$  results from the sole use of the triplet state, magnetic and bridge mutually orthogonal orbitals (Figure 1, left). Notice that, in both cases, the same NO–VB magnetic orbitals enter in eq 18. The source of the difference between  $J_1$  and  $J_2$  lies, therefore, only in the description of the bridge. However, both  $J_1$  and  $J_2$  differ from  $J^{\text{CI}}$  (eq 17) in that they both

(in their own way) realize *partial* atomic CI expansions, whereas  $J^{\text{CI}}$  is derived from a *full* CI expansion via the matrix in eq 14. Finally, a computed DFT–BS value  $J^{\text{BS}} = 2(E_{\text{BS}} - E_{\text{T}})$  is conceptually hybrid in the sense that both DFT triplet and BS state energies differ not only because of physically sound LMCT/MMCT mechanisms but mainly because of an unphysical symmetry breaking of the bridge orbitals inherent to the unrestricted DFT–BS methodology. Therefore,  $J^{\text{BS}}$  is not strictly speaking an exchange coupling constant.

**Computed  $J_{\text{BS}}$  Values Reproduced by  $J_1$ .** The analytical expression of  $J_1$  explicitly contains LMCT and MMCT contributions but neither DCT nor intra/inter-spin-polarization terms. In addition to such quantities defined in the first paper of the series as the intersite delocalization parameter  $\mu$  and the DFT–BS magnetic overlap  $\bar{S}$ , we extracted from DFT calculations specific parameters (ratio  $h_{ac}/\delta_{ac}$  and atomic orbital overlaps  $\sigma_{AB}$  and  $\sigma_{AC}$ ) suitable for our “3 sites–4 electrons”. By applying our analytical model to various copper dimers, we verified that, in each case,  $J_1$  reproduces correctly the variation of  $J^{\text{BS}}$  (slope close to unity). We, therefore, validate a posteriori the minimal physics required by the BS methodology.<sup>2</sup> Moreover, plotting  $J^{\text{BS}}$  as a function of  $J_1^{\text{AF}}$  yields the intercept values reported in Table 5, which are interpreted as the residual ferromagnetic constant  $2K_{ab}$ .

We further verified that the agreement between  $J_1$  and  $J^{\text{BS}}$  does not depend on the percentage of HF exchange mixed into the XC potential. It can be seen in Figure S8 in the Supporting Information (see also Tables S8 and S9 in the Supporting Information) drawn for the hydroxo-bridged copper(II) dimer that, from 20% to 50% HF, the slopes remain close to unity. Moreover, as can be expected, the  $2K_{ab}$  estimations decrease with an increase in the percent of HF as the magnetic orbitals retreat toward the copper sites.

**$J_2$  as a First Step toward Experimental Values.** The expression of  $J_2$  contains the same physics as that of  $J_1$  (i.e., LMCT and MMCT), but it is developed on a different (triplet bridge) orbital basis. The magnitude of  $J_2$  is much smaller than that of  $J_1 \approx J^{\text{BS}}$ . This means that the energy of the singlet state estimated from the DFT triplet-state orbitals and yielding  $J_2$  is higher than that of the singlet state corresponding to  $J_1$  and derived from BS orbitals. This is most probably related to the fact that, in the computed BS state, the breaking of the bridge symmetry offers an additional degree of liberty (with respect to the triplet state), leading to an extra stabilization of the BS state. The comparison between CI-calculated  $J$  values using either triplet or singlet MOs has been reported in the literature.<sup>35</sup> The values are somewhat different at the CAS-CI level but much less contrasted than the differences reported here between  $J_1$  and  $J_2$ . This shows more that the difference between  $J_1$  and  $J_2$  is not mechanistic, as Noodleman’s BS formalism is physically sound, but is artificially caused by the unrestricted DFT–BS methodology.

Numerically, we expect the magnitude of  $J_2$  to be closer to those computed at the CAS+S level. In effect, post-self-consistent-field (SCF) CAS calculations start from the triplet state’s orbitals, as does  $J_2$  in our derivation. Therefore, were the DFT orbitals suited for such a purpose,  $J_2$  would constitute the first term to which other post-DFT contributions (DCT, intra/interligand spin polarization, etc.) could be added by perturbation in order to (hopefully) reach experimental values. In this way, from our “top-down” approach, we derive an analytical expression of the DCT contribution  $-8h_{ac}^4/\delta^3(1 - \Delta E_{\text{DCT}}/4\delta_{ac})$  to be added to  $J_2$ . This last expression shows a crucial

dependence in the ratio  $\Delta E_{\text{DCT}}/4\delta_{ac}$ . However, we do not yet have a clear-cut procedure to evaluate the  $\Delta E_{\text{DCT}}$  quantity as well as  $\delta_{ac}$  (see, however, eq S12 in the Supporting Information).

There are still conceptual differences between our approach yielding  $J_2$  and CAS or post-CAS (i.e., DDCI) procedures. In effect, we expressed all NO-VB orbitals (eqs 4, 5, and 10–12) and basic singlets (Table 1) in terms of orthogonalized atomic orbitals  $\{a, b, c\}$  (our building bricks). As a consequence, the physical content of  $J_2$  is explicitly built at the atomic orbital level and, therefore, resembles other VB-CI approaches,<sup>22,44</sup> where, for example, atomic-based DCT terms appear explicitly. By contrast, in the minimal “active space” of a DDCI calculation, all interatomic charge-transfer contributions definable for a given active space are implicitly taken into account during the SCF calculation, yielding the triplet (or singlet) state. This procedure yields magnetic (antibonding) and corresponding bridge (bonding) orbitals, which, in turn, become the elementary bricks of subsequent post-SCF perturbation contributions. As a consequence, the residual orbital-based DCT contributions (called “2 h” in Malrieu et al.’s terminology) resulting from other bridge orbitals are expected to be small due to Brillouin’s theorem.<sup>26</sup>

Finally, the CAS/DDCI methods developed by Malrieu et al. do a very fine job in reproducing experimental values, and we do not see yet how to rival such theories with our DFT tools because (to start with) of the intrinsic limitations of the BS methodology listed in the Introduction. As a consequence, the focus of the present work was rather to give an analytical expression to  $J^{\text{BS}}$  within the minimal “3 sites–4 electrons” framework, opening the way for a better understanding of the physics involved in an actual DFT–BS calculation.

## CONCLUSIONS

Despite its apparent conceptual deficiencies, the BS methodology is still surprisingly robust and convenient to reproduce experimental trends and to yield insights into some of the exchange mechanisms involved in the process, especially basic and fundamental MMCT and LMCT terms. It has to remain clear, however, that the BS state, constructed as it is from NO-VB orbitals, when expanded into orthogonalized (atomic or molecular) orbitals in a “top-down” procedure (eq 18), realizes only a partial CI optimization. By contrast, the “bottom-up” approach (eq 14) provides a full CI expansion for both the triplet and singlet states.

Usually, a BS state is thought as resulting from the symmetry breaking of the magnetic orbitals. We showed, however, in the present work that the bridge orbital symmetry of the triplet state (eqs 9 and 12) is artificially broken in the BS state (eqs 2 and 5). As a consequence, the DFT-computed  $J^{\text{BS}}$  is not *stricto sensu* an exchange coupling constant because the BS state does not exhibit physically sound bridge orbitals (cf. Figure 1). To the best of our knowledge, it is the first time that the symmetry breaking of the bridge orbitals is shown to have such an impact on the magnitude of  $J^{\text{BS}}$ . This effect, therefore, contributes to the overestimation of  $J^{\text{BS}}$  compared to experimental values, in addition to other effects already mentioned.

We showed, however, that it is still possible to derive a highly significant analytical expression  $J_1$  (eq 22) numerically matching the DFT-computed  $J^{\text{BS}}$  for various copper(II) dimers suitable for a NO-VB description. The linear fits of  $J^{\text{BS}}$  as a function of  $J_1^{\text{AF}}$  work with slopes near 1 and ferromagnetic terms as intercepts for

several systems over a range of bridge geometries (angles), moreover using different DFT hybrid functions from 20% to 50% HF mixtures. We thus now have a fair idea of what  $J^{\text{BS}}$  means in terms of a VB-Cl expansion. The corresponding true exchange coupling constant  $J_1$  has been constructed only from the DFT-BS state using the same magnetic and bridge orbital basis. However, by construction,  $J_1$  incorporates the same defect as  $J^{\text{BS}}$  at the level of the bridge.

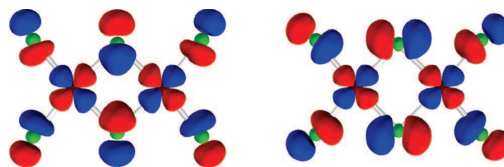
One may still think that the problem at stake, that is the fact that the unrestricted DFT-BS method yields exchange coupling constants of usually too large magnitude, is more with finding the physically correct DFT than with the BS method itself. On the one hand, some authors<sup>57,58</sup> have remarked that the BS state can be seen as an artifact whose existence is due to our lack of knowledge of the exact XC potential. Were this exact XC potential known, the BS state would either not exist or be at best an excited state (i.e., the ground state would be the true singlet state for antiferromagnetic systems). On the other hand, for a given (as of yet approximate) XC potential and resulting BS state, there is a basic difference between the BS state, as it is described from a formal point of view,<sup>1,2</sup> and the actual unrestricted DFT-BS state, as it comes out of a calculation. That difference lies at the level of the bridge orbitals and has a large impact on computed  $J^{\text{BS}}$  values. As of yet, we do not see a way around that defect in the unrestricted DFT-BS methodology itself. We still hope that our analysis represents a good start toward further progress.

From a pragmatic point of view, it seems that the combined use of the B3LYP XC potential with an empirical reduction factor of 2 of the magnitude of  $J_1 \approx J^{\text{BS}}$  works just fine for a wide range of spin-coupled copper(II) complexes.<sup>27</sup> The source of this drastic measure is supposedly linked to the so-called SIE, that is the nonexact compensation between (exact) Coulombic and (approximate) exchange energies designed to remove the electron self-interaction energy.<sup>57,58</sup> The tools we developed in the present paper (especially  $J_1$  versus  $J_2$ ) will allow us to distinguish between pure DFT (i.e., SIE) and BS methodology (i.e., bridge) problems (manuscript in preparation).

Concerning our expression  $J_2$  (eq 20; possibly with some DCT contribution), we have applied it to ideally symmetrical ( $C_{2v}$ ) and chemically simple ( $\text{NH}_3$  terminal ligands) copper dimers (cf. Table 4 and sections B1-B3 in the Supporting Information). These values cannot be compared directly to those derived from experimental correlations drawn for realistic complexes exhibiting lower symmetries and richer chemistry (the case of the papen copper dimer treated above). It would be necessary to compare numerically our  $J_2$  values with CAS(+1 h+2 h)/CAS+S values for the same set of ideal systems and, ultimately, with DDCI values. This part is already in progress through a collaboration.

#### APPENDIX: EXTENSION OF THE FORMALISM

In the previous formalism, we only considered one bridge  $c$  orbital belonging to the *gerade* SOMO symmetry in order to keep the derivations as simple as possible. By the generic term " $c$ ", we meant the symmetry-adapted linear combination of bridge ( $s$  and  $p$ ) atomic orbitals interacting with the "+" combination of copper ninth  $d$  orbitals yielding the *gerade* triplet SOMO. It is possible, however, to treat in the very same way the other *ungerade* SOMO symmetry. The generic bridge orbital will be labeled " $d$ ". We give here only a few key expressions derived at



**Figure 4.** Representation of the two ( $\beta$ -spin-unrestricted) LUMOs mirroring the two SOMOs for a  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  dimer computed with B3LYP. The isosurface value is set to 0.04 au, and the bridge angle  $[\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}]$  is  $89^\circ$ .

what we now call the "3 sites-6 electrons" level. Some details of the derivation are furnished as section A4 in the Supporting Information. The DFT-BS magnetic orbital overlap  $\bar{S}$  is now expressed to the second order as (cf. eq 6)

$$\bar{S} = \sigma_{AB} + 2\mu + \left( \frac{2h_{ac}\sigma_{AC}}{\delta_{ac}} + \frac{h_{ac}^2}{\delta_{ac}^2} \right) - \left( \frac{2h_{ad}\sigma_{AD}}{\delta_{ad}} + \frac{h_{ad}^2}{\delta_{ad}^2} \right) \quad (25)$$

and the triplet SOMO gap  $\Delta_{\text{gu}}$  becomes (cf. eq 13)

$$\Delta_{\text{gu}} = 2h_{ab} + \frac{2h_{ac}^2}{\delta_{ac}} - \frac{2h_{ad}^2}{\delta_{ad}} \quad (26)$$

For both symmetries, the product  $h\sigma < 0$  and setting aside  $h_{ab} \leftrightarrow \sigma_{AB} + 2\mu$  in eqs 25 and 26, we verify that both  $\bar{S}$  and  $\Delta_{\text{gu}}$  cancel when  $c$  and  $d$  weigh equivalently in the two magnetic orbitals. These analytical "3 sites-6 electrons" expressions are relevant for a proper description of the exchange phenomenon within, for example, copper(II) dimers bridged by  $\mu$ -chloro moieties. We tested this last model and show in Figure 4 a representation of the two triplet SOMOs, each selecting the corresponding symmetry-adapted bridge orbitals: the  $3p_y$  (+3s) chloride orbital interacts with the metallic ( $d_a - d_b$ ) combination and the  $3p_z$  orbital with the ( $d_a + d_b$ ) combination.

We derived the appropriate formula for the exchange coupling constants: in  $\Delta_{\omega}$  (cf. eq 23),  $\delta_{acm}$  is replaced by  $(\delta_{ac}m_{ac} - \delta_{ad}m_{ad})$ , while in  $\bar{S}_{\omega}$ ,  $m$  is replaced by  $m_{ac} - m_{ad}$ . The form of eq 24 is, however, left unchanged. All needed data are given in section B5 in the Supporting Information. As for the chloro-bridged copper(II) dimers,  $J_1$  fairly reproduces  $J^{\text{BS}}$  (slope of 0.85), whereas  $J_2$  does not. In the first case, the numerical agreement is not perfect because of the fact that it is more difficult to quantify the result of the difference between  $z$  and  $y$  partially compensating terms. Moreover, while the chlorine  $3p_z$  orbital is almost the sole contributor to the *gerade* SOMO, such is not the case within the *ungerade* symmetry, containing a mixture of chlorine  $3s$  and  $3p_y$  orbitals. A proper analytical treatment of such a mixture turned out to be too cumbersome, even after predefining such a mixture in the DFT calculations via a fragment approach, as is possible with ADF. We therefore did not pursue such a course. Still,  $J_1$  is much closer to  $J^{\text{BS}}$  than  $J_2$ , which is what we wanted to show.

#### ASSOCIATED CONTENT

**Supporting Information.** Supplements to the theoretical formalism, DFT results for copper dimers, and miscellaneous



results. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: nicolas.onofrio@cea.fr (N.O.), jean-marie.mouesca@cea.fr (J.-M.M.).

## REFERENCES

- (1) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737–5743.
- (2) Noodleman, L.; Davidson, E. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131–143.
- (3) Noodleman, L.; Case, D. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 423–458.
- (4) Hart, J.; Rappé, A.; Gorun, S.; Upton, T. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6264–6269.
- (5) Ciofini, I.; Daul, C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 187–209.
- (6) Soda, T.; Kitagawa, Y.; Onishi, T.; Takano, Y.; Shigeta, Y.; Nagao, H.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223–230.
- (7) Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, P.; Malrieu, J. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7860–7866.
- (8) Neese, F. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526–563.
- (9) Onofrio, N.; Mouesca, J.-M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6149–6156.
- (10) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122–11129.
- (11) Rodriguez-Forteza, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3769–3778.
- (12) Triki, S.; Gomez-Garcia, C.; Ruiz, E.; Sala-Pala, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5501–5508.
- (13) Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 861–869.
- (14) Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2091–2097.
- (15) Hu, H.; Zhang, D.; Liu, Y.; Liu, C. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 370–375.
- (16) Bencini, A.; Totti, F. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *101*, 819–825. 10th International Conference on the Applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics, Brussels, Belgium, Sept 5–12, 2003.
- (17) Li, L.; Liao, D.; Jiang, Z.; Mouesca, J.-M.; Rey, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7665–7670.
- (18) Desplanches, C.; Ruiz, E.; Rodriguez-Forteza, A.; Alvarez, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5197–5205.
- (19) Monari, A.; Maynau, D.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 044106.
- (20) Zaanen, J.; Sawatzky, G. *Can. J. Phys.* **1987**, *65*, 1262–1271.
- (21) Shen, Z.; Allen, J.; Yeh, J.; Kang, J.; Ellis, W.; Spicer, W.; Lindau, L.; Maple, M.; Dalichaouch, Y.; Torikachvili, M.; Sun, J.; Geballe, T. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 8414–8428.
- (22) Tuzcek, F.; Solomon, E. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2850–2862.
- (23) Eskes, H.; Jefferson, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 9788–9798.
- (24) Suaud, N.; Lepetit, M. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 402–409.
- (25) Weihe, H.; Gudel, H.; Toftlund, H. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1351–1362.
- (26) Calzado, C.; Cabrero, J.; Malrieu, J.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2728–2747.
- (27) Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cano, J.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164110.
- (28) Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Broer, R.; Filatov, M.; Harrison, N.; Illas, F.; Malrieu, J.; Moreira, I. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 107101.
- (29) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 107102.
- (30) van Oosten, A.; Broer, R.; Nieuwpoort, W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 207–212.
- (31) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391–1400.
- (32) Cabrero, J.; Calzado, C.; Maynau, D.; Caballol, R.; Malrieu, J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8146–8155.
- (33) Neese, F. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 781–785. Spring Meeting of the European Materials Research Society (EMRS), Strasbourg, France, June 10–13, 2003.
- (34) Calzado, C.; Cabrero, J.; Malrieu, J.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3985–4000.
- (35) Calzado, C. J.; Angeli, C.; Taratiel, D.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 044327.
- (36) Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33–43.
- (37) Calzado, C. J.; Angeli, C.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *126*, 185–196.
- (38) Kahn, O.; Briat, B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1976**, *72*, 268–281.
- (39) Girerd, J.; Journaux, Y.; Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *82*, 534–538.
- (40) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993.
- (41) Mouesca, J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10505–10511.
- (42) Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M. H. *Orbital Interactions in chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1985.
- (43) Hay, P.; Thibeault, J.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884–4899.
- (44) Tuzcek, F.; Solomon, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6916–6924.
- (45) Hunt, W.; Hay, P.; Goddard, W. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 738–748.
- (46) Schultz, P.; Messmer, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10938–10942.
- (47) Voorhis, T.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5633–5638.
- (48) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41–51.
- (49) Baerends, E. J.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 52–59.
- (50) Baerends, E.; Ros, P. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *12*, 169–190.
- (51) Bickelhaupt, F.; Baerends, E.; Ravenek, W. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 350–354.
- (52) Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651–667.
- (53) Velde, G.; Baerends, E. *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84–98.
- (54) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (55) Becke, A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- (56) Bertrand, J.; Fujita, E.; Eller, P. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2067–2071.
- (57) Cremer, D. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1899–1940.
- (58) Rudra, I.; Wu, Q.; Van Voorhis, T. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 024103.

# Application à des systèmes complexes

## Sommaire

---

<b>5.1 Étude de polymères magnétiques . . . . .</b>	<b>203</b>
5.1.1 Résultats expérimentaux . . . . .	203
5.1.2 Calculs DFT et mécanique moléculaire . . . . .	204
5.1.2.1 Méthodologie . . . . .	206
5.1.2.2 Résultats . . . . .	206
5.1.3 Modèle ferromagnétique . . . . .	209
5.1.3.1 Formalisme . . . . .	209
5.1.3.2 Application . . . . .	210
5.1.4 Conclusion et perspectives . . . . .	213
<b>5.2 Grilles de Cuivre . . . . .</b>	<b>225</b>
5.2.1 Résultats expérimentaux . . . . .	225
5.2.2 Calculs DFT . . . . .	227
5.2.2.1 Méthodologie . . . . .	227
5.2.2.2 Les grilles L3 et L4 . . . . .	227
5.2.2.3 Analyse géométrique de L3 et L4 . . . . .	227
5.2.2.4 Discussion et perspectives . . . . .	231
<b>5.3 Systèmes multi-spins . . . . .</b>	<b>237</b>
5.3.1 Méthodologie . . . . .	237
5.3.2 Temfumo et modèle 1 . . . . .	238
5.3.3 Analyse avec le potentiel B3LYP . . . . .	240
5.3.4 Analyse des orbitales magnétiques . . . . .	241
5.3.5 Conclusion provisoire . . . . .	241

---



**C**ETTE dernière partie est dédiée aux différentes collaborations effectuées durant mon travail de thèse. Ces collaborations sont en partie en cours avec, au bilan, un premier papier soumis au journal *Physical Chemistry Chemical Physics* (partie **5.1** consacrée aux polymères magnétiques), un deuxième papier en cours d'écriture (partie **5.2** dédiée aux grilles à quatre atomes de cuivre(II)). La troisième partie (partie **5.3**) consacrée à l'étude de systèmes multi-spins reste pour le moment inachevée et en suspens dû au décès récent de son principal animateur, Paul Rey († 17 mai 2011). Ces travaux permettaient d'équilibrer la première partie de la thèse, plus théorique et dont les calculs ont été, pour l'essentiel, appliqués à des molécules modèles idéalisées (pour faciliter la description analytique formelle et le paramétrage via les calculs DFT). On trouvera donc ici des applications plus conventionnelles de la méthodologie de la symétrie brisée. Mais on en verra aussi l'avantage, à savoir le fait de pouvoir vérifier ou prédire des propriétés magnétiques pour des objets de grande taille (cf. les grilles), ce qui n'est pas pensable à l'heure actuelle avec des méthodes post-HF sophistiquées.

## 5.1 Étude de polymères magnétiques

Nous nous sommes intéressé jusqu'à présent dans cette thèse à des composés inorganiques présentant des propriétés magnétiques. Rappelons toutefois que des composés uniquement radicalaires organiques à haut spin font aussi l'objet d'intenses recherches dans le but de concevoir des ferro-aimants organiques [1]. C'est dans ce cadre qu'une collaboration avec Vincent Maurel, Serge Gambarelli, Mohammad Jouni, Gérard Desfonds, Lionel Dubois, Jean-François Jacquot (INAC/SCIB), David Djurado (INAC/SPRAM) et Irena Kulszewicz-Bajer, Piotr Baran (Université de Varsovie) consistait à étudier les propriétés magnétiques de polyarylamine dopées, le dopage oxydatif servant à la génération des radicaux. Nous commencerons par l'étude de composés expérimentaux auxquels nous confronterons ensuite les résultats calculés. Puis nous proposerons un modèle basé sur la quantification de la composante ferromagnétique ainsi que son application à de petites molécules organiques.

### 5.1.1 Résultats expérimentaux

Le choix des polyarylamines comme unités de base se justifie par la bonne stabilité du radical aminium correspondant. De plus, le coupleur meta-phénylène semble être un coupleur ferromagnétique robuste. Dans la littérature, on trouve cependant que le taux de dopage pour des polyarylamines branchées n'excède pas les 70% [2, 3, 4]. C'est pourquoi les chimistes se sont tournés vers des polymères linéaires qui sont plus solubles et donc plus facilement oxydables de par la gêne stérique plus faible. Notre étude s'est portée alors sur les polymères PA1 et PA2 ainsi que deux dimères, C2 cyclique et D2 linéaire (**Fig. 5.1**).

La méthode de spectroscopie de nutation par RPE pulsée (*Pulsed-EPR nutation spectroscopy*) permet de trier les espèces paramagnétiques dans un échantillon en fonction de leur état de spin électronique. C'est cette méthode qui est utilisée dans le laboratoire SCIB/LRM (Vincent Maurel, Serge Gambarelli et Mohammad Jouni) pour contrôler le taux de dopage des différentes espèces chimiques au cours de l'expérience. Comme nous pouvons le voir sur la figure **5.2** (gauche, haut),

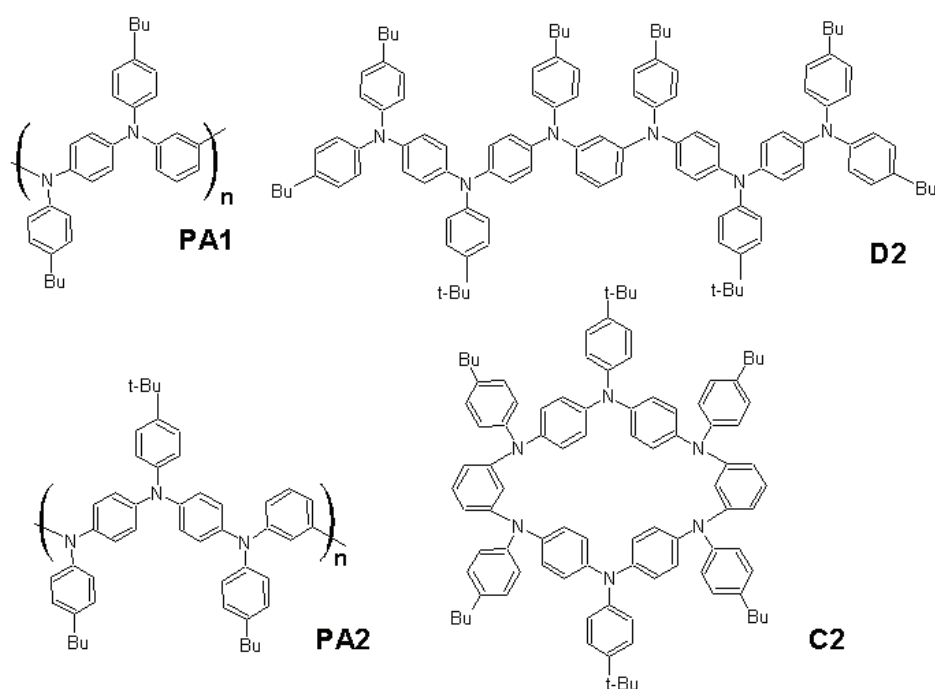


FIGURE 5.1: Structure chimique des poly(m-p-p-aniline), PA2, C2 et D2.

l'ajout de 0,5 équivalent d'oxydant par mer de PA2 (gauche, milieu) fait apparaître une tâche à la fréquence de nutation autour de 22 MHz spécifique du spin  $1/2$ . De même, l'ajout de 1,0 équivalent d'oxydant par mer de PA2 fait apparaître une tâche à 29 MHz spécifique du spin 1. Enfin, l'ajout supplémentaire d'oxydant (gauche, bas) fait disparaître le signal spécifique au spin 1 et on retrouve finalement un spin  $1/2$ .

Il a alors été procédé au dopage, avec un équivalent d'oxydant, du polymère PA2 (**Fig. 5.2** : droite, bas) et des composés C2 (droite, haut) et D2 (droite, milieu). On observe un spin  $S=1$  pur pour les composés C2 et PA2 et un peu de spin  $1/2$  pour D2. Lors de l'ajout de 0,5 équivalent d'oxydant par mer, il y a un électron célibataire par molécule et on observe le spin  $S=1/2$ . A 1,0 équivalent d'oxydant, il y a potentiellement deux électrons célibataires par molécules qui se couplent de façon ferromagnétique pour donner un spin  $S=1$ . Lors de l'ajout d'oxydant supplémentaire, les électrons libres ajoutés se couplent de façon anti-ferromagnétique et on observe à nouveau un spin  $1/2$ . Enfin, à l'ajout de 2,0 équivalents, on trouve un spin  $S=0$ . Dans le cas du polymère, c'est plus difficile à comprendre. Pourquoi, lors de l'ajout de 1,0 équivalent par mer, observe-t-on juste le spin 1 et pas de spin supérieur ?

### 5.1.2 Calculs DFT et mécanique moléculaire

Dans le but de mieux comprendre les couplages magnétiques au sein de ces molécules organiques, nous nous sommes attelé à une étude théorique. Bien sûr, dans le cadre de cette thèse, il n'était pas possible de mener les calculs directement sur le polymère PA2. Mais C2 et D2 sont de très

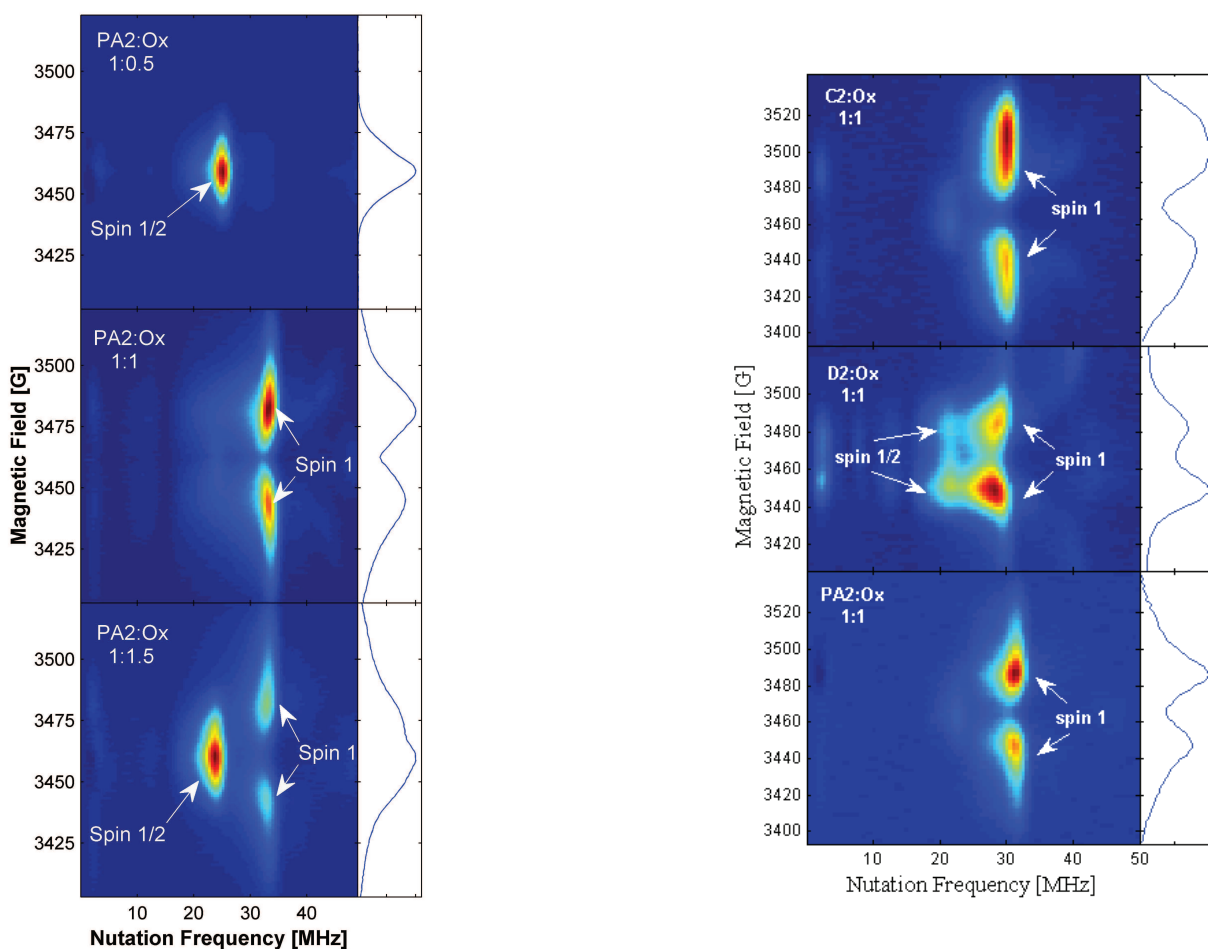


FIGURE 5.2: Spectres de nutation par RPE pulsée pour le composé PA2 en fonction du nombre d'équivalent d'oxydant (gauche : haut=0,5 équivalent, milieu=1 équivalent et bas=1,5 équivalent). Spectres de nutation pour les composés PA2 (bas), C2 (milieu) et D2 (haut) pour un équivalent d'oxydant (droite). Les valeurs théoriques des fréquences de nutation sont proportionnelles à  $\sqrt{2}s$  : 1 pour  $s = 1/2$ ,  $\sqrt{2}$  pour  $s = 1$ , etc.

bons candidats pour calculer et analyser les constantes d'échange au sein des molécules di-oxydées expérimentalement de spin 1. De plus, l'analyse des orbitales magnétiques peut donner des indices précieux sur la façon dont les électrons se délocalisent et donc sur la façon dont elles se recouvrent.

