



HAL
open science

Phénomènes de transport : contribution de l'approche ab initio et applications

Martin Vérot

► **To cite this version:**

Martin Vérot. Phénomènes de transport : contribution de l'approche ab initio et applications. Autre. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2013. Français. NNT : 2013ENSL0822 . tel-00866347

HAL Id: tel-00866347

<https://theses.hal.science/tel-00866347v1>

Submitted on 26 Sep 2013

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.

Phénomènes de transport

Contribution de l'approche *ab initio* et applications

Martin VÉROT

Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon, École Doctorale de Chimie

Thèse de chimie dirigée par Vincent Robert, co-dirigée par Sergueï Borchtch

présentée et soutenue publiquement le 3 juillet 2013

en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Lyon, délivré par l'ENS de Lyon

devant la commission d'examen formée de :

Cyrille BARRETEAU	CEA Saclay, Gif-sur-Yvette	Rapporteur
Marie-Laure BOCQUET	ENS de Lyon, Lyon	Présidente
Sergueï BORCHTCH	ENS de Lyon, Lyon	Membre
Xavier BLASE	Institut Néel, Grenoble	Rapporteur
Laurent LIMOT	IPCMS, Strasbourg	Membre
Vincent ROBERT	Université de Strasbourg, Strasbourg	Membre

ENS de Lyon, site Jacques Monod
Laboratoire de Chimie
46 allée d'Italie
69 364 Lyon CEDEX 07

Dans une histoire qui dure trois ans, on n'est jamais seul. Si j'ai pu contribuer (modestement) à cet édifice qu'est la recherche, c'est grâce aux nombreuses personnes qui m'ont accompagné aussi bien sur le plan personnel que professionnel.

« *Big things first.* » Vincent Robert m'a accompagné et soutenu vaillamment pendant ces trois années et demie. Il a su être un vrai chimiste théoricien : il s'est délocalisé et m'a permis de rester sur Lyon tout en ayant ses attaches administratives sur Strasbourg. Si nos journées font 24 h, Vincent est également capable de faire preuve de talents relativistes en ayant des journées qui durent au moins 48 h dans son référentiel. Je reste admiratif en voyant la quantité de travail qu'il peut accomplir pour pouvoir répondre à toutes les sollicitations dont il fait l'objet. C'est sûrement le prix à payer pour être fortement corrélé : faire chauffer DropBox pour la rédaction d'articles, brûler la carte bleue pour nous mettre en avant lors de congrès et rissoler lors d'un footing un peu plus appuyé. L'échange a également été une constante à bien des titres : en plus de m'avoir appris une grande part de mon savoir, il a été le partenaire toujours bienvenu pour des discussions sur des domaines aussi variés que la corrélation, le magnétisme, les orbitales naturelles, mais aussi la course à pied, l'organisation de l'université ou le dernier sujet de l'agrégation.

Sergueï a été le troisième larron de cette histoire. Avec son savoir encyclopédique et sa rigueur moldave, il a su calmer l'enthousiasme parfois exubérant de Vincent tout en restant concentré sur la science. Sa sagesse a permis de me guider sur des détails parfois bien obscurs et sur lesquels je butais.

Marie-Laure a un peu été ma deuxième maman pendant ces trois ans. Nos footings réguliers ensemble ont permis de créer une réelle amitié. En plus de m'avoir soutenu, elle a égayé ces trois années de sa bonne humeur et de son sourire qui ne la quitte jamais. C'est toujours agréable de côtoyer quelqu'un qui voit le bon côté des choses et qui croît en l'humanisme avant tout.

Amandine a été le soldat de l'ombre de l'histoire. En plus d'avoir supporté mon humeur inégale, elle a su me faire profiter de petits moments ont toujours rechargé mes batteries aussi bien au quotidien que lors de nos nombreuses vacances. Elle sait me faire sortir de mon côté « ours mal léché sédentaire » en me forçant à sortir et m'ouvrir aux autres.

Le laboratoire a également été l'occasion d'échanger avec un nombre incroyable de personnes enrichissantes : Raymond, Laure-Lise, Olivier et Baptiste avec qui j'ai eu le plaisir de rédiger un livre, partager des bières et rire en soirées. Kevin, Anne-

Gaëlle et Nadia qui en plus de supporter nos caprices de chercheurs avec un sourire, sont d'une efficacité redoutable. Aline, Bastien, Sandrine et Élodie avec qui j'ai pu animer les olympiades de la chimie. Paul et Carine avec qui j'ai fait la fête de la science. Romain, Chandan et Shiri avec qui j'ai partagé mon bureau et quelques bonbons (Raymond n'a pas résisté et nous a rejoint sur le tard). Martin, Guillaume, Sara, Jean-Christophe, Tao, Laure, Alexandre, Bastien le grand et Bastien le petit avec qui j'ai partagé quelques gouttes de sueur en faisant du sport. Delphine, Christian, Nadia et Kévin (encore lui) avec qui j'ai pu mettre en place le cahier de commande. Chantal et Philippe qui ont su mettre en place les meilleures conditions pour notre travail. Christophe, Weï, Cyrille et les autres avec qui j'ai le plaisir de siéger pour le conseil de laboratoire. Jean-Baptiste, Boris et Mikaël qui m'ont supporté dès mon M2 et m'ont brillamment éclairé la voie. Nicolás et Hélène qui m'ont accueilli dans leur laboratoire pour me distiller leur savoir. Emmanuel, Yann, Thiago, Murhali, Alex et Roberto qui m'ont toujours accueilli à bras ouverts à Strasbourg. Cyrille et Nicolas avec qui la collaboration a toujours été riche et constructive. Il y a encore bien à dire, mais l'expérience a d'abord été collective et humaine avant d'être individuelle ou scientifique.

Pour finir, un grand merci à ma mère – Marie-Odile –, Vincent et Amandine qui ont bien voulu faire don de leurs compétence pour essayer de traquer les nombreuses fautes de français que j'ai eu le talent de disséminer tout au long de ce texte.

« *Important things last.* » Merci aux différents membres du jury qui ont promptement accepté de juger mon travail et de relire ce manuscrit qui est loin d'être parfait mais que j'espère le plus clair possible.

Préface

« C'est quoi le titre de ta thèse ? », « À quoi ça sert ? », voilà les phrases qu'un chercheur redoute. En effet, parler de chimie théorique en soirée est un peu plus compliqué que de parler du dernier match. L'écart entre la découverte d'un phénomène et sa mise en application est probablement un facteur qui dérange à notre époque. Pourtant, ces deux questions ont dirigé le travail de mes trois dernières années.

En trois ans, j'ai modestement apporté ma pierre à l'édifice qu'est la recherche (quelques articles et beaucoup de discussions). Ai-je révolutionné le monde ? Est-ce que mon travail a des applications concrètes ? Peut-être. Mais si je ne prétends pas révolutionner mon domaine, j'espère juste avoir pu fournir un travail créatif et original qui souligne les difficultés auxquelles les travailleurs besogneux et acharnés que sont les chercheurs dans le domaine du magnétisme sont confrontés. La recherche est un travail lent, dur et parfois ingrat. Pourtant, c'est l'occasion unique de se confronter à une compétition intellectuelle qui a l'avantage d'être internationale et auto-gérée. Au même titre qu'un banquier ou une femme de ménage, j'ai joué mon rôle pour que les choses avancent sans savoir quelle en est la direction finale.

Table des matières

Résumé/Summary	ix
Mots clés/keywords	xi
Notations	xiii
Introduction	1
1 Les méthodes <i>ab initio</i> :	
le pourquoi et le comment	3
1.1 Le problème n -électronique	3
1.1.1 L'approximation orbitale	4
1.1.2 Hartree-Fock : une théorie de champ moyen	6
1.1.3 Interaction de configuration et corrélation	8
1.2 H_2 : la molécule du théoricien	10
1.3 Implémentation pratique du calcul	13
1.3.1 La méthode CASSF, une méthode entre Hartree-Fock et <i>full-CI</i>	13
1.3.2 Ajouter de la corrélation dynamique avec une méthode varia-	
tionnelle : DDCI	15
1.3.3 Ajouter de la corrélation dynamique avec une méthode de	
perturbation : CASPT2	17
1.4 Extraction de paramètres pertinents pour le magnétisme	18
1.4.1 Extraction de la constante d'échange	18
1.4.2 Hamiltonien effectif	18
1.4.3 <i>Quid</i> de la DFT ?	21
1.5 Conclusion	22
Bibliographie	23
2 Magnétisme moléculaire et couplage spin-orbite	27
2.1 Des composés complexes	28
2.2 Méthodes d'extraction du tenseur g	32

2.2.1	Extraction du tenseur g pour un nombre impair d'électrons f .	32
2.2.2	Extraction du tenseur g dans le cas d'un nombre pair d'électrons	34
2.3	Détails sur les calculs	35
2.3.1	Introduction pratique du couplage spin-orbite	35
2.3.2	Prise en compte de la levée de dégénérescence à champ nul .	36
2.3.3	Prise en compte de la constante d'échange magnétique	37
2.4	Des résultats encourageants	38
2.4.1	Une obtention de g mise en place	38
2.4.2	Une quantification de l'échange plus problématique	40
2.5	Conclusion	40
	Bibliographie	41
3	Corrélations magnéto-structurales et interactions électroniques	45
3.1	Interactions locales	46
3.1.1	Corrélations magnéto-structurales pour les composés inorganiques	46
3.1.2	Corrélations magnéto-structurales dans le cas des radicaux organiques	48
3.2	Étude des effets à courte portée dans le cas d'un radical de type verdazyl	49
3.3	Influence des groupements électroactifs sur le magnétisme	53
3.4	Interactions à longue portée	55
3.4.1	Effets environnementaux pour les composés inorganiques . .	55
3.4.2	Effets environnementaux pour les radicaux organiques	55
3.5	Conclusion	57
3.6	Publications	60
	Bibliographie	69
4	Vers des matériaux multifonctionnels : compétition entre phénomènes <i>intra</i> et <i>inter</i> moléculaires	73
4.1	La multifonctionnalité, un challenge contraignant	74
4.1.1	Quelques grandeurs utiles pour comprendre le problème . . .	74
4.1.2	Le magnétisme : une propriété locale	76
4.1.3	La conductivité : une propriété non-locale	76
4.1.4	Un paradoxe à surmonter	77
4.2	Les radicaux organiques, des candidats prometteurs pour faire des matériaux multifonctionnels	78
4.2.1	Les candidats	78
4.2.2	Les résultats	83
4.3	Vers des matériaux plus complexes	85

4.4	Publication	88
	Bibliographie	94
5	Transfert électronique à travers une molécule	97
5.1	La conduction moléculaire	98
5.2	Traitements théoriques du couplage entre la molécule et l'électrode .	101
5.2.1	Méthodes NEGF utilisant les fonctions de Green hors équilibre	101
5.2.2	Méthodes utilisant une équation maîtresse (ME)	103
5.2.3	Spectroscopie du fragment et aspects pluri-déterminentaux .	108
5.3	Analyse des résultats obtenus	112
5.3.1	Influence de la répulsion coulombienne U	112
5.3.2	Influence de la nature multi-déterminentale des états	115
5.4	Conclusion	118
5.5	Publication	119
	Bibliographie	119
6	Magnétorésistance moléculaire	123
6.1	Effet de magnétorésistance à l'échelle moléculaire	124
6.2	Modification du modèle pour prendre en compte la polarisation des électrodes	127
6.3	Résultats	127
6.3.1	Configuration parallèle	128
6.3.2	Configuration antiparallèle	130
6.3.3	Magnétorésistance	131
6.3.4	Influence de la structure de la fonction d'onde	133
6.4	Conclusion	134
6.5	Publication	135
	Bibliographie	144
	Conclusion	147

Résumé/Summary

Résumé de la thèse

Dans une première partie, nous avons étudié quelques propriétés de molécules magnétiques impliquant des radicaux organiques (seuls ou conjointement avec des terres rares). Nous avons ainsi pu interpréter l'évolution de la susceptibilité magnétique et de l'aimantation en fonction de la température en évaluant par des approches *ab initio* fonctions d'onde les constantes d'échange ou le tenseur g au sein de ces matériaux. De plus, nous avons cherché à définir les conditions pour que des matériaux à base de radicaux organiques présentent simultanément des propriétés magnétiques et conductrices. Nous avons ainsi examiné différentes familles de composés et l'influence de la structure géométrique et chimique des radicaux organiques utilisés. Pour cette partie, nous avons extrait les intégrales physiques pertinentes par la méthode des Hamiltoniens effectifs.

Dans une deuxième partie, nous avons utilisés ces quantités physiques (intégrale de saut, répulsion sur site, échange) pour décrire le phénomène de transport dans des jonctions pour lesquelles les effets de la corrélation électronique ne peuvent être écartés. Munis de ces paramètres *ab initio*, nous avons développé un modèle phénoménologique permettant de décrire la conduction moléculaire à l'aide d'un jeu d'équations maîtresses. Nous avons ainsi cherché à mettre en évidence l'intérêt des approches post Hartree-Fock empruntant une fonction d'onde corrélée et de spin adapté dans la description du transport électronique. Que ce soit dans le cas de transport polarisé en spin ou non, l'approche utilisée (mono ou multi-déterminante) conditionne qualitativement et quantitativement la caractéristique courant/tension.

Summary of this work

Transport phenomenon. Contribution of *ab initio* calculations and applications.

In a first part, we studied the magnetic properties of organic radicals (coupled with rare earth or between each other). We calculated the magnetic exchange and the g -tensor of these compounds to understand their magnetic susceptibility and their magnetization curves *via ab initio* calculations based on the wave-function. We studied how the chemistry and the crystal stacking affect meaningful parameters linked to magnetism and conduction. Those parameters were extracted with the theory of effective Hamiltonians for various families of organic radicals. From the observed trends for the different parameters, we predicted some ways to obtain multifunctional compounds.

In a second part, we used the same parameters (hopping integral, coulombic repulsion, magnetic exchange) to describe transport properties through highly correlated molecular junctions. From the *ab initio* parameters, we developed a phenomenological model based on master equations to describe the electronic transport. We stressed the importance of a multiconfigurational description to reproduce properly the transport properties for spin unpolarized and spin polarized situations. In both cases, the mono- or multi-configurational description affects qualitatively and quantitatively the predicted conductance curve.