### 5.1.2.1 Méthodologie

En raison d'un espace conformationnel très large, nous avons au préalable mené une dynamique moléculaire afin de trouver les structures de plus basses énergies. Les dynamiques moléculaires (MD) sont faites avec le logiciel TINKER MD [5] en utilisant le champs de force *oplsaa* conçu pour les protéines et une classe générale de molécules organiques. On procède à des simulations NPT (nombre de moles constant, pression et température constantes) dans le vide à 298 K durant 1 ns pour les formes neutres de C2 et D2. Parmi les 10000 géométries obtenues pour D2 et C2, on choisit les géométries de plus basses énergies qui diffèrent de moins de 5 kcal/mol de la géométrie la plus basse. La superposition de ces géométries sélectionnées nous donne une unique géométrie pour chaque composé. Nous avons ensuite mené des optimisations de géométries DFT avec le code ADF [6, 7, 8, 9] et la fonctionnelle VBP [10]. On utilise une base triple- $\zeta$  (TZ2P) pour l'ensemble des atomes et les optimisations sont menées sur les espèces di-cationiques (di-radicalaires)  $C2^{2+}$  et  $D2^{2+}$ . Finalement, on utilise la fonctionnelle standard B3LYP [11, 12] pour calculer les états triplet et BS afin d'affiner la structure électronique. Les constantes d'échange sont évaluées par la différence  $J^{BS} \approx 2(E_{BS} - E_T)$  prescrite par Noodleman (voir section 2.1.6). A partir des fichiers TAPE21 du code ADF et un code Python, les orbitales magnétiques sont représentées dans l'état de symétrie brisée (plus de détails sur le code Python utilisé en section 6.1).

### 5.1.2.2 Résultats

Les structures des composés C2 et D2 optimisées (Tinker+ADF) sont représentées sur la figure 5.3. On constate que la chaîne D2 est linéaire (vue du dessus) bien que tordue de façon symétrique autour du cycle méta central (vue de coté). Tous les atomes d'azote sont hybridés  $sp^2$  et les motifs  $NC_3$  sont tous planaires. Mais la rotation autour de la liaison  $\sigma$  entre le carbone et l'azote entraîne la formation d'une hélice autour de l'azote central. En ce qui concerne D2, on peut décrire sa conformation comme une structure de type « chaise » avec les deux cycles méta parallèles. On retrouve le même arrangement en forme d'hélice autour des atomes d'azote. Notons qu'il existe une forme de type « bateau » dont l'énergie est supérieure de 35 kcal/mol à celle de la conformation « chaise ». Au niveau de la symétrie générale des composés, on peut introduire un pseudo axe  $C_2$  pour le composé  $D2^{2+}$  et un pseudo axe  $S_2$  pour  $C2^{2+}$ . Enfin, on trouve un très bon accord entre les constantes d'échanges calculées et expérimentales (Tab. 5.1). On reproduit bien le caractère ferromagnétique des deux composés.

Si l'on représente les orbitales magnétiques des deux composés (Fig. 5.4), on constate que pour  $C2^{2+}$ , la densité de spin se situe au niveau des phényles para-substitués de façon égale de chaque coté de l'azote central et proche du coupleur méta-phényle. Par contre, pour le composé  $D2^{2+}$ , on peut vérifier que la densité de spin majoritaire se situe au niveau du phényle para-substitué externe à l'azote central, elle est donc plus éloignée du coupleur méta-phényle. Cela a pour conséquence que pour l'espèce D2, la densité de spin proche du coupleur ferromagnétique est légèrement inférieure

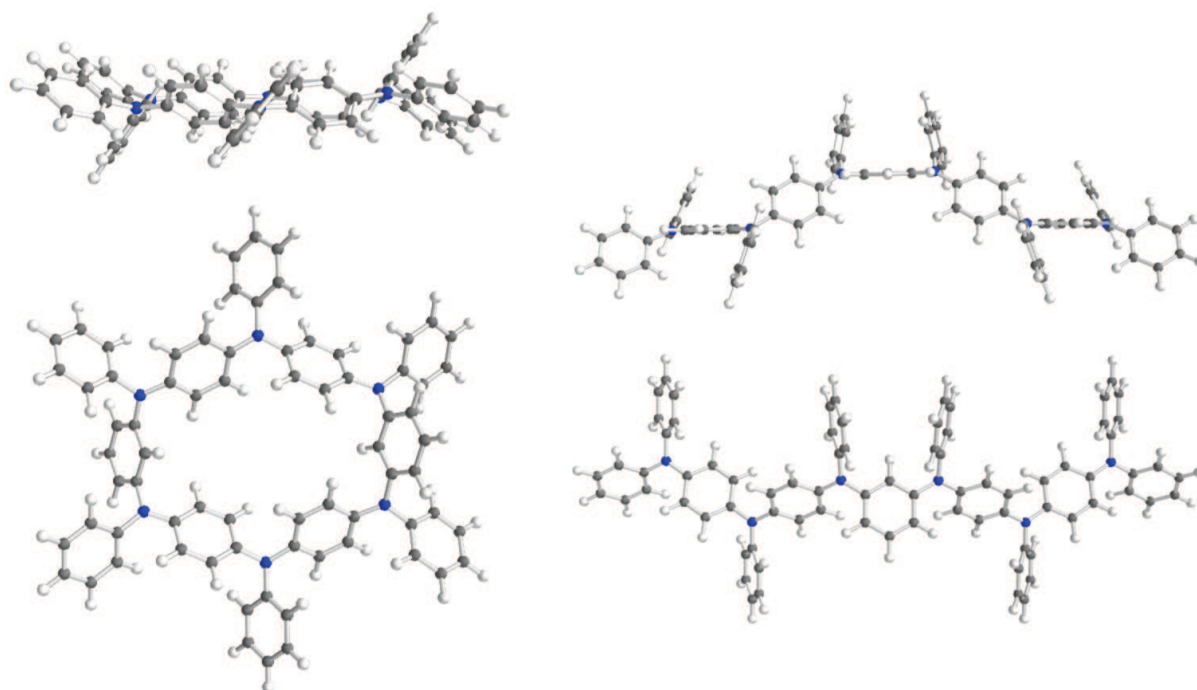


FIGURE 5.3: Géométries du composé  $C2^{2+}$  cyclique (gauche) et  $D2^{2+}$  linéaire (droite) vues de côté (haut) et du dessus (bas) après l'optimisation de géométrie DFT de la géométrie MD la plus basse.

TABLE 5.1: Énergies de l'état triplet et BS (eV) pour les composés  $D2^{2+}$  et  $C2^{2+}$  ainsi que les constantes d'échange correspondantes ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculées avec B3LYP et mesurées par SQUID.

	$E_T$	$E_{BS}$	$J^{BS}$	$J_{exp}$
D2	-1075,2777	-1075,2763	23	23
C2	-989,3577	-989,3555	35	40



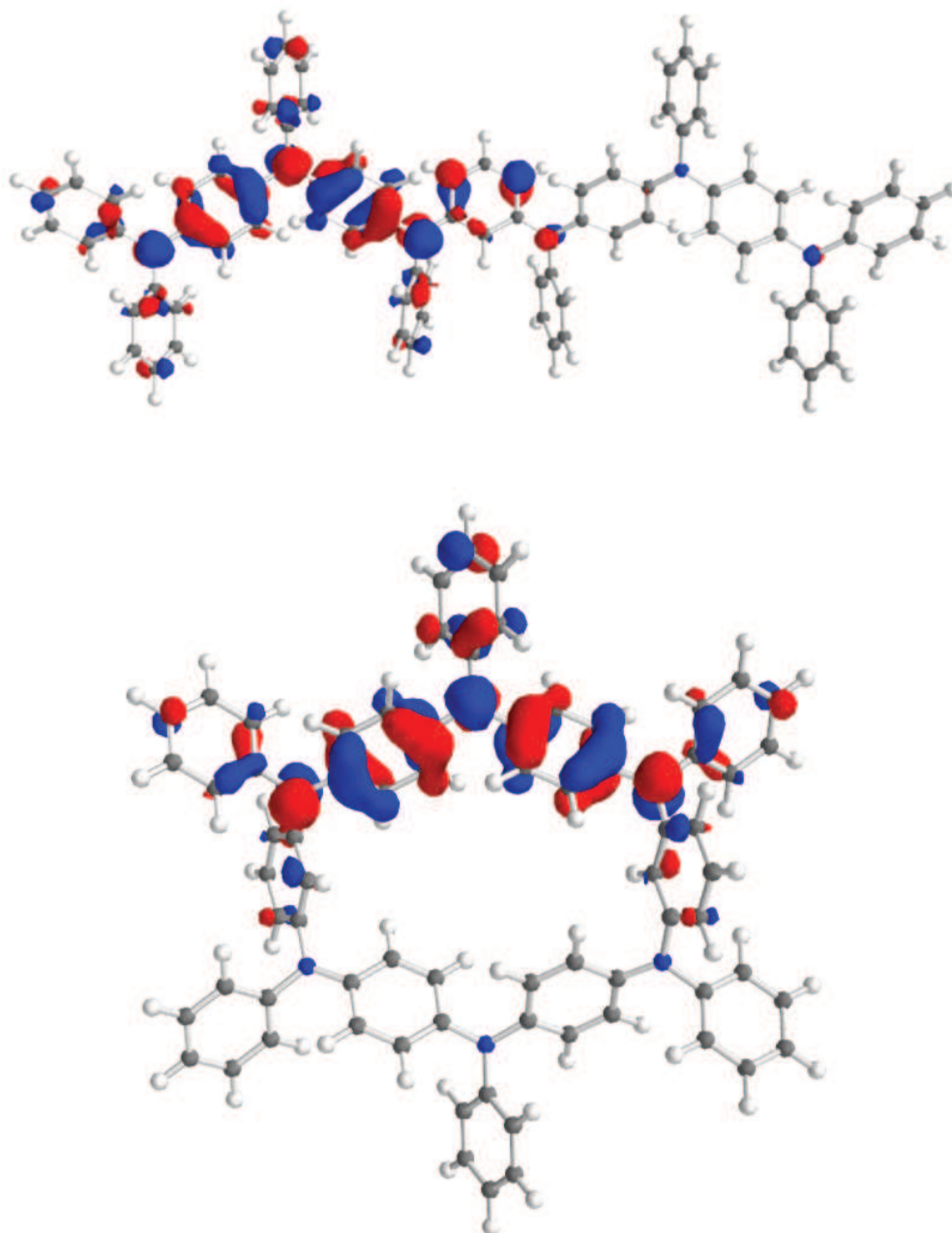


FIGURE 5.4: Représentation d'une des deux orbitales magnétiques pour le composé D2<sup>2+</sup> (haut) et C2<sup>2+</sup> (bas) calculées avec B3LYP pour une iso-surface de 0,03 (ua). Les principes et le code source du programme Python utilisé sont détaillés dans le chapitre 6.

à celle de C2. Ainsi, la valeur de la constante d'échange est plus faible. Pour conclure, les résultats expérimentaux et théoriques présentés dans les sections 5.1.1 et 5.1.2 font l'objet d'une publication soumise au journal *Physical Chemistry Chemical Physics* (voir en fin de section 5.1).

### 5.1.3 Modèle ferromagnétique

A la suite de ce travail, nous nous sommes intéressé à l'étude de différents composés basés sur les poly-anilines afin de mieux comprendre les effets des coupleurs ferromagnétiques et anti-ferromagnétiques sur l'échange. Nous commencerons par étudier le coupleur méta puis nous irons vers des coupleurs de type méta-para. L'idée ici est de ne plus s'intéresser qu'à la contribution anti-ferromagnétique, qui n'est pas la contributions majoritaire au sein de ces composés, mais plutôt d'essayer de quantifier aussi la contribution ferromagnétique dominante. Rappelons que, d'habitude, dans l'établissement de corrélations magnéto-structurales, on considère comme constante la contribution ferromagnétique en attribuant toute la variation de l'échange à la partie anti-ferromagnétique.

#### 5.1.3.1 Formalisme

Revenons à l'analyse de Kahn basée sur les orbitales magnétiques. Nous avons vu que la contribution anti-ferromagnétique de l'interaction d'échange est proportionnelle au carré du recouvrement :

$$J^{AF} \sim -\tilde{S}^2 \quad (5.1)$$

avec  $\tilde{S} = \langle \tilde{A} | \tilde{B} \rangle$  et  $\{\tilde{A}, \tilde{B}\}$  les orbitales magnétiques DFT-BS. On peut relier la composante ferromagnétique au produit des densités électroniques des orbitales magnétiques [13] :

$$J^F \approx \int_V \frac{\rho_{AB}(1)\rho_{AB}(2)}{r_{12}} dV \quad (5.2)$$

avec  $\rho_{AB} = \tilde{A}\tilde{B}$  et on peut décomposer les orbitales magnétiques sur la base des orbitales de Slater telles qu'elles sont construites par le code ADF :  $\tilde{A} = \sum_k C_k^A \varphi_k^A$  et  $\tilde{B} = \sum_k C_k^B \varphi_k^B$ . La composante ferromagnétique s'écrit alors :

$$J^F \approx \sum_k (C_k^A)^2 (C_k^B)^2 \int_V \frac{\varphi_k^A(1)\varphi_k^B(2)}{r_{12}} dV \quad (5.3)$$

On peut alors poser la quantité  $\pi = \sum_k (C_k^A)^2 (C_k^B)^2$ . La constante d'échange peut finalement s'écrire :

$$J = b\pi - a\tilde{S}^2 \quad (5.4)$$

On sait extraire la quantité  $\tilde{S}$  du calcul et, d'une façon similaire, on peut extraire la quantité  $\pi$ .

L'idée est que, par une procédure de moindres carrés, on peut quantifier le poids de chacune de ces contributions (ferromagnétique et anti-ferromagnétique) afin de mieux comprendre le couplage au sein des composés organiques à tendance ferromagnétique.

### 5.1.3.2 Application

**Méta-phénylène diamine.** On se propose de tester notre modèle sur une molécule simple, la méta-phénylène diamine (**Fig. 5.5** : gauche). Nous partons de la structure optimisée par DFT avec la fonctionnelle VBP. Puis les calculs de structures électroniques sont menés avec les fonctionnelles VBP et B3LYP dans certains cas que nous précisons. Nous allons mener une corrélation magnéto-structurale en faisant varier l'angle dièdre  $\Theta = C - C - N - H$  de  $15^\circ$  (angle de la structure optimisée) à  $90^\circ$  par pas de  $15^\circ$  et, pour chaque angle, on relève la constante d'échange  $J^{BS} \approx 2(E_{BS} - E_T)$  ainsi que les quantités  $\tilde{S}$  et  $\pi$  sur la molécule di-cationique di-radicalaire. Les différents paramètres et constantes d'échange sont reportés dans le tableau **5.2**.

Les valeurs de la constante d'échange  $J^{BS}$  sont très dépendantes de l'angle dièdre étudié : on passe d'une constante d'échange ferromagnétique à une constante anti-ferromagnétique suivant l'angle considéré. On constate que le recouvrement reste d'abord constant pour les angles compris entre  $15^\circ$  et  $60^\circ$ . Cela montre que la variation de la constante d'échange pour cette gamme d'angles provient d'une autre contribution que le recouvrement. Par une procédure de moindres carrés, on peut rechercher les coefficients  $a$  et  $b$  (**Eq. 5.4**) afin de séparer les composantes ferromagnétique et anti-ferromagnétique qui contribuent à la constante d'échange globale. On constate (**Tab. 5.2**) que la contribution anti-ferromagnétique est constante sur la plage de  $15^\circ$  à  $60^\circ$  : dans ce cas, toute la variation de la constante d'échange provient de la variation de la partie ferromagnétique via la quantité  $\pi$ . On trouve l'expression des coefficients  $a$  et  $b$ , ce qui nous donne comme équation  $J^{TOT} = -12374\tilde{S}^2 + 58312\pi$  ( $a$  et  $b$  en  $cm^{-1}$ ) ou  $J^{TOT} = -1,53\tilde{S}^2 + 7,23\pi$  ( $a$  et  $b$  en eV). Les valeurs de  $J^{TOT}$  reconstruites par la méthode des moindres carrés reproduisent bien dans l'ensemble les valeurs de  $J^{BS}$ . A sa position d'équilibre ( $\Theta = 15^\circ$ ), la molécule de méta-phénylène diamine est caractérisée par une constante d'échange ferromagnétique de  $1478 cm^{-1}$  avec une contribution ferromagnétique  $J^F = 3557 cm^{-1}$  supérieure à la contribution anti-ferromagnétique ( $J^{AF} = -2042 cm^{-1}$ ). Si l'on compare maintenant cette molécule de méta-phénylène diamine avec son homologue, la molécule de para-méthylène diamine, on constate que, dans ce dernier cas, la valeur de la constante d'échange est très fortement anti-ferromagnétique ( $J^{BS} = -11139 cm^{-1}$ ) car, cette fois-ci, la valeur du recouvrement  $\tilde{S}$  est proche de l'unité (données non fournies)<sup>1</sup>.

**Diméthyl méta-phénylène diamine.** Nous menons la même étude que précédemment sur la molécule de diméthyle méta-phénylène diamine (**Fig. 5.5** : droite). La corrélation magnéto-structurale est reportée dans le tableau **5.3**. On constate tout d'abord que les constantes d'échange sont plus faibles que dans le cas de la molécule de méta-phénylène diamine. Cela peut s'expliquer par le fait que la densité de spin dans le cas du diphenyle méta-phénylène diamine se délocalise sur les phényles

1. On notera cependant que, pour la molécule de para-phénylène diamine, l'alternance des spins sur le cycle se traduit par  $\pi \approx 0$ . Avec  $\tilde{S} \approx 1$ , on trouverait  $J^{TOT} \approx -12374 cm^{-1}$  en utilisant la formule de la méta-phénylène diamine, proche des  $-11139 cm^{-1}$  calculés. Ceci illustre la cohérence de la démarche menant à l'équation **5.4**.

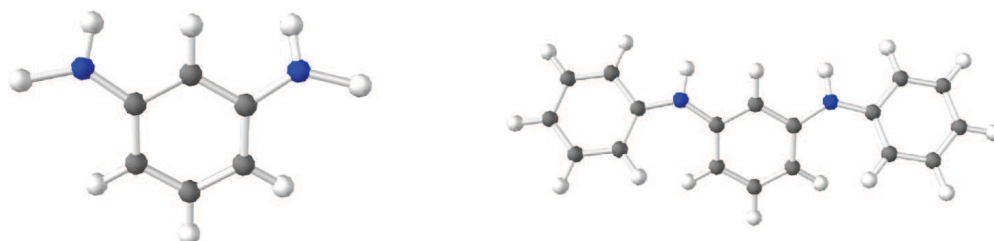


FIGURE 5.5: Structure moléculaire de la méta-phénylène diamine (gauche) et du diméthyle méta-phénylène diamine (droite).

TABLE 5.2: Paramètres et constantes d'échange ( $cm^{-1}$ ) pour le composé méta-phénylène diamine en fonction de l'angle dièdre  $\Theta = C - C - N - H$ . Les calculs sont ici faits avec la fonctionnelle VBP afin d'exalter les effets.

$\Theta$	$J^{BS}$	$\tilde{S}^2$	$\pi$	$J^F$	$J^{AF}$	$J^{TOT}$
15	1478	0,165	0,061	3557	-2042	1515
30	742	0,180	0,050	2916	-2227	689
45	-66	0,187	0,036	2099	-2314	-215
60	-703	0,167	0,023	1341	-2066	-725
75	-781	0,109	0,015	875	-1349	-474
90	244	0,008	0,009	525	-99	426

périphériques ce qui a pour conséquence que la densité de spin au niveau du méta-phényle central est plus faible (**Fig. 5.6**, droite) que dans le cas précédent. Les cycles phényles externes jouent un rôle de réservoir à densité de spin.

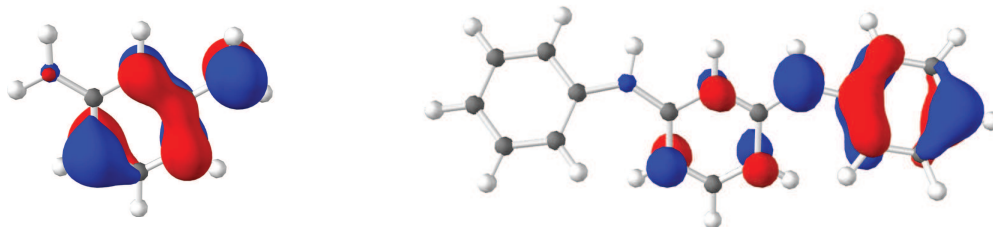


FIGURE 5.6: Représentation des orbitales magnétiques pour les composés méta-phénylène diamine (gauche) et diméthyle méta-phénylène diamine (droite). Orbitales calculées avec le potentiel VBP. Les principes et le code source du programme Python utilisé sont détaillés dans le chapitre 6.

TABLE 5.3: Paramètres et constantes d'échange ( $cm^{-1}$ ) pour le composé diméthyl méta-phénylène diamine en fonction de l'angle dièdre  $\Theta = C - C - N - H$ . Les calculs sont ici faits avec la fonctionnelle VBP afin d'exalter les effets.

$\Theta$	$J^{BS}$	$\tilde{S}^2$	$\pi$	$J^F$	$J^{AF}$	$J^{TOT}$
15	697	0,036	0,014	990	-320	670
30	210	0,081	0,013	919	-721	198
45	-268	0,117	0,010	707	-1041	-334
60	-465	0,110	0,007	495	-979	-484
75	-327	0,064	0,005	354	-569	-215
90	-121	0,024	0,004	283	-214	69

Si l'on s'intéresse maintenant à la décomposition de la constante d'échange, on constate que la méthode des moindres carrés nous donne des valeurs de  $J^{TOT}$  comparables à  $J^{BS}$  et, cette fois-ci, sur toute la plage angulaire, les contributions ferromagnétiques et anti-ferromagnétiques varient. On trouve  $J^{TOT} = -8898\tilde{S}^2 + 70717\pi$  ( $a$  et  $b$  en  $cm^{-1}$ ) ou  $J^{TOT} = -1,10\tilde{S}^2 + 8,77\pi$  ( $a$  et  $b$  en eV).

Pour conclure, notons que la valeur de la constante d'échange dans ces systèmes organiques radicalaires est très dépendante de l'angle dièdre  $\Theta$ . Nous avons aussi remarqué le rôle de réservoir à spin joué par les cycles phényles périphériques. On a pu modéliser la constante d'échange comme résultant d'une compétition entre une contribution ferromagnétique (proportionnelle à  $\pi$ ) et une contribution anti-ferromagnétique (proportionnelle à  $\tilde{S}^2$ ). On constate finalement que les coefficients  $a$  et  $b$  dépendent du système étudié, même si les ordres de grandeurs sont comparables :  $1, 1 \leq a \leq 1,5$  (eV) et  $7, 2 \leq b \leq 8, 8$  (eV). La relative faible valeur de  $a$ , analogue de  $U$  dans les dimères de cuivre(II) qui atteignent 7 eV, peut s'expliquer par plusieurs raisons :

- (i) La différence des orbitales mise en jeu. En effet, dans le cas des systèmes organiques, on est en présence d'orbitales atomiques de type  $p$  pour le carbone et l'azote alors que dans le cas des

dimères de cuivre, ce sont des orbitales  $d$  qui interviennent.

- (ii) La répulsion électronique se construit ici sur plusieurs atomes de même poids et non principalement sur un seul (i.e. le cuivre).

Quant à  $b$ , paramètre essentiellement géométrique (**Eq. 5.3**), attendre qu'il soit constant au vu des distorsions que l'on a opéré est sans doute trop simpliste, même si les distances  $C - C$  et  $C - N$  sont proches et que les orbitales  $p$  du carbone et de l'azote sont d'énergies comparables.

**Le coupleur méta-para.** Nous nous sommes intéressé dans un second temps au coupleur méta-para. Comme nous l'avons souligné un peu plus haut, les cycles phényles peuvent jouer un rôle de réservoir à densité de spin. Nous avons alors étudié deux types d'enchaînements, la molécule MP1 et son homologue diphényle MP2 (**Fig. 5.7**).

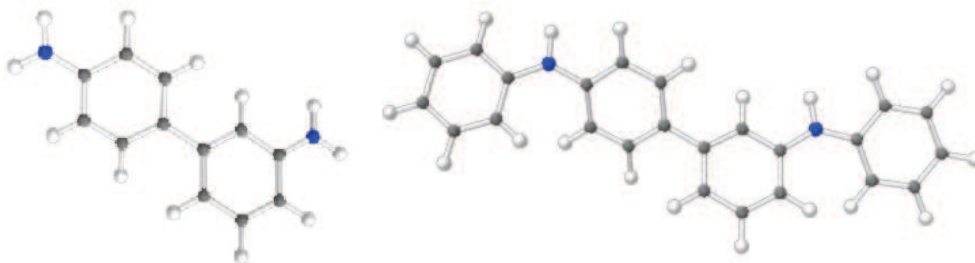


FIGURE 5.7: Représentation de la structure des composés MP1 (gauche) et MP2 (droite).

TABLE 5.4: Paramètres et constantes d'échange ( $cm^{-1}$ ) pour le composés MP1 et MP2. Les calculs sont ici faits avec la fonctionnelle VBP pour exalter les effets.

	MP1	MP2
$\tilde{S}^2$	0,184	0,040
$\pi$	0,033	0,007
$J^{BS}$	-206	145

On reporte dans le tableau **5.4** la valeur du recouvrement et du produit  $\pi$  ainsi que les constantes d'échange pour les géométries optimisées de MP1 et MP2. On constate que le simple ajout des phényles périphériques nous fait passer d'une constante d'échange anti-ferromagnétique (pour MP1) vers une constante ferromagnétique (pour MP2)! Les groupements phényles externes jouent bien leur rôle de réservoir, le recouvrement diminue en présence de ces phényles externes et la partie anti-ferromagnétique de la constante d'échange s'effondre. La composante ferromagnétique résiduelle est alors suffisamment forte pour que le couplage soit ferromagnétique.

#### 5.1.4 Conclusion et perspectives

Ces derniers résultats montrent que l'on ne peut pas parler rigoureusement de « coupleur ferromagnétique » et de « coupleur anti-ferromagnétique » comme on le retrouve souvent dans la

littérature. Il vaut mieux voir le phénomène d'échange (comme le soulignait Kahn) comme une compétition entre une composante ferromagnétique et une composante anti-ferromagnétique. On a vu que lorsque l'angle dièdre varie, la constante de couplage peut passer de valeurs positives à des valeurs négatives, et il en est de même lorsque l'on change la chimie des groupements périphériques. On peut aussi jouer sur la nature du radical (résultats non montrés) et, pour le composé MP1, le passage d'un radical amine vers un radical nitroxyde nous fait passer d'une constante anti-ferromagnétique (dans le cas de l'amine) vers une constante ferromagnétique (nitroxyde). Cette étude théorique nous a amené à considérer le coupleur méta-para comme un bon candidat pour un polymère ferromagnétique (le calcul B3LYP pour MP2 nous donne une constante ferromagnétique  $J^{BS} \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ ). Très récemment, les chimistes de Varsovie (Irena Kulszewicz-Bajer et ses collaborateurs) nous ont préparé le composé M1 (**Fig. 5.8**) que nous avons étudié en suivant la même méthode que pour C2 et D2. Nous avons mené une dynamique moléculaire avec Tinker pour trouver la structure de plus basse énergie puis nous avons optimisé la géométrie la plus stable avec ADF en considérant cette fois-ci l'espèce M1 tri-oxydée (**Fig. 5.8**). Par combinaison linéaire des états de symétrie brisée, on peut déduire les différentes constantes d'échange (voir plus loin le traitement des systèmes multi-spins dans la section 5.3). Les calculs B3LYP nous donnent un couplage ferromagnétique unique  $J = 117 \text{ cm}^{-1}$ . Les expériences RPE préliminaires confirment l'existence d'un couplage ferromagnétique avec un spin  $3/2$  observé. Ces derniers résultats sont très prometteurs quant à la conception d'un polymère utilisant ce coupleur de type méta-para (travail chimique de synthèse en cours).

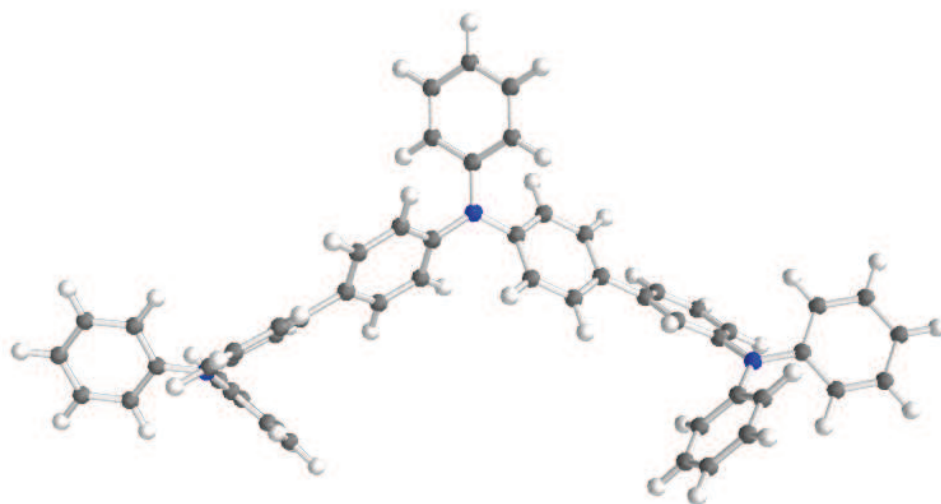


FIGURE 5.8: Représentation de la structure du composé M1 après la dynamique moléculaire menée avec le logiciel Tinker + optimisation de la géométrie la plus stable avec ADF pour l'espèce  $M1^{3+}$ .



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 1399–1407

www.rsc.org/pccp

PAPER

## Magnetic properties of a doped linear polyarylamine bearing a high concentration of coupled spins ( $S = 1$ )<sup>†</sup>

Vincent Maurel,<sup>\*a</sup> Mohammad Jouni,<sup>a</sup> Piotr Baran,<sup>b</sup> Nicolas Onofrio,<sup>a</sup>  
Serge Gambarelli,<sup>a</sup> Jean-Marie Mouesca,<sup>a</sup> David Djurado,<sup>c</sup> Lionel Dubois,<sup>a</sup>  
Jean-François Jacquot,<sup>a</sup> Gérard Desfonds<sup>a</sup> and Irena Kulszewicz-Bajer<sup>\*b</sup>

Received 30th August 2011, Accepted 16th November 2011

DOI: 10.1039/c1cp22766a

Magnetic properties of a doped linear polyarylamine (PA2), whose chain includes alternating *para*-phenylene and *meta*-phenylene groups, and of two cyclic and linear model compounds (C2 and D2) were explored by pulsed-EPR nutation spectroscopy, SQUID magnetometry and DFT calculations. Stoichiometrically doped PA2 samples exhibit a pure  $S = 1$  state (exchange coupling constant  $J = 18$  K) with a high spin concentration (0.65) corresponding to 65% of mers bearing holes. Such properties were already observed for doped reticulated polyarylamines but are quite unusual for doped linear polyarylamines. In order to better understand the properties of PA2, model compounds C2 and D2 were also investigated: pure  $S = 1$  spin states could also be obtained, but with higher  $J$  (respectively 57 K and 35 K) and, surprisingly, with high but still limited spin concentrations (respectively 0.77 and 0.65).