Mots clés/keywords

Mots clés

- magnétisme ;
- tenseur g ;
- constante d'échange magnétique ;
- spintronique ;
- radicaux organiques ;
- méthodes post Hartree-Fock ;
- multifonctionnalité ;
- jonction moléculaire ;
- électronique moléculaire ;
- hamiltonien effectif ;

Keywords

- magnetism ;
- g -tensor ;
- magnetic exchange constant ;
- spintronic ;
- organic radicals ;
- post Hartree-Fock methods ;
- multifunctionality ;
- molecular junction ;
- molecular electronics ;
- effective hamiltonian ;

Notations

- B : champ magnétique ;
- CASSCF : Complete Active Space Consistent Field ;
- CASPT2 : Complete Active Space Perturbation Theory at 2nd order ;
- CISD : interaction de configuration incluant les simples et doubles excitations ;
- D : anisotropie magnétique ;
- $D(E)$: densité d'état ;
- DDCI : Difference Dedicated Configuration Interaction ;
- E : énergie ;
- f : fragment moléculaire ;
- f : orbitale moléculaire du fragment ;
- $F(E)$: distribution de Fermi ;
- g_e : facteur de Landé électronique ;
- \underline{g} : tenseur g ;
- \underline{G} : tenseur G ;
- hfac : ligand hexafluorocétylacétonate ;
- H : excitation magnétique ;
- \hat{H} : hamiltonien ;
- \hat{H}_{Ze} : hamiltonien Zeeman ;
- J : constante d'échange magnétique ;
- \mathcal{J} : moment angulaire total ;
- k_B : constante de Boltzmann ;
- K : intégrale d'échange magnétique ;
- L : moment orbital ;
- l : électrode de gauche ;
- l : état mono-électronique localisé sur l'électrode de gauche ;
- M : aimantation ;
- MR : magnéto-résistance ;
- NEGF : fonctions de Green hors équilibre ;
- P_i : probabilité d'occupation de l'état i ;
- r : électrode de droite ;

- r : état mono-électronique localisé sur l'électrode de droite ;
- $1/\hat{r}$: opérateur de répulsion coulombienne ;
- R_i : position des noyaux ;
- r_i : position des électrons ;
- S : spin ;
- SMM : Single Molecule Magnet, aimant moléculaire ;
- SOMO : Simply Occupied Molecular Orbital ;
- \tilde{S} : pseudo-spin ;
- t : intégrale de saut ;
- T : température ;
- U : répulsion coulombienne ;
- U_{SMM} : barrière énergétique au sein d'un aimant moléculaire ;
- vdz : ligand verdazyl ;
- V : différence de potentiel ;
- x_i : variables de spin et d'espace de l'électron ;
- ZFS : Zero-field splitting, levée de dégénérescence à champ nul, ou dédoublement à champ nul ;
- ϵ : énergie mono-électronique ;
- ϵ_0 : énergie mono-électronique sur site ;
- σ : conductivité ;
- σ : valeur de s_z pour un électron (\uparrow, \downarrow) ;
- $\hat{\sigma}_i$: matrice de Pauli ;
- μ_B : magnéton de Bohr ;
- Ψ : fonction d'onde ;
- $\bar{\Psi}$: fonction d'onde conjuguée de Ψ par inversion du temps ;
- Ψ^{SF} : fonction d'onde sans couplage spin-orbite ;
- Ψ^{SO} : fonction d'onde après couplage spin-orbite ;
- ϕ : orbitale moléculaire ;
- $\hat{\phi}^\dagger$: opérateur création pour l'orbitale moléculaire ϕ ;
- χ : orbitale atomique ;
- $\hat{\theta}$: opérateur d'inversion du temps.

Pour les moments orbitaux, l'opérateur est noté \hat{S} , le nombre quantique associé est noté S et la composante selon l'axe z est notée M_S .

Introduction

En 50 ans, l'électronique a connu une révolution sans précédent dont le transistor a été l'acteur central. Entre Charles Babbage (1791 – 1871) avec son ancêtre d'ordinateur et aujourd'hui, l'informatique a complètement bouleversé les habitudes quotidiennes. Sans la diminution du coût de production des transistors associée à leur réduction en taille, l'économie numérique et de l'information aurait été fortement compromise. Cet appétit insatiable de la société pour de la mémoire et des capacités de calculs pousse ingénieurs et chercheurs à innover. L'amélioration constante a été entretenue ces cinquante dernières années grâce à la technologie du silicium. Si la célèbre phrase de Feynman « *There is plenty of room at the bottom* » était on ne peut plus vraie en 1959, aujourd'hui, il n'y a plus tant de place que ça avec des composants qui ne font plus que 22 nm soit seulement quelques dizaines d'atomes. Au-delà d'une optimisation, c'est maintenant une mini-révolution qu'il faut effectuer. L'électronique doit passer à l'échelle moléculaire.

C'est dans ce contexte plus global que s'inscrit ma thèse. En effet, dans le cadre des laboratoires, les chercheurs ont déjà travaillé à l'échelle microscopique. Mais à ce degré de miniaturisation, les propriétés quantiques de la matière sont prépondérantes. Comme l'exigence ne porte pas seulement sur la taille mais aussi sur la multi-fonctionnalité pour pouvoir faire un traitement logique de l'information, il faut alors différents moyens d'interagir. Les objets magnétiques s'inscrivent dans ce cadre puisque l'aimantation ou le spin au niveau moléculaire représentent une information qui peut être aussi bien permanente que transitoire.

Dans cette thèse, j'ai utilisé uniquement les outils de type post-Hartree Fock qui sont particulièrement adaptés à la modélisation du magnétisme. Pour éviter toute confusion, le terme *ab initio* qui apparaît dans le titre n'a pas été employé par la suite puisqu'il peut prêter à confusion avec les méthodes *ab initio* de la physique qui sont plus souvent inspirées de la théorie de la fonctionnelle de la densité. J'ai commencé par étudier différentes propriétés magnétiques à l'échelle moléculaire : l'anisotropie magnétique au chapitre 2 qui est une voie prometteuse pour stocker une information mais qui fait généralement appel au couplage spin-orbite. Puis je me suis intéressé aux radicaux organiques stables en tant qu'objets magnétiques au chapitre

3 et 4. C'est un premier pas vers la prise en compte de différents facteurs qui vont jouer pour l'électronique moléculaire. Le chapitre 3 se concentre sur les effets électroniques locaux et environnementaux sur le magnétisme des radicaux organiques alors que le chapitre 4 se focalise sur la multifonctionnalité à l'échelle macroscopique. Ce dernier se base sur l'extraction de quelques paramètres pertinents pour dégager des tendances claires pour différentes familles de radicaux couramment utilisées. Les chapitres 5 et 6 rentrent dans le vif du sujet de l'électronique moléculaire en proposant un modèle phénoménologique basé sur la procédure d'extraction des paramètres, utilisée au chapitre 4, pour décrire la conduction dans une jonction moléculaire. Le chapitre 5 se concentre sur les effets de la corrélation électronique sur la conductivité d'objets magnétiques. Il aborde ainsi quelques problématiques associées à la méthode utilisée pour décrire la conduction du courant. Pour ce chapitre, j'ai mis en place un programme qui permet de prendre en compte les aspects multi-déterminantaux de manière explicite pour la modélisation du courant. Le chapitre 6 montre d'autres limites lorsque le courant est également polarisé en spin afin de quantifier l'effet de magnéto-résistance.

Chapitre 1

Les méthodes *ab initio* : le pourquoi et le comment

Résumé : *Le but est ici d'exposer les différentes méthodes et outils utilisés tout au long de ma thèse. J'ai commencé par détailler les différentes méthodes de calcul utilisées avant de m'intéresser à quelques outils qui permettent une meilleure analyse. Sans vouloir être exhaustif, j'ai voulu présenter les idées et concepts qui ont guidé l'utilisation de telle méthode ou tel outil.*

L'essentiel de l'aspect théorique exposé dans ce chapitre est disponible dans de nombreux ouvrages. [1–3] Ces méthodes sont implémentées dans le code MOLCAS [4] (CASSCF et CASPT2) ou CASDI (DDCI, orbitales moyennes, orbitales dédiées). [5]

1.1 Le problème n -électronique

Pour tout spectroscopiste, le saint-Graal est relativement simple : il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

où \hat{H} est le Hamiltonien du système, E son énergie et Ψ la fonction d'onde permettant de décrire le système. L'ensemble de la physique du système est contenu dans l'expression de l'hamiltonien puisqu'il traduit les interactions ayant lieu entre les entités étudiées. Pour une molécule, on se limite à une forme non-relativiste, indépendante du temps :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.2)$$

où \hat{T}_N est l'énergie cinétique des noyaux, \hat{V}_{NN} est la répulsion entre noyaux, \hat{T}_e est l'énergie cinétique des électrons, \hat{V}_{Ne} est l'attraction noyaux-électrons et \hat{V}_{ee} est la répulsion entre électrons. Si on note les positions des noyaux R_i et des électrons r_i , la fonction d'onde est une fonction de l'ensemble de ces variables. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de décomposer la fonction d'onde en un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique dans laquelle les positions des noyaux sont des paramètres :

$$\Psi = \Psi_{\text{nucl}} \times \Psi_{\text{él}} = \Psi(R_1, \dots, R_N) \times \Psi(r_1, \dots, r_n; \underbrace{R_1, \dots, R_N}_{\text{paramètres}}) \quad (1.3)$$

En effectuant cette transformation, l'énergie totale est égale à la somme de l'énergie électronique et de l'énergie nucléaire – cette dernière ne dépend que de la position des noyaux. Dans notre cas, nous ne nous y intéressons pas donc l'énergie totale est égale à l'énergie électronique à une constante près. La résolution de l'équation de Schrödinger complète se ramène donc à la résolution de l'équation $\hat{H}_{\text{él}}\Psi_{\text{él}} = E_{\text{él}}\Psi_{\text{él}}$ avec $\hat{H}_{\text{él}}$ qui s'écrit en unités atomiques :

$$\hat{H}_{\text{él}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{\hat{r}_{iA}} + \sum_{i,j>i}^n \frac{1}{\hat{r}_{ij}} \quad (1.4)$$

où n est le nombre d'électrons, N le nombre de noyaux, Z_A est la charge du noyau A , Δ_i est l'opérateur laplacien et $1/\hat{r}$ l'opérateur d'interaction coulombienne.

Cependant, au-delà de l'atome d'hydrogène, le problème n'a déjà plus de solution analytique. Autrement dit, les difficultés arrivent rapidement. Un ensemble de stratégies pour résoudre le problème N -électronique a donc vu le jour. Nous nous concentrerons sur les méthodes de type « post Hartree-Fock » par opposition aux méthodes de type « *Density Functional Theory* (DFT) ».

1.1.1 L'approximation orbitale

Pour simplifier le problème à N -corps, l'idée originale est de transformer **une** équation à n électrons couplés en n équations couplées à **1** électron. C'est ce que l'on appelle *l'approximation orbitale*. Celle-ci permet de contourner la difficulté initiale que pose $\hat{H}_{\text{él}}$ en introduisant des opérateurs *mono*-électroniques $\hat{h}_{\text{él}}$. Comme ceux-ci ne dépendent que d'une coordonnée électronique, l'existence d'une solution est assurée. Encore une fois, on peut se ramener à une équation de Schrödinger :

$$\hat{h}_{\text{él}}\phi = \epsilon\phi \quad (1.5)$$

où cette fois ϕ est une orbitale, fonction de la position d'un unique électron. Il faut ensuite être capable de reconstruire la fonction d'onde totale Ψ à partir des diffé-

rentes orbitales $\{\phi_i, \phi_j, \dots, \phi_k\}$ solutions de \hat{h}_{el} .

$$\Psi = f(\phi_1, \dots, \phi_n) \quad (1.6)$$

La fonction d'onde ainsi reconstruite doit alors être la plus proche de la solution exacte. Cependant, elle ne restera qu'une approximation puisque si elle était exacte, on aurait résolu le problème à n -corps.

Bien que l'équation ne dépende pas explicitement du spin de l'électron i , la fonction d'onde totale doit également respecter le principe de Pauli. On construit alors une spin-orbitale qui est l'objet mathématique complet prenant en compte non seulement la variable d'espace \mathbf{r}_i mais aussi de spin de l'électron ω_i . Tant que le couplage spin-orbite n'est pas prépondérant, on peut construire les spin-orbitales à partir des orbitales comme le produit de la fonction d'onde spatiale et d'une fonction d'onde de spin :

$$\phi(\mathbf{r}_i, \omega_i) = \phi(\mathbf{r}_i) \times \sigma(\omega_i) \quad (1.7)$$

où $\sigma(\omega_i)$ est une fonction de spin associée au spin \uparrow ou \downarrow de l'électron. Par la suite, l'ensemble des variables spatiales et de spin seront notées $x_i = (\mathbf{r}_i, \omega_i)$. Comme Ψ doit être antisymétrique par échange des coordonnées x_i (principe de Pauli), la fonction f doit donc satisfaire à cette condition. Mathématiquement, si f est construite comme une fonction de déterminants, elle respectera l'antisymétrie. La fonction d'onde totale peut donc s'exprimer comme une fonction de déterminants qu'on appelle déterminants de Slater :

$$\Psi = f' \left(\frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \dots & \phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) & \dots & \phi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_i(x_n) & \phi_j(x_n) & & \phi_k(x_n) \end{vmatrix}, \dots, \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_{i'}(x_1) & \phi_{j'}(x_1) & \dots & \phi_{k'}(x_1) \\ \phi_{i'}(x_2) & \phi_{j'}(x_2) & \dots & \phi_{k'}(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_{i'}(x_n) & \phi_{j'}(x_n) & & \phi_{k'}(x_n) \end{vmatrix} \right) \quad (1.8)$$

où le terme $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ permet de garder la normalisation et les indices (i, j, k) sont des orbitales quelconques, fonctions propres du hamiltonien mono-électronique. À ce stade, plusieurs difficultés sont à surmonter.

1. Comment construire les orbitales ϕ_i ?
2. Quelle est l'expression de f' ?
3. Quel hamiltonien mono-électronique prendre ?

Point n° 1 : Les orbitales moléculaires ϕ_i peuvent être construites à partir de n'importe quelle base complète. Cependant, en pratique, si la base est complète, le nombre de coefficients nécessaires pour décrire ϕ_i est infini. Un des premiers objectifs est d'avoir un jeu de fonctions de base suffisant pour que la différence entre

l'énergie calculée avec la base tronquée et celle calculée avec une base complète soit la plus faible possible. Dans notre cas, c'est l'intuition qui va guider ce choix. Les orbitales moléculaires ϕ_i sont exprimées comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques χ_k :

$$\phi_i = \sum_k c_{k,i} \chi_k \quad (1.9)$$

C'est la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO). La troncature de la base des orbitales atomiques entraîne celle des orbitales moléculaires ϕ_i . L'avantage de ce choix est que la convergence est rapidement atteinte : dans la limite d'atomes isolés, la base des orbitales atomiques est la plus pertinente. De plus, on peut avoir une lecture chimique des orbitales moléculaires : il est facile de caractériser le caractère σ ou π , liant ou anti-liant, etc, d'une orbitale.

Point n° 2 : Les fonctions d'onde peuvent être développées sur la base formée par l'ensemble des déterminants de Slater. Encore une fois, c'est la troncature de la base des orbitales qui fait que les déterminants de Slater ne forment pas une base complète. Comme avec les bases, on va chercher à effectuer une troncature de la fonction d'onde globale à un ensemble le plus restreint possible de déterminants de Slater. Les méthodes mono-déterminantales s'attachent à se limiter à un *unique* déterminant au prix de complications dues à l'expression de l'hamiltonien mono-électronique alors que les méthodes post Hartree-Fock se limitent à des excitations partant d'un ou plusieurs déterminants de référence.

Point n° 3 : Comme le terme de répulsion coulombienne est responsable des difficultés, le but est de reformuler son expression de manière à ce que l'approximation orbitale approche le plus rapidement possible la solution du problème à N -corps. L'idée originale qui va servir de point de départ est de moyenner le champ électrostatique créé par les $n - 1$ autres électrons.

1.1.2 Hartree-Fock : une théorie de champ moyen

La méthode Hartree-Fock remplace le potentiel de répulsion coulombienne par un terme moyenné qui tient compte de l'interaction moyenne entre un électron et ses $n - 1$ partenaires. Pour cela, on ajoute la contrainte que la fonction d'onde Ψ^0 soit décrite par un unique déterminant de Slater et que les orbitales moléculaires forment une base orthonormée. Le but est de générer un jeu d'orbitales moléculaires $\{\phi_i\}$ qui minimise l'énergie de la fonction d'onde totale $\Psi^0 = |\prod_{i=1}^n \phi_i|$ où $|\prod_{i=1}^n \phi_i|$:

$$E = \frac{\langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle}{\langle \Psi^0 | \Psi^0 \rangle} \quad (1.10)$$

Ψ^0 est un unique déterminant de Slater dans lequel les n spin-orbitales ϕ_i sont occupées par un électron. Pour effectuer cette minimisation sous contrainte, l'utilisation des multiplicateurs de Lagrange permet de reformuler le problème sous la forme :

$$\hat{F}\phi_i = \mathcal{E}_i\phi_i \quad (1.11)$$

où cette fois \hat{F} est un opérateur mono-électronique appelé opérateur de Fock.

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{k=1}^n (\hat{J}_k - \hat{K}_k) \quad (1.12)$$

avec $\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$ qui est la partie purement mono-électronique du hamiltonien exact qui comprend l'énergie cinétique et l'attraction électron-noyaux. \hat{J}_i est l'opérateur de Coulomb défini par :

$$\hat{J}_k\phi_i(x_1) = \int_{x_2} \phi_k^*(x_2) \frac{1}{\hat{r}_{12}} \phi_k(x_2) dx_2 \times \phi_i(x_1) = \int_{x_2} \frac{|\phi_k(x_2)|^2}{\hat{r}_{12}} dx_2 \times \phi_i(x_1) \quad (1.13)$$

Ce terme est local puisqu'il ne dépend que de la valeur de $\phi_i(x_1)$ au point x_1 et représente la répulsion coulombienne associée à la densité électronique d'un électron placé dans l'orbitale ϕ_k . \hat{K}_k est l'opérateur de Fock défini par :

$$\hat{K}_k\phi_i(x_1) = \int_{x_2} \phi_k^*(x_2) \frac{1}{\hat{r}_{12}} \phi_i(x_2) dx_2 \times \phi_k(x_1) \quad (1.14)$$

C'est un opérateur non local puisque $\hat{K}_k\phi_i(x_1)$ dépend aussi de la valeur de ϕ_i en x_2 .

On a bien moyenné les interactions électroniques à l'aide de cette transformation puisque chaque électron ressent un potentiel électronique effectif :

$$\hat{v}_{\text{eff}} = \sum_{k=1}^n (\hat{J}_k - \hat{K}_k) \quad (1.15)$$

Cependant, pour déterminer chaque fonctions propres ϕ_i de \hat{F}_i , il faut également connaître toutes les autres orbitales moléculaires ϕ_k pour disposer d'une expression de \hat{J}_k et \hat{K}_k . Comme les équations sont couplées entre elles, il faut alors procéder de manière itérative avec un jeu initial d'orbitales jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. On utilise une méthode dite auto-cohérente (figure 1.1).

Il reste une subtilité pour connaître l'énergie totale du système. En effet, elle n'est pas égale à la somme des énergies propres \mathcal{E}_i de l'opérateur de Fock pour chaque orbitale occupée. Les interactions électroniques sont prises en compte dans chaque valeur propre \mathcal{E}_i . Il faut donc corriger le double comptage des contributions de coulomb et d'échange :

$$E = \frac{\langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle}{\langle \Psi^0 | \Psi^0 \rangle} = \sum_i \mathcal{E}_i - \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left(\langle \phi_i | \hat{J}_k | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | \hat{K}_k | \phi_i \rangle \right) \quad (1.16)$$

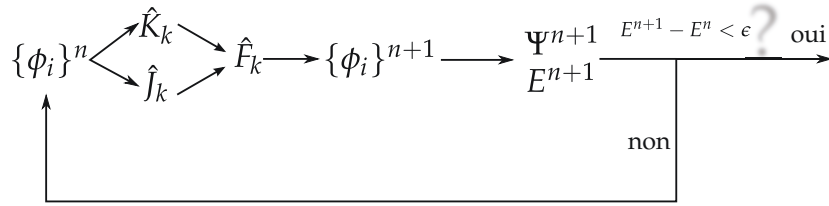


Figure 1.1: Procédure pour déterminer les orbitales Hartree-Fock. À partir d'un jeu initial d'orbitales ϕ_i , on détermine l'opérateur de Fock correspondant que l'on diagonalise. Une fois celui-ci diagonalisé, on vérifie si un critère de convergence sur l'énergie est satisfait. Si c'est le cas le calcul est arrêté, sinon on recommence l'opération.

Par la suite, $\langle \phi_i | \hat{J}_k | \phi_i \rangle$ sera noté J_{ik} et $\langle \phi_i | \hat{K}_k | \phi_i \rangle$ sera noté K_{ik} .

La méthode Hartree-Fock permet d'avoir un jeu de spin-orbitales qui minimise l'énergie pour un *unique* déterminant de Slater sur une base donnée d'orbitales. Plus la taille de la base d'orbitales atomiques est grande, plus l'énergie va approcher l'énergie Hartree-Fock limite E_{HF} . Cependant, au cours du processus, ce sont les interactions électroniques moyennées qui sont intervenues. Les interactions *instantanées* entre électrons ont été négligées. La troncature sur l'espace des déterminants de Slater est trop importante pour que la fonction d'onde finale soit proche de la solution exacte qui définit l'état électronique. Il manque de la « corrélation ».

1.1.3 Interaction de configuration et corrélation

La corrélation est définie comme l'ensemble des effets qui explique la différence d'énergie entre l'énergie Hartree-Fock limite et l'énergie exacte.

$$E_{\text{corrélation}} = E_{\text{exacte}} - E_{HF} \quad (1.17)$$

Cette différence n'est donc pas due à l'utilisation d'une base trop petite mais bien à l'utilisation d'un unique déterminant. En effet, nous avons vu que l'approximation orbitale n'impose pas d'utiliser un *unique* déterminant. Cependant, une orbitale est attachée à un unique électron alors que l'opérateur de répulsion est bi-électronique. Il va coupler les différents déterminants malgré l'ortho-normalisation des orbitales qui ne font que diagonaliser un opérateur mono-électronique et pas le hamiltonien exact.

Pour cela, la sélection va se faire par rapport à la solution Hartree-Fock Ψ^0 qui est la meilleure solution mono-déterminantale. Pour cet unique déterminant, il y a un jeu d'orbitales occupées, les autres étant vacantes. Les orbitales occupées dans Ψ^0 sont notées $\phi_{a,b,c,\dots}$ et celles vacantes $\phi_{r,s,t,\dots}$. L'ensemble des déterminants Ψ_a^r qui diffèrent par une unique spin-orbitale peut donc s'écrire à partir de Ψ^0 en plaçant un

électron dans une orbitale ϕ_r au lieu d'une orbitale ϕ_a . L'ensemble de ces déterminants représente les mono-excitations puisqu'un électron a été excité d'une orbitale occupée vers une orbitale vacante. De même, les di-excitations se notent $\Psi_{a,b}^{r,s}$. La fonction d'onde totale se décompose sur la base formée par l'ensemble de ces déterminants :

$$\Psi = \Psi^0 + \sum_{a,r} c_{a,r} \Psi_a^r + \sum_{a,b,r,s} c_{a,b,r,s} \Psi_{a,b}^{r,s} + \dots \quad (1.18)$$

Le nombre de déterminants à considérer devient très rapidement ingérable. Un exemple concret est plus parlant : pour le benzène en base minimale, il y a 42 électrons dans 66 spin-orbitales, ce qui représente environ $6,24 \cdot 10^{17}$ déterminants dont il faut connaître le poids dans la fonction d'onde. Concrètement, cela veut dire qu'il faut calculer les 66 spin-orbitales, puis construire la matrice de l'hamiltonien de plus de 600 millions de milliards de déterminants et la diagonaliser. Cette procédure est appelée interaction de configuration (*Configuration Interaction*, CI). Si l'ensemble des configurations est considéré, on parle alors de *full-CI*. Comme nous l'avions annoncé, l'enjeu est de limiter le nombre de déterminants et d'éviter le calcul *full-CI* pour mener le calcul à son terme.

Les règles de Slater permettent de savoir qu'un opérateur bi-électronique comme la répulsion coulombienne ne couple que des déterminants qui diffèrent par au plus deux spin-orbitales. Dans le but de réduire le nombre de déterminants, il semble donc qu'inclure uniquement ces déterminants est suffisant. Cependant, si le déterminant Hartree-Fock est couplé avec ceux différant au plus de deux spin-orbitales, ces derniers sont eux-mêmes couplés à ceux qui en diffèrent au plus de deux spin orbitales. En théorie, c'est donc bien l'ensemble des déterminants de Slater générés par n électrons dans q spin-orbitales qu'il faut considérer puisque les déterminants se couplent entre eux de proche en proche (figure 1.2).

Comme l'effet des déterminants qui sont plus de di-excités est indirect, la fonction d'onde est souvent tronquée aux di-excitations. Dans ce cas, on fait un calcul CISD (*Configuration interaction, single and double*). La troncature ajoute de nouvelles difficultés puisqu'on perd alors la *size-consistence*. L'énergie globale du système n'est plus proportionnelle au nombre d'électrons si ce-dernier tend vers l'infini. Bien qu'apparemment exotique, cette propriété peut être cruciale dans certains cas comme la dissociation d'une molécule. Si on considère deux atomes d'hélium sans interaction, le double de l'énergie calculée au niveau CISD pour un atome n'est pas égal à l'énergie calculée pour le système $\text{He} \cdot \cdot \text{He}$ où les deux atomes sont infiniment loin : $2E^{\text{CISD}}(\text{He}) \neq E^{\text{CISD}}(\text{He} \cdot \cdot \text{He})$. Il faudrait faire conduire un calcul incluant jusqu'aux quadruples excitations sur le dimère pour retrouver la même énergie. Comme l'effet de la troncature s'aggrave avec le nombre d'électrons, il peut

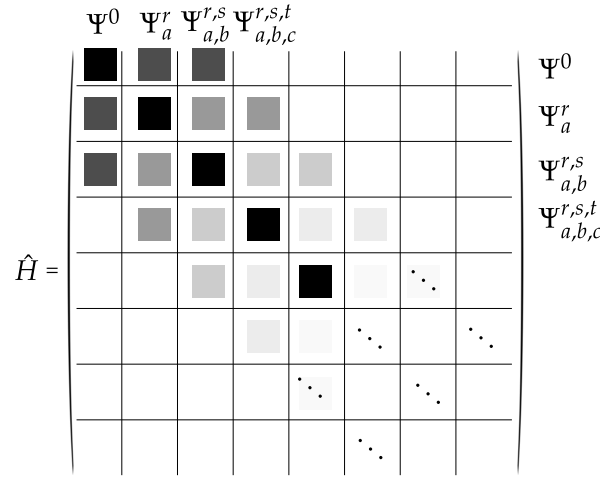


Figure 1.2: Structure de l'hamiltonien développé sur les différents déterminants. Les déterminants couplés par l'opérateur de répulsion électronique sont grisés. Les éléments de matrice entre déterminants différant de plus de deux spin-orbitales sont nuls.

rapidement devenir problématique si la précision nécessaire est élevée. Il existe diverses astuces pour essayer de corriger cet effet. [6] C'est la précision exigée qui va ensuite déterminer le choix du nombre maximal de déterminants qu'il est possible d'inclure.

Pour résumer, la méthode LCAO est pour les orbitales ce qu'est l'interaction de configuration pour les déterminants de Slater.

1.2 H₂ : la molécule du théoricien

L'exposé a été jusqu'à présent très formel. Nous allons illustrer la procédure des interactions de configuration pour la molécule H₂ en base minimale. Chaque atome d'hydrogène est décrit par une seule orbitale 1s notée a ou b . Pour simplifier le raisonnement, le recouvrement entre a et b est pris nul, $S = \langle a|b \rangle = 0$. La symétrie permet de construire les deux orbitales moléculaires de symétrie adaptée à partir des orbitales atomiques :

$$g = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b) \quad u = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - b) \quad (1.19)$$

où g est une orbitale totalement symétrique par rapport à l'inversion des coordonnées d'espace et u est antisymétrique. Au niveau Hartree-Fock, la fonction d'onde s'écrit :

$$\Psi^0 = |g\bar{g}| \quad (1.20)$$

où la notation $|g\bar{g}|$ indique que les deux électrons sont placés dans l'orbitale totalement symétrique, l'un avec le spin \uparrow , l'autre avec le spin \downarrow .

En utilisant l'équation 1.16, l'énergie calculée vaut :

$$E_{HF} = 2\mathcal{E}_g - \hat{J}_{gg} \quad (1.21)$$

et ce, quelle que soit la distance entre les deux atomes d'hydrogène. Nous allons maintenant voir l'effet de l'ajout d'autres déterminants. Ici, la symétrie fait que seuls les déterminants de symétrie g se couplent avec Ψ^0 . L'interaction de configuration de type *full-CI* ne concerne ici que deux déterminants : $\Psi^0 = |g\bar{g}|$ et $\Psi^1 = |u\bar{u}|$. La matrice d'interaction de configuration totale peut s'écrire :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_{HF} & K_{gu} \\ K_{gu} & E_{HF} + 2\Delta \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

avec

$$\Delta = \langle \Psi^1 | \hat{H} | \Psi^1 \rangle - \langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle = 2\mathcal{E}_u - 2\mathcal{E}_g + J_{gg} + J_{uu} - 4J_{gu} + 2K_{gu} \quad (1.23)$$

et $K_{gu} = \langle \Psi^1 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle$. La diagonalisation de la matrice donne accès à l'énergie du fondamental ainsi que le vecteur propre associé.

$$E_{full-CI} = E_{HF} + \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{gu}^2} \quad (1.24)$$

L'énergie de corrélation qui est égale à $\Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{gu}^2}$ est négative. L'énergie obtenue de manière variationnelle est bien inférieure à E_{HF} . Non seulement cette dernière est minimisée, mais la structure de la fonction d'onde a également évolué.

$$\Psi = \Psi^0 + \alpha \Psi^1 \quad (1.25)$$

avec

$$\alpha = \frac{K_{gu}}{-\Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{gu}^2}} \quad (1.26)$$

Pour la distance d'équilibre, $K_{gu} \ll \Delta$, ce qui entraîne qu' α est très petit, $\alpha \ll 1$, et que l'énergie de corrélation est faible. L'ajout du déterminant Ψ^1 n'a pas un impact énorme sur l'énergie totale du système. Si on calcule l'occupation de l'orbitale g , elle va être très proche de 2. Les électrons vont donc « être 99% du temps dans l'orbitale g et le peu de temps restant dans l'orbitale u ». C'est ce qu'on appelle la *corrélation dynamique*. L'apport de l'interaction de configuration est purement numérique et ne remet pas en cause la vision mono-déterminentale classique de H_2 dans laquelle les deux électrons sont placés dans l'orbitale liante et forment une liaison. C'est ce qui fait la force de l'approximation orbitale : dans de nombreux cas, un

unique déterminant décrit très bien la fonction d'onde au premier ordre. La corrélation dynamique apporte sur le plan numérique mais pas conceptuel. C'est ce qui explique l'absence des calculs explicitement corrélés jusqu'en Master. Comme la vision purement orbitale suffit pour la compréhension des phénomènes, il n'est pas utile de compliquer les choses.