### Introduction

High-spin organic polyradicals have been the object of intense investigations during the last two decades as promising candidates for organic ferromagnetic materials (see ref. 1–4 for reviews). Two main approaches were developed in order to couple the spins of free radicals included in a polymer. The first approach was mainly developed by Nishide's group. It consists in introducing stable free radicals as pendant groups along a conducting polymer backbone that can be linear<sup>5–14</sup> or branched.<sup>15,16</sup> In polymer systems following this approach spin states as high as  $S = 5$  were reported.<sup>16</sup>

In the second approach,<sup>14,17</sup> the polymer backbone itself contains "spin bearing units" (typically free radicals obtained by chemical doping of the polymer) connected by "ferromagnetic coupling units", whose most popular example is a *meta*-phenylene group. This second approach was developed by several groups, who investigated different ferromagnetic coupling units and a large variety of spin bearing units including aniline and arylamine radical cations,<sup>2,18–24</sup> oligothiophene and oligoacetylene radical cations,<sup>25,26</sup> aromatic nitroxides,<sup>27,28</sup> phenoxy radicals<sup>29</sup> and biphenyl radical cations.<sup>24</sup> For these

polymeric systems the highest spin state ( $S = 9/2$ ) was obtained for a cross-linked polyarylamine.<sup>23</sup> To date the most impressive results were obtained using this second approach with triarylmethine based free radicals as spin containing units in highly crosslinked neutral polyradicals that displayed very high spin states<sup>3,4,30–32</sup> up to  $S \approx 5000$  at low temperature.<sup>33</sup> Since triarylmethine free radicals involved in these systems are not stable above 200 K, the research in that field currently focuses on polyradicals bearing more stable free radical species.

Thanks to the good chemical stability of the corresponding aminium radical cations, polyarylamines including the *meta*-phenylene moiety as ferromagnetic coupling units appear as promising candidates. As mentioned above, cross-linked polyarylamines including *meta*-phenylene ferromagnetic coupling units already produced high spin-states up to  $S = 9/2$ . Such crosslinked systems were designed in order to create a 2-dimensional spin network that could accommodate some spin defects due to incomplete doping. Unfortunately, the spin concentrations obtained by doping such crosslinked polyarylamines are at best 0.7 free radical per conjugated amine segment designed to work as a spin bearing unit.<sup>2,18,22–24</sup> Such spin concentrations did not allow to reach higher spin states. Even if they cannot create 2-dimensional spin networks, linear polyarylamines including *meta*-phenylene ferromagnetic coupling units can present the advantages of better solubility, better processability and easier doping due to lower steric hindrance than branched polyarylamines. The pioneering studies performed on doped poly(*m*-aniline) exhibited the  $S = 1$  spin state with low spin concentration (typically 0.1),<sup>19,20</sup> and the first study on linear polyarylamines including alternation of

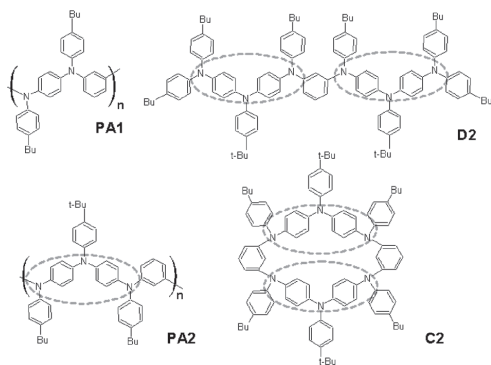
<sup>a</sup>CEA-Grenoble, SCIB, UMR-E 3 CEA/UJF-Grenoble 1, INAC, Grenoble, F-38054, France. E-mail: vincent.maurel@cea.fr

<sup>b</sup>Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw, Poland. E-mail: ikulsz@ch.pw.edu.pl

<sup>c</sup>CEA-Grenoble, SPRAM, UMR 5819 CEA/CNRS/UJF-Grenoble 1, INAC, Grenoble, F-38054, France

<sup>†</sup> Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c1cp22766a





**Scheme 1** The chemical structures of poly(*m-p*-aniline) PA1, poly(*m-p-p*-aniline) PA2, hexaazacyclophane C2 and linear dimer D2. PA2, C2 and D2 contain similar conjugated amine segments (inside grey dotted lines) connected by *meta*-phenylene groups.

*para* and *meta*-phenylene groups<sup>21</sup> did not show evidence of high spin states.

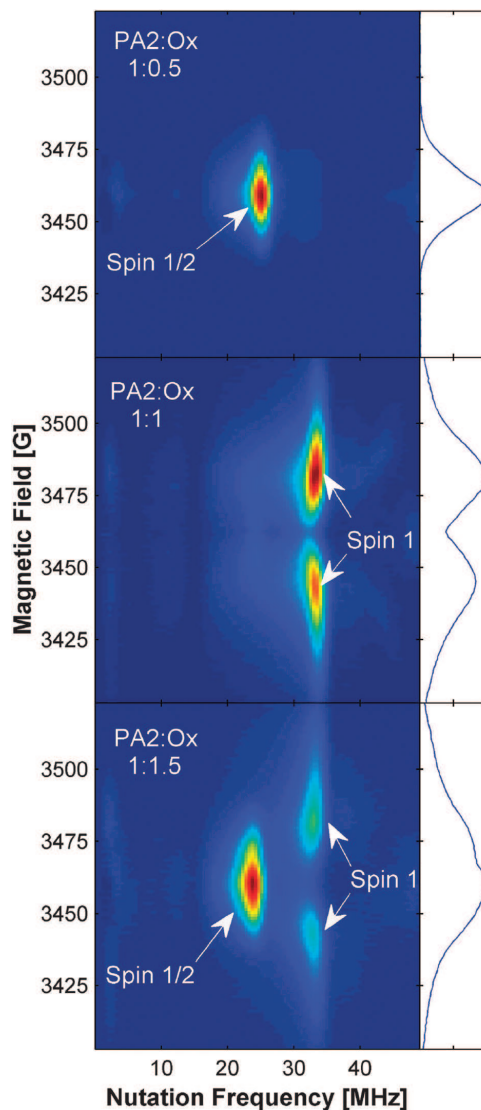
Our groups previously reported the synthesis and continuous-wave EPR spectroscopy of linear polyarylamines based on alternation of *para*- and *meta*-phenylene groups (PA1) and alternation of two *para*-phenylene groups for each *meta*-phenylene group (PA2)<sup>34</sup> (see Scheme 1). The observation of half-field EPR signals corresponding to  $\Delta m_S = \pm 2$  transitions indicated the presence of coupled spins ( $S > 1/2$ ) in doped PA1 and PA2. PA1 was further investigated by pulsed EPR and SQUID magnetometry and exhibited a main  $S = 1/2$  spin state with a small fraction of  $S = 1$  spin states.<sup>35</sup>

The PA2 polymer was designed with the aim of a higher chemical stability of the spin bearing unit and lower electrostatic repulsion, which could result in improved magnetic properties. This report focuses on the magnetic properties, investigated by SQUID magnetometry and pulsed EPR spectroscopy of doped PA2. Stoichiometrically doped PA2 exhibited a pure  $S = 1$  state with a high spin concentration and the corresponding intramolecular ferromagnetic coupling constant could be estimated. The lack of significant fraction of higher (and lower) spin states in this polyradical, when it is doped stoichiometrically, is puzzling. In order to better investigate this last question, the corresponding cyclic and linear dimers (respectively C2 and D2) (Scheme 1) were studied by the same experimental techniques and the experimental  $J$  values were compared with the results of DFT calculations on the most stable conformations of these dimers.

## Results

### Pulsed-EPR nutation spectroscopy

Pulsed-EPR nutation spectroscopy<sup>36,37</sup> (named hereafter “pEPR-nutation”) is a powerful tool to sort out the various paramagnetic species present in a sample as a function of their electronic spin. This technique is used here to monitor the chemical doping of PA2, C2 and D2 in solution using tris-(4-bromophenyl) aminium hexachloroantimonate as an oxidant.



**Fig. 1** Pulsed-EPR nutation spectra of PA2 samples (mer concentration:  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) in acetonitrile : chloroform 1 : 1 solutions, doped with 0.5 equivalents (upper), 1.0 equivalent (middle) and 1.5 equivalents (lower) of oxidant per PA2 conjugated amine segment unit. Spectra are recorded at  $T = 7 \text{ K}$ . The frame on the right of each 2D spectrum is the projection spectrum: sum of nutation signals recorded vs. magnetic field.

For instance, in Fig. 1, one can see the pEPR-nutation spectra measured for solutions of PA2 doped with 0.5, 1.0 and 1.5 equivalents of the oxidant per conjugated amine segment of PA2. Under experimental conditions used in this set of experiments (see ESI† for details)  $S = 1/2$  species are detected at nutation frequencies around 22 MHz and  $S = 1$  species around 29 MHz.

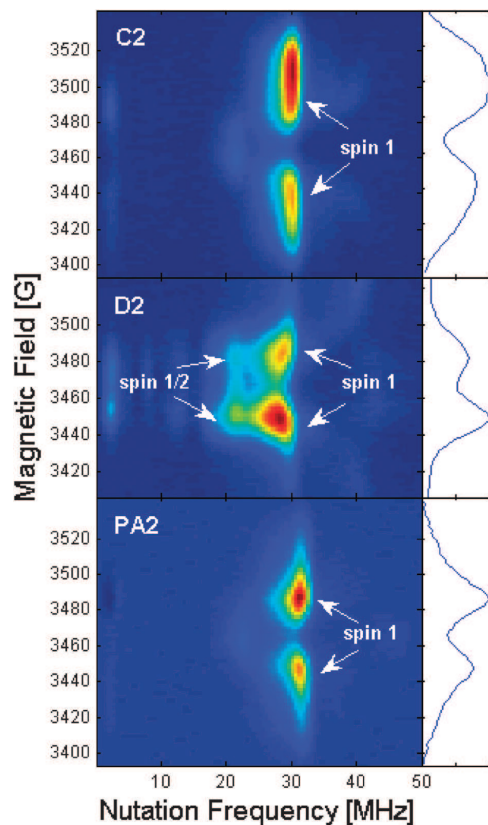
In the spectrum of PA2 oxidized with 0.5 equivalents of oxidant, only a signal corresponding to  $S = 1/2$  species is observed. For 1.0 equivalent of oxidant, there is no  $S = 1/2$  signal and only signals corresponding to  $S = 1$  species are detected. These  $S = 1$  signals are split into two magnetic field ranges, consistent with zero-field splitting interaction. For 1.5 equivalents of oxidant, most of the  $S = 1$  signals vanish and the  $S = 1/2$  signal is dominant. When adding 2.0 and more equivalents of oxidant per mer  $S = 1$  signals vanish first and then the  $S = 1/2$  signal vanishes as well (data not shown).

This evolution of pEPR-nutation spectra of PA2 and of corresponding observed  $S = 1/2$  and  $S = 1$  magnetic species with addition of oxidant is identical to that previously reported for the cyclic dimer C2<sup>38</sup> and observed for the linear dimer D2 (see Fig. S1 in ESI†). In the cases of dimers C2 and D2, it is easy to rationalize this behaviour. At the oxidation level of 0.5 equivalents of oxidant per conjugated amine segment there is only one free electron per molecule of dimer and only the  $S = 1/2$  state is observed. Then at 1.0 equivalent of oxidant per conjugated amine segment, there are potentially two free electrons per molecule of dimer which, according to nutation spectra, are magnetically coupled and form  $S = 1$  states. At last when adding more oxidant, additional free electrons couple to the previous ones by antiferromagnetic coupling which converts  $S = 1$  states back into  $S = 1/2$  (1.5 equivalents of oxidant per conjugated amine segment) and finally to the  $S = 0$  state ( $\geq 2$  equivalents of oxidant per conjugated amine segment). In the case of polymer PA2, it is harder to understand such a behaviour. We can ask the question why samples prepared with 1.0 equivalent of oxidant per conjugated amine segment result in a pure  $S = 1$  spectrum without any trace of paramagnetic species with higher spin states.

The pEPR-nutation spectra of PA2, C2 and D2 solutions doped at 1.0 equivalent of oxidant per conjugated amine segment are shown in Fig. 2. For PA2 and C2, a pure  $S = 1$  state could be obtained, while for D2 a small fraction of  $S = 1/2$  was present in all doping experiments. This is most probably due to a higher chemical reactivity of the D2<sup>2+</sup> species, since the  $S = 1/2$  signal grows up with time, when the solution is let free to evolve in an argon atmosphere at room temperature. The ratio between  $S = 1$  and  $S = 1/2$  signals does not change once the sample is frozen at liquid nitrogen temperature.

#### Magnetization measurements by SQUID

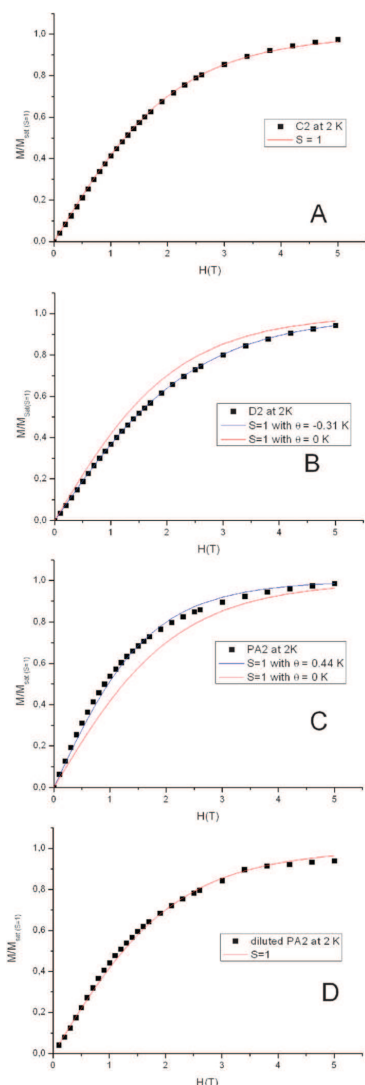
Magnetization measurements *versus* magnetic field at 2 K are shown in Fig. 3. Three experiments were performed with the samples of C2, D2 and PA2 doped with one equivalent of oxidant per conjugated amine segment (frames A, B and C respectively) prepared from the solutions used previously for the pEPR-nutation experiments (see Fig. 2). These plots are corrected for diamagnetism by using the experimental value of diamagnetic susceptibility of the sample holder and the solvents (see ESI†). In the case of doped C2 (Fig. 3A), this plot is consistent with the  $S = 1$  Brillouin function. The number of  $S = 1$  spins in the sample can be drawn from the corresponding magnetization at saturation and corresponds to



**Fig. 2** Pulsed-EPR nutation spectra of C2 (upper), D2 (middle) and PA2 (lower) samples in acetonitrile : chloroform (1 : 1) solution (conjugated amine segment concentration:  $3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>) and  $T = 7$  K, doped with 1.0 equivalent of oxidant per conjugated amine segment. The frame on the right of each 2D spectrum is the projection spectrum: sum of nutation signals recorded *vs.* magnetic field.

76% of the number of C2 molecules introduced in the sample. For doped D2 (see Fig. 3B), the magnetization saturates more slowly with magnetic field and the agreement between the magnetization curve and the  $S = 1$  Brillouin function is poor. Pulsed EPR-nutation experiments indicate that a small amount of  $S = 1/2$  species (few percent of the intensity of the EPR signal due to  $S = 1$  species) are also present in the sample. Numerical fitting with weighted  $S = 1/2$  and  $S = 1$  Brillouin functions yields a very high weight of  $S = 1/2$  (more than 50%, see Fig. S2 in ESI†). However such a high proportion of  $S = 1/2$  is unlikely, since it should be easily detected by pulsed EPR. The shape of the  $M = f(H)$  curve at  $T = 2$  K can be attributed to small intermolecular antiferromagnetic interactions, that can be modelled by mean field analysis ( $\theta = -0.31$  K), consistently with  $\chi T = f(T)$  experiments (see below).

For doped PA2 samples (see Fig. 3C), the magnetization saturates much faster with magnetic field than predicted by the  $S = 1$  Brillouin function. This behaviour contrasts with



**Fig. 3** Magnetization normalized to magnetization at saturation at 2 K versus magnetic field of samples doped with one equivalent of oxidant per conjugated amine segment. Concentration  $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  for C2 (A), D2 (B), PA2 (C) and  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  for diluted PA2 (D). Magnetization at saturation was estimated from fits with the  $S = 1$  Brillouin function when the agreement with experimental values was good (for C2 and diluted PA2 samples). For D2 and PA2 (plots B and C) the magnetization at saturation was estimated from fits with the  $S = 1$  Brillouin function including a  $T-\theta$  term corresponding to mean field analysis of small intermolecular interactions. Values of  $\theta$  are deduced from  $\chi T = f(T)$  experiments (see text).

pEPR-nutation spectra showing only the  $S = 1$  paramagnetic state (see Fig. 2). In order to investigate whether this faster saturation is due to intrachain or interchain interactions

another magnetization measurement versus magnetic field was recorded for a 6 times more diluted PA2 sample (see Fig. 3D) doped with one equivalent of oxidant per mer having a pure  $S = 1$  pEPR-nutation spectrum (data not shown). This  $M = f(H)$  plot is very well fitted by an  $S = 1$  Brillouin function. Magnetization at saturation corresponds to  $1.17 \times 10^{-7}$  moles of spins  $S = 1$ , that can be rationalized as 66% of  $3.51 \times 10^{-7}$  moles of PA2 mers containing one unpaired electron. The shape of the  $M = f(H)$  curve at  $T = 2$  K for the concentrated sample (see Fig. 3C) can be attributed to small intermolecular ferromagnetic interactions and modelled by mean field analysis ( $\theta = 0.44$  K), consistently with  $\chi T = f(T)$  experiments (see below).

Magnetic susceptibility measurements versus temperature at 500 Oe ( $\chi T = f(T)$  plots) are plotted in Fig. 4 for the same samples of doped C2 (Fig. 4A), D2 (Fig. 4B) and PA2 (Fig. 4C).

In the case of doped C2, the  $\chi T$  plot raises up from 2 K to 10 K and then decreases from 10 K to 150 K. Such a shape can be attributed to a biradical compound with a triplet ground state with a ferromagnetic intramolecular coupling constant ( $J > 0$ ) and small intermolecular antiferromagnetic coupling ( $J' < 0$ ) between these triplets. Provided  $J' \ll J$ , this plot can be modelled by the following equation<sup>39</sup>

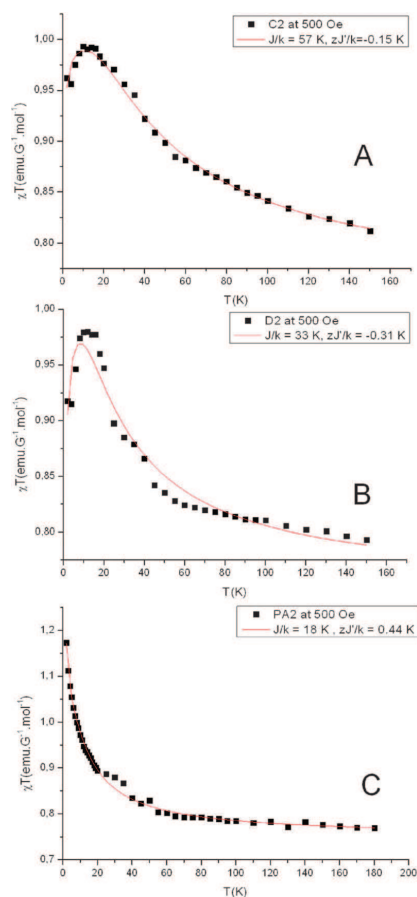
$$\chi T = T2Ng^2\beta^2 \frac{1}{kT - \frac{2zJ'}{3 + \exp(-J/kT)}} \frac{1}{3 + \exp(-J/kT)} \quad (1)$$

where  $\beta$  stands for the Bohr magneton,  $g$  for Landé's factor,  $k$  for Boltzman's constant and  $z$  is the number of nearest neighbours, which is not known in our experiments, so we will consider the product  $zJ'$  as a parameter.

Fitting the  $\chi T = f(T)$  plot using this equation with  $N$ ,  $J$  and  $zJ'$  as parameters provides the following values:  $N = 2.09 \times 10^{-6}$  moles of triplet in the sample corresponding to 77% of introduced C2 molecules (in close agreement with the number found by fitting of the  $M = f(H)$  plot at 2 K);  $J/k = 57$  K and  $zJ'/k = -0.15$  K.

In the case of doped D2 (see Fig. 4B), the increase of  $\chi T$  from 2 K to 10 K is more pronounced and the curve decreases faster from 10 K to 150 K than for C2, which could correspond to higher intermolecular antiferromagnetic coupling  $J'$  and lower intramolecular ferromagnetic coupling  $J$  than in the previous case. However, the fitting is poor, indicating that this model is too simple to describe completely this measurement. Thus, the resulting fitting parameters have to be taken cautiously:  $N = 1.09 \times 10^{-6}$  moles of triplet (65% of introduced D2 molecules),  $J/k = 33$  K and  $zJ'/k = -0.31$  K.

The  $\chi T = f(T)$  plot (see Fig. 4C) for PA2 exhibits a very different behaviour as it decreases strongly between 2 K and 10 K. This can be attributed to weak intermolecular ferromagnetic coupling. Such a system can be modeled by the same eqn (1), with positive values for  $J'$ . Except for the 25 K–40 K range the fitting is correct and provides  $N = 2.07 \times 10^{-6}$  moles of triplet (corresponding to 65% of introduced PA2 mers containing one unpaired electron each),  $J/k = 18$  K and  $zJ'/k = 0.44$  K. The weak ferromagnetic interactions were also evaluated by modelling the  $1/\chi = f(T)$  plot (see Fig. S3, ESI†) with the Curie–Weiss law, which provided  $\theta = 0.51$  K in good agreement with the analysis of the  $\chi T = f(T)$  plot by eqn (1).

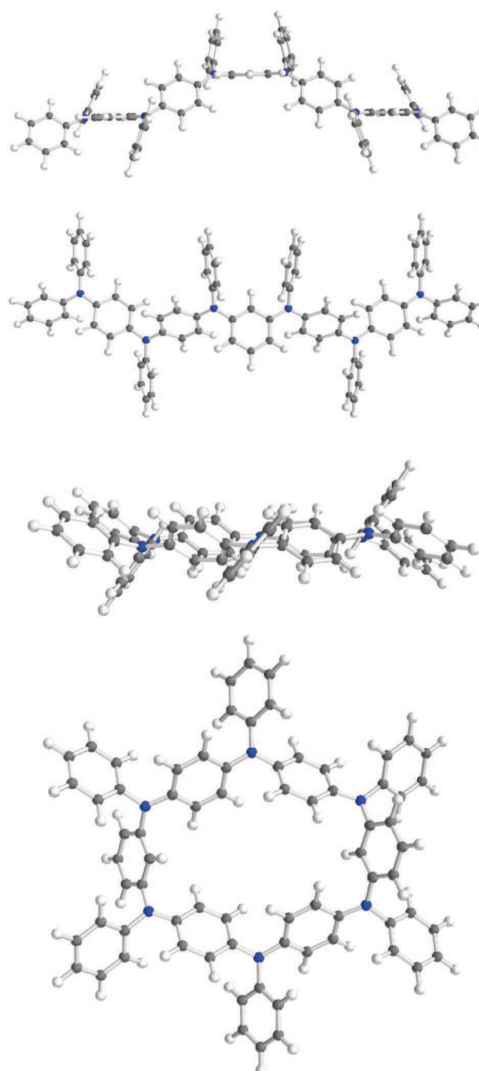


**Fig. 4** Product (magnetic susceptibility)  $\times$  temperature ( $\chi T$ ) at 500 Oe versus temperature of samples doped with one equivalent of oxidant per conjugated amine segment ( $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) for C2 (frame A), D2 (B) and PA2 (C). Red curves represent fits by eqn (1) and provide the  $J/k$  and  $zJ/k$  coupling constant parameters as well as the number of  $S = 1$  spins.

#### DFT calculations

For the two systems C2 and D2 we first carried out molecular dynamic (MD) simulations to find the structures of lowest energies (using Tinker software).<sup>40</sup> We can see in Fig. 5 that the  $D2^{2+}$  chain is not perfectly linear but appears to be bent symmetrically around the central *meta*-phenylene group (top view of D2). More precisely, all nitrogen atoms are locally  $sp^2$  hybridized: the  $NC_3$  motifs are all planar. Around each nitrogen atom, the relative orientations of the three phenyl groups are the same (propeller-like). For the cyclic  $C2^{2+}$  molecule, it appears that the conformation can be described as chair-like as the two *meta*-phenyl groups are parallel to one another, one above and one below the cyclic plane (top view of C2).

The two nitrogen atoms inbetween the *para*-phenyl groups are locally planar whereas the four others exhibit a slight



**Fig. 5** Geometries of the linear  $D2^{2+}$  and cyclic  $C2^{2+}$  viewed from the side (top) and from the top (bottom) after DFT geometry optimization of the lowest respective MD conformations.

distortion (CNCC dihedral angles around  $10^\circ$ ). We find the same propeller arrangement of the phenyl groups around each nitrogen atom. Notice the existence of a boat-like  $C2^{2+}$  molecule which lies  $35 \text{ kcal mol}^{-1}$  higher than the chair-like form and which therefore has been discarded (data not shown). Finally, we observe a pseudo- $C_2$  symmetry axis for  $D2^{2+}$  and pseudo- $S_2$  symmetry (inversion center) for  $C2^{2+}$ .

Quantum mechanics (QM) density functional theory (DFT) geometry optimizations have been further performed using the ADF package (2009)<sup>41</sup> with the VBP functional (Vosko, Wilk and Nusair's exchange and correlation energy<sup>42</sup> completed by

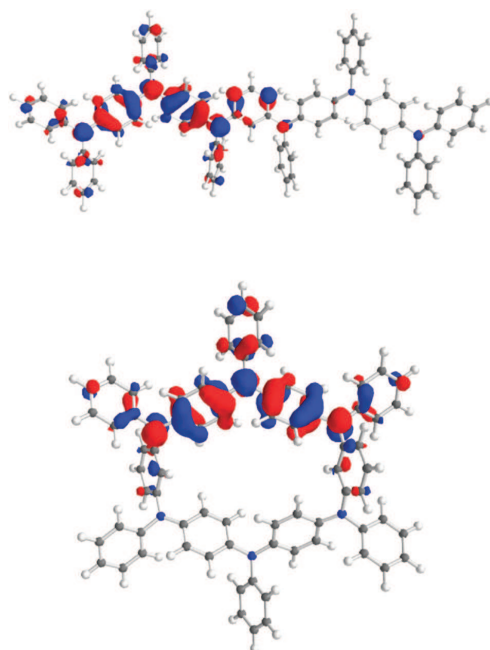


**Table 1** Triplet and BS states' energies (eV) for  $D2^{2+}$  and  $C2^{2+}$ , and corresponding exchange coupling constants ( $\text{cm}^{-1}$ ) both computed (B3LYP) and measured (SQUID)

	$E_T$	$E_{BS}$	$J_{BS}$	$J_{exp.}$
D2	-1075.2777	-1075.2763	23	23
C2	-989.3577	-989.3555	35	40

non-local gradient corrections to the exchange by Becke<sup>43</sup> as well as to the correlation by Perdew and Wang.<sup>44</sup> We used a triplet- $\zeta$  basis set for all atoms and the QM geometry optimisations have been done for the di-cation forms of  $C2^{2+}$  and  $D2^{2+}$  in their triplet states.

Exchange coupling constants  $J$ 's, defined as the difference in energy between triplet ( $S = 1$ ) and singlet ( $S = 0$ ) spin states, have been further computed for the two compounds  $D2^{2+}$  and  $C2^{2+}$  by DFT using the standard B3LYP exchange–correlation potential.<sup>45,46</sup> As the singlet state energy is not directly accessible by mono-determinantal DFT means, one computes instead the broken symmetry state from which we extract exchange coupling constants  $J \approx J_{BS} = 2(E_{BS} - E_T)$  as prescribed by Noodleman.<sup>47</sup> Although we most certainly reach for these relatively large molecules the limit of the DFT code's precision in the computed relative bonding energies (a few  $\text{cm}^{-1}$ ), it can be verified (Table 1) that the computed  $J$  values are in excellent agreement with the experimental results, and, most importantly, both ferromagnetic character and relative magnitudes are correctly reproduced.



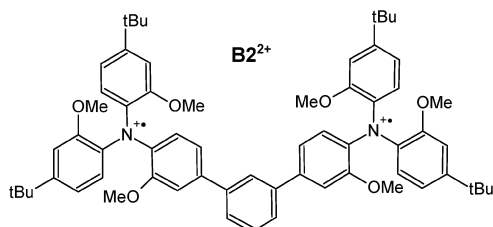
**Fig. 6** Representation of one of the two magnetic orbitals for  $D2^{2+}$  (top) and  $C2^{2+}$  (bottom) extracted from the BS state and computed with B3LYP for an isosurface value = 0.03 au. For each compound, the second magnetic orbital is mirroring the one depicted here.

To rationalize this behaviour the exchange coupling constants can be correlated to simple analytical models. The exchange coupling constant  $J$  can be decomposed into the sum of ferromagnetic and anti-ferromagnetic contributions ( $J = J_F + J_{AF}$ ) with  $J_{AF} \approx -S^2$  where  $S$  is the overlap of magnetic orbitals. The two magnetic orbitals are extracted from the BS state which spatially localizes each of them on either side of the molecule (see Fig. 6). It can be seen in both  $D2^{2+}$  and  $C2^{2+}$  cases that the magnetic orbitals poorly overlap ( $S = 0.09$  for  $D2^{2+}$  and  $S = 0.02$  for  $C2^{2+}$ ; the methodology for the computation of  $S$  is described elsewhere)<sup>48</sup> at the level of the *meta*-phenylene groups, hence the resulting ferromagnetism.

## Discussion

Pulsed EPR nutation experiments performed at different doping levels show that at the right stoichiometry (1 : 1 for the mer to oxidant ratio) the  $S = 1$  state is almost pure without any significant amount of  $S = 1/2$  species (Fig. 1). An  $M = f(H)$  SQUID magnetometry experiment (see Fig. 3D) confirms that PA2 contains mainly the  $S = 1$  spin state and gives a quantitative estimate of the spin concentration. Altogether the experiments reported here demonstrate that, by properly doping the linear polymer PA2, one can obtain a dominant  $S = 1$  state with a spin concentration as high as 0.66. This result is a significant improvement when compared to previously reported studies of doped linear polymers like doped poly(*meta*-aniline),<sup>19,20</sup> and linear polyarylamines with alternation of *para* and *meta*-phenylene groups<sup>21</sup> (including previous work by our own group).<sup>34</sup> Indeed in these previous studies, the  $S = 1$  state could be obtained only with low spin concentration (few percents)<sup>19,20,34</sup> or was obtained only for oligomers and not for polymeric compounds.<sup>21</sup> This significant improvement is probably due to better chemical stability of radical cations in doped PA2 compared to previously studied polymers: since each mer consists of two *para-N*-substituted phenylene rings and one *meta-N*-substituted phenylene, the radical cations are more delocalized and are more stable than in polymers with alternation of *meta-para-N*-substituted phenylene rings or with pure poly(*meta*-aniline).

The second significant contribution of this report is the experimental measurement of exchange coupling constants ( $J$ ) corresponding to the  $S = 1$  states in the polymer PA2 ( $J = 18$  K) and in the dimeric model compounds C2 ( $J = 57$  K) and D2 ( $J = 35$  K). It is important to notice here that the experimental  $\chi T = f(T)$  plots (Fig. 4), better match the curves given by model eqn (1) in the case of C2 than in the cases of D2 and PA2. The more restricted conformational flexibility of C2 compared to D2 and PA2 can account for this difference: it is likely that only one main type of conformation is observed for C2 corresponding to only one  $J$  value, while it is likely that D2 and PA2 can explore a larger domain of conformations corresponding to noticeable variations of the  $J$  values. It is quite possible that a simple model like the one corresponding to eqn (1), which assumes only one  $J$  value in the system, does not match perfectly with experimental data for D2 and PA2. The  $J$  values reported here for D2 and PA2, should then be taken as an approximation of averaged  $J$  values.



Scheme 2 Chemical structure of the dimer  $B2^{2+}$ .<sup>49</sup>

To the best of our knowledge  $J$  measurements for comparable compounds were reported only once for oligoarylamines<sup>49</sup> and the measurements reported here are the first for linear polyarylamines. Let us mention here that our group also investigated recently<sup>50</sup> branched polyarylamines with chemical structures similar to PA2 and obtained a  $J$  value ( $J = 8.5$  K) of the same order of magnitude as that reported here for PA2. The  $J$  values obtained for the  $S = 1$  states of C2 ( $J = 57$  K) and D2 ( $J = 35$  K) are higher than the value reported by Bushby *et al.*<sup>49</sup> for a dimer of arylamines aminium radical cations linked by *meta*-terphenyl as a spin coupling unit ( $J = 21$  K). Two effects should be examined when comparing these results: (i) in C2 and D2, *meta*-phenylene groups play the role of ferromagnetic coupling units, which should result in a more efficient coupling than that of a *meta*-terphenyl unit; (ii) in C2 and D2 radical cations are more delocalized than in the dimer B2 studied by Bushby *et al.* (Scheme 2), which should result in a smaller spin density in the ferromagnetic coupling unit and should give a less efficient coupling. These two effects compensate each other in a more favorable way in C2 and D2 than in the dimer B2, so it seems more favorable to increase the chemical stability of radical cations by adding two *para*-aniline groups in the spin bearing unit, rather than using larger and more flexible spin coupling units such as *meta*-terphenyl. However, the  $J$  values for these 3 compounds are close and such a few examples are not enough to establish a general trend.

Another important feature of these experimental  $\chi T = f(T)$  plots is the observed behaviour at temperatures below 10 K. The plots for C2 and D2 exhibit a weak antiferromagnetic-like behaviour, while PA2 exhibits a weak ferromagnetic-like behaviour.

In the cases of D2 and C2, one can attribute this behaviour to small intermolecular antiferromagnetic interaction in some clusters of D2 and C2. The existence of such clusters is likely, since relatively high concentration of the compounds studied was used for these samples (typically  $3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>). In the case of PA2, the observed weak ferromagnetic behaviour can be due to: (1) weak ferromagnetic interactions between neighbouring  $S = 1$  dications in the polymer chain, (2) weak ferromagnetic interactions between  $S = 1$  diradical dications belonging to different polymer chains, but brought close to each other by stacking of polymer chains. The SQUID experiments performed at  $T = 2$  K for concentrated and diluted PA2 solutions (Fig. 3C and D respectively) enable us to test these hypotheses. The experimental  $M = f(H)$  plot matches very well with an  $S = 1$  Brillouin function in the case of the diluted PA2 sample. For the more concentrated PA2 sample,

the experimental  $M = f(H)$  plot is above the  $S = 1$  Brillouin function and is well modelled by mean field analysis ( $\theta = 0.44$  K) consistently with the weak ferromagnetic behaviour observed in the  $\chi T = f(T)$  plot shown in Fig. 4C for a concentrated sample. The weak ferromagnetic behaviour observed at  $T < 10$  K in Fig. 4C could therefore be attributed to weak ferromagnetic interactions between  $S = 1$  diradical dications belonging to different polymer chains stacking at high concentrations. Moreover, it has been observed previously in the case of doped classical polyaniline that the character of the UV-Vis-NIR spectrum depends strongly on the polymer concentration in solution.<sup>51</sup> It suggests the existence of different conformations at low and high polymer concentrations. High polymer concentration involves inter-chain interaction and leads to extended coil-like (rod-like) conformation. Similar effects can be responsible for different magnetization data registered for PA2 in low (Fig. 3D) and high (Fig. 3C) polymer concentration regimes. Deeper investigations of this effect are underway with the study of doped PA2 in powder and in thin films.

DFT calculations reported here for C2 and D2 dications fully confirm the  $J$  values measured by  $\chi T = f(T)$  SQUID magnetometry experiments (see Table 1). Besides the important confirmation of the experimental results, this very good agreement between DFT calculations and  $J$  measurements by SQUID magnetometry strongly suggests that the conformations obtained by molecular dynamics are correct and that the molecular orbitals computed by DFT give a relevant picture of the electronic structures of D2 and C2 diradical dications, even if some strong approximations had been done (*e.g.* no counterion and no solvent molecule was taken into account in these calculations). When examining the computed conformations of C2 and D2 diradical dications (Fig. 5), one can notice that all NC<sub>3</sub> motifs around nitrogen atoms are planar or almost planar. However phenyl groups bound to a given nitrogen atom do not lie in the NC<sub>3</sub> plane. This is in agreement with the conclusions drawn from studies of tri-substituted *meta*-phenylene oligoarylamines:<sup>52,53</sup> the coplanarity of the phenyl rings is not required to obtain a high spin state by ferromagnetic coupling. When looking at the magnetic orbitals, one can see that the spin density distribution in the C2 diradical dication is located mainly and equally on two *para* substituted phenyl groups, close to the *m*-phenylene ferromagnetic coupling unit. By contrast, in D2 diradical dications, the *para* substituted phenyl group lying outside bears the most important part of the spin density. As a consequence, in D2 diradical dications, spin density close to the ferromagnetic coupling unit is smaller than in C2, resulting in a smaller  $J$  value.

This latter observation can provide a simple rationalization for the rather modest  $J$  coupling value observed for the  $S = 1$  state of doped PA2 and for the 0.66 spin concentration observed in PA2 samples exhibiting pure  $S = 1$  behaviour. One can consider that 0.66 spin concentration means that diradical dications corresponding to  $S = 1$  states are mainly located on two neighbouring conjugated amine segments and that, because of electrostatic repulsion with other dications on the polymer chain, the two conjugated amine segments preceding and following the dimer bearing the diradical dication are not doped. In such a case, the magnetic orbitals could be

even more delocalized than in the case of the D2 diradical dication: the hole could delocalize partially on the next monomer and not only on the dimer bearing the dication. Such a simple model would also account for the fact that no  $S > 1$  state is observed in pEPR nutation experiments with PA2 samples.

However, such a picture is probably too simplistic and does not account for all the experimental results reported here. The main difficulty is the high but still limited spin concentrations obtained for C2 dication (0.77) and D2 dication (0.65) samples with pure or almost pure  $S = 1$  properties in pEPR nutation and SQUID magnetometry. In these cases, the explanation proposed previously for PA2 does not hold. For samples of C2 (respectively D2) exhibiting pure  $S = 1$  (respectively almost pure  $S = 1$ ) behaviour, few scenarios can be envisioned for the fraction of molecules that do not contribute to the  $S = 1$  magnetization measured by SQUID magnetometry:

(i) during the doping process these molecules reach only the monocation state and react with themselves by dimerization. This reactivity is unlikely because all the *para* positions of pendant phenyl groups were substituted with butyl or *tert*-butyl groups in order to prevent any reaction of dimerization. Moreover, doping process experiments were performed several times with various durations ranging from 10 minutes to 2 hours and the  $S = 1$  spin concentration did not vary significantly.

(ii) during the doping process these molecules reach only the monocation state and react with themselves by dismutation to produce dications and uncharged molecules. This reactivity is unlikely, because when preparing several samples with only 0.5 equivalents of oxidant per mer, we did not observe any significant signal of  $S = 1$  diradical dications by pEPR nutation spectroscopy.

(iii) the oxidation potential of TBA is very high, thus during the doping process diradical dications can be formed in one conjugated amine segments which in turn leads to spinless dication of imine nitrogens.<sup>38</sup>

With the results obtained in this study it is still difficult to explain the high but limited spin concentrations of C2 and D2 samples with pure  $S = 1$  behaviour. All authors who quantified the spin concentration in branched or reticulated polyarylamines also reported some high but limited spin concentration values (typically ranging from 0.6 to 0.8) and this limited spin concentration was attributed to electrostatic repulsions or to the fact that the oxidant (or corresponding counter-ions) could not reach all the polymer chain, due to the tight 3D network created by these branched or reticulated polymers. These effects could explain the limited spin concentration in the case of the PA2 polymer, but they cannot be invoked in the cases of dimers like D2 and C2.

## Conclusion

The results reported here for stoichiometrically doped PA2 are to the best of our knowledge the first example of a pure  $S = 1$  state with a high spin concentration 0.65 in a doped linear polymer. The measurement of the exchange coupling constants in PA2 and model compounds C2 and D2, confirmed by DFT calculations, shows that the alternation of two *para*-phenylene and one *meta*-phenylene moieties connecting

nitrogen atoms in the polymer chain is a good compromise to obtain relatively high exchange coupling constants in spite of the electrostatic repulsion. Studies of new model compounds, including trimers, are underway in order to determine whether doping three neighbouring spin bearing units is possible and to pave the way towards linear doped polymers with higher spin states.

## Acknowledgements

VM, SG, JMM, DJ and IKB would like to acknowledge binational (France–Poland) financial support from “Partenariats Hubert Curien-Polonium” No. 24556UE.

IKB would like to acknowledge financial support from Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology.

The authors would like to acknowledge Dr J. W. Ponder and the Department of Biochemistry and Molecular Biophysics at Washington University for the use of the TINKER software (<http://dasher.wustl.edu/tinker/>).

## Notes and references

- J. A. Crayston, J. N. Devine and J. C. Walton, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 7829–7857.
- R. J. Bushby, D. Gooding and M. E. Vale, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 1999, **357**, 2939–2957.
- A. Rajca, *Chem.–Eur. J.*, 2002, **8**, 4834–4841.
- A. Rajca, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 871–893.
- M. Miyasaka, T. Yamazaki and H. Nishide, *Polym. J.*, 2001, **33**, 849–856.
- H. Murata, D. Miyajima, R. Takada and H. Nishide, *Polym. J.*, 2005, **37**, 818–825.
- T. Kurata, Y. J. Pu and H. Nishide, *Polym. J.*, 2007, **39**, 675–683.
- H. Nishide, T. Maeda, K. Oyaizu and E. Tsuchida, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 7129–7134.
- M. Takahashi, T. Nakazawa, E. Tsuchida and H. Nishide, *Macromolecules*, 1999, **32**, 6383–6385.
- H. Murata, M. Takahashi, K. Namba, N. Takahashi and H. Nishide, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 631–638.
- H. Nishide, M. Miyasaka, R. Doi and T. Araki, *Macromolecules*, 2002, **35**, 690–698.
- H. Nishide, T. Kaneko, T. Nii, K. Katoh, E. Tsuchida and P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 9695–9704.
- H. Nishide, T. Kaneko, T. Nii, K. Katoh, E. Tsuchida and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 548–549.
- H. Murata, D. Miyajima and H. Nishide, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6331–6335.
- H. Nishide, M. Miyasaka and E. Tsuchida, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 7399–7407.
- H. Nishide, T. Ozawa, M. Miyasaka and E. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5942–5946.
- D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 88–94.
- T. Michinobu, J. Inui and H. Nishide, *Polym. J.*, 2010, **42**, 575–582.
- K. Yoshizawa, K. Tanaka, T. Yamabe and J. Yamauchi, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 5516–5522.
- A. Ito, K. Ota, K. Tanaka, T. Yamabe and K. Yoshizawa, *Macromolecules*, 1995, **28**, 5618–5625.
- F. E. Goodson, S. I. Hauck and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 7527–7539.
- R. J. Bushby and D. Gooding, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 1069–1075.
- T. Michinobu, J. Inui and H. Nishide, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2165–2168.
- R. J. Bushby, D. R. McGill, K. M. Ng and N. Taylor, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 2343–2354.
- M. M. Murray, P. Kaszynski, D. A. Kaisaki, W. H. Chang and D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 8152–8161.
- D. A. Kaisaki, W. H. Chang and D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 2764–2766.

- 27 H. Oka, T. Tamura, Y. Miura and Y. Teki, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1364–1369.
- 28 H. Oka, T. Tamura, Y. Miura and Y. Teki, *Polym. J.*, 1999, **31**, 979–982.
- 29 T. Kaneko, T. Makino, H. Miyaji, M. Teraguchi, T. Aoki, M. Miyasaka and H. Nishide, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3554–3557.
- 30 A. Rajca, S. Rajca and J. Wongsriratanakul, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 6308–6309.
- 31 A. Rajca, J. Wongsriratanakul and S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 6608–6626.
- 32 S. Rajca, A. Rajca, J. Wongsriratanakul, P. Butler and S. M. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 6972–6986.
- 33 A. Rajca, J. Wongsriratanakul and S. Rajca, *Science*, 2001, **294**, 1503–1505.
- 34 M. Galecka, I. Wielgus, M. Zagorska, M. Pawlowski and I. Kulszewicz-Bajer, *Macromolecules*, 2007, **40**, 4924–4932.
- 35 I. Kulszewicz-Bajer, J. Gosk, M. Pawlowski, S. Gambarelli, D. Djurado and A. Twardowski, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 9421–9423.
- 36 S. Stoll, G. Jeschke, M. Willer and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.*, 1998, **130**, 86–96.
- 37 A. Schweiger and G. Jeschke, *Principles of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- 38 I. Kulszewicz-Bajer, V. Maurel, S. Gambarelli, I. Wielgus and D. Djurado, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1362–1368.
- 39 O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, 1993.
- 40 J. W. Ponder and F. M. Richards, *J. Comput. Chem.*, 1987, **8**, 1016–1024.
- 41 G. T. Velde and E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 1992, **99**, 84–98.
- 42 S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200–1210.
- 43 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098–3100.
- 44 J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1986, **33**, 8800–8802.
- 45 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1372–1377.
- 46 C. T. Lee, W. T. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1988, **37**, 785–789.
- 47 L. Noodleman, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 5737–5743.
- 48 N. Onofrio and J.-M. Mouesca, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 5577–5586.
- 49 R. J. Bushby, N. Taylor and R. A. Williams, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 955–964.
- 50 J. Gosk, V. Maurel, S. Gambarelli, D. Djurado, R. Szymczak, A. Twardowski and I. Kulszewicz-Bajer, *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**, 074911.
- 51 I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska and I. Rozalska, *Synth. Met.*, 2001, **119**, 69–70.
- 52 A. Ito, H. Ino, Y. Matsui, Y. Hirao, K. Tanaka, K. Kanemoto and T. Kato, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 5715–5720.
- 53 K. Yoshizawa, A. Chano, A. Ito, K. Tanaka, T. Yamabe, H. Fujita, J. Yamauchi and M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5994–5998.





## 5.2 Grilles de Cuivre

De récentes avancées en chimie de coordination supra-moléculaire permettent de concevoir des complexes de métaux de transition dont l'architecture s'apparente à des grilles [14, 15]. Les ligands représentent les barreaux de la grille et les ions métalliques se placent aux nœuds de la grille. Ces arrangements supra-moléculaires présentent des propriétés optiques, électro-chimiques et magnétiques. En nano-technologie [15], ces complexes sont d'un grand intérêt car, en raison de leurs arrangements supra-moléculaires perpendiculaires, les grilles sont des candidats potentiels pour créer des objets destinés au stockage de l'information. C'est en collaboration avec d'une part Sylvie Choua, Philippe Turek (Université de Strasbourg) et d'autre part Vincent Maurel et Serge Gambarelli (SCIB/LRM) que nous nous sommes intéressés à l'étude théorique de grilles ( $2 \times 2$ ) de cuivre(II). Le but était de calculer les couplages magnétiques au sein de grilles supra-moléculaires de cuivre(II) et de proposer une interprétation des facteurs favorisant le ferromagnétisme. Une première publication, se focalisant sur les données expérimentales, est sous presse à *Chemical Communications*. Notre intervention, d'un point de vue des calculs DFT, y est mineure (voir référence 7 dans la publication *Modulation of self-assembly and magnetism of Cu(II) grid-like complexes in solution* en fin de section 5.2). Le lecteur est renvoyé à cette communication pour plus de détails sur la problématique présente.

### 5.2.1 Résultats expérimentaux

Les chimistes de Strasbourg nous ont proposé d'étudier deux premiers ligands, un ligand de type pyrimidine (**Fig. 5.9** : gauche) et un ligand de type triazine (**Fig. 5.9** : droite). Les grilles ainsi obtenues sont représentées sur la figure 5.10 (voir aussi les courbes de mesure de susceptibilité par RPE dans la Communication, figures 3 et 4). Les mesures de magnétisme sont reportées dans le tableau 5.5. Les mesures de magnétisme par RPE en solution gelée présentent pour la grille L4 un couplage anti-ferromagnétique. En ce qui concerne la grille L3, un faible couplage ferromagnétique est mesuré en solution gelée. L'étude montre cependant une différence de comportement en solution et à l'état solide due à un phénomène d'agrégation ou à la flexibilité de la grille en solution (résultats non montrés).

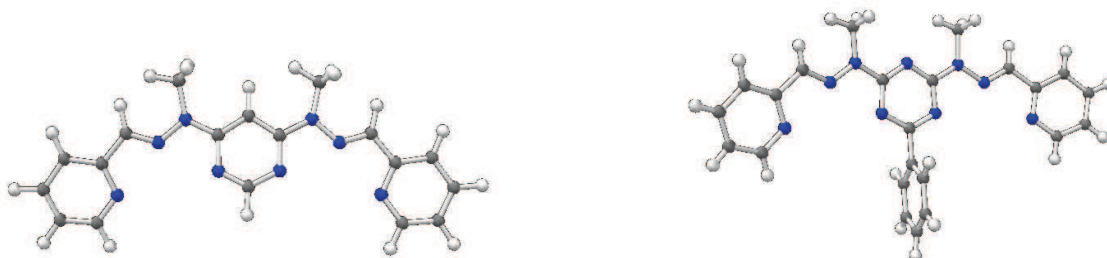


FIGURE 5.9: Ligand pym (pyrimidine : gauche) et trz (triazine : droite) utilisés pour synthétiser les grilles supra-moléculaires L4 (pym) et L3 (trz).

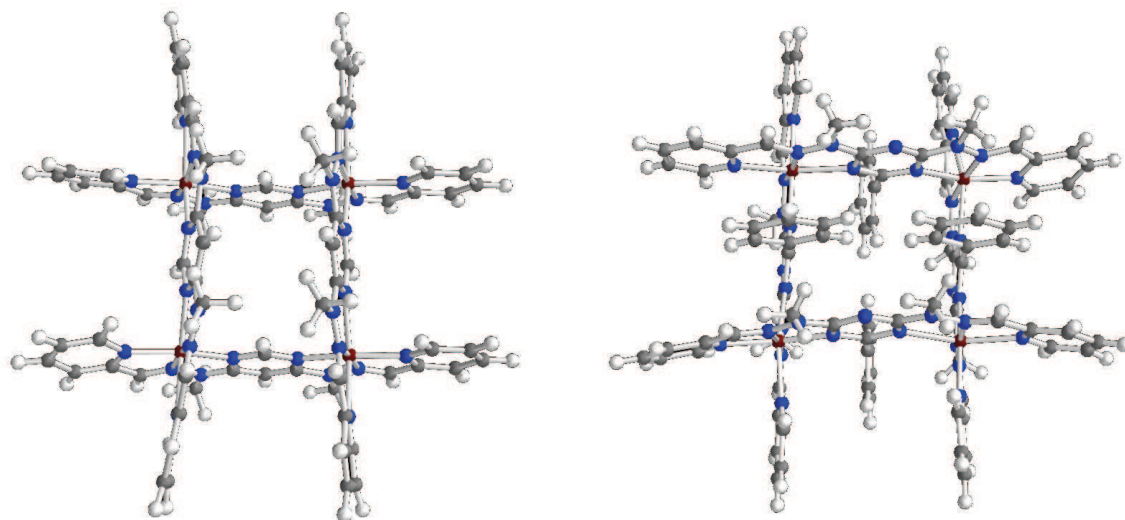


FIGURE 5.10: Structure chimique de la grille L4 (gauche) basée sur le ligand pym et la grille L3 (droite) basée sur le ligand trz.

TABLE 5.5: Résultats expérimentaux concernant les constantes de couplages mesurées par RPE en solution gelée pour les composés L3 et L4. Les concentrations molaires sont indiquées entre parenthèses.

Grille	RPE mélange liquide gelé
L4	$J \approx -13 \text{ cm}^{-1}$ ( $10^{-3}$ M)
L3	$J \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ( $2 \times 10^{-3}, 6 \times 10^{-3}$ M)

## 5.2.2 Calculs DFT

### 5.2.2.1 Méthodologie

Tous les calculs DFT sont effectués avec le logiciel ADF [6, 7, 8, 9] et le potentiel d'échange-corrélation VBP [10]. Les orbitales atomiques sont décrites par des orbitales de Slater de type triple- $\zeta$  (TZ2P). On utilise la méthode de la symétrie brisée décrite par Noodleman pour calculer les constantes d'échange au sein de ces systèmes multi-spins (voir plus loin section 5.3 pour ce qui est de la méthodologie).

### 5.2.2.2 Les grilles L3 et L4

Pour construire l'hamiltonien de spin pour les grilles, nous avons fait la distinction entre L3 et L4. En effet, dans le cas de L3, les quatre distances Cu-Cu sont égales ( $\approx 6,54 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ). Nous avons alors calculé une constante d'échange  $J$  moyenne ( $= J_{12} = J_{23} = J_{34} = J_{41}$ ) pour les deux états : HS ( $s=2$ ) et BS1 ( $m_s = 1$ ; un spin renversé) qui nous donne  $J = E_{BS1} - E_{HS}$  (**Tab. 5.6**). On trouve un couplage ferromagnétique, en accord qualitatif avec l'expérience, mais non quantitatif (on a utilisé ici le potentiel d'XC VBP qui exagère la délocalisation électronique).

Dans le cas de L4, on mesure deux distances Cu-Cu courtes ( $\approx 6,06 \text{ \AA}$ ) et deux longues ( $\approx 6,50 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ). Nous avons alors calculé deux constantes d'échange  $J$  ( $= J_{12} = J_{34}$ ) et  $j$  ( $= J_{23} = J_{41}$ ) à partir de trois états : HS, BS1 et BS2 ( $m_s = 0$ ; deux spins renversés) ce qui nous donne  $J = 2E_{BS1} - E_{HS} - E_{BS2}$  et  $j = E_{BS2} - E_{HS}$  (**Tab. 5.6**). On trouve alors  $J \approx -294 \text{ cm}^{-1}$  et  $j \approx 69 \text{ cm}^{-1}$ .

TABLE 5.6: États HS et BS calculés pour les grilles L3 et L4. Les calculs sont menés avec le potentiel VBP.

	États HS et BS $Cu_1-Cu_2-Cu_3-Cu_4$	$H_k$	$E_k$ (eV)	$J_{ij} \text{ cm}^{-1}$
L3	HS : $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	-J	-1292,3887	J=148
	BS1 : $\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	0	-1292,3795	
L4	HS : $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$-J/2-j/2$	-1067,4190	J=-294
	BS1 : $\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	0	-1067,4329	
	BS2 : $\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$-J/2+j/2$	-1067,4104	j=69

### 5.2.2.3 Analyse géométrique de L3 et L4

Dans le but de rationaliser les propriétés magnétiques observées de façon expérimentale et calculées de façon théorique, nous allons examiner les géométries des grilles L3 et L4. On définit les paramètres structuraux clés : la distance inter-cuivre  $d(Cu_i-Cu_j)$  (avec  $i, j$  les paires de cuivre liés par un ligand commun), l'angle  $\alpha_{i(j)} = C_2$  (de la pyridine externe) -C(H)-N( $-Cu_i$ ) qui mesure l'ouverture du ligand du coté de  $Cu_i$  (**Fig. 5.11** en rouge) et finalement, l'angle  $\beta_{ij} = N_1$  (de la pyridine  $i$ ) - C (central) -  $N_1$  (de la pyridine  $j$ ) où le C (central) porte le groupe phényle dans le cas du ligand L3 et est localisé entre les deux atomes d'azote des pyrimidines dans le cas du ligand L4 (**Fig. 5.11** en bleu pointillé).

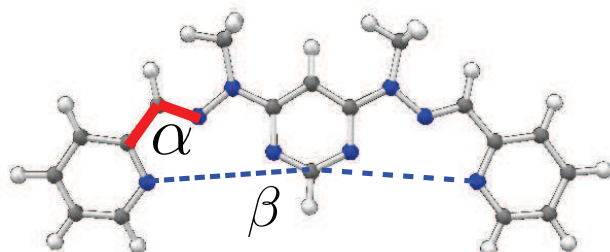


FIGURE 5.11: Représentation des angles  $\alpha$  (en rouge) et  $\beta$  (en bleu pointillé) sur le ligand de type pyrimidine.

TABLE 5.7: Relevé de quelques données géométriques pour les grilles L3 et L4.

Grille	i-j	$d(Cu_i-Cu_j)$	$\alpha_{i(j)}$	$\alpha_{j(i)}$	$\beta_{ij}$
L3	1-2	6,56	116,8	116,0	174,7
	3-4	6,52	115,6	118,5	176,4
	1-4	6,58	115,3	118,0	174,6
	2-3	6,51	118,9	114,5	177,3
L4	1-2	6,06	114,4	112,9	172,7
	3-4	6,06	112,9	114,5	172,7
	1-4	6,56	119,6	119,6	179,6
	2-3	6,44	116,9	116,9	178,5

Dans les deux cas (L3 et L4), l'environnement des atomes de cuivre est pseudo-octaédrique. En raison de l'effet Jahn-Teller, un des trois axes est allongé mais, comme nous allons le voir, l'orientation relative des quatre axes d'élongation dépend de la grille considérée. Dans tous les cas, l'orbitale locale  $d_{x^2-y^2}$  porteuse de l'électron magnétique est perpendiculaire à l'axe local d'élongation.

**La grille L4.** Dans le cas de la grille L4, les quatre axes d'élongation sont parallèles entre eux, dans le plan de la grille, ce qui peut se vérifier par les distributions des distances Cu-Cu, deux distances courtes ( $\approx 6,06 \text{ \AA}$ ) et deux longues ( $\approx 6,50 \text{ \AA}$ ) (**Tab. 5.7**). Les ligands situés sur le même côté du plan de la grille présentent une même conformation (1-2 & 3-4 d'un côté et 1-4 & 2-3 de l'autre). Cependant, chaque jeu de ligands est différent quand on les compare entre eux. Dans le premier cas (1-2 & 3-4), les ligands sont courbés ( $\beta_{12} = \beta_{34} = 172,7$ ) (**Fig. 5.12**, gauche). Cela correspond à une fermeture des pyridines externes que l'on peut mesurer par les angles  $\alpha_{12} \approx \alpha_{34} \approx 113,7$  (moyenne). Dans le second jeu de ligands (1-4 & 2-3), les angles  $\beta_{14}$  et  $\beta_{23}$  sont proches de  $180^\circ$  et les angles  $\alpha_{14}$  et  $\alpha_{23}$  correspondants sont plus grands ( $118,2^\circ$ , en moyenne) que pour le cas précédent (**Fig. 5.12**, milieu). En d'autres termes, les élongations Jahn-Teller agissent de façon symétrique aux deux bouts des ligands (1-4 & 2-3) en raison de la flexibilité terminale du ligand. Finalement, la grille L4 présente deux plans miroirs, tous deux perpendiculaires au plan de la grille et entre eux. Les quatre orbitales magnétiques sont parallèles les unes aux autres. Elles se font face le long du côté « long » (**Fig. 5.13** : les paires de ligands verticales) et elles se recouvrent partiellement le long du côté « court » (**Fig. 5.13** : les paires de ligands horizontales). Par conséquent, on s'attend à observer de l'anti-ferromagnétisme au sein du deuxième jeu alors qu'on s'attend à observer un faible ferromagnétisme (ou nul) au sein du premier, ce que confirme le calcul (respectivement  $-294 \text{ cm}^{-1}$  et  $69 \text{ cm}^{-1}$  ; pour ce qui est des constantes d'échange voir tableau 5.6).

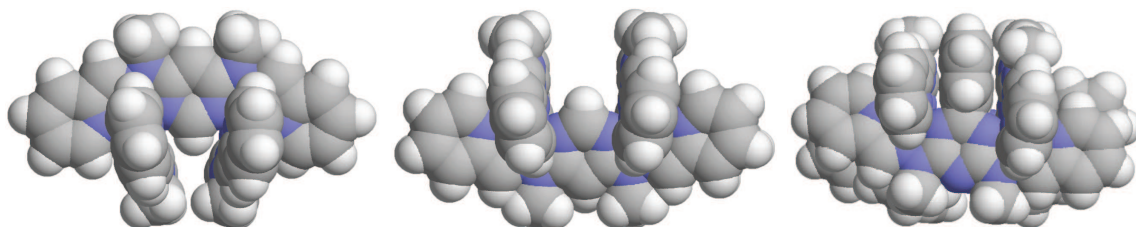


FIGURE 5.12: Représentation *Spacefill* de la grille L4 (a : gauche et b : milieu) et L3 (droite).