Lorsque les deux atomes sont infiniment éloignés, les intégrales bi-électroniques $J_{gg}, J_{uu}, J_{gu}, K_{gu}$ tendent toutes vers $\frac{1}{2}J_{aa} \neq 0$. Les énergies \mathcal{E}_u et \mathcal{E}_g deviennent dégénérées. Par conséquent, Δ tend vers 0 et la matrice prend la forme :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_{HF} & K_{gu} \\ K_{gu} & E_{HF} \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

L'énergie de corrélation tend alors vers $-K_{gu} = -\frac{1}{2}J_{aa}$. Par conséquent l'énergie totale vaut alors

$$E_{\text{totale}} = E_{HF} - \frac{1}{2}J_{aa} = \underbrace{2\epsilon_g + \frac{1}{2}J_{aa}} - \frac{1}{2}J_{aa} = 2\epsilon_g = 2E(\text{H}^\bullet) \quad (1.28)$$

où ϵ_g est l'énergie orbitale associée à celle-ci. L'énergie Hartree-Fock, quant à elle, surestime l'énergie de $\frac{1}{2}J_{aa}$. Comme cette intégrale a une valeur finie, cela veut dire que le système de deux atomes d'hydrogène sans interaction est mal décrit par l'approche Hartree-Fock. Le poids de Ψ^1 dans la fonction d'onde va permettre de quantifier l'erreur commise. L'équation 1.26 permet de constater que $\alpha = -1$. Pour respecter l'orthonormalisation, la fonction d'onde s'écrit donc :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi^0 - \Psi^1) \quad (1.29)$$

Les poids des deux déterminants sont égaux ! L'erreur commise avec un unique déterminant est alors de 100%. De plus, le nombre d'occupation de chacune des spin-orbitales est égal à 0,5 et donc bien loin d'un entier. Au lieu d'avoir un électron dans une spin-orbitale, il n'y a qu'un demi-électron de spin donné ce qui est complètement contre-intuitif. Cette situation correspond à la *corrélacion statique*. Contrairement à la corrélation dynamique, la corrélation statique décrit le fait que pour certaines situations, il n'est pas possible de se restreindre à un unique déterminant tout en conservant une description physique correcte du problème. Physiquement, le déterminant Ψ^0 peut être développé sur les bases locales sous la forme :

$$\Psi^0 = \frac{1}{2} (|a\bar{a}| + |b\bar{b}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}|) \quad (1.30)$$

Les deux premiers déterminants sont des formes ioniques correspondant à la situation $\text{H}_a^+ - \text{H}_b^-$. Lors de la dissociation homolytique, ces formes ioniques devraient

avoir un poids nul. C'est l'introduction de Ψ^1 qui permet de réduire leur poids jusqu'à les supprimer complètement lorsque les deux atomes sont sans interaction.

Pour résumer :

- La *corrélacion statique* correspond à la situation où ils y a plusieurs déterminants ayant un poids non négligeable dans la fonction d'onde. La fonction d'onde est intrinsèquement multi-déterminentale et une vision uniquement orbitalaire ne peut suffire à décrire le système.
- La *corrélacion dynamique* permet de corriger l'approximation orbitale qui a simplifié le problème n -électronique. Par conséquent, il faut donner un peu plus de souplesse pour que les électrons puissent réagir aux fluctuations instantanées. En particulier, elle rend compte du trou de Coulomb qui empêche deux électrons de s'approcher. Ce phénomène étant purement dynamique, une approche basée sur un champ moyen ne suffit pas.

La corrélacion statique a une influence sur l'interprétation qualitative des résultats alors que la corrélacion dynamique est nécessaire pour que le résultat soit quantitatif.

1.3 Implémentation pratique du calcul

1.3.1 La méthode CASSCF, une méthode entre Hartree-Fock et *full-CI*

La méthode CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) fait partie de la famille des méthodes multi-déterminentales ou multi-références (*Multi Configurational Self-Consistent Field*). Elle est basée sur un découpage physique des orbitales en trois groupes (figure 1.3) :

- Un groupe d'orbitales inactives dont l'occupation est entière ;
- Un groupe d'orbitales actives pour lesquelles l'occupation est libre ;
- Un groupe d'orbitales virtuelles dont l'occupation est nulle.

Pour les orbitales actives, c'est le nombre total d'électrons placés qui va compter. Pour caractériser un calcul, on indique le nombre d'orbitales actives m ainsi que le nombre total d'électrons n placés dans l'espace actif pour aboutir à la notation CAS(n, m).

Cette distinction conditionne la suite du calcul puisque la méthode CASSCF cherche à optimiser *simultanément* les orbitales et les poids des déterminants de la fonction d'onde pour un calcul complet d'interaction de configuration au sein de l'espace actif. L'avantage de la méthode CASSCF est de pouvoir introduire dès

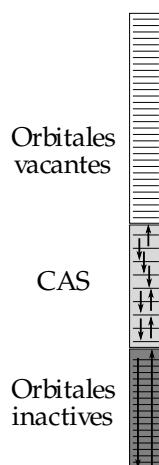


Figure 1.3: Découpage en trois groupes des orbitales. Un calcul d'interaction de configuration complet est effectué pour tous les déterminants générés par l'occupation de l'espace actif par n électrons dans m orbitales.

le début du calcul la corrélation statique en autorisant un premier développement multi-déterminantal de la fonction d'onde. De plus, la fonction d'onde ainsi créée est une fonction propre de l'opérateur de spin et ne souffre pas de la contamination de spin. [7, 8]

Le choix de l'espace actif n'est pas toujours trivial et demande du savoir-faire. En effet, il faut être capable de prévoir quelles seront les orbitales pertinentes à inclure. Dans de nombreux cas, c'est l'expérience qui dicte le choix à faire. Par exemple, l'ensemble des orbitales d forme l'espace actif le plus évident pour les éléments de transition. Mais il peut être nécessaire de prendre également quelques orbitales centrées sur les ligands pour pouvoir inclure certains transferts de charge. Un test de convergence permet de voir si le choix initial est trop restreint. De plus, l'optimisation simultanée des coefficients et des orbitales peut être complexe puisqu'il existe de nombreux minima locaux. Il faut donc parfois aider manuellement le programme pour que les orbitales pertinentes se retrouvent dans l'espace actif à l'aide de diverses manipulations. Cependant, il faut garder à l'esprit que la méthode CASSCF se base sur des critères énergétiques pour créer l'espace actif. Il peut donc arriver que certaines orbitales « indésirables » fassent partie de cet espace. Une vérification des orbitales est alors indispensable pour contrôler l'adéquation entre le choix initial basé sur des arguments physico-chimiques et celui imposé par le programme.

La méthode CASSCF permet d'obtenir non seulement la fonction d'onde de l'état fondamental mais aussi celles d'états excités à moindre coût. Au lieu de calculer uniquement la valeur propre de plus basse énergie extraite du hamiltonien d'interaction de configuration, il est possible d'avoir accès aux racines suivantes. Ainsi, de nombreux états sont accessibles en fonction du spin et de la symétrie demandés.

Le nombre de déterminants considérés est trop restreint pour que les énergies obtenues soit quantitatives. La méthode CASSCF n'est que la première étape qui permet d'inclure la corrélation statique. Il est ensuite nécessaire d'inclure la corrélation dynamique dans un second temps.

1.3.2 Ajouter de la corrélation dynamique avec une méthode variationnelle : DDCI

La méthode *Difference Dedicated Configuration Interaction* ou DDCI inclut la corrélation dynamique de manière variationnelle à partir d'une fonction d'onde CASSCF. [5, 9] Les excitations sont caractérisées de la manière suivante :

- Les excitations h (*hole*) sont celles qui créent un trou dans une spin-orbitale inactive.
- Les excitations p (*particle*) sont celles qui créent un électron parmi les spin-orbitales virtuelles.

Cette classification permet de hiérarchiser l'ensemble des excitations : une excitation 2h1p va enlever 2 électrons d'orbitales inactives et créer 1 électron dans une orbitale virtuelle. La méthode DDCI vise à avoir un résultat équivalent à un calcul CISD par rapport à la fonction d'onde CASSCF.

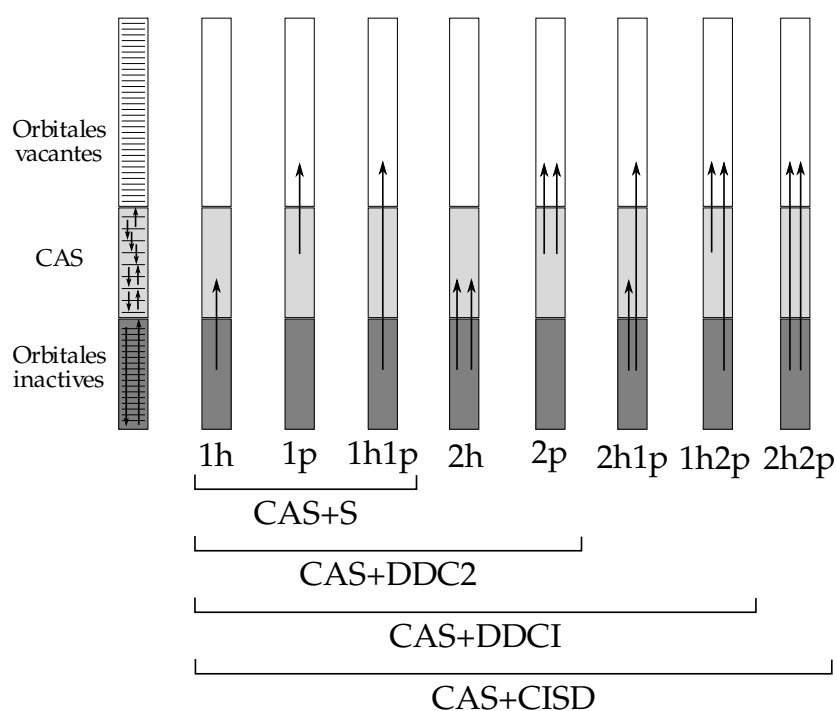


Figure 1.4: Les différents types d'excitations introduites lors des calculs de type DDCI. Le calcul DDCI s'arrête avant le calcul des excitations 2h2p.

La méthode DDCI permet d'introduire progressivement l'ensemble de ces excitations avec 3 niveaux de calcul (figure 1.4) :

- *CAS+S* ou *CAS+DDC1* : seules les simples excitations 1h, 1p et 1h1p sont prises en compte. Elles introduisent la polarisation de spin, la relaxation des formes ioniques et le super-échange.
- *CAS+DDC2* : les diexcitations de la forme 2h et 2p sont également introduites.
- *CAS+DDCI* : les excitations 2h1p et 1h2p sont encore ajoutées. Celles-ci contribuent activement à la constante d'échange magnétique. Dans l'idéal, il est donc nécessaire d'aller jusqu'à ce niveau de calcul.

Tout l'avantage de la méthode DDCI est d'avoir un niveau de calcul équivalent à celui d'un calcul CAS+CISD. *Pour un même jeu d'orbitales*, les contributions des excitations 2h2p s'annulent deux à deux lors du calcul d'une différence d'énergie. [9] L'avantage de la méthode DDCI repose donc sur l'optimisation variationnelle de la fonction d'onde sans les excitations 2h2p. Comme ces dernières sont les plus nombreuses, le gain est énorme. Cependant, la méthode reposant sur le fait de prendre un *unique* jeu d'orbitales, il est impossible de l'appliquer directement pour une transition non verticale. En effet, pour ces dernières, comme la structure de l'édifice évolue, le jeu d'orbitales adapté à une des deux symétries ne l'est pas du tout pour l'autre. Même sans cela, dans le cas d'une transition verticale, en fonction du jeu d'orbitales choisi, les différences d'énergies calculées peuvent évoluer jusqu'à 50% de leur valeur. Par exemple, en prenant le jeu d'orbitales d'un état de spin triplet, celui-ci est favorisé énergétiquement par rapport à un état de spin singulet qui est moins bien décrit. Pour éviter d'avoir à choisir arbitrairement un jeu d'orbitales plutôt qu'un autre, il est possible d'en obtenir un moyen qui décrit de manière égale les différents états. [10, 11] La procédure repose sur la diagonalisation de la moyenne des matrices densité obtenues pour les deux états.

La précision des calculs DDCI permet de calculer des constantes d'échange magnétique avec une précision de l'ordre de 10 cm^{-1} . [12–14] Cependant le coût associé à cette procédure est très élevé et la limite du calcul se situe aux alentours de 500 millions de déterminants. Différentes stratégies sont envisageables pour réduire la taille de la matrice d'interaction de configuration. Elles sont toutes basées sur la diminution du nombre de déterminants à envisager en interdisant l'excitation depuis ou vers certaines orbitales. Ce choix peut être basé sur des arguments physiques, chimiques ou physico-chimiques. [15] Dans le cas de la réduction physique, seules les orbitales « dédiées » ayant une forte différence d'occupation entre les différents états considérés sont gardées. [16–18] Dans le cas de la réduction chimique, c'est plutôt la localisation des orbitales qui permet de faire la sélection selon une approche similaire à l'approche *Valence Bond*. [14, 18, 19]

1.3.3 Ajouter de la corrélation dynamique avec une méthode de perturbation : CASPT2

Lorsqu'un calcul DDCI est trop coûteux, il est possible de se rabattre sur une méthode perturbative comme la méthode CASPT2. Celle-ci est la généralisation de la théorie des perturbations au second ordre de type Møller-Plesset. [20] Le point de départ est la fonction CASSCF à laquelle on va ajouter des contributions de manière perturbative. À l'inverse de DDCI, la méthode CASPT2 peut inclure les contributions des excitations 2h2p. Il est alors possible de traiter les transitions non verticales, [21] ce qui est particulièrement intéressant pour les systèmes à transition de spin. [22–24] Cependant, lors du calcul, des états « intrus » peuvent nuire à la convergence. [25–27] En tant que méthode perturbative, la contribution des déterminants excités est proportionnelle à la différence d'énergie entre le déterminant de référence et le déterminant excité $E_{\text{excité}} - E_{\text{référence}}$. Comme ces deux énergies peuvent être proches, cela conduit à la divergence de l'énergie. Diverses méthodes ont été envisagées pour éviter les contributions de ces états intrus. Elles utilisent généralement l'introduction d'un unique paramètre énergétique ϵ pour translater les énergies des états excités afin de rendre non nulle la différence d'énergie $E_{\text{excité}} + \epsilon - E_{\text{référence}}$. [28, 29] Comme ces paramètres sont introduits de manière artificielle pour surmonter des problèmes numériques, une étude de convergence en fonction du paramètre ϵ doit alors être menée. De manière similaire, il est possible d'utiliser un paramètre ϵ_{IPEA} qui dépend de l'excitation considérée, plus particulièrement de l'énergie d'ionisation ou de l'affinité électronique des orbitales considérées. [30] Comme pour les paramètres uniques, ce paramètre influence les énergies obtenues, surtout pour l'étude de transitions non verticales. [31] Par rapport à la méthode DDCI, le gain en rapidité de calcul est donc contrebalancé par des études de convergence fines pour s'affranchir des états intrus.

La méthode NEVPT2 (*n*-electron valence state perturbation theory), qui est une méthode de perturbation similaire à CASPT2, réduit considérablement les problèmes d'états intrus. [32–35] Cependant, cette dernière existe sous de nombreuses formes et son implémentation dans différents codes est le plus souvent partielle ou inexistante. Je ne l'ai donc pas utilisée au cours de ma thèse.

1.4 Extraction de paramètres pertinents pour le magnétisme

1.4.1 Extraction de la constante d'échange

Les calculs magnétiques requièrent souvent une précision très élevée car les grandeurs d'intérêt sont faibles. Le plus souvent, la grandeur d'intérêt est l'échange magnétique entre sites voisins. Il faut alors être capable de déterminer avec précision l'énergie d'états dont seul le spin diffère afin d'en extraire la constante d'échange. Cette dernière est souvent exprimée en cm^{-1} qui est l'unité utilisée tout au long de ce manuscrit. Comme chacun a ses propres références, à titre comparatif cela correspond à $0,12 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ ou $12 \cdot 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'échange magnétique caractérise la différence d'énergie entre deux entités ayant un spin S_i non nul. Il est possible de coupler les deux centres magnétiques de manière ferro- ou antiferro-magnétique. Dans le cas ferromagnétique, l'état de spin total le plus élevé a une énergie plus basse que celui ayant un spin faible. Comme le hamiltonien ne dépend pas explicitement du spin, la différence d'énergie entre des états de spin différents est introduite via le hamiltonien de spin de Heisenberg-Dirac-Van Vleck qui a la forme :

$$\hat{H} = - \sum J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (1.31)$$

Cet hamiltonien est introduit de manière phénoménologique pour reproduire la différence d'énergie entre les différents états de spin générés par les centres magnétiques i et j . Dans le cas de deux systèmes de spin $1/2$ couplés, la valeur de J est directement égale à la différence d'énergie singulet/triplet. Si J est positif, le comportement macroscopique est ferromagnétique alors qu'il est antiferromagnétique si J est négatif.

1.4.2 Hamiltonien effectif

Nous allons par la suite nous concentrer sur le couplage entre deux centres magnétiques symétriques a et b de spin $s_i = 1/2$. Cette situation correspond à l'étude d'un dimère de cuivre(II) ou celle d'un diradical organique. L'espace actif minimal correspond à un CAS(2,2) avec deux électrons dans deux orbitales. La spectroscopie réduite à cet espace minimal comprend 1 triplet et 3 singulets.

Pour cet espace actif minimal, la matrice d'interaction de configuration dans le sous-espace des états pour lesquels $M_s = 0$ s'écrit dans la base locale $|a\bar{a}\rangle$, $|b\bar{b}\rangle$, $|a\bar{b}\rangle$, $|b\bar{a}\rangle$:

$$\hat{H}_{CAS} = \begin{pmatrix} U & K & t & t \\ K & U & t & t \\ t & t & 0 & K \\ t & t & K & 0 \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

avec :

- $t = \langle a\bar{a}|\hat{H}|a\bar{b}\rangle$, l'intégrale de saut ou de résonance. C'est une intégrale mono-électronique. Elle quantifie le gain énergétique associé à la migration d'un électron d'un site à l'autre. Qualitativement, t va accroître la délocalisation.
- $K = \langle a\bar{b}|\hat{H}|b\bar{a}\rangle$, l'intégrale d'échange. C'est une contribution ferromagnétique. K décroît exponentiellement avec la distance entre les sites.
- $U = \langle a\bar{a}|\hat{H}|a\bar{a}\rangle$, la répulsion coulombienne. C'est une intégrale purement bi-électronique. Elle représente le coût énergétique pour appairer deux électrons sur le même site. Qualitativement, U va empêcher une accumulation d'électrons sur une molécule.

La diagonalisation de cet hamiltonien permet d'obtenir les énergies du singulet et du triplet de plus basse énergie. Par identification, le hamiltonien de Heisenberg-Dirac-Van Vleck permet de reproduire la spectroscopie exacte du fragment si :

$$J = E_{\text{singulet}} - E_{\text{triplet}} = 2K + \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2} \quad (1.33)$$

Lorsque $|t| \ll U$ la constante d'échange peut se décomposer en deux composantes, l'une ferromagnétique ($2K > 0$) et l'autre antiferromagnétique ($-\frac{4t^2}{U} < 0$) :

$$J = 2K - \frac{4t^2}{U} \quad (1.34)$$

Ce modèle simple permet de relier directement le comportement physique à un nombre limité d'intégrales pertinentes. Cependant, la constante d'échange calculée au niveau CASSCF n'est pas en accord avec la valeur expérimentale. L'espace actif est trop réduit pour que les calculs soient quantitatifs, il est nécessaire d'aller jusqu'à un calcul de type DDCI pour avoir un accord satisfaisant. La force interprétative du modèle avec le CAS(2,2) est alors perdue puisqu'il faut plusieurs millions de paramètres pour exprimer la constante d'échange. Il est seulement possible d'indiquer la contribution ferro- ou antiferro-magnétique des différentes excitations au fur et à mesure de leur ajout. [12, 13, 36, 37]

Plutôt que de dégager des tendances en fonction des excitations, il est également possible de se ramener au modèle du CAS(2,2) en remplaçant les différentes intégrales extraites au niveau CAS par des intégrales *effectives*. Cette méthode très générale, appelée méthode des hamiltoniens effectifs a été introduite par Bloch en

1958. [38] Elle vise à reproduire de manière *exacte* les énergies et la projection de la fonction d'onde sur un espace modèle. La philosophie de la méthode CASSCF correspond à celle des hamiltoniens effectifs puisqu'en général, l'espace modèle choisi est celui formé par les déterminants de l'espace actif. Si on note \hat{P} l'opérateur de projection sur l'espace modèle et le hamiltonien effectif \hat{H}_{eff} , les relations suivantes doivent être vérifiées :

$$\Psi_i^{\text{eff}} = \hat{P}\Psi_i \quad \hat{H}^{\text{eff}}\Psi_i^{\text{eff}} = E_i\Psi_i^{\text{eff}} \quad (1.35)$$

où Ψ_i et E_i sont les fonctions d'onde et énergies calculées au niveau DDCI. L'énorme avantage est d'inclure des effets d'ordre supérieur en se limitant à un espace modèle de dimension modeste. L'expression numérique du hamiltonien effectif repose sur les conditions imposées à l'équation 1.35. Les étapes à suivre sont les suivantes :

1. Effectuer la projection de la fonction d'onde calculée au niveau DDCI sur l'espace modèle pour obtenir les Ψ_i^{eff} . Avec l'ensemble de ces vecteurs, former la matrice Ψ^{eff} .
2. Extraire les énergies E_i .
3. Construire la matrice de recouvrement

$$S = {}^t\Psi^{\text{eff}} \cdot \Psi^{\text{eff}} \quad (1.36)$$

et son inverse S^{-1} .

4. Construire la matrice des vecteurs d'onde biorthogonaux

$$\Psi^{\dagger,\text{eff}} = \Psi^{\text{eff}} \cdot S^{-1} \quad (1.37)$$

Chaque vecteur biorthogonal vérifie $\langle \Psi_j^{\dagger,\text{eff}} | \Psi_i^{\text{eff}} \rangle = \delta_{i,j}$.

5. Construire la matrice du hamiltonien effectif :

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \sum_j E_j \left| \Psi_j^{\text{eff}} \right\rangle \left\langle \Psi_j^{\dagger,\text{eff}} \right| \quad (1.38)$$

6. Procéder à l'identification des termes calculés.

Par construction, le hamiltonien effectif donné à l'équation 1.38 vérifie la relation 1.35. Cependant, le hamiltonien ainsi construit n'est plus hermitique à cause de la troncature effectuée. La transformation de Des Cloizeaux permet de retrouver l'hermiticité. [39]

$$\left| \Psi_k^{\text{DC}} \right\rangle = S^{-\frac{1}{2}} \left| \Psi_k^{\text{eff}} \right\rangle \quad (1.39)$$

Cette procédure est générale et peut s'appliquer pour déterminer l'anisotropie de composés magnétiques, [40, 41] ou pour l'extraction de paramètres pour des hamiltoniens phénoménologiques. [42–45] En pratique, la difficulté n'est pas d'appliquer

la procédure mais de disposer d'un espace modèle adapté et des états visés. Par exemple, dans notre cas, le singulet antisymétrique est situé à U du triplet. Comme la répulsion coulombienne U est de l'ordre de quelques eV, il faut donc avoir accès à la spectroscopie *complète* de la molécule sur cette gamme d'énergie. Le plus souvent, des états « intrus » comme des transferts de charge ou des excitations hors de l'espace modèle s'intercalent entre les états pertinents. Cela implique de demander beaucoup de racines. Cette difficulté peut être surmontée via la théorie des hamiltoniens intermédiaires qui fixent certains paramètres à un niveau de calcul plus faible. [46, 47] Dans le cas des radicaux organiques étudiés aux chapitres 3 et 4, les trois singulets et le triplet correspondent aux états de plus basse énergie. Nous avons donc pu appliquer la méthode sans difficulté.

Dans notre cas, l'espace modèle correspond à l'ensemble des déterminants générés par le CAS(2,2) utilisé précédemment : $|a\bar{a}|$, $|b\bar{b}|$, $|a\bar{b}|$, $|b\bar{a}|$. Comme le programme travaille en base d'orbitales adaptées de symétrie g et u définies à l'équation 1.19, il faut effectuer une rotation de la matrice du hamiltonien effectif pour se replacer dans la base localisée. De plus, la matrice du hamiltonien effectif n'est plus hermitique comme celle donnée à l'équation 1.32. Au lieu d'avoir une unique valeur de t , les huit termes diffèrent légèrement. Il en est de même pour les autres paramètres. Dans la suite, seules leurs valeurs moyennes sont données.

Dans le cadre de la théorie des hamiltoniens effectifs, il est possible d'exploiter non seulement les différences énergétiques mais aussi la fonction d'onde pour extraire des paramètres permettant de décrire le système. La quantité d'informations contenues dans les objets manipulés permet d'avoir accès à la répulsion coulombienne de manière directe. Cette extraction est beaucoup plus difficile dans le cas des méthodes DFT. [48, 49]

1.4.3 *Quid de la DFT ?*

Jusqu'ici, seules les méthodes basées sur la configuration d'interaction ont eu droit de cité. Malgré de nombreux succès dans des domaines variés, la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT) n'est pas encore aussi précise que les méthodes post Hartree-Fock. Elle permet de prédire correctement le signe et l'ordre de grandeur de l'interaction d'échange magnétique. Comme la quantité privilégiée est la densité électronique, la quantité d'information disponible est bien moindre. La densité somme les différentes contributions orbitales, une transition π - π^* sera plus difficile à caractériser qu'avec une simple lecture de la fonction d'onde.

Il est possible d'effectuer des calculs sur des systèmes de plus grande taille vu

que la DFT se base sur un champ moyen. Cependant, l'implémentation pratique introduit des complications car la fonctionnelle exacte n'est pas accessible analytiquement. Le nombre d'hypothèses et de paramètres à fixer pour s'approcher de cette dernière est souvent bien plus élevé que pour les méthodes multi-déterminales. Bien que la DFT soit parfaitement capable de traiter la corrélation dynamique, elle peine à décrire la corrélation statique.

Le problème principal est lié au caractère intrinsèquement multi-déterminal de certaines fonctions d'onde. Par exemple, pour le dimère de spin 1/2, un des singulets dit « à couche ouverte » a pour structure :

$$\Psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) \quad (1.40)$$

L'approximation mono-déterminale ne tient pas. La formulation DFT usuelle ne suffit pas car ce singulet est celui qui sert à déterminer la constante d'échange. La méthode *Broken Symmetry* a été suggérée pour accéder à la constante d'échange. Les spin \uparrow et \downarrow sont traités indépendamment. L'énergie d'un unique déterminant de symétrie brisée $|a\bar{b}\rangle$ est calculée. Comme ce dernier n'est pas une fonction propre de spin, l'énergie associée n'est pas celle du singulet mais il est possible d'en déduire la constante d'échange : [50–52]

$$J = \frac{2(E_{BS} - E_T)}{1 + S^2} \quad (1.41)$$

où E_{BS} est l'énergie de symétrie brisée, E_T celle du triplet et S est le recouvrement entre les deux orbitales qui portent l'état de symétrie brisée. Ce dernier est généralement difficile à déterminer. Les deux cas limites pour lesquels S est fixé arbitrairement à 0 ou 1 sont les plus utilisés. [53] De plus, la généralisation de l'extraction à un plus grand nombre d'orbitales magnétiques nécessite de prendre en compte tous les états de symétrie brisée. [54] Malgré toutes ces problématiques, des méthodes comme la DMFT (*Dynamic Mean-Field Theory*) ouvrent de nouvelles perspectives pour les matériaux fortement corrélés et magnétiques. [55]

1.5 Conclusion

Malgré le coût inhérent des méthodes explicitement multi-déterminales, je les ai utilisées tout au long de ma thèse car elles introduisent un minimum d'incertitudes méthodologiques. Cependant, le plus important est de garder à l'esprit que quelle que soit la méthode utilisée, le chimiste théoricien garde un rôle actif tout au long des étapes de calcul. Que ce soit pour l'utilisation d'une fonctionnelle ou le choix de l'espace actif, les calculs font appel au sens physique du théoricien. Bien

que le développement des méthodes et les performances technologiques évoluent constamment, la résolution numérique du problème n -électronique avec un calcul *full-CI* reste hors de portée.

Le choix des méthodes multi-déterminantales ou post Hartree-Fock repose non seulement sur une précision élevée qui peut être réduite à la dizaine de cm^{-1} mais aussi sur la richesse infinie qu'offre la lecture de la fonction d'onde. Le nombre de paramètres extraits via la méthode des hamiltoniens effectifs permet de caractériser les objets étudiés en concentrant l'information dans quelques intégrales pertinentes. Nous avons ainsi essayé d'illustrer la puissance d'interprétation associée dans les chapitres 4 à 6. L'accès à des paramètres cruciaux comme la répulsion coulombienne permet de modéliser simplement le comportement d'objets magnétiques pour lesquels la corrélation joue un rôle important.

Bibliographie

- [1] Rivail, J.-L. *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes* ; CNRS Editions : 1999.
- [2] Szabo, A. ; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* ; Dover Publications Inc. : New edition ed. ; 2000.
- [3] Atkins, P. W. ; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics* ; Oxford University Press : 4th Revised edition ed. ; 2004.
- [4] Aquilante, F. ; De Vico, L. ; Ferré, N. ; Ghigo, G. ; Malmqvist, P.-Å. ; Neogrády, P. ; Pedersen, T. B. ; Pitoňák, M. ; Reiher, M. ; Roos, B. O. ; Serrano-Andrés, L. ; Urban, M. ; Veryazov, V. ; Lindh, R. *Journal of Computational Chemistry* **2010**, *31*, 224–247.
- [5] Ben Amor, N. ; Maynau, D. *Chemical Physics Letters* **1998**, *286*, 211–220.
- [6] Szalay, P. G. Configuration Interaction : Corrections for Size-Consistency. In *Encyclopedia of Computational Chemistry* ; John Wiley & Sons, Ltd : 2002.
- [7] Roos, B. O. ; Taylor, P. R. ; Siegbahn, P. E. *Chemical Physics* **1980**, *48*, 157–173.
- [8] Malmqvist, P.-Å. ; Roos, B. O. *Chemical Physics Letters* **1989**, *155*, 189–194.
- [9] Miralles, J. ; Castell, O. ; Caballol, R. ; Malrieu, J.-P. *Chemical Physics* **1993**, *172*, 33–43.
- [10] García, V. ; Castell, O. ; Caballol, R. ; Malrieu, J.-P. *Chemical Physics Letters* **1995**, *238*, 222–229.
- [11] Angeli, C. ; Calzado, C. J. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 034104.