**La grille L3.** Dans le cas de la grille L3, les quatre axes d'élongation sont perpendiculaires consécutivement dans le plan de la grille. Par conséquent, les quatre distances Cu-Cu sont proches ( $\approx 6,54 \text{ \AA}$ ). Par contraste avec la grille L4, pour laquelle chaque ligand reste symétrique, l'élongation Jahn-Teller s'effectue uniquement sur un bout de chaque ligand (voir les distributions des angles  $\alpha_{ij}$  dans le tableau 5.7). De plus, les quatre valeurs de  $\beta_{ij}$  ( $\approx 176,0^\circ$  en moyenne) sont intermédiaires, entre les petites ( $172,7^\circ$ ) et grandes ( $179,0^\circ$ ) valeurs pour L4. Finalement, la grille L3 présente une symétrie globale carrée, conséquence de la distorsion asymétrique des ligands. La présence des groupements phényles sur la triazine assure une rigidité globale de la grille L3 et la possibilité d'un effet coopératif (concerté) des élongations Jahn-Teller. La présence des groupements phényles impose une

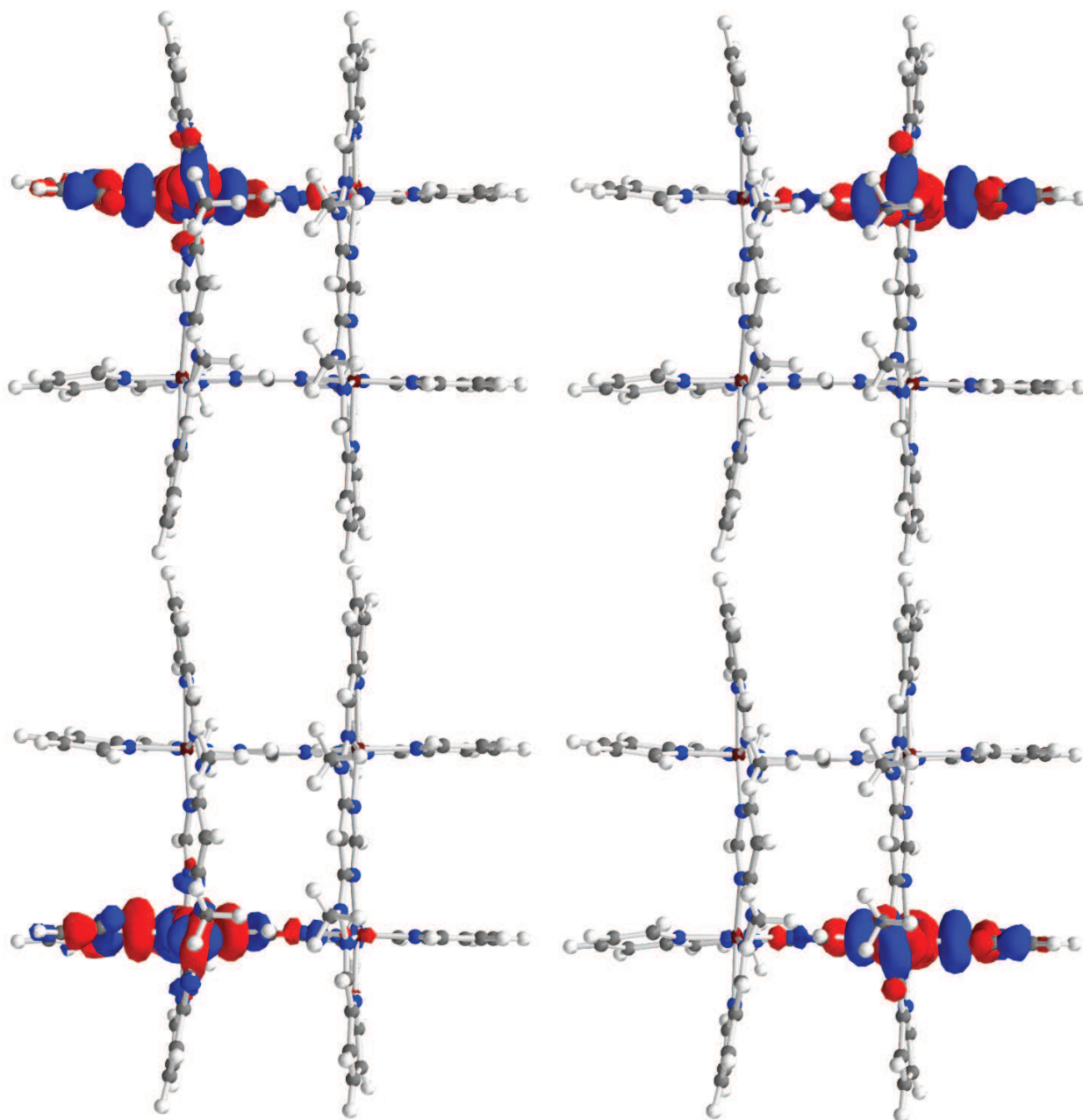


FIGURE 5.13: Représentation des orbitales magnétiques pour la grille L4 pour une valeur de l'iso-surface de 0,02 (ua). Les cotés « longs » sont disposés verticalement (axes Jahn-Teller) et les cotés « courts » horizontalement. Les principes et le code source du programme Python utilisé sont détaillés dans le chapitre 6.

compacité stérique de la grille en remplissant l'espace entre les ligands, leur plan étant parallèle deux à deux (**Fig. 5.12**, droite). Par conséquent, ces groupements phényles distribuent de façon égale les contraintes sur les quatre ligands. La distribution résultante des axes d'élongation est remarquable car elle assure d'une manière robuste la mutuelle orthogonalité des orbitales magnétiques voisines (**Fig. 5.14**), ce qui se traduit par une constante d'échange ferromagnétique ( $148 \text{ cm}^{-1}$  : tableau **5.6**)

#### 5.2.2.4 Discussion et perspectives

Cette dernière analyse permet de faire le lien entre l'analyse structurale des grilles et les propriétés magnétiques qui en découlent. Le facteur principal à l'origine des différentes propriétés magnétiques entre L4 et L3 est le groupement phényle qui permet l'effet coopératif des élongations Jahn-Teller dans L3. Ce n'est pas la première fois qu'est souligné le lien entre la constante d'échange et les effets de distorsion Jahn-Teller [16]. La suite logique de ce travail, qui est en cours, visait à tester le rôle structurant de la présence des groupements phényles centraux et consistait en la synthèse et à l'étude des propriétés magnétiques de la grille pym-Phényle (grille de type L4, avec groupements phényles) et trz-H (grille de type L3, sans groupement phényle) à Strasbourg. Des résultats préliminaires indiquent que la grille pym-Phényle semble effectivement présenter un comportement ferromagnétique en solide et en solution. Par contre, la grille trz-H présente toujours un comportement ferromagnétique en solution! Cette étude est donc en cours et nous sommes dans l'attente des derniers résultats expérimentaux en ce qui concerne le magnétisme de la grille trz-H à l'état solide. Un article, incluant l'ensemble des résultats des calculs DFT, est en cours de rédaction.



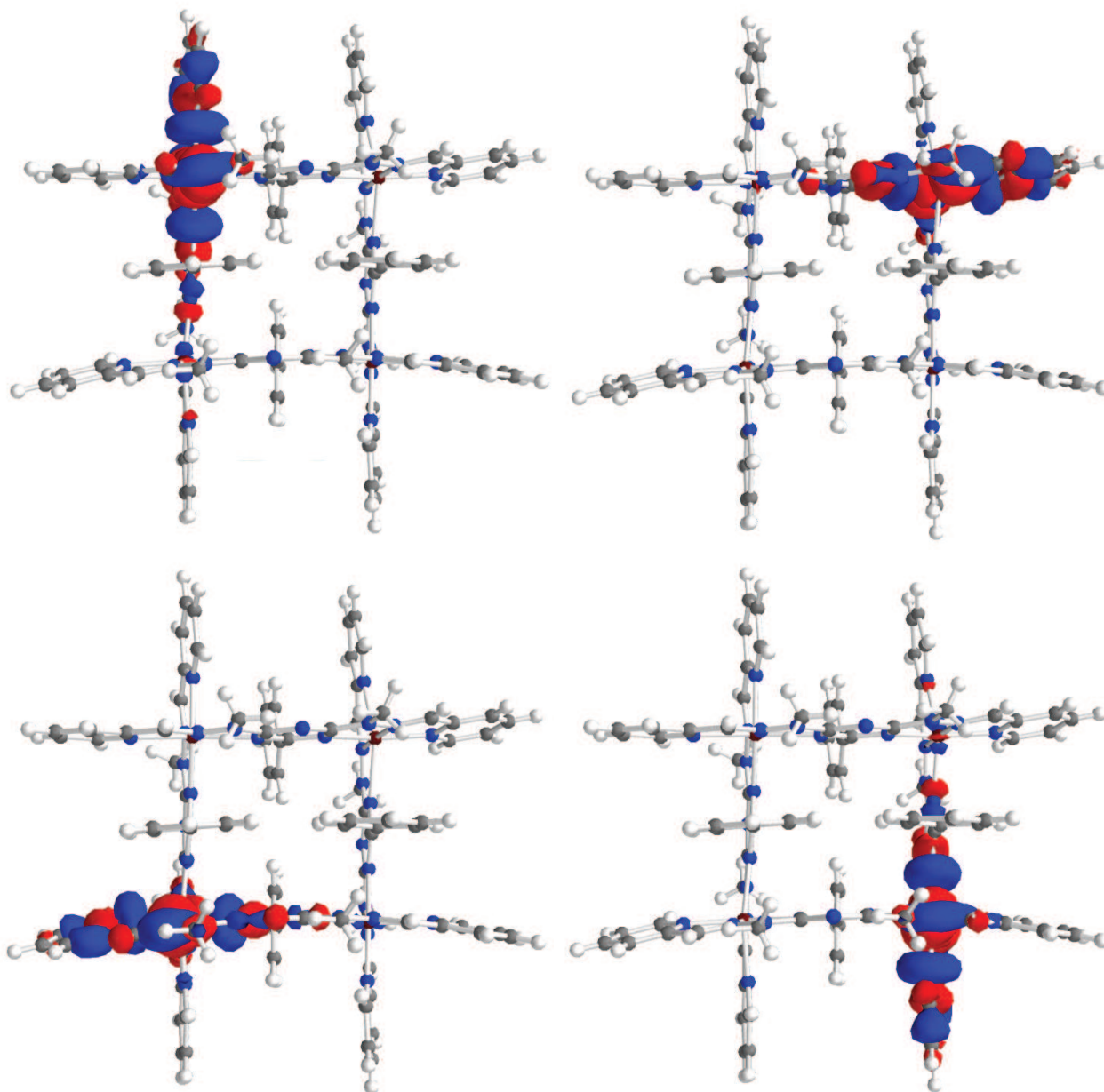


FIGURE 5.14: Représentation des orbitales magnétiques pour la grille L3 pour une valeur de l'iso-surface de 0,02 (ua). Les principes et le code source du programme Python utilisés sont détaillés dans le chapitre 6.

Cite this: *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 10951–10953

www.rsc.org/chemcomm

## COMMUNICATION

## Modulation of self-assembly and magnetism of Cu(II) grids in solution†

Nathalie Parizel,<sup>‡a</sup> Juan Ramírez,<sup>‡b</sup> Christophe Burg,<sup>‡a</sup> Sylvie Choua,<sup>a</sup> Maxime Bernard,<sup>a</sup> Serge Gambarelli,<sup>c</sup> Vincent Maurel,<sup>c</sup> Lydia BreLOT,<sup>a</sup> Jean-Marie Lehn,<sup>d</sup> Philippe Turek<sup>§\*a</sup> and Adrian-Mihail Stadler<sup>§\*de</sup>Received 27th May 2010, Accepted 26th July 2011  
DOI: 10.1039/c0cc01612h

Depending on the Cu(II)/ligand molar ratio, a pyrimidine-based ligand generates a tetranuclear grid (1/1) or a dinuclear stick (2/1). EPR, MS and visible spectroscopy studies suggest that dilution produces partial dissociation of the grid in solution. Replacement of 2-H-pyrimidine by a 2-phenyl-triazine unit prevents the dissociation of the grid. All these factors influence the magnetic properties of the architectures herein involved.

Grids<sup>1</sup> are polynuclear complexes containing ligands arranged like the bars of a grid with metal-ions located in the nodes of the grid. They form *via* selective self-assembly processes.<sup>2</sup> In the field of nanotechnology, much interest is manifested for grid-like motifs because, thanks to their perpendicular arrangement, they are potential candidates for devices destined to information storage.<sup>1a</sup>

The preparation of grids systematically requires a step where the starting reagents are in solution where their self-assembly occurs; as well, their deposition on a given substrate may require a passage through solution. In this respect, their study in solution is of utmost importance. This is actually relevant in relation with electronic properties. Much has been done concerning magnetic properties in the solid state, while comparatively very few are known in solution. The physical properties in dilute solutions may not be identical to those in the solid state due to intermolecular interactions in solids, or changes of geometry or dissociation in solution. The present communication deals with the study of Cu(II) grids in solution and points out the

usefulness of EPR spectroscopy in cases where NMR methods cannot be used for structural elucidation due to the paramagnetic nature of Cu(II) ions.

We report herein on several factors (structural factors, concentration, metal-ion/ligand molar ratio) that influence the self-assembly and magnetic properties of pyrimidine- and triazine-based Cu(II) grids in solution. This demonstrates the multiple possibilities of modulation of the self-assembly and magnetic properties of such grids.

Treatment of bishydrazone ligands **1a**<sup>3</sup> and **1b**<sup>4a,b</sup> with 1 equiv. Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN followed by crystallization gives the grids [Cu<sub>4</sub>**1a**]<sup>8+</sup>, and that of ligand **1a** with 2 equiv. Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> yields the stick-like<sup>4c</sup> complex [Cu<sub>2</sub>**1a**]<sup>4+</sup>, as shown by X-ray crystallography (Fig. 1). In the complexes of ligand **1a**, the bridging unit between two consecutive Cu(II) ions is a pyrimidine, while in **1b** it is a 2-phenyl-triazine. Average Cu–Cu separations are 5.95 Å ([Cu<sub>2</sub>**1a**]<sup>4+</sup>) < 6.29 Å ([Cu<sub>4</sub>**1a**]<sup>8+</sup>) < 6.54 Å ([Cu<sub>4</sub>**1b**]<sup>8+</sup>).

The triazine-based ligand **1b** was found to produce, on reaction with 1 equiv. metal ion, both the Co(II) pincer- and grid-like complexes.<sup>4a</sup> This coordinative duality (Fig. 1b) is not observed herein with Cu(II). The present studies suggest that Cu(II) prefers the grid complex. It is thus possible to control the self-assembly through the nature of the metal ion.

Visible spectra recorded in acetonitrile at ligand concentrations of 10<sup>-2</sup> M, 8 × 10<sup>-3</sup> M, 6 × 10<sup>-3</sup> M, 4 × 10<sup>-3</sup> M, 2 × 10<sup>-3</sup> M and 10<sup>-3</sup> M show (see ESI†, F) that for [Cu<sub>2</sub>**1a**]<sup>4+</sup> and [Cu<sub>4</sub>**1b**]<sup>8+</sup> both the molar extinction coefficient  $\epsilon$  and the maximum wavelength  $\lambda_{\max}$  do not change significantly, unlike for [Cu<sub>4</sub>**1a**]<sup>8+</sup>. The mass spectra (see ESI†, E) of [Cu<sub>2</sub>**1a**]<sup>4+</sup> and [Cu<sub>4</sub>**1b**]<sup>8+</sup> contain peaks corresponding to fragments [Cu<sub>2</sub>**1a**](OTf)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, [Cu<sub>2</sub>**1a**](OTf)<sub>3</sub><sup>+</sup> and [Cu**1a**](OTf)<sup>+</sup>, and, respectively, to [Cu<sub>4</sub>**1b**](OTf)<sub>6</sub><sup>6+</sup>, [Cu<sub>4</sub>**1b**](OTf)<sub>5</sub><sup>5+</sup>, [Cu<sub>4</sub>**1b**](OTf)<sub>4</sub><sup>4+</sup> and [Cu**1b**](OTf)<sup>+</sup>, while that of [Cu<sub>4</sub>**1a**]<sup>8+</sup> shows peaks corresponding to [Cu<sub>4</sub>**1a**](OTf)<sub>6</sub><sup>6+</sup> and [Cu**1a**](OTf)<sup>+</sup>, but also to [Cu**1a**]<sub>2</sub>(OTf)<sup>+</sup> (corner) and [Cu<sub>2</sub>**1a**](OTf)<sub>3</sub><sup>+</sup>.

EPR spectra of frozen dilute solutions (Table 1) of the three complexes in acetonitrile are shown in Fig. 2 ([Cu<sub>2</sub>**1a**]<sup>4+</sup> and [Cu<sub>4</sub>**1b**]<sup>8+</sup> at 6 × 10<sup>-3</sup> M; [Cu<sub>4</sub>**1a**]<sup>8+</sup> at 10<sup>-3</sup> M). The observed spectra result from the superposition of that of isolated *S* = 1/2 Cu(II) ions with that arising from higher spin multiplets (*S* = 1 for stick and grids, and *S* = 2 for grids), as discussed previously.<sup>5</sup> Note that, due to exchange averaging, the hyperfine pattern

<sup>a</sup> Institut de Chimie (UMR 7177 CNRS-UDS), Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, CS 90032, 67081 Strasbourg Cedex, France

<sup>b</sup> Institut de Recherche de l'École de Biotechnologie de Strasbourg, UMR 7242, Bvd Sébastien Brandt, 67412 Illkirch, France

<sup>c</sup> CEA, INAC, SCIB, Laboratoire de Résonance Magnétique (UMR-E 3 CEA-UJF), 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 09, France

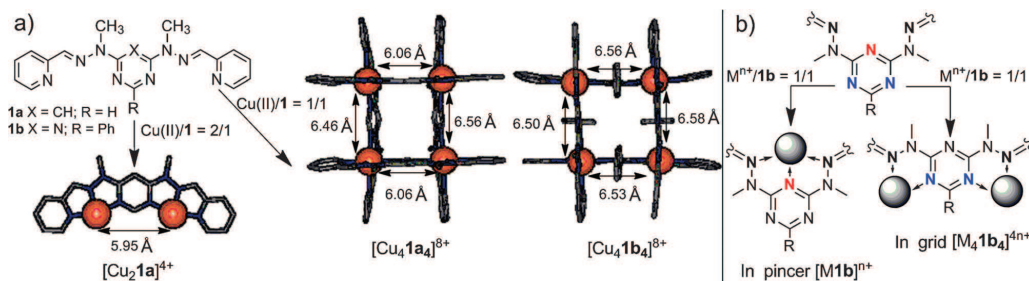
<sup>d</sup> Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires, 8 Allée Gaspard Monge, 67083 Strasbourg Cedex, France

<sup>e</sup> Institut für Nanotechnologie (INT), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: EPR, MS and visible spectra and spin susceptibility, and crystallographic data. CCDC 753682, 753683 and 778853. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c0cc01612h

‡ N. P., J. R. and C. B. equally contributed to this work.

§ Correspondence for EPR to P. T. E-mail: turek@unistra.fr. Correspondence for chemistry to A. -M. S. E-mail: mstadler@unistra.fr

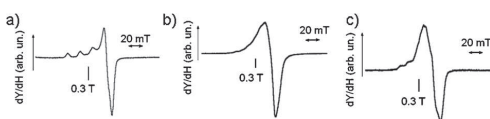


**Fig. 1** (a) Structural formula of ligands **1a**, **b** and X-ray structures of their grid [Cu<sub>4</sub>Ia]<sup>8+</sup> and stick [Cu<sub>2</sub>Ia]<sup>4+</sup> complexes (H atoms, anions and solvent molecules are omitted for clarity); (b) coordinative duality of ligand **1b** observed for Co(II),<sup>4a</sup> but not for Cu(II).

**Table 1** EPR (at 4 K) and exchange coupling data resulting from fits for the three complexes in acetonitrile

Complex	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel}/\text{mT}$	$J/k_{\text{B}}/\text{K}$
[Cu <sub>2</sub> Ia] <sup>4+</sup>	2.066 <sup>a</sup>	2.269 <sup>a</sup>	17.7 <sup>a</sup>	-55.4 ± 0.4 <sup>b</sup>
[Cu <sub>4</sub> Ia] <sup>8+</sup>	2.10	2.34	—	-17.9 ± 1.5 <sup>c</sup> , -11.9 ± 2.5 <sup>d</sup>
[Cu <sub>4</sub> Ib] <sup>8+</sup>	2.12	2.32	—	+1.7 ± 0.1 <sup>c</sup>

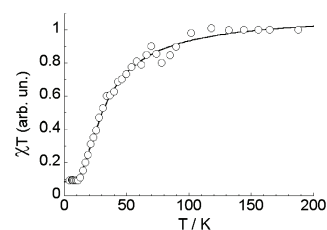
<sup>a</sup> These values stand for the  $S = 1/2$  Cu(II) signal. <sup>b</sup>  $6 \times 10^{-3}$  M. <sup>c</sup>  $10^{-3}$  M. <sup>d</sup> See ESI†, C, Table S1. <sup>e</sup> [2, 4, 6]  $\times 10^{-3}$  M. All concentrations refer to the ligand.



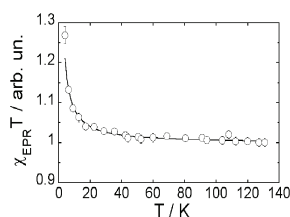
**Fig. 2** X-band EPR spectra in frozen solution at 4 K of complexes [Cu<sub>2</sub>Ia]<sup>4+</sup> (a), [Cu<sub>4</sub>Ia]<sup>8+</sup> (b) and [Cu<sub>4</sub>Ib]<sup>8+</sup> (c).

should not be observable in exchange-coupled Cu(II) polynuclear complexes. This is well demonstrated here at 4 K by the observation of the hyperfine pattern due to Cu(II) nuclei ( $I = 3/2$ ) for [Cu<sub>2</sub>Ia]<sup>4+</sup>, which shows that spurious isolated  $S = 1/2$  ions are the only observable spin species at 4 K, in agreement with the non-magnetic singlet ground state of this stick compound (*vide infra*). At higher temperatures, the 'monomeric like' spectrum is masked and the EPR spectrum of all compounds shows mostly a single and slightly asymmetric line (ESI†, C, Fig. S2). This EPR line is ascribed to  $S = 1$  and/or  $S = 2$  spin multiplets with a quite small and unresolved zero-field splitting (ZFS).<sup>5c</sup> The parallel components of the hyperfine tensor ( $A_{\parallel}$ ), when observable, are reported in Table 1 for the isolated Cu(II) ions. The axial  $g$ -tensor principal values ( $g_{\perp}$ ,  $g_{\parallel}$ ) are comparable to those reported for Cu(II) grids, although previous work mostly focussed on solid state materials.<sup>5</sup> The side features observed at low field for the [Cu<sub>4</sub>Ib]<sup>8+</sup> grid may be ascribed to ZFS. Further experiments at higher field (Q-band and higher) are required to properly assign these features.

The temperature dependence of the  $\chi T$  product as deduced from the doubly integrated EPR line of dilute frozen solutions is shown in Fig. 3 for the stick [Cu<sub>2</sub>Ia]<sup>4+</sup> and in Fig. 4 for the grid [Cu<sub>4</sub>Ib]<sup>8+</sup>. A singlet ( $S = 0$ ) ground state (GS) is found from the EPR susceptibility of the stick [Cu<sub>2</sub>Ia]<sup>4+</sup> as being fitted to a Bleaney–Bowers law (see ESI†, C.1) with a Curie tail to account for a few isolated  $S = 1/2$  spins.



**Fig. 3** Temperature dependence of the integrated EPR absorption (EPR susceptibility) for complex [Cu<sub>2</sub>Ia]<sup>4+</sup> in frozen solution ( $6 \times 10^{-3}$  M). Continuous line holds for the theoretical fit (see the text; ESI†, C.1).



**Fig. 4** Temperature dependence of the EPR susceptibility for complex [Cu<sub>4</sub>Ib]<sup>8+</sup> in frozen solution for three different concentrations (2, 4, 6  $\times 10^{-3}$  M, solvent CH<sub>3</sub>CN). Continuous line holds for the theoretical fit (see the text; ESI†, C.1).

The magnetic behaviour of solutions of the corresponding grid [Cu<sub>4</sub>Ia]<sup>8+</sup> was found to be strongly concentration dependent showing up competing magnetic interactions. On the basis of EPR, MS and visible spectrometry data, it seems likely that on decreasing the concentration, the grid [Cu<sub>4</sub>Ia]<sup>8+</sup> partly dissociates into subunits such as [Cu<sub>2</sub>Ia]<sup>4+</sup>, [Cu<sub>1a</sub>]<sup>2+</sup>, [Cu<sub>1a</sub>]<sup>2+</sup>. The  $J/k_{\text{B}}$  value reported in Table 1 for this compound is given for a  $10^{-3}$  M solution in CH<sub>3</sub>CN, where EPR magnetic susceptibility exhibits a uniform antiferromagnetic behaviour. This could be fitted with a square grid<sup>6</sup> with an  $S = 0$  GS and a Curie law to account for a quite large amount of  $S = 1/2$  isolated spins. It is worthy to note that the exchange interaction is significantly different from that of the corresponding [Cu<sub>2</sub>Ia]<sup>4+</sup> stick (*ca.* -18 K *vs.* -55 K). A fit that considers the presence of mononuclear and dinuclear species along with grid species gives a comparable value of the exchange interaction of *ca.* -12 K (ESI†, C.1).

The magnetic behaviour of the triazine-based grid  $[\text{Cu}_4\mathbf{1b}_4]^{8+}$  showed no significant concentration dependence within the  $[2-6] \times 10^{-3}$  M concentration range. A good fit is obtained with a square  $[2 \times 2]$  grid with a unique intra-grid ferromagnetic exchange interaction yielding an  $S = 2$  ground state<sup>6</sup> ( $J/k_B = +1.7$  K; Fig. 4). A high spin GS is thus deduced. Preliminary results of DFT calculations performed for the geometry of the  $[2 \times 2]$  grid in the crystal yield the  $S = 2$  GS with a quite high  $J_F/k_B > 20$  K.<sup>7</sup>

Experiments were also performed on a solution prepared from solid  $[\text{Cu}_4\mathbf{1b}_4]^{8+}$  and a 1:1:1  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$  mixture that gave a good glassy matrix necessary for pulse EPR experiments (*vide infra*). A competition between ferromagnetic and antiferromagnetic spin exchange coupling was then observed (ESI†, C.2, Fig. S4). As a first guess, it may be assumed that in solution, grids with different geometries are responsible for such antagonist behaviour. The best trials always yield a quintet  $S = 2$  GS for a  $[2 \times 2]$  square grid. Spin nutation experiments were performed to ascertain the nature of the magnetic ground state of solutions ( $2.7 \times 10^{-3}$  M referred to a ligand) of the pyrimidine  $[\text{Cu}_4\mathbf{1a}_4]^{8+}$  and of the triazine  $[\text{Cu}_4\mathbf{1b}_4]^{8+}$  grids in a 1:1:1  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$  mixture. The applied PEANUT<sup>8</sup> pulsed wave EPR sequence (ESI†, B, Fig. S1) is such that nutation frequencies are related to  $g$ -values and electron-spin multiplicity. Accordingly, species with  $S = 0$  are not detected by this pulse sequence.

The detected nutation peaks (ESI†, B, Fig. S1) corroborate the presence of  $S = 1/2$  and  $S = 2$  spin species in  $[\text{Cu}_4\mathbf{1a}_4]^{8+}$  and  $[\text{Cu}_4\mathbf{1b}_4]^{8+}$  respectively. The  $S = 1/2$  peak is probably due to isolated Cu(II) ions being further suggested from the EPR susceptibility data (see ESI†, C.1). Since the intensity of a nutation peak depends on the relaxation time of the spin multiplet considered, *i.e.* it is about several  $\mu\text{s}$  for the low spin while being in the range of a few hundred ns for the high spin, the experiment is not quantitative. The high spin ( $S = 2$ ) is observed for the triazine grid, while no such signature is observed for the pyrimidine grid. The lack of the signature of an  $S = 1/2$  spin for the triazine-based grid supports the absence of mononuclear species such as pincers<sup>4a,b</sup> or mononuclear dissociation products (like grid corners).

Ferromagnetic<sup>6c,9b-d</sup> as well as antiferromagnetic<sup>5c,9a,b,10</sup> couplings for Cu(II)  $[2 \times 2]$  grids have been previously reported. Antiferromagnetic  $J/k_B$  values are spread over a quite broad range from very weak<sup>10a</sup> ( $< 1$  K) up to very strong ( $> 90$  K).<sup>5a,9b</sup>

In conclusion, the present report illustrates the important role of the nature of the central bridging ligand unit in the stability<sup>11</sup> of grid-like complexes. The magnetic behaviour of the grid  $[\text{Cu}_4\mathbf{1a}_4]^{8+}$  appears to be very flexible in solution. This has a strong impact on future applications involving nanomanipulation of these objects. Based on the preliminary data and fits obtained for the concentrations indicated herein, the pyrimidine-based grid and stick architectures show a low spin singlet ( $S = 0$ ) non-magnetic ground state resulting from an intramolecular antiferromagnetic coupling between the Cu(II) spins. The four Cu(II) spins of the tetranuclear triazine-based grid are ferromagnetically coupled and yield a high quintet ( $S = 2$ ) ground state.

A detailed study including DFT calculations of the present derivatives and parent compounds within an extended series is

in progress. Concerning the molar-ratio-dependent self-assembly where the same ligand may generate a grid (Cu : 1 = 1 : 1) and a stick (Cu : 1 = 2 : 1), investigations are being done to achieve reversible external-stimuli-modulated conversion between these two complexes.

The "International Centre for Frontier Research in Chemistry" (Strasbourg, France) is gratefully acknowledged for funding the PhD thesis of C. B., as well as for major financial support for the purchase of a pulsed wave spectrometer.

## Notes and references

- For reviews on grid-like complexes, see: (a) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine and J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 3644–3662; (b) L. N. Dawe, T. S. M. Abedin and L. K. Thompson, *Dalton Trans.*, 2008, 1661–1675; (c) L. N. Dawe, K. V. Shuvaev and L. K. Thompson, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 2334–2359; (d) A.-M. Stadler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 4751–4770.
- (a) J.-M. Lehn, *Science*, 2002, **295**, 2400–2403; (b) J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, **99**, 4763–4768; (c) J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 151–160.
- J.-L. Schmitt, A.-M. Stadler, N. Kyritsakas and J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, 2003, **86**, 1598–1624.
- (a) J. Ramirez, A.-M. Stadler, N. Kyritsakas and J.-M. Lehn, *Chem. Commun.*, 2007, 237–239; (b) J. Ramirez, A.-M. Stadler, L. Brelot and J.-M. Lehn, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8402–8410; (c) For Cu(II) complexes of type  $\text{M}_2\text{L}$  with a related ligand, see: D. J. Hutchinson, L. R. Hanton and S. C. Moratti, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5923–5934.
- (a) K. L. V. Mann, E. Psillakis, J. C. Jeffery, L. H. Rees, N. M. Harden, J. A. McCleverty, M. D. Ward, D. Gatteschi, F. Totti, F. E. Mabbs, E. J. L. McInnes, P. C. Riedi and G. M. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 339–348; (b) W. Bietsch, A. Mirea, T. Kamleiter, M. Weiss, U. S. Schubert, C. H. Weidl, C. Eschbaumer, I. Ovchinnikov and N. Domracheva, *Mol. Phys.*, 2002, **100**, 1957–1968; (c) J. Klingele (née Hausmann), J. F. Boas, J. R. Pilbrow, B. Moubaraki, K. S. Murray, K. J. Berry, K. A. Hunter, G. B. Jameson, P. D. W. Boyd and S. Brooker, *Dalton Trans.*, 2007, 633–645.
- (a) S. Roy, T. N. Mandal, A. K. Barik, S. Pal, R. J. Butcher, M. S. El Fallah, J. Tercero and S. K. Kar, *Dalton Trans.*, 2007, 1229–1234; (b) L. Catala, J. Le Moigne, N. Gruber, J. J. Novoa, P. Rabu, E. Belorizky and P. Turek, *Chem.–Eur. J.*, 2005, **11**, 2440–2454; (c) L. N. Dawe, T. S. M. Abedin, T. L. Kelly, L. K. Thompson, D. O. Miller, L. Zhao, C. Wilson, M. A. Leech and J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2645–2659.
- J.-M. Mouesca, N. Onofrio and M. Barzoukas, private communication and work in progress.
- (a) S. Stoll, G. Jeschke, M. Willer and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.*, 1998, **130**, 86–96; (b) I. Kulszewicz-Bajer, V. Maurel, S. Gambarelli, I. Wielgus and D. Djurado, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1362–1368.
- (a) A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, J. G. Hassnoot, R. Prins and J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 2926–2931; (b) C. J. Matthews, K. Avery, Z. Xu, L. K. Thompson, L. Zhao, D. O. Miller, K. Biradha, K. Poirier, M. J. Zaworotko, C. Wilson, A. E. Goeta and J. A. K. Howard, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 5266–5276; (c) Z. Xu, L. K. Thompson and D. O. Miller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2462–2466; (d) Y. S. Moroz, K. Kulon, M. Haukka, E. Gumienna-Kontecka, H. Kozłowski, F. Meyer and I. O. Fritsky, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 5656–5665.
- (a) J. Rojo, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, O. Waldmann and P. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 517–522; (b) D. S. Cati, J. Ribas, J. Ribas-Arino and H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1021–1030; (c) J. I. van der Vlugt, S. Demeshko, S. Dechert and F. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 1576–1585.
- For the role of phenyl, see: J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, J.-M. Lehn, G. Baum and D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 1421–1428.



### 5.3 Systèmes multi-spins

Cette étude constitue une collaboration menée avec Paul Rey, un spécialiste reconnu dans le développement du magnétisme moléculaire au travers de son travail sur des architectures magnétiques basées sur des radicaux libres comme ligand de métaux de transition [17, 18, 19]. Le décès brutal de Paul Rey († 17 mai 2011), au cours de la rédaction de cette thèse, laisse en suspens la finalisation de ce travail par un article dont la rédaction était prévue. Le but était de calculer et d’analyser les couplages magnétiques au sein du composé poly-spins, la molécule de Temfumo (**Fig. 5.15**). L’étude théorique consistait à donner une première estimation des constantes d’échange au sein de cette molécule multi-spins afin de définir les chemins d’échange pertinents, et donc les paramètres nécessaires à l’ajustement des résultats expérimentaux (susceptibilité magnétique).