- [12] Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J.-P.; Caballol, R. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*, 2728–2747.
- [13] Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J.-P.; Caballol, R. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*, 3985–4000.
- [14] Rota, J.-B.; Norel, L.; Train, C.; Ben Amor, N.; Maynau, D.; Robert, V. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10380–10385.
- [15] Calzado, C. J.; Maynau, D. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 194704.
- [16] Miralies, J.; Malrieu, J.-P.; Caballol, R. *Chemical Physics* **1991**, *153*, 25–37.
- [17] Miralles, J.; Daudey, J.-P.; Caballol, R. *Chemical Physics Letters* **1992**, *198*, 555–562.
- [18] Calzado, C. J.; Malrieu, J.-P.; Cabrero, J.; Caballol, R. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 11636–11643.
- [19] Chang, C.; Calzado, C. J.; Ben Amor, N.; Marin, J. S.; Maynau, D. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 104102.
- [20] Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 1218–1226.
- [21] Suaud, N.; Bonnet, M.-L.; Boilleau, C.; Labèguerie, P.; Guihéry, N. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 715–722.
- [22] Kepenekian, M.; Robert, V.; Le Guennic, B.; De Graaf, C. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, 2327–2333.
- [23] Kepenekian, M.; Le Guennic, B.; Robert, V. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 11498–11502.
- [24] Zapata-Rivera, J.; Caballol, R.; Calzado, C. J. *Journal of Computational Chemistry* **2010**, 1144–1158.
- [25] Kühn, O.; Hachey, M.; Rohmer, M.; Daniel, C. *Chemical Physics Letters* **2000**, *322*, 199–206.
- [26] Choe, Y.-K.; Witek, H. A.; Finley, J. P.; Hirao, K. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 3913–3918.
- [27] Camacho, C.; Cimiraglia, R.; Witek, H. A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 5058–5060.
- [28] Roos, B. *Chemical Physics Letters* **1995**, *245*, 215–223.
- [29] Forsberg, N.; Malmqvist, P.-Å. *Chemical Physics Letters* **1997**, *274*, 196–204.
- [30] Ghigo, G.; Roos, B. O.; Malmqvist, P.-Å. *Chemical Physics Letters* **2004**, *396*, 142–149.

- [31] Kepenekian, M. ; Robert, V. ; Le Guennic, B. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 114702.
- [32] Angeli, C. ; Cimiraglia, R. ; Evangelisti, S. ; Leininger, T. ; Malrieu, J.-P. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 10252–10264.
- [33] Angeli, C. ; Cimiraglia, R. ; Malrieu, J.-P. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 9138–9153.
- [34] Angeli, C. ; Bories, B. ; Cavallini, A. ; Cimiraglia, R. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 054108.
- [35] Angeli, C. ; Borini, S. ; Cimiraglia, R. *Theoretical Chemistry Accounts* **2004**, *111*, 352–357.
- [36] De Loth, P. ; Cassoux, P. ; Daudey, J. P. ; Malrieu, J.-P. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 4007–4016.
- [37] Calzado, C. J. ; Angeli, C. ; Taratiel, D. ; Caballol, R. ; Malrieu, J.-P. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 044327.
- [38] Bloch, C. *Nuclear Physics* **1958**, *6*, 329–347.
- [39] Des Cloizeaux, J. *Nuclear Physics* **1960**, *20*, 321–346.
- [40] Maurice, R. ; Bastardis, R. ; Graaf, C. d. ; Suaud, N. ; Mallah, T. ; Guihéry, N. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5*, 2977–2984.
- [41] Chibotaru, L. F. ; Ungur, L. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 064112.
- [42] Suaud, N. ; Gaita-Ariño, A. ; Clemente-Juan, J. M. ; Sánchez-Marín, J. ; Coronado, E. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2331–2337.
- [43] Lawley, K. P. *Advances in Chemical Physics, AB INITIO Methods in Quantum Chemistry I* ; John Wiley & Sons : 2009.
- [44] Tsuchiizu, M. ; Omori, Y. ; Suzumura, Y. ; Bonnet, M.-L. ; Robert, V. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 044519.
- [45] Bonnet, M.-L. ; Robert, V. ; Tsuchiizu, M. ; Omori, Y. ; Suzumura, Y. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 214705.
- [46] Malrieu, J.-P. ; Durand, P. ; Daudey, J. P. *Journal of Physics A : Mathematical and General* **1985**, *18*, 809.
- [47] Heully, J.-L. ; Malrieu, J.-P. *Chemical Physics* **2009**, *356*, 76–85.
- [48] Ohno, K. ; Noguchi, Y. ; Yokoi, T. ; Ishii, S. ; Takeda, J. ; Furuya, M. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1820–1824.
- [49] Coulaud, E. ; Guihéry, N. ; Malrieu, J.-P. ; Hagebaum-Reignier, D. ; Siri, D. ; Ferré, N. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 114106.

- [50] Noodleman, L. *The Journal of Chemical Physics* **1981**, *74*, 5737–5743.
- [51] Noodleman, L.; Case, D. *Advances in Inorganic Chemistry* **1992**, *38*, 423–470.
- [52] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *Journal of Computational Chemistry* **1999**, *20*, 1391–1400.
- [53] Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; de P. R. Moreira, I.; Malrieu, J.-P. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 7860–7866.
- [54] Ruiz, E.; Rodríguez-Forteza, A.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 982–989.
- [55] Kotliar, G.; Savrasov, S. Y.; Haule, K.; Oudovenko, V. S.; Parcollet, O.; Marianetti, C. A. *Reviews of Modern Physics* **2006**, *78*, 865–951.

Chapitre 2

Magnétisme moléculaire et couplage spin-orbite

Résumé : *L'étude des propriétés magnétiques des terres rares nécessite la prise en compte du couplage spin-orbite. L'introduction d'un ligand radicalaire vient alors encore complexifier l'étude de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique. En effet, au sein de matériaux couplant des terres rares avec des ligands magnétiques, les phénomènes électroniques gagnent en richesse mais également en complexité. En collaboration avec Hélène Bolvin, nous avons proposé l'extraction des axes et valeurs propres du tenseur g afin de pouvoir comprendre les courbes d'aimantation. Si cette démarche est bien établie dans le cas des terres rares ayant un nombre impair d'électrons, elle s'avère plus délicate dans le cas d'un nombre pair. [1] Nous avons ensuite proposé d'analyser le couplage magnétique avec les ligands radicalaires de manière perturbative.*

Grâce à cette étude, nous disposons des outils pour pouvoir analyser une série de composés iso-structuraux pour lesquels la principale différence est la terre rare employée. De plus, nous avons accès au bas du spectre énergétique, ce qui permet également de pouvoir reproduire les courbes de susceptibilité magnétique. Ce travail peut ainsi permettre de rationaliser les propriétés magnétiques d'édifices où les interactions électroniques sont complexes.

2.1 Des composés complexes

Le stockage de l'information à l'échelle nanométrique est devenu un enjeu avec la diminution progressive des unités de stockage. Le passage à l'échelle nanométrique soulève alors de nombreux problèmes liés au comportement quantique de la matière qui devient non négligeable. Pour accéder à des tailles réduites de stockage, diverses voies ont été envisagées : stockage à base d'ADN, [2] holographie quantique, [3] mémoire à 12 atomes. [4] Parallèlement, le stockage d'information grâce à des aimants moléculaires (Single Molecule Magnets, SMM) représente une autre voie possible. En effet, le couplage spin-orbite permet une levée de dégénérescence des niveaux en champ nul (Zero Field Splitting, ZFS).

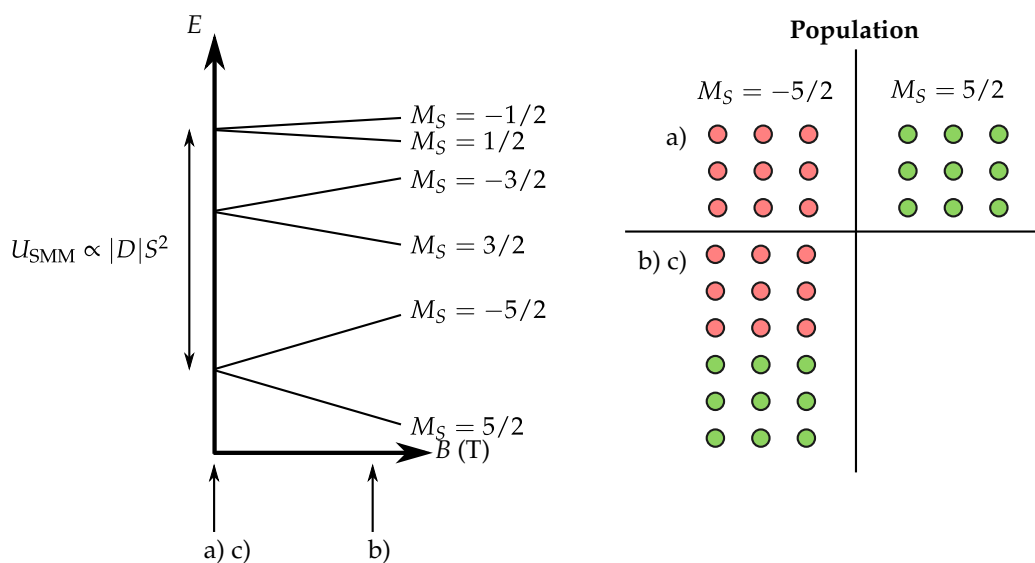


Figure 2.1: Cas hypothétique d'un aimant moléculaire présentant une anisotropie axiale. a) À l'état initial, les deux états dégénérés de même M_S sont autant peuplés.

b) Par application d'un champ magnétique, un seul des états devient majoritairement peuplé. c) En retournant à une situation en champ nul, seul l'état majoritairement peuplé en b) reste peuplé. On peut ainsi forcer la population d'un état moléculaire pour stocker une information. Le coût énergétique pour franchir la barrière énergétique est proportionnel au spin S de la molécule et au paramètre d'anisotropie $|D|$.

On peut ensuite stocker les molécules dans un état donné en appliquant un champ magnétique qui va peupler majoritairement un des deux états fondamentaux initialement dégénérés. La molécule va alors garder une aimantation rémanente (figure 2.1). Une des premières molécules synthétisée par Sessoli et coll. en 1993 [5] reste encore un des meilleurs prototypes à ce jour. Elle est constituée d'un agrégat de douze manganèses au degré d'oxydation +III ou +IV couplés de manière antifer-

romagnétique. L'état fondamental possède un spin égal à 10.

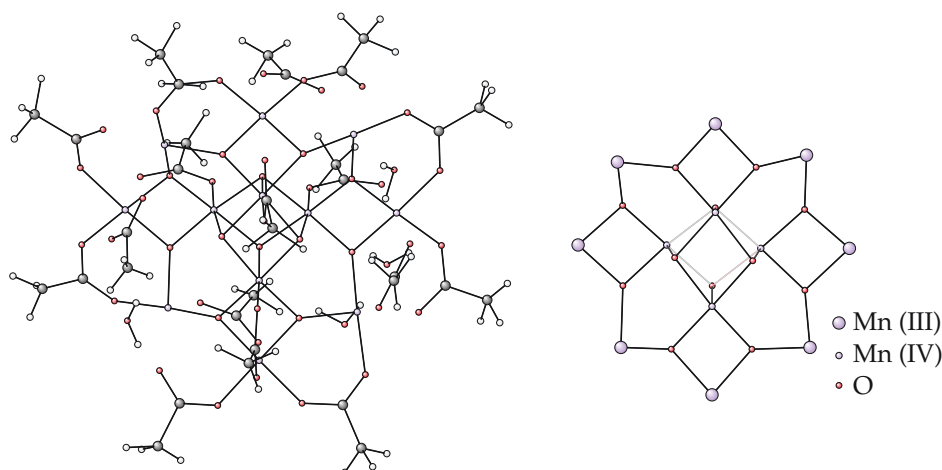


Figure 2.2: À gauche, le complexe $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. À droite, structure simplifiée du complexe synthétisé par Sessoli. Tous les ions manganèse sont à l'état haut spin ($S = 2$ pour les ions Mn(III) et $S = 3/2$ pour les ions Mn(IV)). Tous les ions manganèse(III) extérieurs sont couplés ferromagnétiquement entre eux et antiferromagnétiquement avec les ions manganèse(IV) qui forment le cube central. Le spin total est de 10.

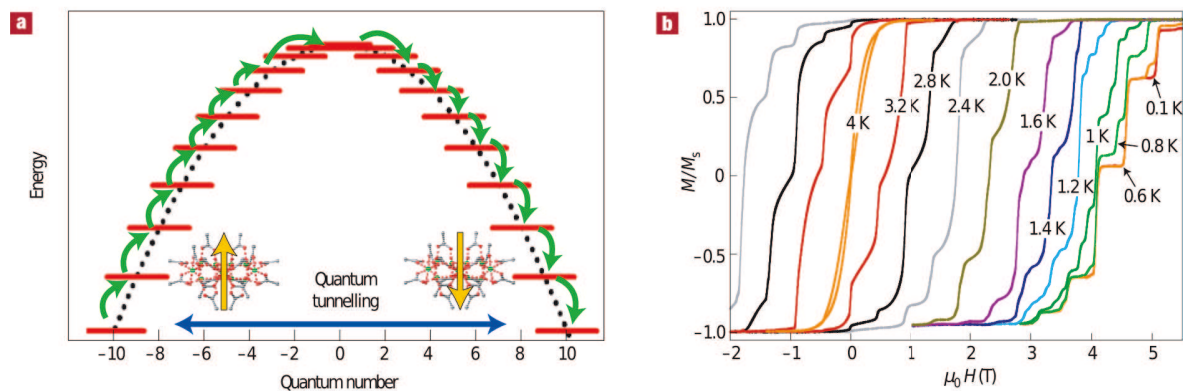


Figure 2.3: À gauche, schéma énergétique des niveaux pour un complexe de manganèse $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}(\text{CH}_3\text{OH})_4]$. À droite, courbes d'aimantation observée à différentes températures pour le complexe caractérisées par l'ouverture de larges cycles d'hystérèse. À basse température (en dessous de 0,6 K), il n'y a que l'effet tunnel qui va entraîner la décohérence et donc la perte d'information. À plus haute température, c'est le peuplement statistique des états qui va s'ajouter pour encore accélérer la perte d'information. [6]

Un des enjeux est d'empêcher le dépeuplement de l'état majoritaire ($M_S = -S$) au profit de son partenaire ($M_S = +S$). Ce processus est activé et nécessite de fran-

chir une barrière énergétique caractérisée par la température à laquelle l'aimantation rémanente de la molécule est perdue. Il y a alors un parallèle direct avec la température de Curie pour un composé ferromagnétique macroscopique. Cette barrière notée U_{SMM} est proportionnelle à l'anisotropie du composé (notée D) et à S^2 (figure 2.1). Une stratégie consiste donc à maximiser simultanément l'anisotropie et le spin total de la molécule pour avoir une barrière la plus élevée possible. [7, 8] Cependant, malgré de nombreux efforts, la barrière effective reste inférieure à 100 K et seules quelques familles de composés approchent cette limite. En effet, on a pu montrer que l'anisotropie D est proportionnelle à $1/S^2$. [9] De plus, la température de blocage à laquelle l'information stockée persiste est encore plus faible (de l'ordre de 4 à 5 K, figure 2.3).

Plus récemment, les éléments f ont connu un regain d'intérêt dans le cadre de la synthèse de molécules aimants. En effet, l'anisotropie est en général élevée et le spin peut l'être également. Il existe ainsi quelques exemples de molécules aimant à base d'éléments f présentant des propriétés intéressantes. [10–14] Cependant, si l'anisotropie des éléments f est élevée, leurs orbitales sont fortement contractées. Créer un réseau de ligands capable d'instaurer des interactions magnétiques entre éléments f pour assurer un spin fondamental très élevé s'avère difficile. [15] Ainsi, même avec des complexes polynucléaires, les interactions magnétiques sont généralement trop faibles pour aller au-delà du paramagnétisme. Le plus souvent, ce sont des ions oxygènes qui assurent l'échange entre les sites magnétiques.

Pour remédier à la faiblesse de l'échange magnétique, on peut envisager l'utilisation de ligands radicalaires eux mêmes magnétiques. En plaçant les entités magnétiques en contact direct et non plus par super-échange, le réseau d'échange magnétique est alors renforcé afin d'augmenter la valeur du spin de l'état fondamental.