#### 5.3.1 Méthodologie

Les calculs DFT ont été menés avec le logiciel ADF 2009 (code *Amsterdam Density Functionnal* développé par Te Velde et Baerends [6, 7, 8, 9]). On utilise la fonctionnelle VBP [10] (Vosko, Wilk et Nusair pour l’échange et la corrélation + une correction du gradient local de l’énergie d’échange par Becke et la correction de Perdew sur l’énergie de corrélation) et une base triple- $\zeta$  pour tous les atomes (TZ2P). Cette première étape de calcul consiste à mener une analyse qualitative des différents couplage d’échange au sein de la molécule complète. Une seconde étape consiste à affiner les structures électroniques avec la fonctionnelle B3LYP [11, 12] sur le modèle 1 (**Fig. 5.16**).



FIGURE 5.15: Structure cristallographique de la molécule Temfumo.

On représentera les orbitales magnétiques à partir du fichier de sortie TAPE21 du code ADF avec un code Python « maison » (voir chapitre 6). Le recouvrement  $\tilde{S}$  est calculé à partir du fichier de sortie ADF selon la procédure décrite dans la section 3.2. Le modèle 1 (**Fig. 5.16**) est construit à partir de la



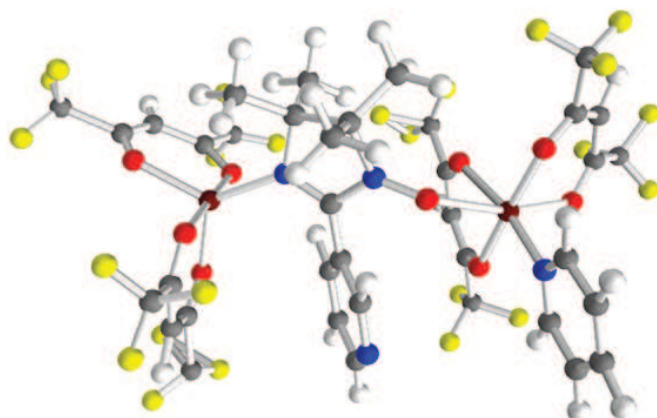


FIGURE 5.16: Structure moléculaire du modèle 1 construit à partir de la molécule Temfumo et qui correspond à sa moitié haute ou basse (cf. **Fig. 5.15**).

structure Rayon-X de la molécule originale de Temfumo en coupant cette dernière au niveau des deux pyridines. Pour le calcul des constantes d'échange avec un code DFT mono-déterminantal, on utilise la méthode de symétrie brisée introduite par Noodleman (voir section **2.1.6**). On considère ici les états BS comme combinaisons des radicaux imino-nitroxyde et des atomes de cuivre(II). En principe, les états de spin purs sont ensuite reconstruits par combinaisons linéaires des états de symétrie brisée pondérés, dans le cas de deux spins, par les coefficients de Clebsh-Gordan. Cependant, nous allons voir ci-dessous que l'utilisation d'un hamiltonien de spin de type Ising va éviter le recours à une algèbre de spin compliquée au delà de deux spins en interaction.

### 5.3.2 Temfumo et modèle 1

Pour ce système à six spins, on définit a priori trois chemins d'échange (**Fig. 5.17**). Un premier couplage d'échange  $J_1$  est défini entre l'atome de cuivre  $Cu_4$  et l'atome d'azote du radical imino-nitroxyde  $Rad_P$ . Un second chemin  $J_2$  couple l'atome de cuivre  $Cu_3$  avec l'atome d'oxygène du radical imino-nitroxyde. Enfin, le dernier chemin d'échange relie l'atome de cuivre  $Cu_1$  au radical au travers des pyridines. La molécule possédant un centre d'inversion, ces chemins d'échange interviennent chacun à deux reprises. On commence par faire les calculs d'énergies pour la molécule de Temfumo (**Tab. 5.8**) afin d'avoir une estimation des différentes constantes d'échange (VBP). On trouve que  $J_3$  est proche de  $0\text{ cm}^{-1}$  et  $J_1$  et  $J_2$  sont ferromagnétiques et valent respectivement  $210\text{ cm}^{-1}$  et  $178\text{ cm}^{-1}$ . On peut alors considérer la molécule de Temfumo comme étant, d'un point de vue magnétique, constituée de deux spins  $3/2$  isolés correspondant aux deux enchaînements suivants ( $Cu_4\text{-}Rad_P\text{-}Cu_3$ ) et ( $Cu_1\text{-}Rad_R\text{-}Cu_2$ ), chacune de ces deux entités correspondant ainsi au modèle 1.

Dans le but de valider l'utilisation du modèle 1 et de mettre en avant l'écart des valeurs de  $J$  dû

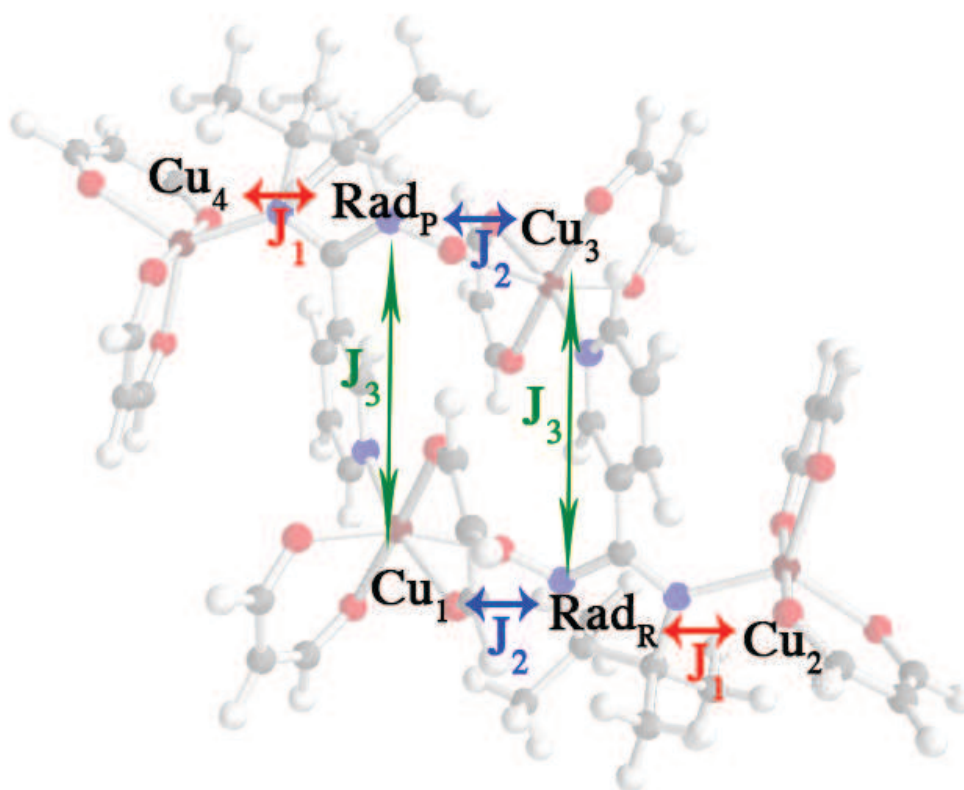


FIGURE 5.17: Les différents chemins d'échange et les constantes de couplage définies dans cette étude.

TABLE 5.8: États haut-spin et BS calculés pour la molécule de Temfumo avec la fonctionnelle VBP.

États HS et BS			
Cu <sub>4</sub> -Rad <sub>P</sub> -Cu <sub>3</sub> -Cu <sub>1</sub> -Rad <sub>R</sub> -Cu <sub>2</sub>	Dégénérescence ( $D_k$ )	$H_k$	$E_k$ (eV)
↑↑↑↑↑	1	$J_1/2 + J_2/2 + J_3/2$	-1041,0819
↓↑↑↑↑=↑↑↑↑↓	2	$J_2/2 + J_3/2$	-1041,0689
↑↓↓↑↑=↑↑↓↓↑	2	$J_2/2 - J_3/2$	-1041,0686
↑↓↓↑↑=↑↑↓↓↑	2	$-J_2/2 + J_3/2$	-1041,0468



au grand nombre d'états BS, nous avons considéré tous les état BS possibles et optimisé les valeurs de  $J$  avec une procédure de moindres carrés pour le modèle 1 (**Fig. 5.16**) [20]. Il y a en principe pour ce système réduit à trois spins  $2^3 = 8$  différentes manières de combiner les spins locaux. En prenant en compte la dégénérescence due à l'inversion de spin ( $\uparrow \leftrightarrow \downarrow$ ), on trouve 4 états indépendants (**Tab. 5.9**). Après une analyse statistique qui inclut tous les états BS (voir légende du tableau **5.9**), on trouve  $J_1 = 170 \text{ cm}^{-1}$  et  $J_2 = 215 \text{ cm}^{-1}$  (VBP). On retrouve des valeurs comparables à celles obtenues pour la molécule de Temfumo complète, à savoir deux forts couplages ferromagnétiques.

TABLE 5.9: États HS et BS calculés pour le modèle 1 (VBP).  $^a E'_k$  est définie comme la différence  $E_k - E_{av}$  avec  $E_{av} = \sum_k E_k / (\sum_k D_k)$  soit  $\sum_k E'_k = 0$ . La fonction erreur est définie comme  $E_{err} = \sum_k D_k (E'_k - H_k)^2$ . Le jeu des valeurs de  $J$  optimisées nous donne une déviation standard de  $\sqrt{E_{err}/4} = 0,2 \text{ cm}^{-1}$  comparée à une plage de variation de l'énergie de  $200 \text{ cm}^{-1}$  (0,1 % erreur).

États HS et BS			
Cu <sub>4</sub> -Rad <sub>P</sub> -Cu <sub>3</sub>	Dégénérescence ( $D_k$ )	$H_k$	$E_k$ (eV), $E_k'$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>
$\uparrow\uparrow\uparrow$	1	$J_1/4 + J_2/4$	-585,3986 (-96)
$\uparrow\uparrow\downarrow$	1	$-J_1/4 + J_2/4$	-585,3853 (11)
$\downarrow\uparrow\uparrow$	1	$J_1/4 - J_2/4$	-585,3881 (-11)
$\uparrow\downarrow\uparrow$	1	$-J_1/4 - J_2/4$	-585,3747 (97)

### 5.3.3 Analyse avec le potentiel B3LYP

Nous voulons maintenant rendre les résultats plus quantitatifs dans la mesure où le potentiel VBP utilisé jusque-là est connu pour ne pas être optimal pour le calcul des constantes d'échange. Pour cela, on calcule les structures électroniques du modèle 1 (**Fig. 5.16**) avec le potentiel standard mieux adapté B3LYP. On construit l'état haut spin et deux états BS nécessaires à la détermination des constantes d'échange. Les résultats sont reportés dans le tableau **5.10** et, par combinaisons linéaires, on trouve  $J_1 = 76 \text{ cm}^{-1}$  et  $J_2 = 240 \text{ cm}^{-1}$ . On constate que la valeur de  $J_1$  est nettement moins ferromagnétique que celle calculée avec le potentiel VBP alors que la valeur de  $J_2$  reste comparable et fortement ferromagnétique.

TABLE 5.10: Énergies (eV) pour le modèle 1 calculées avec la fonctionnelle B3LYP.

États HS et BS			
Cu <sub>4</sub> -Rad <sub>P</sub> -Cu <sub>3</sub>	Dégénérescence ( $D_k$ )	$H_k$	$E_k$ (eV)
$\uparrow\uparrow\uparrow$	1	$J_1/4 + J_2/4$	-702,5800
$\uparrow\uparrow\downarrow$	1	$-J_1/4 + J_2/4$	-702,5651
$\downarrow\uparrow\uparrow$	1	$J_1/4 - J_2/4$	-702,5604

### 5.3.4 Analyse des orbitales magnétiques

Dans le but d'interpréter le ferromagnétisme observé dans cette dernière molécule, on représente les orbitales magnétiques sur chaque site pour le modèle 1 (**Fig. 5.18**). Les orbitales magnétiques sont visualisées par le calcul des états de symétrie brisée en observant les orbitales inoccupées. Les orbitales  $\alpha$ -LUMO des états de spins ( $\text{Cu}_4\text{-Rad}_P\text{-Cu}_3$ )= $\downarrow\uparrow\uparrow$ ,  $\uparrow\downarrow\uparrow$ ,  $\uparrow\uparrow\downarrow$  correspondent à l'orbitale magnétique centrée sur le cuivre de gauche, le radical et le cuivre de droite (de haut en bas respectivement sur la figure **5.18**). De manière générale, l'électron célibataire de l'atome de Cu(II) occupe toujours une orbitale de type  $d_{x^2-y^2}$  pour des coordinations de type 4 et 6 et des orbitales de type  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  pour des coordinations de type 5.

L'atome de cuivre de gauche ( $\text{Cu}_4$ ) se trouve au centre d'une bipyramide trigonale décrite par quatre atomes d'oxygène et par l'atome d'azote du radical imino-nitroxyde lié de façon équatoriale. Le recouvrement entre les orbitales magnétiques centrées sur le cuivre de gauche et le radical se fait entre une orbitale  $\pi^*$  de l'oxygène et l'orbitale  $d_{z^2}$  du cuivre. Le plan moyen du radical central est coplanaire au plan basal du métal et l'orbitale  $\pi^*$  du radical nitroxyde est perpendiculaire à ce plan ce qui conduit à un faible recouvrement ( $\tilde{S} \approx 0,08$ ).

L'atome de cuivre de droite ( $\text{Cu}_3$ ) se trouve au centre d'un octaèdre décrit par quatre atomes d'oxygène et par un atome d'azote présentant une liaison apicale avec l'oxygène du radical imino-nitroxyde. Si l'on s'intéresse au recouvrement entre l'orbitale magnétique centrée sur le cuivre de droite et le radical, on observe un angle de  $127^\circ$  entre le plan du radical et le métal. Un lobe de l'orbitale  $\pi^*$  est en face de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  centrée sur le métal (dans le plan carré). Cette orthogonalité entraîne une valeur du recouvrement proche de zéro ( $\tilde{S} \approx 0,03$ ). L'amplitude de l'interaction ferromagnétique au niveau de la liaison apicale est faible car l'axe apical est allongé par la distorsion Jahn-Teller ( $\text{Cu-O} \approx 2,6 \text{ \AA}$ ). Ces topologies des orbitales magnétiques confirment l'existence d'un couplage ferromagnétique entre les différents sites magnétiques au travers de l'annulation du recouvrement.

### 5.3.5 Conclusion provisoire

Le but de cette étude était de fournir à Paul Rey un modèle propre à ajuster les courbes expérimentales (non disponibles pour l'instant) en considérant, pour chaque molécule, deux sous-unités a priori non couplées et porteuse chacune d'un spin  $3/2$ . Il y a alors plusieurs possibilités :

- (i) Soit considérer deux entités de spin  $3/2$  bloquées à cette valeur de spin et estimer  $J_3$  (que l'on attend très faible).
- (ii) Soit ne considérer que des sous-unités isolées et ajuster les courbes expérimentales avec  $J_1$  et  $J_2$ .

Les essais n'ont malheureusement pas pu avoir lieu.

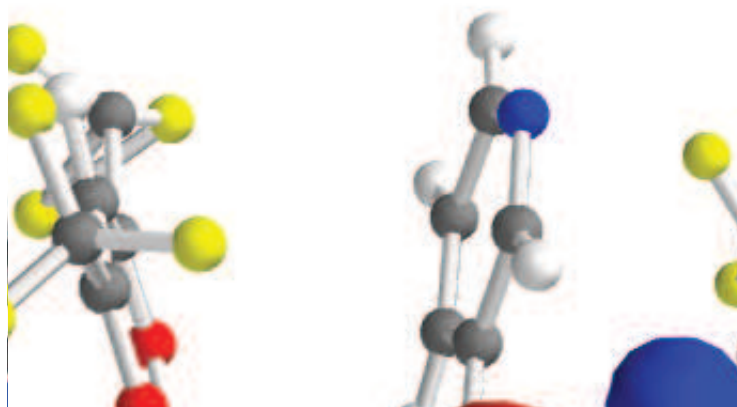



FIGURE 5.18: Représentation des orbitales magnétiques du modèle 1. Orbitale magnétique centrée sur le cuivre de gauche ( $\text{Cu}_4$  : haut), sur le radical (RadP : milieu) et sur la cuivre de droite ( $\text{Cu}_3$  : bas). La valeur de l'iso-surface est fixée à 0,05 (ua). Les principes et le code source du programme Python utilisé sont détaillés dans le chapitre 6.

# Bibliographie

- [1] Rajca, A.; Wongsriratanakul, J.; Rajca, S. *Science* **2001**, *294*, 1503–1505.
- [2] Bushby, R. J.; McGill, D. R.; Ng, K. M.; Taylor, N. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2343–2354.
- [3] Bushby, R. J.; Gooding, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1069–1076.
- [4] Bushby, R. J.; Gooding, D.; Vale, M. E. *Philos. Trans. Roy. Soc. A* **1999**, *357*, 2939–2957.
- [5] Ponder, J. W. *TINKER : Software Tools for Molecular Design, version 5.0*; Washington University School of Medicine : Saint Louis, MO, 2009.
- [6] Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41–51.
- [7] Baerends, E. J.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 52–59.
- [8] Baerends, E. J.; Ros, P. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, *14*, 169–190.
- [9] Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Ravenek, W. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 350–354.
- [10] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [11] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [12] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [13] Kahn, O. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *62*, 3–14.
- [14] Thompson, L. K. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 193–206.
- [15] Ruben, M.; Rojo, J.; Romero-Salguero, F. J.; Uppadine, L. H.; Lehn, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3644–3662.
- [16] Bietsch, W.; Mirea, A.; Kamleiter, T.; Weiss, M.; Schubert, U. S.; Weidl, C. H.; Eschbaumer, C.; Ovchinnikov, I.; Domracheva, N. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 1957–1968.
- [17] Fegy, K.; Luneau, D.; Ohm, T.; Paulsen, C.; Rey, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1270–1273.
- [18] Hirel, C.; Pécaut, J.; Choua, S.; Turek, P.; Amabilino, D. B.; Veciana, J.; Rey, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 348–359.
- [19] Brough, P.; Pécaut, J.; Rassat, A.; Rey, P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5134–5141.
- [20] Li, L.; Liao, D.; Jiang, Z.; Mouesca, J. M.; Rey, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7665–7670.



# Conclusions et perspectives

 ES premiers modèles construits dans les années 70 sur la base des orbitales magnétiques permettent de rationaliser le contenu de la constante d'échange dans le cadre du magnétisme moléculaire. Deux cadres conceptuels complémentaires, dont l'origine remonte à la naissance même de la chimie quantique, ont servi de matrices à ces modèles. Mais que l'on se place dans la limite des orbitales moléculaires (MO) ou dans celle de la liaison de valence (VB), ces modèles permettent d'interpréter les tendances de variations de la composante anti-ferromagnétique de la constante d'échange comme nous l'avons vu en détails dans le cas simple des dimères de cuivre(II) (Chapitres 2 et 3). On retiendra de tout cela que l'approche liaison de valence initiée au niveau moléculaire par Heitler-London, et appliquée aux dimères de métaux de transition par Kahn, approche que nous avons corrigée de sa contribution ionique additionnelle, permet de reproduire quantitativement la pente associée à la variation du produit  $-\Delta_{gu}\tilde{S}$  calculé par DFT-BS (symétrie brisée). La raison de cet accord tient au fait que l'énergie de liaison chimique et l'interaction d'échange se confondent pour deux monomères (ou atomes) en interaction faible, ce qui est le cadre naturel d'expression du modèle de la liaison de valence. Par extension, le modèle full-VB développé pour deux sites magnétiques nous a permis de séparer la contribution de recouvrement venant du pont de celle provenant de la délocalisation inter-site de l'orbitale magnétique (terme purement ionique). On a pu alors classer les dimères magnétiques (singulet ou triplet au fondamental) suivant deux groupes, ce qui nous donne des indices précieux supplémentaires quant au comportement magnétique du composé étudié en fonction de la topologie de ses ligands pontants.

Au niveau « 3 sites - 4 électrons », niveau le plus simple rendant explicite la chimie des ponts, nous avons développé les approches « Bottom-Up » (VB-CI) et « Top-Down » en parallèle afin de mieux comprendre et de comparer les différences d'un point de vue formel. L'approche VB-CI permet d'optimiser les états triplet et singulet d'une manière globale à partir de déterminants élémentaires correspondant à autant de transferts de charge possibles. On réalise alors une interaction de configuration complète, restreinte bien sûr au nombre d'électrons et d'orbitales mis en jeu (proche d'un calcul de type CAS). L'approche « Top-Down » s'efforce de définir au mieux la fonction de liaison de valence singulet ou triplet de départ, avec l'idée que plus leur description sera physiquement et chimiquement riche, mieux le phénomène d'échange sera ensuite décrit. Cette approche ne permet certes qu'une interaction de configuration partielle, mais elle est plus proche conceptuellement de l'approche BS ou de la philosophie VB de l'approche de Kahn en ce que son point de départ est constitué d'états de type liaison de valence covalents.

Nous avons vérifié ensuite quelles étaient les contributions physiques contenues dans un calcul de

type DFT-BS au niveau « 3 sites - 4 électrons ». On a vérifié alors la physique minimale contenue dans la constante d'échange  $J^{BS}$  telle que l'avait annoncée Noodleman dès 1986. En effet, la comparaison de la partie anti-ferromagnétique de  $J_1$  (construite sur la seule base des orbitales issues de l'état BS) avec la constante  $J^{BS}$  nous donne dans tous les cas abordés durant ce travail de thèse des pentes proches de l'unité. Comme le soulignait déjà Noodleman, la constante  $J^{BS}$  contient bien l'échange direct  $2j$ , le transfert de charge métal-métal et le transfert de charge ligand-métal.

A notre connaissance, peu d'auteurs se sont penchés sur les mécanismes physiques manquants par construction à la méthodologie BS (cf. point (ii) ci-dessous). Or, avant même de considérer cette physique, et généralement, on pense, par symétrie brisée, à la brisure de symétrie au niveau des orbitales magnétiques. On montre dans ce travail que la symétrie du pont dans l'état triplet est artificiellement brisée dans l'état BS. Par conséquent, la constante d'échange  $J^{BS}$  n'est pas *stricto-sensu* une constante d'échange car l'état BS n'est plus physiquement correct d'un point de vue orbital au contraire de l'état triplet. On montre ensuite que la brisure de symétrie au niveau du pont entraîne une grande différence au niveau de la magnitude de la constante d'échange. On constate cela en comparant  $J_1$  avec  $J_2$  où  $J_2$  est construite sur la seule base des orbitales issues de l'état triplet. Selon nous, cet effet contribue artificiellement à la sur-estimation de  $J^{BS}$  lorsque on le compare avec les valeurs expérimentales. Il nous semble important de corriger ce problème majeur avant d'ajuster les paramètres d'un potentiel d'échange-corrélation au demeurant inconnu à ce jour. Deux axes d'étude s'ouvrent alors pour la poursuite du présent travail :

- (i) Du côté purement calculatoire, une piste serait de contraindre les orbitales du pont lors de la construction de l'état BS à partir de l'état triplet afin d'en empêcher la brisure. En effet, cette procédure permettrait de bloquer la relaxation des orbitales du pont lors de l'optimisation des orbitales dans l'état BS. Ce type de calcul nous fait penser à ce qui est déjà implémenté dans certains codes sous l'appellation de ROKS ou REKS<sup>2</sup>. Il serait intéressant de comparer la constante  $J_2$  à celle calculée par ces méthodes. L'approche ROKS / REKS, même si elle ne visait pas à cela au départ, pourrait s'avérer efficace pour corriger la brisure de symétrie au niveau du pont d'une façon que l'on pourrait qualifier de pré-SCF dans la mesure où notre calcul de la constante  $J_2$  correspond plutôt à une procédure correctrice post-SCF.
- (ii) Du côté mécanistique, la constante d'échange  $J_2$  semble constituer un bon point de départ pour lui rajouter la physique manquante. Dans le cas du dimère de cuivre ponté hydroxo et du dimère de cuivre ponté methoxo, la constante  $J_2$  reproduit parfaitement, et presque à notre surprise, le calcul CAS+S. On trace donc ici une passerelle entre une approche basée sur la densité et une approche basée sur la fonction d'onde (**Schéma**). Or il est évident que d'autres contributions physiques participent au phénomène d'échange au delà de celles déjà traitées dans le modèle à « 3 sites - 4 électrons ». Il est possible d'ajouter (et de quantifier) ces contributions manquantes sous forme de perturbations comme nous l'avons illustré avec le terme de double transfert de charge ligand-métal (DCT) et le terme de polarisation de spin intra-ligand. Une nouvelle étape consisterait alors à affiner la description des paramètres contenus

---

2. Acronymes respectivement pour *Restricted Open-shell Kohn-Sham* et *Restricted Ensemble-reference Kohn-Sham*. Ces codes contournent en fait l'état de symétrie brisée en construisant directement, et en amont, des fonctions propres de spin. Est-ce à dire qu'à terme l'état de symétrie brisée deviendra redondant ?

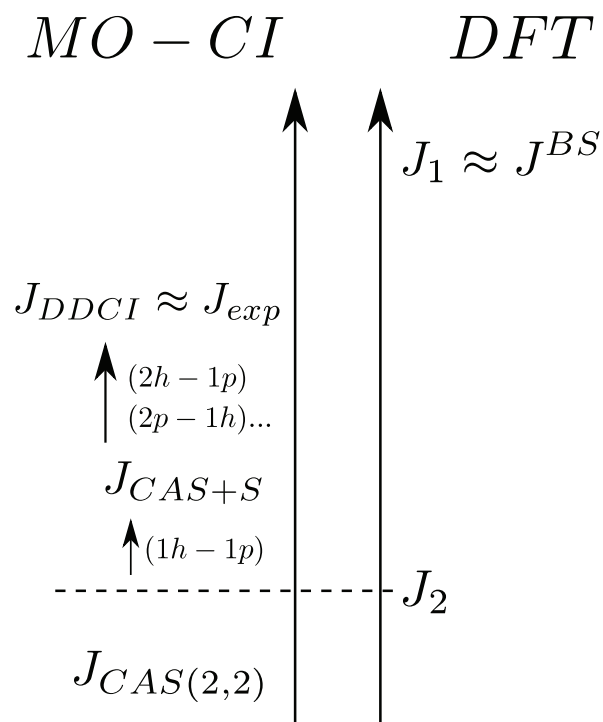
dans ces extensions. Notamment, il faudrait essayer de quantifier les différences d'énergies  $\Delta_{zz}$ ,  $\Delta_{yy}$  et  $\Delta_{yz}$  qui interviennent dans la contribution DCT et trouver une procédure propre pour déterminer (entre autres) la différence d'énergie  $\Delta_{ap^*}$  que l'on retrouve dans la contribution de polarisation de spin intra-ligand (indispensable dans le cas du ligand pontant azoture). Ces dernières remarques sont en cours d'étude et font l'objet d'une collaboration engagée avec Boris Le Guennic (Université de Rennes) et Carmen Calzado (Université de Séville).

Cependant, et pour maintenant mettre une touche critique à notre travail, soulignons que notre procédure n'est pas systématique et dépend du problème considéré. En effet, les modèles analytiques développés au cours de ce travail de thèse sont restreints aux systèmes chimiques symétriques impliquant, au niveau du pont, deux orbitales médiatrices de l'échange au maximum. De plus, nous n'avons traité que le cas d'un électron par site magnétique. S'il nous paraît envisageable d'écrire un code post-DFT qui, à partir des fichiers de sortie de calculs triplet et BS, permettrait de quantifier les deux contributions manquantes pré-citées, cela ne sera cependant crédible que si, en amont, sont réglés les deux problèmes majeurs de la DFT-BS que sont à notre avis la brisure du pont (cf. point (i)) et l'erreur de *self-interaction* (défaut des potentiels d'échange-corrélation approchés mais non exacts). De ce point de vue là, la méthode DDCI nous semble être désormais la méthode de référence en ce qui concerne l'étude quantitative des couplages d'échange et il est clair que nous ne pouvons pas rivaliser en l'état avec cette méthode par notre approche. La procédure est clairement définie et permet un traitement quantitatif et contrôlé des différentes contributions à l'échange aux divers ordre de perturbation. Par conséquent, établir le lien conceptuel entre les deux approches ( $J_2$  corrigé et DDCI) nous paraît essentiel (cf. **Schéma**).

Au delà de ces perspectives, il reste clair que la DFT prend une place importante toujours croissante dans la détermination de la structure électronique des molécules de par son efficacité et son faible coût numérique. Au niveau du magnétisme moléculaire, ce travail de thèse nous a montré cependant une des limitations de la DFT-BS dans la détermination des écarts singulet-triplet qui apparaissent comme de faibles différences d'énergies et demandent un degré de précision élevé du point de vue orbitalaire et numérique. Les trois collaborations proches de l'expérience présentées dans ce travail (chapitre 5) illustrent le besoin constant de s'adapter au problème à étudier. Dans ces cas précis, on a utilisé la DFT-BS pour donner des indices aux expérimentateurs (tendances ferromagnétiques ou anti-ferromagnétiques, corrélations magnétisme-structure, visualisation des orbitales magnétiques, etc.). Pour aborder des systèmes réels de grande taille, nous avons vu qu'il était parfois essentiel d'explorer au préalable l'espace conformationnel à l'aide de méthode de type dynamique moléculaire en amont de tout calcul DFT. On peut ensuite affiner la structure électronique en utilisant les fonctionnelles hybrides telle que B3LYP même si, si la taille du système le permet, il serait préférable de mener une analyse de type DDCI qui permette de prendre en compte de façon explicite les mécanismes qui interviennent dans le couplage d'échange.

Pour conclure, il n'y a pas de méthode universelle, et le chimiste théoricien devrait toujours savoir utiliser les divers outils de calcul qui sont mis à sa disposition dans le but d'aborder une étude. En ce sens, et quel que soit le calcul, ce dernier ne devrait jamais constituer une « boîte noire ». C'est ce que nous avons essayé d'éviter à notre niveau en établissant un pont entre calculs DFT-BS, modèles analytiques et approches MO-CI sophistiquées.





**Schéma.** Comparaison qualitative (notre version de l'échelle de Jacob) des différentes constantes d'échange obtenues d'une part par des calculs basés sur la fonction d'onde (échelle de gauche) et d'autre par des calculs basés sur la densité électronique (échelle de droite).

# Annexe : Programmes

## Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Density.py</b>	<b>251</b>
6.1.1	Principe	251
6.1.2	Code source python	252
<b>6.2</b>	<b>Determinant.py</b>	<b>265</b>
6.2.1	Principe	265
6.2.2	Code source python	266

---



**N**U cours de ce travail de thèse, nous avons été amené à écrire des programmes informatiques dans le but de rendre systématiques des analyses qui auraient été autrement très fastidieuses. Dans ce qui suit, nous allons donner deux exemples.

Un premier programme permet de visualiser les orbitales magnétiques. Pour ce qui est du code ADF, une subroutine existe bien, mais n'est disponible que de manière payante par le fournisseur SCM du code! Plus sérieusement, l'écriture de ce code de visualisation a été l'occasion de bien comprendre comment sont représentées et codées dans ADF les bases de Slater, les orbitales moléculaires, les symétries, etc.

Un second programme permet de développer un déterminant (cf. approches de type « Top-Down » dans le chapitre 4) en fonction de la forme des orbitales moléculaires qui le compose. Ce chapitre 6 comprend pour chaque cas une introduction sur le principe du programme, la façon dont le programme s'exécute avec un exemple et, enfin, le code source Python du programme.