Dans le cadre de cette stratégie, nous nous sommes intéressés à une série de composés unidimensionnels dans lesquels le ligand radicalaire 3-imidazolyl-1,5-diméthyl-6-oxoverdazyl (vdz) est en contact avec le lanthanide selon deux modes différents : un où l'atome d'oxygène lié au verdazyl coordonne l'élément f et un autre où le verdazyl est en échange direct avec la terre rare (figure 2.4). L'avantage du ligand vdz est d'être bidentate : il peut donc facilement chélater divers ions métalliques. [16, 17] D'autre part, il a été montré que le ligand garde son caractère radicalaire après formation de la liaison de coordination. [18, 19]

Une série de composés isomorphes a été synthétisée et les composés à base de praséodyme(Pr), gadolinium(Gd), terbium(Tb) et dysprosium(Dy) sont disponibles. Les courbes d'aimantation et de susceptibilité magnétique ont été enregistrées pour le gadolinium. Pour le dysprosium et le terbium, seules les courbes de susceptibilité magnétique sont disponibles. [20]

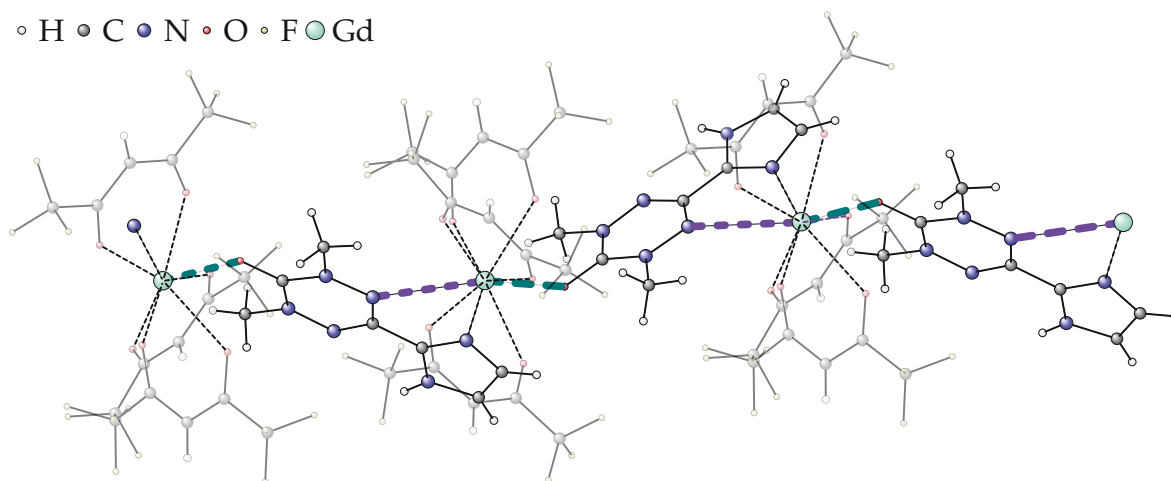


Figure 2.4: Structure de la chaîne lanthanide-verdazyl impliquant des ions gadolinium(III). Des ligands hexafluoroacétylacétonates complètent la sphère de coordination. Les ligands radicalaires imidazoverdazyls ($S = 1/2$) contribuent à créer la structure unidimensionnelle via deux interactions avec la terre rare.

Nous avons voulu avoir la meilleure compréhension possible des interactions électroniques entre la terre rare et les ligands afin d'être capable de proposer des solutions pour améliorer les interactions aboutissant à des propriétés physiques intéressantes (figure 2.5).

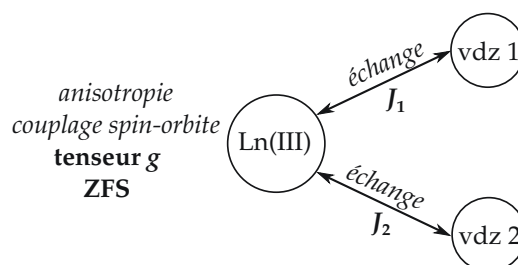


Figure 2.5: Schéma du système étudié où un lanthanide (Ln) interagit avec deux radicaux verdazyls (vdz). Les effets physiques à prendre en compte sont indiqués en italique et les grandeurs mesurables associées sont en gras.

Comme les écarts énergétiques dus au ZFS (Zero-Field Splitting, ZFS) sont en général plus importants (entre 1 et 1000 cm^{-1}) que ceux associés aux couplages magnétiques entre les radicaux et la terre rare (entre 0 et 2 cm^{-1}), nous avons considéré que le couplage magnétique est une perturbation. Ainsi, plutôt que d'analyser simultanément le ZFS et le couplage magnétique, nous nous sommes ramenés à l'analyse séparée des deux phénomènes.

Pour se limiter à l'analyse des propriétés du lanthanide, nous avons artificiellement hydrogéné les deux verdazyls afin de supprimer leur caractère radicalaire.

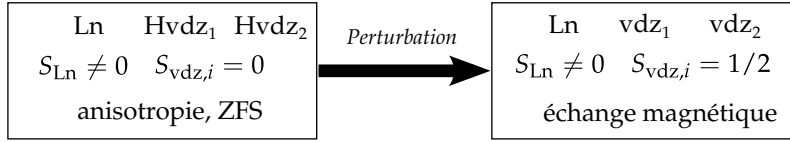


Figure 2.6: Pour simplifier l'étude, nous avons effectué deux séries de calculs : une où les propriétés magnétiques des verdazyls ont été supprimées, l'autre où elles ont été conservées. Nous séparons ainsi le ZFS et l'anisotropie sur le lanthanide de l'échange magnétique avec les verdazyls.

L'analyse permet alors de quantifier le ZFS. Nous avons ensuite considéré le système complet avec les verdazyls magnétiques afin d'introduire le couplage magnétique comme une perturbation des états obtenus en l'absence de couplage magnétique (figure 2.6).

2.2 Méthodes d'extraction du tenseur g

Nous nous sommes essentiellement concentrés sur l'étude des composés du terbium et du dysprosium. En effet, ces deux ions diffèrent par la parité du nombre d'électrons f . Le terbium a un nombre pair d'électrons f tandis que le dysprosium a un nombre impair d'électrons f . Cette distinction apparemment anodine a en fait des conséquences assez profondes sur la manière de traiter le système.

2.2.1 Extraction du tenseur g pour un nombre impair d'électrons f

Dans le cas d'un nombre impair d'électrons f , la levée de dégénérescence avant prise en compte de l'hamiltonien Zeeman (\hat{H}_{Ze}) ne peut être complète. Il y a des paires d'états doublement dégénérés appelé doublets de Kramer. [21]

L'introduction d'un pseudo-spin \tilde{S} permet de réduire la physique du système à celle d'un système de spin $\tilde{S} = 1/2$ en faisant une bijection. Cela permet de simplifier l'étude en se focalisant sur un hamiltonien de spin qui permet de condenser les différentes grandeurs physiques du système. Plus particulièrement, l'expression du tenseur g une fois la bijection faite est relativement simple :

$$\hat{H}_{Ze} = \mu_B \left(\hat{L} + g_e \hat{S} \right) \cdot \vec{B} \quad \Rightarrow \quad \hat{H}_{Ze} = \mu_B \vec{B} \cdot \underline{\underline{g}} \hat{\tilde{S}} \quad (2.1)$$

L'état considéré étant doublement dégénéré, on peut projeter l'ensemble des observables sur une base irréductible de dimension 2 associée. À priori, n'importe quel couple de fonctions d'onde non colinéaires peut servir de base associée à cet espace. Cependant, on va ici se placer dans une base spéciale pour encore simplifier l'ex-

pression de l'hamiltonien de spin. En effet, il est possible de définir deux vecteurs propres de ce sous-espace : Ψ et $\bar{\Psi}$; où $\bar{\Psi}$ est la fonction d'onde obtenue par application de l'opérateur d'inversion du temps (usuellement noté $\hat{\theta}$). [21–23] Cet opérateur est un opérateur de symétrie unitaire défini par son action lors du renversement du temps. On se limitera ici à le considérer comme un simple opérateur permettant de définir une relation entre Ψ et $\bar{\Psi}$:

$$\bar{\Psi} = \hat{\theta}\Psi \quad (2.2)$$

Le tenseur g peut alors être défini en fonction des grandeurs définies précédemment. Pour le construire, les matrices aimantation M_i ($i = x, y, z$) sont écrites dans la base $(\Psi, \bar{\Psi})$. On peut noter que même si on parle de tenseur g , celui-ci n'est pas forcément symétrique dans un système d'axe $\{x, y, z\}$ quelconque. Cependant, quel que soit le système d'axe choisi, ces matrices peuvent s'écrire :

$$M_i = \mu_B \vec{B}_i \sum_j \left(\hat{L}_j + g_e \hat{S}_j \right) = \mu_B B_i \sum_j g_{ij} \hat{\sigma}_j \quad (2.3)$$

où μ_B est le magnéton de Bohr. Une simple identification des termes permet de définir complètement le tenseur \underline{g} .

On définit ensuite le tenseur $\underline{\underline{G}}$:

$$G = {}^T g \cdot g \quad (2.4)$$

qui est, lui, symétrique par construction et peut donc bien être assimilé à un tenseur. Cette matrice étant symétrique, il est possible de la diagonaliser pour obtenir ses valeurs propres G_i ($i = X, Y, Z$) et axes propres $\{X, Y, Z\}$. On peut alors revenir au tenseur \underline{g} qui est également diagonal dans les axes $\{X, Y, Z\}$ en posant :

$$g_i = \pm \sqrt{G_i} \quad i = X, Y, Z \quad (2.5)$$

Bien que le signe de g_i soit à priori indéterminé, [24] il est usuellement positif. La convention usuelle est choisir les axes propres pour que $g_Z > g_Y > g_X$. Cette procédure permet de définir simultanément les axes propres X, Y, Z et les valeurs propres associées g_X, g_Y, g_Z dans la base $(\Psi, \bar{\Psi})$:

$$\hat{H}_{Ze} = \mu_B \left(g_X \hat{\sigma}_X \vec{B}_X + g_Y \hat{\sigma}_Y \vec{B}_Y + g_Z \hat{\sigma}_Z \vec{B}_Z \right) \quad (2.6)$$

Pour résumer, voici les principales étapes à suivre si l'ion a un nombre impair d'électrons :

1. Construire une base $(\Psi, \bar{\Psi})$;
2. Construire les matrices M_i dans cette base ;
3. En déduire \underline{g} et $\underline{\underline{G}}$;

4. Diagonaliser $\underline{\underline{G}}$ pour obtenir les valeurs et axes propres de $\underline{\underline{g}}$.

Cette méthode est décrite dans la référence [22]. Elle est directement implémentée dans MOLCAS.

2.2.2 Extraction du tenseur $\underline{\underline{g}}$ dans le cas d'un nombre pair d'électrons

Dans le cas d'un nombre pair d'électrons f , la situation bien que légèrement différente rend le traitement plus complexe. En effet, il peut alors y avoir une levée de dégénérescence complète en champ nul dès l'application du couplage spin-orbite. On ne peut alors plus parler de doublets de Kramer, ni définir d'opération d'inversion du temps pour créer la base $(\Psi, \bar{\Psi})$. Cependant, en pratique, nous gardons des paires d'états proches en énergie séparés par un écart d'énergie faible ($< 3 \text{ cm}^{-1}$) noté Δ par la suite. Alors que la dégénérescence est essentielle dans le cas d'un nombre impair d'électron f , elle est accidentelle dans le cas pair.

Nous avons transposé notre approche en gardant la bijection pour utiliser un pseudo spin $\tilde{S} = 1/2$. Pour cela nous avons pris des pseudo-doublets de Kramer qui sont des paires d'états proches en énergie. Nous travaillons donc maintenant sur une base (Ψ_1, Ψ_2) d'états dans laquelle il n'y a plus d'opération de symétrie qui lie Ψ_1 à Ψ_2 .

Il faut maintenant ajouter un terme associé à la levée de dégénérescence à champ nul à l'hamiltonien Zeeman utilisé précédemment (équation 2.1) :

$$\hat{H} = \hat{H}_{Ze} + \hat{H}_{ZFS} = \mu_B \vec{B} \underline{\underline{g}} \tilde{S} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Le terme Δ est l'écart énergétique entre les deux états. Pour connaître $\underline{\underline{g}}$, il faut appliquer la méthode appliquée au paragraphe précédent en se limitant aux étapes 2 à 4. La principale différence vient de l'expression finale de l'hamiltonien Zeeman qui n'a plus une forme aussi compacte que celle donnée à l'équation 2.6. Le fait de ne pas travailler dans une base liée par l'opération d'inversion du temps fait qu'il n'existe pas de couples de fonctions d'onde qui permettent de simplifier l'expression finale de \hat{H}_{Ze} . L'expression de \hat{H}_{Ze} est alors :

$$\hat{H}_{Ze} = \sum_{i=X,Y,Z} \mu_B g_i B_i \begin{pmatrix} 0 & e^{i\theta_i} \\ e^{-i\theta_i} & 0 \end{pmatrix} \quad \theta_i \in]-\pi, \pi] \quad (2.8)$$

Le fait de travailler avec des états non dégénérés fait qu'ils ne peuvent avoir de moment magnétique avant application d'un champ magnétique. Cela se traduit par

l'absence de termes diagonaux dans les matrices de l'équation 2.8. Les différentes valeurs de θ_i sont déduites de l'expression des matrices M_i dans la base X, Y, Z .

Ainsi, la différence de l'hamiltonien exprimé dans le cas impair (équation 2.6) et pair (équation 2.8) vient de la symétrie associée à l'inversion du temps ou non. Dans le cas impair, on peut définir une base $(\Psi, \bar{\Psi})$ qui fixe la forme de l'hamiltonien final. ($\theta_X = 0, \theta_Y = -\pi/2$, matrice $\hat{\sigma}_Z$ associée à g_Z) Dans le cas pair, les différents θ_i sont indéterminés initialement.

2.3 Détails sur les calculs

Dans un premier temps, nous avons cherché à réduire la taille du système pour analyser les interactions locales au sein du matériau. En partant des structures cristallographiques, nous avons simplifié la structure du complexe pour minimiser le nombre d'atomes à traiter (figure 2.7). Le complexe n'a aucune symétrie particulière. Nous avons utilisé des bases de type ANO-RCC pour tous les atomes : [25] double ζ [7s6p3d2f1g] pour la terre rare, une contraction [3s2p] pour les éléments C, N, O, et une base minimale [1s] pour les atomes d'hydrogène.

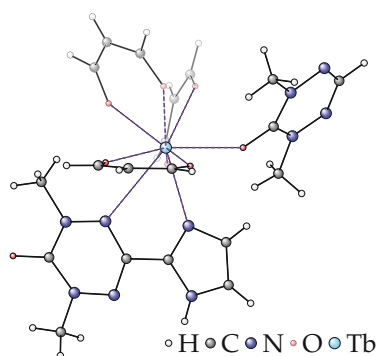


Figure 2.7: Structure simplifiée retenue pour les complexes de lanthanide : les ligands hexafluoroacétylacétonates ont été remplacés par des ligands malondialdéhydates. Un des ligands 3-imidazolyl-1,5-diméthyl-6-oxoverdazyl a été remplacé par un ligand 1,5-diméthyl-6-oxoverdazyl.

2.3.1 Introduction pratique du couplage spin-orbite

La prise en compte du couplage spin-orbite à l'aide de MOLCAS [26] est faite *a posteriori* à l'aide du module RASSI qui permet de calculer des éléments de matrice entre états de l'hamiltonien. En partant d'un calcul CASSCF (ou similaire), le programme met en place le couplage spin-orbite à partir de l'ensemble des états propres

de spin calculés. Après avoir introduit l'hamiltonien de couplage spin-orbite, les énergies sont déduites par diagonalisation de l'hamiltonien total incluant les effets spin-orbite (figure 2.8). Les fonctions propres « spin-orbite » sont développées sur les fonctions propre de spin. Signalons que cette procédure traite le couplage spin-orbite en dernier bien que ce soit l'effet dominant pour les ions des terres rares.