## 6.1 Density.py

### 6.1.1 Principe

Dans le but de visualiser les orbitales magnétiques, nous avons créé un programme Python qui, par la lecture du fichier de sortie TAPE21 du code ADF qui contient la description détaillée de la structure électronique optimisée, reconstruit les orbitales moléculaires et représente la densité de charge et/ou de spin dans un espace à 3 dimensions. Le code ADF construit les orbitales atomiques sous la forme d'orbitales de Slater. On cherche donc l'orbitale moléculaire  $OM$  comme la combinaison linéaire des orbitales de Slater, les  $SFO_i$  (pour *Symmetry Fragment Orbitals*) :

$$OM = \sum_i C_i SFO_i \quad (6.1)$$

avec comme  $SFO_i$  des orbitales de Slater que l'on peut définir dans le cas général :

$$SFO_i = N x_n^{kx} y_n^{ky} z_n^{kz} r_n^{kr} e^{-\alpha r_n} \quad (6.2)$$

où  $N$  est le facteur de normalisation. Le jeu des  $\{x_n, y_n, z_n\}$  représentent les coordonnées locales qui définissent l'orbitale pour chaque atome (et représentera sa partie angulaire),  $r_n$  est la partie radiale et  $\alpha$  le coefficient d'atténuation de l'orbitale. Une première étape du programme consiste à récupérer les différents paramètres tels que les coordonnées, les labels, les coefficients  $\{kx, ky, kz, kr, \alpha\}$  et les coefficients  $C_i$  pour chaque atome. La seconde étape consiste à construire une boîte à 3 dimensions (ligne 581) dans laquelle on représente une sphère pour chaque atome de la couleur correspondant au label de l'atome (ligne 593). Ensuite, on reconstruit les orbitales de Slater et on trace l'orbitale moléculaire que l'on souhaite représenter (ligne 679 avec `contour3d` : ligne 716). Il est aussi possible de localiser l'orbitale magnétique en se reportant à la fin de la section 3.2 (ligne 703). Prenons l'exemple de la molécule *tfac* (*Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1031-1035) qui comprend un

atome de cuivre(II) couplé magnétiquement à un radical nitronyl-nitroxyde. On édite le programme afin de lui donner le nom du fichier TAPE21 à utiliser (dans ce cas précis : « t21.tfac » : ligne 9) puis on lui précise quelle orbitale on veut observer à la ligne 682 du code. Finalement, on peut observer l'orbitale moléculaire désirée (**Fig. 6.1**)<sup>1</sup>.

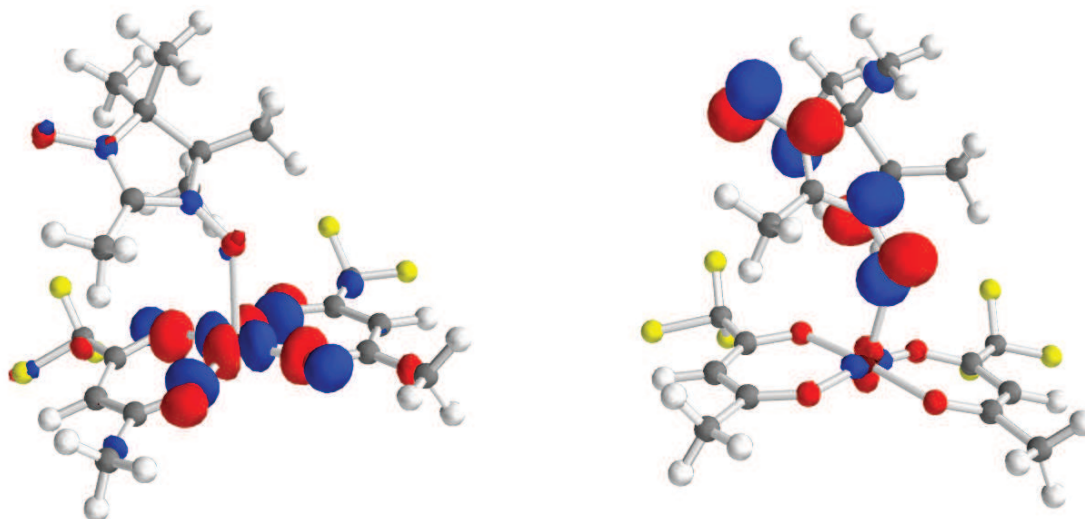


FIGURE 6.1: Représentation de l'orbitale magnétique centrée sur l'atome de cuivre (gauche) et de l'orbitale magnétique centrée sur le radical (droite) pour le composé *tfac*.

### 6.1.2 Code source python

```

1 # On lit le fichier t21 #
2 import time
3 print '*****'
4 print '*****_DENSITY.PY_*****'
5 print '*****'
6 print time.strftime( '%d/%m/%y %H:%M', time.localtime() )
7 print '>>>_File_reading...'
8
9 f=open( 't21.tfac', 'r' )
10 l=f.readline()
11 s=l.split()
12
13 # Groupe de symmetrie #
14 while True:
15     if len(s)>0:
16         if s[0]=="grouplabel":
17             break
18     l=f.readline()
19     s=l.split()

```

1. Notons que pour fonctionner le programme nécessite que soient installées les librairies *scipy*, *numpy*, *ipython* et *mayavi2*.

```

20 l=f.readline()
21 l=f.readline()
22 s=l.split()
23 sym=s[0]
24
25 # Nombre d'atomes #
26 for i in xrange(0,5):
27     while True:
28         if len(s)>0:
29             if s[0]=="nr":
30                 break
31             l=f.readline()
32             s=l.split()
33             l=f.readline()
34             s=l.split()
35
36 l=f.readline()
37 s=l.split()
38 nb_atoms=s[0]
39 nb_atoms=int(nb_atoms)
40
41 # nb de types d'atomes #
42 for i in xrange(0,2):
43     while True:
44         if len(s)>0:
45             if s[0]=="nr":
46                 break
47             l=f.readline()
48             s=l.split()
49             l=f.readline()
50             s=l.split()
51
52 l=f.readline()
53 s=l.split()
54 nb_types = s[0]
55 nb_types = int(nb_types)
56
57 # Label correspondant aux types #
58 while True:
59     if len(s)>0:
60         if s[0]=="atomtype":
61             break
62         l=f.readline()
63         s=l.split()
64
65 l=f.readline()
66 l=f.readline()
67 s=l.split()
68 label_type=[0,0]
69 for i in xrange(1,nb_types+1):
70     label_type.insert(i,s[0])
71     l=f.readline()
72     l=f.readline()
73     s=l.split()
74
75 # Coordonnees des atomes #
76 while True:
77     if len(s)>0:
78         if s[0]=="xyz":

```

```
79         break
80     l=f.readline()
81     s=l.split()
82 l=f.readline()
83 l=f.readline()
84 s=l.split()
85 xx=[0,0]
86 yy=[0,0]
87 zz=[0,0]
88 for i in xrange(1,nb_atoms+1):
89     xx.insert(i,s[0])
90     yy.insert(i,s[1])
91     zz.insert(i,s[2])
92     xx[i]=float(xx[i])
93     yy[i]=float(yy[i])
94     zz[i]=float(zz[i])
95     l=f.readline()
96     s=l.split()
97
98
99 #Type pour chaque atomes #
100 while True:
101     if len(s)>0:
102         if s[0]=="fragment":
103             break
104     l=f.readline()
105     s=l.split()
106 l=f.readline()
107 l=f.readline()
108 s=l.split()
109 nb_getlines=nb_atoms/8
110 n=nb_atoms%8
111 for i in xrange(1,nb_getlines+1):
112     l=f.readline()
113     s=l.split()
114 k=1
115 atom_type=[0,0]
116 while True:
117     if len(s)>0:
118         if s[0]=="Geometry":
119             break
120     for j in xrange(n,len(s)):
121         atom_type.insert(k,s[j])
122         atom_type[k]=int(atom_type[k])
123         k+=1
124     l=f.readline()
125     s=l.split()
126     n=0
127
128 # nbos #
129 while True:
130     if len(s)>0:
131         if s[0]=="nbos":
132             break
133     l=f.readline()
134     s=l.split()
135 l=f.readline()
136 l=f.readline()
137 s=l.split()
```

```

138 nbos=s[0]
139
140 # Degenerescence #
141 while True:
142     if len(s)>0:
143         if s[0]=="nbptr":
144             break
145         l=f.readline()
146         s=l.split()
147 l=f.readline()
148 l=f.readline()
149 s=l.split()
150 deg=[0,0]
151 for i in xrange(0,len(s)-1):
152     s[i]=int(s[i])
153     j=i+1
154     s[j]=int(s[j])
155     deg.insert(j,s[i+1]-s[i])
156
157 # Recupere les kx, ky, kz, kr en vrac #
158 while True:
159     if len(s)>0:
160         if s[0]=="kx":
161             break
162         l=f.readline()
163         s=l.split()
164 l=f.readline()
165 l=f.readline()
166 s=l.split()
167 i_ref=1
168 kx=[0,0]
169 while True:
170     if len(s)>0:
171         if s[0]=="Basis":
172             break
173     for i in xrange(0,len(s)):
174         j=s[i]
175         kx.insert(i_ref,j)
176         i_ref+=1
177     l=f.readline()
178     s=l.split()
179 l=f.readline()
180 l=f.readline()
181 l=f.readline()
182 s=l.split()
183
184 i_ref=1
185 ky=[0,0]
186 while True:
187     if len(s)>0:
188         if s[0]=="Basis":
189             break
190     for i in xrange(0,len(s)):
191         j=s[i]
192         ky.insert(i_ref,j)
193         i_ref+=1
194     l=f.readline()
195     s=l.split()
196 l=f.readline()

```



```
197 l=f.readline()
198 l=f.readline()
199 s=l.split()
200
201 i_ref=1
202 kz=[0,0]
203 while True:
204     if len(s)>0:
205         if s[0]=="Basis":
206             break
207         for i in xrange(0,len(s)):
208             j=s[i]
209             kz.insert(i_ref,j)
210             i_ref+=1
211         l=f.readline()
212         s=l.split()
213 l=f.readline()
214 l=f.readline()
215 l=f.readline()
216 s=l.split()
217
218 i_ref=1
219 kr=[0,0]
220 while True:
221     if len(s)>0:
222         if s[0]=="Basis":
223             break
224         for i in xrange(0,len(s)):
225             j=s[i]
226             kr.insert(i_ref,j)
227             kr[i_ref]
228             i_ref+=1
229         l=f.readline()
230         s=l.split()
231
232 # Reordonne les kx, ky, kz et kr #
233 j_ini=1
234 j_fin=deg[atom_type[1]]
235 k=1
236 ri=atom_type[1]
237 rf=ri
238 i=1
239 kxx=[0,0]
240 kyy=[0,0]
241 kzz=[0,0]
242 krr=[0,0]
243 while i<=nb_atoms:
244     if rf!=ri:
245         j_ini=j_fin+1
246         j_fin=j_ini+deg[atom_type[i]]-1
247     for j in xrange(j_ini,j_fin+1):
248         kxx.insert(k,kx[j])
249         kyy.insert(k,ky[j])
250         kzz.insert(k,kz[j])
251         krr.insert(k,kr[j])
252         kxx[k]=float(kxx[k])
253         kyy[k]=float(kyy[k])
254         kzz[k]=float(kzz[k])
255         krr[k]=float(krr[k])
```

```

256     k+=1
257     ri=atom_type[i]
258     i+=1
259     rf=atom_type[i]
260
261 # Recupere les alpha #
262 i_ref=1
263 alf=[0,0]
264 while True:
265     if len(s)>0:
266         if s[0]=="alf":
267             break
268     l=f.readline()
269     s=l.split()
270 l=f.readline()
271 l=f.readline()
272 s=l.split()
273 while True:
274     if len(s)>0:
275         if s[0]=="Basis":
276             break
277     for i in xrange(0,len(s)):
278         j=s[i]
279         alf.insert(i_ref,j)
280         i_ref+=1
281     l=f.readline()
282     s=l.split()
283
284 # Reordonne les alpha #
285 j_ini=1
286 j_fin=deg[atom_type[1]]
287 k=1
288 ri=atom_type[1]
289 rf=ri
290 i=1
291 alf_bas=[0,0]
292 while i<=nb_atoms:
293     if rf!=ri:
294         j_ini=j_fin+1
295         j_fin=j_ini+deg[atom_type[i]]-1
296     for j in xrange(j_ini,j_fin+1):
297         alf_bas.insert(k,alf[j])
298         alf_bas[j]=float(alf_bas[j])
299         k+=1
300     ri=atom_type[i]
301     i+=1
302     rf=atom_type[i]
303
304 # bnorm #
305 i_ref=1
306 bnorm=[0,0]
307 while True:
308     if len(s)>0:
309         if s[0]=="bnorm":
310             break
311     l=f.readline()
312     s=l.split()
313 l=f.readline()
314 l=f.readline()

```

```

315 s=l.split()
316 while True:
317     if len(s)>0:
318         if s[0]=="Basis":
319             break
320     for i in xrange(0,len(s)):
321         j=s[i]
322         bnorm.insert(i_ref,j)
323         i_ref+=1
324     l=f.readline()
325     s=l.split()
326
327 # Reordonne les normes #
328 j_ini=1
329 j_fin=deg[atom_type[1]]
330 k=1
331 ri=atom_type[1]
332 rf=ri
333 i=1
334 bnorm_bas=[0,0]
335 while i<=nb_atoms:
336     if rf!=ri:
337         j_ini=j_fin+1
338         j_fin=j_ini+deg[atom_type[i]]-1
339     for j in xrange(j_ini,j_fin+1):
340         bnorm_bas.insert(k,float(bnorm[j]))
341         k+=1
342     ri=atom_type[i]
343     i+=1
344     rf=atom_type[i]
345
346 # Reordonne en at_bas #
347 k=1
348 n=1
349 at_bas=[0,0]
350 for i in xrange(1,nb_atoms+1):
351     for j in xrange(1,deg[atom_type[i]]+1):
352         at_bas.insert(k,n)
353         k+=1
354     n+=1
355
356 # Initialisation des matrices #
357 BAS_max=[0,0]
358 SFO_max=[0,0]
359 n_bas=numpy.zeros((5,1000000),float32)
360 OM=numpy.zeros((5,3,4100,4100),float32)
361
362 #-----#
363 #----- NOSYM -----#
364 #-----#
365
366 if sym=="NOSYM":
367     n=1
368     while True:
369         if len(s)>0:
370             if s[0]=="energy":
371                 break
372         l=f.readline()
373         s=l.split()

```

```

374 # SP 1 et SP 2 #
375 l=f.readline()
376 s=l.split()
377 while True:
378     if len(s)>0:
379         if s[0]=="npart":
380             break
381         l=f.readline()
382         s=l.split()
383 l=f.readline()
384 s=l.split()
385 BAS_max.insert(n,s[0])
386 BAS_max[n]=int(BAS_max[n])
387 l=f.readline()
388 s=l.split()
389 i_ref=1
390 while True:
391     if len(s)>0:
392         if s[0]=="A":
393             break
394     for i in xrange(0,len(s)):
395         j=s[i]
396         n_bas[n,i_ref]=j
397         n_bas[n,i_ref]=int(n_bas[n,i_ref])
398         i_ref+=1
399 l=f.readline()
400 s=l.split()
401
402
403
404 for m in xrange(1,3):
405 # Eigen #
406 # On boucle sur les 2 spin #
407     if m==1:
408         borne="Eigen-Bas_A"
409     if m==2:
410         borne="Eigen-Bas_B"
411     while True:
412         if len(s)>0:
413             if s[0]==borne:
414                 break
415             l=f.readline()
416             s=l.split()
417 l=f.readline()
418 s=l.split()
419 SF0_max.insert(n,int(s[0])/int(BAS_max[n]))
420 SF0_max[n]=int(SF0_max[n])
421 l=f.readline()
422 s=l.split()
423 i_ref=1
424 Eigen=zeros((n+1,m+1,SF0_max[n]*BAS_max[n]+1),float32)
425 while True:
426     if len(s)>0:
427         if s[0]=="A":
428             break
429     for i in xrange(0,len(s)):
430         j=s[i]
431         Eigen[n,m,i_ref]=j
432         i_ref+=1

```

```

433     l=f.readline()
434     s=l.split()
435
436 # Rordonne les BAS #
437     k=1
438     for i in xrange(1,SFO_max[n]+1):
439         for j in xrange(1,BAS_max[n]+1):
440             OM[n,m,i,j]=Eigen[n,m,k]
441             k+=1
442
443 #-----#
444 #----- C2V -----#
445 #-----#
446
447 if sym=="C(2V)":
448     while True:
449         if len(s)>0:
450             if s[0]=="energy":
451                 break
452             l=f.readline()
453             s=l.split()
454 # A1, A2, B1 et B2 #
455 # SP 1 et SP 2 #
456 # On boucle sur les 4 symetries #
457     for n in xrange(1,5):
458         l=f.readline()
459         s=l.split()
460         while True:
461             if len(s)>0:
462                 if s[0]=="npart":
463                     break
464                 l=f.readline()
465                 s=l.split()
466             l=f.readline()
467             s=l.split()
468             BAS_max.insert(n,s[0])
469             BAS_max[n]=int(BAS_max[n])
470             l=f.readline()
471             s=l.split()
472             i_ref=1
473             if n==1:
474                 symetry="A1"
475             if n==2:
476                 symetry="A2"
477             if n==3:
478                 symetry="B1"
479             if n==4:
480                 symetry="B2"
481             while True:
482                 if len(s)>0:
483                     if s[0]==symetry:
484                         break
485                 for i in xrange(0,len(s)):
486                     j=s[i]
487                     n_bas[n,i_ref]=j
488                     n_bas[n,i_ref]=int(n_bas[n,i_ref])
489                     i_ref+=1
490             l=f.readline()
491             s=l.split()

```

```

492
493
494
495     for m in xrange(1,3):
496 # Eigen #
497 # On boucle sur les 2 spin #
498     if m==1:
499         borne="Eigen-Bas_A"
500     if m==2:
501         borne="Eigen-Bas_B"
502     while True:
503         if len(s)>0:
504             if s[0]==borne:
505                 break
506             l=f.readline()
507             s=l.split()
508         l=f.readline()
509         s=l.split()
510         SF0_max.insert(n,int(s[0])/int(BAS_max[n]))
511         SF0_max[n]=int(SF0_max[n])
512         l=f.readline()
513         s=l.split()
514         i_ref=1
515         Eigen=zeros((n+1,m+1,SF0_max[n]*BAS_max[n]+1),float32)
516         while True:
517             if len(s)>0:
518                 if s[0]==symetry:
519                     break
520             for i in xrange(0,len(s)):
521                 j=s[i]
522                 Eigen[n,m,i_ref]=j
523                 i_ref+=1
524             l=f.readline()
525             s=l.split()
526
527 # Rordonne les BAS #
528     k=1
529     for i in xrange(1,SF0_max[n]+1):
530         for j in xrange(1,BAS_max[n]+1):
531             OM[n,m,i,j]=Eigen[n,m,k]
532             k+=1
533
534
535 f.close()
536
537 print time.strftime('%d/%m/%y_%H:%M', time.localtime())
538 print '*_File_read_*'
539 print '>>>_Box_construction...'
540
541 # On centre la molecule et calcule les bornes de la grille #
542 x_m=0
543 y_m=0
544 z_m=0
545 for i in xrange(1,nb_atoms+1):
546     x_m=x_m+xx[i]/nb_atoms
547     y_m=y_m+yy[i]/nb_atoms
548     z_m=z_m+zz[i]/nb_atoms
549
550 # Liste des coordonnees corriges du barycentre #

```

```
551 x=[0,0]
552 y=[0,0]
553 z=[0,0]
554 for i in xrange(1,nb_atoms+1):
555     x.insert(i,(xx[i]-x_m))
556     y.insert(i,(yy[i]-y_m))
557     z.insert(i,(zz[i]-z_m))
558
559 # Recherche des coordonnees maximum #
560 max_x=0
561 max_y=0
562 max_z=0
563 for i in xrange(1,nb_atoms+1):
564     if x[i]**2>max_x:
565         max_x=x[i]**2
566     if y[i]**2>max_y:
567         max_y=y[i]**2
568     if z[i]**2>max_z:
569         max_z=z[i]**2
570
571 # Definition des bornes de la boite #
572 xmin=-sqrt(max_x)-4
573 xmax=-xmin
574 ymin=-sqrt(max_y)-4
575 ymax=-ymin
576 zmin=-sqrt(max_z)-4
577 zmax=-zmin
578
579 from enthought.mayavi import mlab
580
581 # On met un fond blanc #
582 mlab.figure(1, bgcolor=(1, 1, 1), size=(350, 350))
583 mlab.clf()
584
585 # Creation de la grille de points #
586 import numpy as np
587 D=10
588 dims=[D,D,D]
589 X, Y, Z = np.mgrid[xmin:xmax:dims[0]*1j, ymin:ymax:dims[1]*1j, zmin:zmax:dims[2]*1j]
590
591 print '>>>_Molecule_construction...'
592
593 # On dessine un point par atome #
594 for i in xrange(1,nb_atoms+1):
595     if label_type[atom_type[i]]=="Cu":
596         # r,g,b = r,w,x #
597         r,g,b,s=0.46,0.06,0.06,1
598     elif label_type[atom_type[i]]=="O":
599         r,g,b,s=1,0,0,1
600     elif label_type[atom_type[i]]=="N":
601         r,g,b,s=0,0,1,1
602     elif label_type[atom_type[i]]=="C":
603         r,g,b,s=0.5,0.5,0.5,1
604     elif label_type[atom_type[i]]=="F":
605         r,g,b,s=1,1,0,1
606     elif label_type[atom_type[i]]=="H":
607         r,g,b,s=1,1,1,1
608     elif label_type[atom_type[i]]=="He":
609         r,g,b,s=1,1,1,1.3
```

```

610 elif label_type[atom_type[i]]=="Cl":
611     r,g,b,s=0.2,0.8,0.0,1
612 elif label_type[atom_type[i]]=="Zn":
613     r,g,b,s=0.2,0.2,0.2,1
614 elif label_type[atom_type[i]]=="P":
615     r,g,b,s=0.8,0.6,0.0,1
616 elif label_type[atom_type[i]]=="Al":
617     r,g,b,s=0.20,0.80,0.00,1
618 elif label_type[atom_type[i]]=="Sc":
619     r,g,b,s=0.20,0.80,0.00,1
620 mlab.points3d(x[i],y[i],z[i],color=(r,g,b),scale_factor=s,resolution=10)
621
622 # On dessine les traits liant les atomes #
623 radi=[0,0]
624 symbol=[0,0]
625
626 # Initialisation des listes #
627 for i in xrange(1,30):
628     radi.insert(i,0.0)
629     symbol.insert(i,'A')
630
631 # Base de donnee des rayons atomiques covalents #
632 radi.insert(1,0.38)
633 symbol.insert(1,'H')
634 radi.insert(2,0.32)
635 symbol.insert(2,'He')
636 radi.insert(3,1.34)
637 symbol.insert(3,'Li')
638 radi.insert(6,0.77)
639 symbol.insert(6,'C')
640 radi.insert(7,0.75)
641 symbol.insert(7,'N')
642 radi.insert(8,0.73)
643 symbol.insert(8,'O')
644 radi.insert(9,0.71)
645 symbol.insert(9,'F')
646 radi.insert(13,1.18)
647 symbol.insert(13,'Al')
648 radi.insert(15,1.06)
649 symbol.insert(15,'P')
650 radi.insert(17,0.99)
651 symbol.insert(17,'Cl')
652 radi.insert(29,1.38)
653 symbol.insert(29,'Cu')
654 radi.insert(30,1.31)
655 symbol.insert(30,'Zn')
656 radi.insert(92,1.3)
657 symbol.insert(30,'Sc')
658
659 # On trace les liaisons #
660 for i in xrange(1,nb_atoms+1):
661     for j in xrange(i+1,nb_atoms+1):
662         di=sqrt((x[i]-x[j])**2+(y[i]-y[j])**2+(z[i]-z[j])**2)
663         d=di*0.529
664         Ax=np.array([x[i],x[j]])
665         Ay=np.array([y[i],y[j]])
666         Az=np.array([z[i],z[j]])
667         for k in xrange(1,31):
668             if label_type[atom_type[i]]==symbol[k]:

```



## 6.1. DENSITY.PY

```

669         radius_i=radi[k]
670         if label_type[atom_type[j]]==symbol[k]:
671             radius_j=radi[k]
672         if d<((radius_i+radius_j)*1.3):
673             mlab.plot3d(Ax,Ay,Az,tube_radius=0.2)
674
675 print time.strftime('%d/%m/%y_%H:%M', time.localtime())
676 print '*_Molecule_construct_*'
677 print '>>_Density_calculation... '
678
679 # Ecriture de la fonction OM #
680 SYM=4
681 SPIN=1
682 nMO=18
683 i=nMO
684 OMS=0
685 OMS_B=0
686 if sym=="NOSYM":
687     SYM=1
688 for j in xrange(1,BAS_max[SYM]+1):
689     n=at_bas[int(n_bas[SYM,j])]
690     m=int(n_bas[SYM,j])
691     alf_bas[m]=float(alf_bas[m])
692     x[n]=float(x[n])
693     y[n]=float(y[n])
694     z[n]=float(z[n])
695     OMS1=OM[SYM,SPIN,i,j]*bnorm_bas[m]
696     OMS2=((X-x[n])**kxx[m])*((Y-y[n])**kyy[m])*((Z-z[n])**kzz[m])
697     OMS3=(sqrt((X-x[n])**2+(Y-y[n])**2+(Z-z[n])**2))**krr[m]
698     OMS4=exp(-alf_bas[m]*sqrt((X-x[n])**2+(Y-y[n])**2+(Z-z[n])**2))
699     OMS1_B=OM[SYM,SPIN+1,i,j]*bnorm_bas[m]
700     OMS=OMS+OMS1*OMS2*OMS3*OMS4
701     OMS_B=OMS_B+OMS1_B*OMS2*OMS3*OMS4
702
703 # Calcul des coefficients de relocalisation #
704 lambda=0.974
705 mu=0.166
706 x_1=lambda/(lambda**2-mu**2)
707 y_1=-mu/(lambda**2-mu**2)
708 S=OMS*x_1+OMS_B*y_1
709
710
711 print time.strftime('%d/%m/%y_%H:%M', time.localtime())
712 print '*_Density_calculation_complete_*'
713
714
715 # On trace la fonction OM #
716 mlab.contour3d(X,Y,Z,OMS,contours=[0.04,-0.04],colormap='prism')
717 print '*****'

```

## 6.2 Determinant.py

### 6.2.1 Principe

Ce programme permet de développer un déterminant VB en fonction de déterminants MO élémentaires. Dans le chapitre 4, nous avons ainsi développé des déterminants de type covalent singulet et triplet, mais on peut aussi développer un déterminant quelconque. Le programme est construit sur la base des orbitales magnétiques et des orbitales du pont. Reprenons ici l'équation 4.59 :

$${}^{1,3}\varphi_{GS} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (|A\bar{B}C\bar{C}| \pm |B\bar{A}C\bar{C}|) \quad (6.3)$$

Remplaçons les orbitales magnétiques  $\{A, B\}$  et l'orbitale du pont  $C$  par leurs formes mathématiques respectives. Prenons le cas général d'orbitales magnétiques développées sur la base des orbitales atomiques orthogonalisées  $p$ ,  $d_a$  et  $d_b$  :

$$A = C_{1c} \cdot p + C_{1a} \cdot d_a + C_{1b} \cdot d_b \quad B = C_{2c} \cdot p + C_{2a} \cdot d_a + C_{2b} \cdot d_b \quad (6.4)$$

Et l'orbitale du pont que l'on considère symétrique pour simplifier (cas du triplet) :

$$C = C_{3c} \cdot p + C_{3a} \cdot d_a + C_{3b} \cdot d_b \quad (6.5)$$

Le développement du déterminant de l'équation 6.3 fait apparaître  $3^4$  déterminants élémentaires (**Tab. 2.2**) pondérés par les coefficients  $K_i$  produits de quatre coefficients  $C_i$ . Le but est de rechercher les coefficients  $K_i$  de ces déterminants élémentaires pour reconstruire la fonction d'onde sous sa forme (cf. **Tab. 2.2**) :

$$\varphi = K_1\varphi_{GS} + K_2\varphi_{MM} + K_3\varphi_{LM} + K_4\varphi_{DCT} + \dots \quad (6.6)$$

Il est possible de résoudre le problème à la main mais cela devient vite problématique lorsque l'on étudie le modèle étendu ( $4^6$  déterminants!) dans la section 4.6.2 ou quand on utilise la relation de « perfect-pairing » (PP). Nous avons alors rendu la procédure systématique en écrivant un code Python qui permet de faire le tri des différents déterminants élémentaires (COV, MM, CT, DCT, etc.) et de nous rendre les coefficients  $K_i$  qui pondèrent chaque déterminant. On peut par la suite récupérer les coefficients  $K_i$  pour les utiliser comme entrées du logiciel de calcul formel Maxima (<http://michel.gosse.free.fr/>) afin de trouver la forme mathématique de chaque coefficient  $K_i$  en fonction des paramètres qui interviennent dans la forme des orbitales magnétiques et du pont à un ordre donné de développement. En utilisant la définition précédente (**Eqs. 6.4 et 6.5**), des orbitales moléculaires, on peut calculer le produit  $|A\bar{B}C\bar{C}|$ . Voilà ce que le code nous rend si l'on développe

ce déterminant covalent (ligne 27) :

```

GS1:+ (C3a)*(C3b)*(C1c)*(C2c)*(1)+(C3a)*(C2b)*(C1c)*(C3c)*(-1)+(C1a)*(C3b)*(C3c)*(C2c)*(-1)
      + (C1a)*(C2b)*(C3c)*(C3c)*(1);
GS2:+ (C3b)*(C3a)*(C1c)*(C2c)*(1)+(C3b)*(C2a)*(C1c)*(C3c)*(-1)+(C1b)*(C3a)*(C3c)*(C2c)*(-1)
      + (C1b)*(C2a)*(C3c)*(C3c)*(1);
MM1:+ (C3a)*(C3a)*(C1c)*(C2c)*(1)+(C3a)*(C2a)*(C1c)*(C3c)*(-1)+(C1a)*(C3a)*(C3c)*(C2c)*(-1)
      + (C1a)*(C2a)*(C3c)*(C3c)*(1);
MM2:+ (C3b)*(C3b)*(C1c)*(C2c)*(1)+(C3b)*(C2b)*(C1c)*(C3c)*(-1)+(C1b)*(C3b)*(C3c)*(C2c)*(-1)
      + (C1b)*(C2b)*(C3c)*(C3c)*(1);
CT11:+ (C3a)*(C2a)*(C1c)*(C3b)*(-1)+(C3a)*(C3a)*(C1c)*(C2b)*(1)+(C1a)*(C2a)*(C3c)*(C3b)*(1)
      + (C1a)*(C3a)*(C3c)*(C2b)*(-1);
CT12:+ (C1a)*(C3a)*(C3b)*(C2c)*(-1)+(C1a)*(C2a)*(C3b)*(C3c)*(1)+(C3a)*(C3a)*(C1b)*(C2c)*(1)
      + (C3a)*(C2a)*(C1b)*(C3c)*(-1);
CT21:+ (C3b)*(C2a)*(C1c)*(C3b)*(-1)+(C3b)*(C3a)*(C1c)*(C2b)*(1)+(C1b)*(C2a)*(C3c)*(C3b)*(1)
      + (C1b)*(C3a)*(C3c)*(C2b)*(-1);
CT22:+ (C1a)*(C3b)*(C3b)*(C2c)*(-1)+(C1a)*(C2b)*(C3b)*(C3c)*(1)+(C3a)*(C3b)*(C1b)*(C2c)*(1)
      + (C3a)*(C2b)*(C1b)*(C3c)*(-1);
DCT:+ (C1a)*(C2a)*(C3b)*(C3b)*(1)+(C1a)*(C3a)*(C3b)*(C2b)*(-1)+(C3a)*(C2a)*(C1b)*(C3b)*(-1)
      + (C3a)*(C3a)*(C1b)*(C2b)*(1);

```

avec  $GS1 = |d_a \bar{d}_b p_z \bar{p}_z|$  un des déterminants de l'état covalent (COV),  $GS2 = |d_b \bar{d}_a p_z \bar{p}_z|$  le second,  $MM1 = |d_a \bar{d}_a p_z \bar{p}_z|$  un des déterminants qui composent l'état de transfert de charge métal-métal, etc. Si l'on rentre au préalable les coefficients  $C_i$  dans le code Maxima, il ne reste plus qu'à faire un copier-coller des différentes contributions et de développer à l'ordre voulu des perturbations ces coefficients. En suivant cette procédure, on construit très facilement les tableaux 4.1 et 4.2. Il était surtout important de généraliser la procédure pour des déterminants plus conséquents (modèle étendu, **Tab. 4.13**). Le code qui suit n'est pas du tout optimisé au sens informatique du terme : ce n'était pas le but que de rendre toute la procédure automatique. Néanmoins, il permet de calculer rapidement une fonction d'onde par la méthode « Top-Down ».

### 6.2.2 Code source python

```

1
2 # Ecrire les orbitales moleculaires
3 print "Les orbitales utilise prennent la forme suivante:"
4 print "OMa=C1c1.p1+C1c2.p2+C1a.da+C1b.db"
5 print "OMb=C2c1.p1+C2c2.p2+C2a.da+C2b.db"
6 print "OMpa=C3c1.p1+C3c2.p2+C3a.da+C3b.db"
7 print "OMpb=C4c1.p1+C4c2.p2+C4a.da+C4b.db"
8 print "OMpa2=C5c1.p1+C5c2.p2+C5a.da+C5b.db"
9 print "OMpb2=C6c1.p1+C6c2.p2+C6a.da+C6b.db"
10
11 OMa=["C1-c1", "C1-a", "C1-b", "C1-c2"]
12 OMb=["C2-c1", "C2-a", "C2-b", "C2-c2"]
13 OMpa=["C3-c1", "C3-a", "C3-b", "C3-c2"]
14 OMPb=["C4-c1", "C4-a", "C4-b", "C4-c2"]
15 OMpa2=["C5-c1", "C5-a", "C5-b", "C5-c2"]
16 OMPb2=["C6-c1", "C6-a", "C6-b", "C6-c2"]
17
18 # Construction de l etat BS
19 compt=1
20 det=[]
21 for i in xrange(4):
22     for j in xrange(4):

```

```

23     for k in xrange(4):
24         for l in xrange(4):
25             for m in xrange(4):
26                 for n in xrange(4):
27                     det.append(OMa[i]+"_1."+OMb[j]+"_2."+OMpa[k]+"_1."+OMpa[l]+"_2."+OMpa2[m]+"_1."+
28                                 OMpa2[n]+"_2")
29                     compt+=1
30 # Tri si nb. OA identique >2
31 coef=[]
32 coef_out=[]
33 compt3=0
34 comptmax=0
35 for i in xrange(0,compt-1):
36     compt2=0
37     coef.append(det[i].split("."))
38     OA=[]
39     for j in xrange(0,len(coef[i])):
40         sp1=coef[i][j].split("_")
41         sp2=sp1[0].split("-")
42         OA.append(sp2[1])
43     comptmax=0
44     for k in xrange(0,len(coef[i])):
45         for l in xrange(k+1,len(coef[i])):
46             if OA[k]==OA[l]:
47                 compt2+=1
48                 if compt2>comptmax:
49                     comptmax=compt2
50     compt2=0
51     if comptmax <= 2:
52         coef_out.append(coef[i])
53         compt3+=1
54
55 # Tri de spin
56 coef_out2=[]
57 for i in xrange(0,compt3):
58     OAspin=[]
59     for j in xrange(0,len(coef_out[i])):
60         sp3=coef_out[i][j].split("-")
61         OAspin.append(sp3[1])
62     compt4=0
63     for k in xrange(0,len(OAspin)):
64         for l in xrange(k+1,len(OAspin)):
65             if OAspin[k]==OAspin[l]:
66                 compt4+=1
67     if compt4==0:
68         coef_out2.append(coef_out[i])
69
70
71 # Tri GS, MM, CT, DCT
72 DCT=[]
73 CT=[]
74 GS=[]
75 MM=[]
76 for i in xrange(0,len(coef_out2)):
77     AO=[]
78     compt5=0
79     compt6=0
80     compt7=0

```

```

81 for j in xrange(0,len(coef_out2[i])):
82     sp4=coef_out2[i][j].split("-")
83     sp5=sp4[0].split("-")
84     A0.append(sp5[1])
85 for k in xrange(0,len(A0)):
86     if A0[k]=="a" or A0[k]=="b":
87         compt5+=1
88         if A0[k]=="a":
89             compt6+=1
90         if A0[k]=="b":
91             compt7+=1
92 if compt5==4:
93     DCT.append(coef_out2[i])
94 if compt5==3:
95     CT.append(coef_out2[i])
96 if compt5==2 and compt6==1:
97     GS.append(coef_out2[i])
98 if (compt5==2 and compt6==2) or (compt5==2 and compt7==2):
99     MM.append(coef_out2[i])
100
101 # Tri CT1, CT2
102 CT1=[]
103 CT2=[]
104 for i in xrange(0,len(CT)):
105     A=[]
106     compt8=0
107     for j in xrange(0,len(CT[i])):
108         sp6=CT[i][j].split("-")
109         sp7=sp6[0].split("-")
110         A.append(sp7[1])
111     for k in xrange(0,len(A)):
112         if A[k]=="c1":
113             compt8+=1
114     if compt8==1:
115         CT1.append(CT[i])
116     else:
117         CT2.append(CT[i])
118
119 # Tri DCT1, DCT2, DCT12
120 DCT1=[]
121 DCT2=[]
122 DCT12=[]
123 for i in xrange(0,len(DCT)):
124     A=[]
125     compt8=0
126     compt9=0
127     compt10=0
128     for j in xrange(0,len(DCT[i])):
129         sp6=DCT[i][j].split("-")
130         sp7=sp6[0].split("-")
131         A.append(sp7[1])
132     for k in xrange(0,len(A)):
133         if A[k]=="c2":
134             compt8+=1
135     if compt8==2:
136         DCT1.append(DCT[i])
137     for k in xrange(0,len(A)):
138         if A[k]=="c1":
139             compt9+=1

```

```

140     if compt9==2:
141         DCT2.append(DCT[i])
142     for k in xrange(0,len(A)):
143         if A[k]=="c2":
144             compt10+=1
145     if compt10==1:
146         DCT12.append(DCT[i])
147
148
149
150 # Separe les GS1 (a_1.b_2) et GS2 (b_1.a_2)
151 GS1=[]
152 GS2=[]
153 for i in xrange(0,len(GS)):
154     A=[]
155     B=[]
156     compt8=0
157     for j in xrange(0,len(GS[i])):
158         sp6=GS[i][j].split("-")
159         B.append(sp6[1])
160         sp7=sp6[0].split("-")
161         A.append(sp7[1])
162     for k in xrange(0,len(A)):
163         if A[k]=="a" and B[k]=="1":
164             compt8+=1
165     if compt8==1:
166         GS1.append(GS[i])
167     else:
168         GS2.append(GS[i])
169
170 # Separe les MM1 (a_1.a_2) et MM2 (b_1.b_2)
171 MM1=[]
172 MM2=[]
173 for i in xrange(0,len(MM)):
174     A=[]
175     B=[]
176     compt8=0
177     for j in xrange(0,len(MM[i])):
178         sp6=MM[i][j].split("-")
179         B.append(sp6[1])
180         sp7=sp6[0].split("-")
181         A.append(sp7[1])
182     for k in xrange(0,len(A)):
183         if A[k]=="a":
184             compt8+=1
185     if compt8==2:
186         MM1.append(MM[i])
187     else:
188         MM2.append(MM[i])
189
190 # Separe les CT11, CT12, CT13, CT14
191 CT11=[]
192 CT12=[]
193 CT13=[]
194 CT14=[]
195 for i in xrange(0,len(CT1)):
196     A=[]
197     B=[]
198     compt8=0

```

```

199  compt9=0
200  compt10=0
201  compt11=0
202  compt12=0
203  compt13=0
204  compt14=0
205  compt15=0
206  for j in xrange(0,len(CT1[i])):
207      sp6=CT1[i][j].split("-")
208      B.append(sp6[1])
209      sp7=sp6[0].split("-")
210      A.append(sp7[1])
211  for k in xrange(0,len(A)):
212      if A[k]=="a":
213          compt8+=1
214  for k in xrange(0,len(A)):
215      if A[k]=="c1" and B[k]=="1":
216          compt9+=1
217  if compt8==2 and compt9==1:
218      CT11.append(CT1[i])
219  for k in xrange(0,len(A)):
220      if A[k]=="a":
221          compt10+=1
222  for k in xrange(0,len(A)):
223      if A[k]=="c1" and B[k]=="2":
224          compt11+=1
225  if compt10==2 and compt11==1:
226      CT12.append(CT1[i])
227  for k in xrange(0,len(A)):
228      if A[k]=="b":
229          compt12+=1
230  for k in xrange(0,len(A)):
231      if A[k]=="c1" and B[k]=="1":
232          compt13+=1
233  if compt12==2 and compt13==1:
234      CT13.append(CT1[i])
235  for k in xrange(0,len(A)):
236      if A[k]=="b":
237          compt14+=1
238  for k in xrange(0,len(A)):
239      if A[k]=="c1" and B[k]=="2":
240          compt15+=1
241  if compt14==2 and compt15==1:
242      CT14.append(CT1[i])
243
244  # Separe les CT11, CT12, CT13, CT14
245  CT21=[]
246  CT22=[]
247  CT23=[]
248  CT24=[]
249  for i in xrange(0,len(CT2)):
250      A=[]
251      B=[]
252      compt8=0
253      compt9=0
254      compt10=0
255      compt11=0
256      compt12=0
257      compt13=0

```

```

258 compt14=0
259 compt15=0
260 for j in xrange(0,len(CT2[i])):
261     sp6=CT2[i][j].split("-")
262     B.append(sp6[1])
263     sp7=sp6[0].split("-")
264     A.append(sp7[1])
265 for k in xrange(0,len(A)):
266     if A[k]=="a":
267         compt8+=1
268 for k in xrange(0,len(A)):
269     if A[k]=="c2" and B[k]=="1":
270         compt9+=1
271 if compt8==2 and compt9==1:
272     CT21.append(CT2[i])
273 for k in xrange(0,len(A)):
274     if A[k]=="a":
275         compt10+=1
276 for k in xrange(0,len(A)):
277     if A[k]=="c2" and B[k]=="2":
278         compt11+=1
279 if compt10==2 and compt11==1:
280     CT22.append(CT2[i])
281 for k in xrange(0,len(A)):
282     if A[k]=="b":
283         compt12+=1
284 for k in xrange(0,len(A)):
285     if A[k]=="c2" and B[k]=="1":
286         compt13+=1
287 if compt12==2 and compt13==1:
288     CT23.append(CT2[i])
289 for k in xrange(0,len(A)):
290     if A[k]=="b":
291         compt14+=1
292 for k in xrange(0,len(A)):
293     if A[k]=="c2" and B[k]=="2":
294         compt15+=1
295 if compt14==2 and compt15==1:
296     CT24.append(CT2[i])
297
298 # Separe les DCT121 et DCT122
299 DCT121=[]
300 DCT122=[]
301 for i in xrange(0,len(DCT12)):
302     A=[]
303     B=[]
304     compt8=0
305     for j in xrange(0,len(DCT12[i])):
306         sp6=DCT12[i][j].split("-")
307         B.append(sp6[1])
308         sp7=sp6[0].split("-")
309         A.append(sp7[1])
310     for k in xrange(0,len(A)):
311         if A[k]=="c1" and B[k]=="1":
312             compt8+=1
313     if compt8==1:
314         DCT121.append(DCT12[i])
315     else:
316         DCT122.append(DCT12[i])

```



```

317
318 # Fonction signe
319 def sign(ref,K):
320     C=[]
321     nb_perm=0
322     for j in xrange(0,len(K[i])):
323         sp=K[i][j].split("-")
324         C.append(sp[1])
325     for k in xrange(0,len(C)):
326         if C[k]==ref[0]:
327             nb_perm=nb_perm+k
328             elmt=K[i][k]
329             del K[i][k]
330             K[i].insert(0,elmt)
331     C=[]
332     for j in xrange(0,len(K[i])):
333         sp=K[i][j].split("-")
334         C.append(sp[1])
335     for k in xrange(0,len(C)):
336         if C[k]==ref[1]:
337             nb_perm=nb_perm+k
338             elmt=K[i][k]
339             del K[i][k]
340             K[i].insert(1,elmt)
341     C=[]
342     for j in xrange(0,len(K[i])):
343         sp=K[i][j].split("-")
344         C.append(sp[1])
345     for k in xrange(0,len(C)):
346         if C[k]==ref[2]:
347             nb_perm=nb_perm+k
348             elmt=K[i][k]
349             del K[i][k]
350             K[i].insert(2,elmt)
351     C=[]
352     for j in xrange(0,len(K[i])):
353         sp=K[i][j].split("-")
354         C.append(sp[1])
355     for k in xrange(0,len(C)):
356         if C[k]==ref[3]:
357             nb_perm=nb_perm+k
358             elmt=K[i][k]
359             del K[i][k]
360             K[i].insert(3,elmt)
361     C=[]
362     for j in xrange(0,len(K[i])):
363         sp=K[i][j].split("-")
364         C.append(sp[1])
365     for k in xrange(0,len(C)):
366         if C[k]==ref[4]:
367             nb_perm=nb_perm+k
368             elmt=K[i][k]
369             del K[i][k]
370             K[i].insert(4,elmt)
371     C=[]
372     for j in xrange(0,len(K[i])):
373         sp=K[i][j].split("-")
374         C.append(sp[1])
375     for k in xrange(0,len(C)):

```

```

376     if C[k]==ref[5]:
377         nb_perm=nb_perm+k
378         elmt=K[i][k]
379         del K[i][k]
380         K[i].insert(5,elmt)
381     return pow(-1,nb_perm+1)
382
383 # Sign GS1
384 GS1out=[]
385 l=[]
386 for i in xrange(0,len(GS1)):
387     l=list(GS1[i])
388     GS1out.append(l)
389 for i in xrange(0,len(GS1out)):
390     ref=['a_1','b_2','c1_1','c1_2','c2_1','c2_2']
391     GS1out[i].append(sign(ref,GS1out))
392
393 GS2out=[]
394 l=[]
395 for i in xrange(0,len(GS2)):
396     l=list(GS2[i])
397     GS2out.append(l)
398 for i in xrange(0,len(GS2out)):
399     ref=['b_1','a_2','c1_1','c1_2','c2_1','c2_2']
400     GS2out[i].append(sign(ref,GS2out))
401
402 MM1out=[]
403 l=[]
404 for i in xrange(0,len(MM1)):
405     l=list(MM1[i])
406     MM1out.append(l)
407 for i in xrange(0,len(MM1out)):
408     ref=['a_1','a_2','c1_1','c1_2','c2_1','c2_2']
409     MM1out[i].append(sign(ref,MM1out))
410
411 MM2out=[]
412 l=[]
413 for i in xrange(0,len(MM2)):
414     l=list(MM2[i])
415     MM2out.append(l)
416 for i in xrange(0,len(MM2out)):
417     ref=['b_1','b_2','c1_1','c1_2','c2_1','c2_2']
418     MM2out[i].append(sign(ref,MM2out))
419
420 CT11out=[]
421 l=[]
422 for i in xrange(0,len(CT11)):
423     l=list(CT11[i])
424     CT11out.append(l)
425 for i in xrange(0,len(CT11out)):
426     ref=['a_1','a_2','c1_1','b_2','c2_1','c2_2']
427     CT11out[i].append(sign(ref,CT11out))
428
429 CT12out=[]
430 l=[]
431 for i in xrange(0,len(CT12)):
432     l=list(CT12[i])
433     CT12out.append(l)
434 for i in xrange(0,len(CT12out)):

```

```
435     ref=['a_1 ','a_2 ','b_1 ','c1_2 ','c2_1 ','c2_2 ']
436     CT12out[i].append(sign(ref,CT12out))
437
438 CT13out=[]
439 l=[]
440 for i in xrange(0,len(CT13)):
441     l=list(CT13[i])
442     CT13out.append(l)
443 for i in xrange(0,len(CT13out)):
444     ref=['b_1 ','a_2 ','c1_1 ','b_2 ','c2_1 ','c2_2 ']
445     CT13out[i].append(sign(ref,CT13out))
446
447 CT14out=[]
448 l=[]
449 for i in xrange(0,len(CT14)):
450     l=list(CT14[i])
451     CT14out.append(l)
452 for i in xrange(0,len(CT14out)):
453     ref=['a_1 ','b_2 ','b_1 ','c1_2 ','c2_1 ','c2_2 ']
454     CT14out[i].append(sign(ref,CT14out))
455
456 CT21out=[]
457 l=[]
458 for i in xrange(0,len(CT21)):
459     l=list(CT21[i])
460     CT21out.append(l)
461 for i in xrange(0,len(CT21out)):
462     ref=['a_1 ','a_2 ','c1_1 ','b_2 ','c2_1 ','c1_2 ']
463     CT21out[i].append(sign(ref,CT21out))
464
465 CT22out=[]
466 l=[]
467 for i in xrange(0,len(CT22)):
468     l=list(CT22[i])
469     CT22out.append(l)
470 for i in xrange(0,len(CT22out)):
471     ref=['a_1 ','a_2 ','b_1 ','c1_2 ','c1_1 ','c2_2 ']
472     CT22out[i].append(sign(ref,CT22out))
473
474 CT23out=[]
475 l=[]
476 for i in xrange(0,len(CT23)):
477     l=list(CT23[i])
478     CT23out.append(l)
479 for i in xrange(0,len(CT23out)):
480     ref=['b_1 ','a_2 ','c1_1 ','b_2 ','c2_1 ','c1_2 ']
481     CT23out[i].append(sign(ref,CT23out))
482
483 CT24out=[]
484 l=[]
485 for i in xrange(0,len(CT24)):
486     l=list(CT24[i])
487     CT24out.append(l)
488 for i in xrange(0,len(CT24out)):
489     ref=['a_1 ','b_2 ','b_1 ','c1_2 ','c1_1 ','c2_2 ']
490     CT24out[i].append(sign(ref,CT24out))
491
492 DCT1out=[]
493 l=[]
```

```

494 for i in xrange(0,len(DCT1)):
495     l=list(DCT1[i])
496     DCT1out.append(l)
497 for i in xrange(0,len(DCT1out)):
498     ref=['a_1','a_2','b_1','b_2','c2_1','c2_2']
499     DCT1out[i].append(sign(ref,DCT1out))
500
501 DCT2out=[]
502 l=[]
503 for i in xrange(0,len(DCT2)):
504     l=list(DCT2[i])
505     DCT2out.append(l)
506 for i in xrange(0,len(DCT2out)):
507     ref=['a_1','a_2','b_1','b_2','c1_1','c1_2']
508     DCT2out[i].append(sign(ref,DCT2out))
509
510 DCT121out=[]
511 l=[]
512 for i in xrange(0,len(DCT121)):
513     l=list(DCT121[i])
514     DCT121out.append(l)
515 for i in xrange(0,len(DCT121out)):
516     ref=['a_1','a_2','b_1','b_2','c1_1','c2_2']
517     DCT121out[i].append(sign(ref,DCT121out))
518
519 DCT122out=[]
520 l=[]
521 for i in xrange(0,len(DCT122)):
522     l=list(DCT122[i])
523     DCT122out.append(l)
524 for i in xrange(0,len(DCT122out)):
525     ref=['a_1','a_2','b_1','b_2','c2_1','c1_2']
526     DCT122out[i].append(sign(ref,DCT122out))
527
528
529 # Formatage maxima
530 coef=[]
531 string2="GS1:"
532 for i in xrange(0,len(GS1out)):
533     string1="_"
534     coef=[]
535     for j in xrange(0,len(GS1out[i])):
536         sp=str(GS1out[i][j]).split("_")
537         if j!=len(GS1out[i])-1:
538             sp1=sp[0].split("-")
539             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
540         else:
541             coef.append(sp[0])
542     for k in xrange(0,len(GS1out[i])):
543         if k==len(GS1out[i])-1:
544             string1=string1+"("+coef[k]+")"
545         else:
546             string1=string1+"("+coef[k]+")*"
547     string2=string2+" "+string1
548 print string2+";"
549
550 coef=[]
551 string2="GS2:"
552 for i in xrange(0,len(GS2out)):

```

```

553 string1="_"
554 coef=[]
555 for j in xrange(0,len(GS2out[i])):
556     sp=str(GS2out[i][j]).split("_")
557     if j!=len(GS2out[i])-1:
558         sp1=sp[0].split("-")
559         coef.append(sp1[0]+sp1[1])
560     else:
561         coef.append(sp[0])
562 for k in xrange(0,len(GS2out[i])):
563     if k==len(GS2out[i])-1:
564         string1=string1+" "+coef[k]+" "
565     else:
566         string1=string1+" "+coef[k]+"*"
567 string2=string2+" "+string1
568 print string2+";"
569
570 coef=[]
571 string2="MM1:"
572 for i in xrange(0,len(MM1out)):
573     string1="_"
574     coef=[]
575     for j in xrange(0,len(MM1out[i])):
576         sp=str(MM1out[i][j]).split("_")
577         if j!=len(MM1out[i])-1:
578             sp1=sp[0].split("-")
579             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
580         else:
581             coef.append(sp[0])
582     for k in xrange(0,len(MM1out[i])):
583         if k==len(MM1out[i])-1:
584             string1=string1+" "+coef[k]+" "
585         else:
586             string1=string1+" "+coef[k]+"*"
587     string2=string2+" "+string1
588 print string2+";"
589
590 coef=[]
591 string2="MM2:"
592 for i in xrange(0,len(MM2out)):
593     string1="_"
594     coef=[]
595     for j in xrange(0,len(MM2out[i])):
596         sp=str(MM2out[i][j]).split("_")
597         if j!=len(MM2out[i])-1:
598             sp1=sp[0].split("-")
599             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
600         else:
601             coef.append(sp[0])
602     for k in xrange(0,len(MM2out[i])):
603         if k==len(MM2out[i])-1:
604             string1=string1+" "+coef[k]+" "
605         else:
606             string1=string1+" "+coef[k]+"*"
607     string2=string2+" "+string1
608 print string2+";"
609
610 coef=[]
611 string2="CT11:"

```

```

612 for i in xrange(0,len(CT11out)):
613     string1=""
614     coef=[]
615     for j in xrange(0,len(CT11out[i])):
616         sp=str(CT11out[i][j]).split(" ")
617         if j!=len(CT11out[i])-1:
618             sp1=sp[0].split("-")
619             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
620         else:
621             coef.append(sp[0])
622     for k in xrange(0,len(CT11out[i])):
623         if k==len(CT11out[i])-1:
624             string1=string1+" "+coef[k]+" "
625         else:
626             string1=string1+" "+coef[k]+"*"
627     string2=string2+" "+string1
628 print string2+";"
629
630 coef=[]
631 string2=""
632 for i in xrange(0,len(CT12out)):
633     string1=""
634     coef=[]
635     for j in xrange(0,len(CT12out[i])):
636         sp=str(CT12out[i][j]).split(" ")
637         if j!=len(CT12out[i])-1:
638             sp1=sp[0].split("-")
639             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
640         else:
641             coef.append(sp[0])
642     for k in xrange(0,len(CT12out[i])):
643         if k==len(CT12out[i])-1:
644             string1=string1+" "+coef[k]+" "
645         else:
646             string1=string1+" "+coef[k]+"*"
647     string2=string2+" "+string1
648 print string2+";"
649
650 coef=[]
651 string2=""
652 for i in xrange(0,len(CT13out)):
653     string1=""
654     coef=[]
655     for j in xrange(0,len(CT13out[i])):
656         sp=str(CT13out[i][j]).split(" ")
657         if j!=len(CT13out[i])-1:
658             sp1=sp[0].split("-")
659             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
660         else:
661             coef.append(sp[0])
662     for k in xrange(0,len(CT13out[i])):
663         if k==len(CT13out[i])-1:
664             string1=string1+" "+coef[k]+" "
665         else:
666             string1=string1+" "+coef[k]+"*"
667     string2=string2+" "+string1
668 print string2+";"
669
670 coef=[]

```

```
671 string2="CT14:"
672 for i in xrange(0,len(CT14out)):
673     string1="_"
674     coef=[]
675     for j in xrange(0,len(CT14out[i])):
676         sp=str(CT14out[i][j]).split("-")
677         if j!=len(CT14out[i])-1:
678             sp1=sp[0].split("-")
679             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
680         else:
681             coef.append(sp[0])
682     for k in xrange(0,len(CT14out[i])):
683         if k==len(CT14out[i])-1:
684             string1=string1+"("+coef[k]+")"
685         else:
686             string1=string1+"("+coef[k]+")*"
687     string2=string2+" "+string1
688 print string2+";"
689
690 coef=[]
691 string2="CT21:"
692 for i in xrange(0,len(CT21out)):
693     string1="_"
694     coef=[]
695     for j in xrange(0,len(CT21out[i])):
696         sp=str(CT21out[i][j]).split("-")
697         if j!=len(CT21out[i])-1:
698             sp1=sp[0].split("-")
699             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
700         else:
701             coef.append(sp[0])
702     for k in xrange(0,len(CT21out[i])):
703         if k==len(CT21out[i])-1:
704             string1=string1+"("+coef[k]+")"
705         else:
706             string1=string1+"("+coef[k]+")*"
707     string2=string2+" "+string1
708 print string2+";"
709
710 coef=[]
711 string2="CT22:"
712 for i in xrange(0,len(CT22out)):
713     string1="_"
714     coef=[]
715     for j in xrange(0,len(CT22out[i])):
716         sp=str(CT22out[i][j]).split("-")
717         if j!=len(CT22out[i])-1:
718             sp1=sp[0].split("-")
719             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
720         else:
721             coef.append(sp[0])
722     for k in xrange(0,len(CT22out[i])):
723         if k==len(CT22out[i])-1:
724             string1=string1+"("+coef[k]+")"
725         else:
726             string1=string1+"("+coef[k]+")*"
727     string2=string2+" "+string1
728 print string2+";"
729
```

```

730 coef=[]
731 string2="CT23:"
732 for i in xrange(0,len(CT23out)):
733     string1="_"
734     coef=[]
735     for j in xrange(0,len(CT23out[i])):
736         sp=str(CT23out[i][j]).split(" ")
737         if j!=len(CT23out[i])-1:
738             sp1=sp[0].split("-")
739             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
740         else:
741             coef.append(sp[0])
742     for k in xrange(0,len(CT23out[i])):
743         if k==len(CT23out[i])-1:
744             string1=string1+" "+coef[k]+" "
745         else:
746             string1=string1+" "+coef[k]+"*"
747     string2=string2+" "+string1
748 print string2+";"
749
750 coef=[]
751 string2="CT24:"
752 for i in xrange(0,len(CT24out)):
753     string1="_"
754     coef=[]
755     for j in xrange(0,len(CT24out[i])):
756         sp=str(CT24out[i][j]).split(" ")
757         if j!=len(CT24out[i])-1:
758             sp1=sp[0].split("-")
759             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
760         else:
761             coef.append(sp[0])
762     for k in xrange(0,len(CT24out[i])):
763         if k==len(CT24out[i])-1:
764             string1=string1+" "+coef[k]+" "
765         else:
766             string1=string1+" "+coef[k]+"*"
767     string2=string2+" "+string1
768 print string2+";"
769
770 coef=[]
771 string2="DCT1:"
772 for i in xrange(0,len(DCT1out)):
773     string1="_"
774     coef=[]
775     for j in xrange(0,len(DCT1out[i])):
776         sp=str(DCT1out[i][j]).split(" ")
777         if j!=len(DCT1out[i])-1:
778             sp1=sp[0].split("-")
779             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
780         else:
781             coef.append(sp[0])
782     for k in xrange(0,len(DCT1out[i])):
783         if k==len(DCT1out[i])-1:
784             string1=string1+" "+coef[k]+" "
785         else:
786             string1=string1+" "+coef[k]+"*"
787     string2=string2+" "+string1
788 print string2+";"

```



```
789
790 coef=[]
791 string2="DCT2:"
792 for i in xrange(0,len(DCT2out)):
793     string1="_"
794     coef=[]
795     for j in xrange(0,len(DCT2out[i])):
796         sp=str(DCT2out[i][j]).split("_")
797         if j!=len(DCT2out[i])-1:
798             sp1=sp[0].split("-")
799             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
800         else:
801             coef.append(sp[0])
802     for k in xrange(0,len(DCT2out[i])):
803         if k==len(DCT2out[i])-1:
804             string1=string1+"("+coef[k]+")"
805         else:
806             string1=string1+"("+coef[k]+")*"
807     string2=string2+" "+string1
808 print string2+";"
809
810 coef=[]
811 string2="DCT121:"
812 for i in xrange(0,len(DCT121out)):
813     string1="_"
814     coef=[]
815     for j in xrange(0,len(DCT121out[i])):
816         sp=str(DCT121out[i][j]).split("_")
817         if j!=len(DCT121out[i])-1:
818             sp1=sp[0].split("-")
819             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
820         else:
821             coef.append(sp[0])
822     for k in xrange(0,len(DCT121out[i])):
823         if k==len(DCT121out[i])-1:
824             string1=string1+"("+coef[k]+")"
825         else:
826             string1=string1+"("+coef[k]+")*"
827     string2=string2+" "+string1
828 print string2+";"
829
830 coef=[]
831 string2="DCT122:"
832 for i in xrange(0,len(DCT122out)):
833     string1="_"
834     coef=[]
835     for j in xrange(0,len(DCT122out[i])):
836         sp=str(DCT122out[i][j]).split("_")
837         if j!=len(DCT122out[i])-1:
838             sp1=sp[0].split("-")
839             coef.append(sp1[0]+sp1[1])
840         else:
841             coef.append(sp[0])
842     for k in xrange(0,len(DCT122out[i])):
843         if k==len(DCT122out[i])-1:
844             string1=string1+"("+coef[k]+")"
845         else:
846             string1=string1+"("+coef[k]+")*"
847     string2=string2+" "+string1
```

```
848 | print string2+";"
```

---





---

# TITRE DE LA THÈSE

---

Modélisation de l'interaction d'échange par théorie de la fonctionnelle de la densité couplée au formalisme de la symétrie brisée. Application aux dimères de cuivre.

---

## RÉSUMÉ

---

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) combinée avec la méthode de la Symétrie Brisée (BS) est aujourd'hui très utilisée dans le domaine du magnétisme moléculaire pour le calcul des constantes d'échange. Cette méthode (DFT-BS) reste cependant semi-quantitative et elle souffre de défauts déjà discutés dans la littérature. Dans le but de mieux en comprendre l'origine, nous avons réexaminé les contributions physiques qui participent au mécanisme d'échange. Nous proposons alors plusieurs formules analytiques construites suivant deux approches complémentaires (orbitales moléculaires et liaison de valence). Au cours de notre analyse, nous avons soulevé un problème inédit relatif à l'état de symétrie brisée tel que livré par le calcul DFT. Nos modèles seront appliqués au cas des dimères de cuivre(II) et nous verrons comment quantifier les différents paramètres afin de reconstruire les constantes d'échange. Qui plus est, notre travail permet d'établir une correspondance quantitative originale entre les deux approches pré-citées.

---

## SUMMARY

---

Density Functional Theory (DFT) combined with the Broken Symmetry (BS) method is today widely used in the field of molecular magnetism for the computation of exchange coupling constants. But this method (DFT-BS) remains semi-quantitative as it suffers from a series of drawbacks already discussed in the literature. In order to better understand the origin of such problems, we reexamined the physical contributions operative in the exchange phenomenon. We then propose alternative analytical expressions built along two complementary approaches (molecular orbitals and valence bond). During our analysis, we found a new problem linked to the broken symmetry state as it comes out of a DFT calculation. Our models will be applied to copper(II) dimers and we will show how to quantify the different parameters involved in order to reconstruct the coupling constants. Moreover, our work allows for an original quantitative correspondence between the two above-mentioned approaches.

---

## MOTS-CLÉS

---

Théorie de la fonctionnelle de la densité, Interaction d'échange, Symétrie brisée, Orbitale magnétique, Liaison de valence, Orbitale moléculaire, Dimère de cuivre, Magnétisme moléculaire, ab initio.