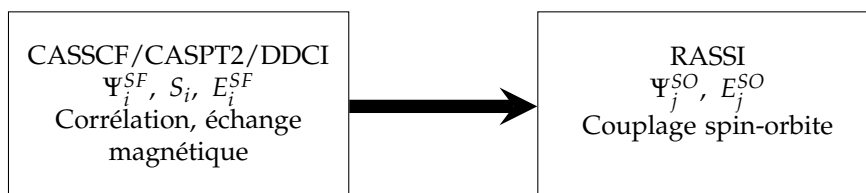


Figure 2.8: Principe des calculs de type spin-orbite sous MOLCAS. En partant d'un jeu de fonctions d'onde Ψ_i^{SF} , fonctions propres de \hat{S}^2 , on obtient des fonctions d'onde spin-orbite Ψ_j^{SO} et les énergies E_j^{SO} associées. Les phénomènes de corrélation et d'échange magnétique sont traités indépendamment des effets du couplage spin-orbite.

2.3.2 Prise en compte de la levée de dégénérescence à champ nul

C'est le couplage spin-orbite qui va permettre d'avoir la levée de dégénérescence à champ nul ou Zero-Field Splitting (ZFS). Une des premières difficultés vient du nombre et du type d'états à utiliser en entrée pour obtenir une valeur correcte du ZFS. Le couplage spin-orbite mélange des états de spin et de moment angulaire différents. En se limitant à trop peu d'états, nous risquons de tronquer un terme de couplage ayant une importance physique. À l'inverse, si trop d'états sont pris en compte, l'analyse finale est grandement complexifiée sans apport conceptuel ou numérique. [27, 28] Un compromis entre efficacité et analyse des résultats est donc nécessaire. En général, la spectroscopie de l'ion libre fournit des indications sur la pertinence des états à prendre en compte. En effet, les orbitales des lanthanides sont suffisamment contractées pour que le champ cristallin affecte peu la spectroscopie de l'ion libre. Dans notre cas, nous nous sommes limités à tous les états de spin maximal. Les états initiaux pris pour les différents lanthanides sont indiqués dans le tableau 2.1. (Nous avons conservé les notations spectroscopiques de l'ion libre.) En pratique, nous avons pris plus d'états que les $2\mathcal{J} + 1$ états correspondants à la valeur de \mathcal{J} donnée par le terme spectral de l'état fondamental de l'ion libre.

En pratique, nous avons pu confirmer une nette séparation entre les états correspondant au \mathcal{J} du fondamental de l'ion libre et ceux issus des états excités (supérieure à 1000 cm^{-1}).

	Pr(III)	Gd(III)	Tb(III)	Dy(III)
S_{Ln}	0	7/2	3	5/2
« Terme » $^{2S+1}X_{\mathcal{J}}$	1S_0		7F_6	$^6H_{15/2}$
Nombre d'états considérés	1	1	7	21

Tableau 2.1: Nombre d'états à considérer pour chaque lanthanide. En pratique, nous avons pris plus d'états que ceux correspondant strictement au terme spectroscopique de l'ion libre. Nous avons ici hydrogéné les verdazyls pour éteindre le couplage magnétique.

2.3.3 Prise en compte de la constante d'échange magnétique

Une fois la spectroscopie du lanthanide mise en place, nous avons considéré le système complet dans lequel les verdazyls gardent leur caractère radicalaire pour analyser l'échange magnétique. Il faut alors considérer l'ensemble des états magnétiques générés par le couplage entre les verdazyls et la terre rare. C'est à dire l'ensemble des états générés par $S_{Ln} \otimes S_{vdz1} \otimes S_{vdz2}$.

	Pr(III)	Gd(III)	Tb(III)	Dy(III)
$S = S_{Ln} + 1$	1	9/2	4	7/2
Nombre d'états considérés	1	1	7	21
$S = S_{Ln}$	0	7/2	3	5/2
Nombre d'états considérés	2	2	14	42
$S = S_{Ln} - 1$	1	5/2	2	3/2
Nombre d'états considérés	1	1	7	21

Tableau 2.2: Nombre d'états à considérer pour prendre en compte l'échange magnétique. Nous avons dû considérer tous les états de spins possibles lors du couplage entre le spin de la terre rare et celui des ligands verdazyls. Nous avons donc ajouté les états résultant d'un couplage ferromagnétique, antiferromagnétique ou mixte au sein du complexe.

En pratique, la méthode de calcul utilisée dans MOLCAS (figure 2.8) impose de prendre d'abord en compte le couplage magnétique avant de considérer le couplage spin-orbite. La manière d'effectuer le calcul est donc en « contradiction » avec l'approche perturbative proposée figure 2.6. Cela est associé à la procédure en deux étapes de MOLCAS qui ne permet pas de traiter simultanément les deux effets. D'autres approches en une seule étape existent, mais elles sont encore peu répandues, coûteuses et leur précision est parfois discutable vu l'ordre de grandeur des

écarts d'énergie à analyser. [29–33]

De plus, nous avons travaillé avec une fonction d'onde issue d'un calcul de type CASSCF dans lequel le traitement de la corrélation dynamique est occulté. Nous avons pourtant vu au chapitre 1 que les effets dynamiques pouvaient être prépondérants pour comprendre la physique des systèmes magnétiques. Ici, les constantes d'échange entre le lanthanide et la terre rare sont de toute façon en dessous de la précision de la méthode de calcul utilisée. Nous avons donc préféré rester au niveau CASSCF, suffisant pour avoir une analyse de la spectroscopie de l'ion métallique. Cela évite ainsi d'avoir à traiter les problèmes d'états intrus associés à la méthode CASPT2 ou d'avoir à supporter le coût d'un calcul DDCI. Cependant, pour augmenter la précision, il est possible d'utiliser en entrée du module RASSI les énergies obtenues avec l'une ou l'autre de ces méthodes pour les états propres de spin. [34]

2.4 Des résultats encourageants

2.4.1 Une obtention de g mise en place

Dans le cas du dysprosium (nombre impair d'électrons f) sans interaction magnétique avec les verdazyls, nous avons pu déterminer les valeurs et axes propres du tenseur g selon la méthode décrite au paragraphe 2.2.1. L'anisotropie est très marquée pour les 3 premiers états spin-orbite (tableau 2.3). L'axe Z de facile aimantation est perpendiculaire au plan formé par le ligand verdazyl gardé intact et correspond à l'axe formé par les deux ligands hfac placés en *anti* (figure 2.9). Cependant, nous pouvons voir que pour l'état D, l'anisotropie est moins marquée. De plus, les axes propres associés à chaque état ne sont pas fixes. Il y a une rotation progressive lorsque l'on va vers les états excités.

Nous avons répété des calculs similaires dans le cas où les interactions magnétiques sont prises en compte. Les axes magnétiques sont très proches de ceux pour la terre rare seule, ce qui confirme l'approche perturbative.

Dans le cas du terbium (nombre pair d'électrons f), nous avons appliqué la méthode décrite au paragraphe 2.2.2. Pour l'état fondamental, l'anisotropie est légèrement moins marquée ($g_{X'} = 0,04$, $g_{Y'} = 0,67$, $g_{Z'} = 8,57$) et l'axe de facile aimantation a légèrement tourné. L'axe X' de plus faible aimantation coïncide maintenant avec l'axe de la liaison avec du verdazyl coordonné à la terre rare via son atome d'oxygène (figure 2.9).

État	Énergie (cm ⁻¹)	g_x	g_y	g_z
X	0	0,03	0,03	19,67
A	106	0,37	0,59	17,65
B	144	0,52	1,37	13,70
C	189	2,40	4,65	10,29
D	212	1,58	5,90	7,41
E	226	2,29	6,95	10,25
F	288	0,04	0,19	17,26
G	507	0,00	0,00	19,80

Tableau 2.3: Énergie et anisotropie pour le complexe à base de Dysprosium pour les 8 premiers états.

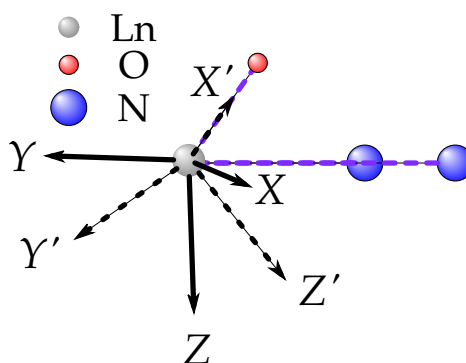


Figure 2.9: Axes du tenseur g pour l'état fondamental du terbium (pointillés) et du dysprosium (traits pleins). Pour la comparaison, nous avons fixé la position des atomes d'azote du ligand bidendate dans le plan perpendiculaire à la feuille. Nous avons également indiqué l'oxygène du verdazyl monodendate dans le cas du terbium.

2.4.2 Une quantification de l'échange plus problématique

La question de la quantification de l'échange est plus problématique. Pour les courbes d'aimantation, seuls les états du bas du spectre pour lesquels l'anisotropie magnétique est marquée sont peuplés (les expériences ont lieu à basse température). Comme l'anisotropie de la terre rare est très marquée ($(g_Z - g_{X,Y})/g_{X,Y} \gg 1$) seul l'axe de facile aimantation de la terre rare va contribuer à l'échange magnétique au sein de la molécule. Un hamiltonien de type Ising sera donc le plus pertinent pour décrire les interactions magnétiques au sein des états de plus basse énergie.

Pour les courbes de susceptibilité magnétique, l'approche est différente. Les états plus hauts en énergie sont peuplés avec la température. Or nous avons vu au paragraphe précédent que l'anisotropie du tenseur g diminue lorsque l'on va vers des états excités et que l'axe de facile aimantation n'est pas conservé. C'est donc un hamiltonien isotrope de type Van Vleck qui sera le plus pertinent.

Pour finir, bien que nous utilisions des pseudos-spins pour extraire le tenseur g , il semble cohérent d'utiliser le « vrai » spin pour quantifier l'échange magnétique, même si ce n'est plus un bon nombre quantique.

Pour le terbium, avant prise en compte du couplage spin-orbite, le couplage ferromagnétique est seulement de quelques cm^{-1} entre le lanthanide et les verdazyls. Cependant, la constante d'échange est trop faible pour pouvoir juger de la nature ferro ou antiferromagnétique avec certitude. En effet, l'incertitude des différents calculs est de l'ordre de la dizaine de cm^{-1} alors qu'ici les constantes d'échanges sont un ordre de grandeur plus petites. Alors que l'analyse de g peut permettre d'extraire des grandeurs pertinentes et intéressantes pour analyser le système, aller au-delà du calcul brut de la susceptibilité magnétique est plus périlleux vu l'incertitude associée à la précision numérique de la méthode employée.

2.5 Conclusion

Nous avons pu mettre au point une méthode pour extraire le tenseur g dans le cas d'un nombre impair d'électrons lorsque des paires de niveaux s'apparient de manière accidentelle.^a Nous avons ainsi pu étudier quelques complexes pour comprendre et appliquer la méthode proposée. Nous avons ainsi pu comprendre l'anisotropie magnétique associée à la terre rare.

Il faudrait encore vérifier si les bases utilisées sont suffisantes pour que les pro-

a. Ici, la notion « d'accidentel » doit se comprendre en opposition à une dégénérescence essentielle.

priétés physiques soient convergées. De même, un calcul plus poussé de type DDCI ou CASPT2 pourrait permettre d'avoir une meilleure spectroscopie avant la prise en compte du couplage spin-orbite. Si les résultats ne sont pas encore quantitatifs, ils permettent d'appréhender les propriétés électroniques dues à la terre rare. Cependant, le traitement rigoureux des interactions magnétiques est encore à faire même si nous touchons aux limites de précision de la méthode de calcul.

Après nous être concentrés sur des interactions électroniques *intra*-moléculaires, nous allons franchir un premier pas vers les interactions *inter*-moléculaires. En effet, les facteurs environnementaux et la géométrie des édifices magnétiques peuvent également jouer un rôle prépondérant pour la compréhension des interactions électroniques au sein d'un système magnétique. Nous allons ainsi nous intéresser aux phénomènes magnétiques qui peuvent être gouvernés par le comportement des électrons délocalisés sur différents sites.

Bibliographie

- [1] Kahn, M. L. ; Ballou, R. ; Porcher, P. ; Kahn, O. ; Sutter, J.-P. *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 525–531.
- [2] Church, G. M. ; Gao, Y. ; Kosuri, S. *Science* **2012**, *337*, 1628–1628.
- [3] Moon, C. R. ; Mattos, L. S. ; Foster, B. K. ; Zeltzer, G. ; Manoharan, H. C. *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, 167–172.
- [4] Loth, S. ; Baumann, S. ; Lutz, C. P. ; Eigler, D. M. ; Heinrich, A. J. *Science* **2012**, *335*, 196–199.
- [5] Sessoli, R. ; Gatteschi, D. ; Caneschi, A. ; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- [6] Bogani, L. ; Wernsdorfer, W. *Nature Materials* **2008**, *7*, 179–186.
- [7] Milios, C. J. ; Vinslava, A. ; Wernsdorfer, W. ; Moggach, S. ; Parsons, S. ; Perlepes, S. P. ; Christou, G. ; Brechin, E. K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2754–2755.
- [8] Ruamps, R. ; Maurice, R. ; Batchelor, L. ; Boggio-Pasqua, M. ; Guillot, R. ; Barra, A. L. ; Liu, J. ; Bendeif, E.-E. ; Pillet, S. ; Hill, S. ; Mallah, T. ; Guihéry, N. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 3017–3026.
- [9] Neese, F. ; Pantazis, D. A. *Faraday Discussions* **2010**, *148*, 229–238.
- [10] Mougel, V. ; Chatelain, L. ; Pécaut, J. ; Caciuffo, R. ; Colineau, E. ; Griveau, J.-C. ; Mazzanti, M. *Nature Chemistry* **2012**, 1011–1017.

- [11] Mishra, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15648–15649.
- [12] Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3650–3651.
- [13] Lin, P.-H.; Burchell, T. J.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Wernsdorfer, W.; Murguesu, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9489–9492.
- [14] Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 14236–14239.
- [15] Sessoli, R.; Powell, A. K. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 2328–2341.
- [16] Koivisto, B. D.; Ichimura, A. S.; McDonald, R.; Lemaire, M. T.; Thompson, L. K.; Hicks, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 690–691.
- [17] McKinnon, S. D. J.; Patrick, B. O.; Lever, A. B. P.; Hicks, R. G. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 773–775.
- [18] Oms, O.; Rota, J.-B.; Norel, L.; Calzado, C. J.; Rousselière, H.; Train, C.; Robert, V. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 5373–5378.
- [19] Rota, J.-B.; Norel, L.; Train, C.; Ben Amor, N.; Maynau, D.; Robert, V. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10380–10385.
- [20] Norel, L.; Chamoreau, L.-M.; Journaux, Y.; Oms, O.; Chastanet, G.; Train, C. *Chemical Communications* **2009**, 2381–2383.
- [21] Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; OUP Oxford : Reprint ed.; 2012.
- [22] Bolvin, H. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1575–1589.
- [23] Chibotaru, L. F.; Ceulemans, A.; Bolvin, H. *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 033003.
- [24] Hutchison, C. A.; Weinstock, B. *The Journal of Chemical Physics* **1960**, *32*, 56–61.
- [25] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 6575–6579.
- [26] Aquilante, F.; De Vico, L.; Ferré, N.; Ghigo, G.; Malmqvist, P.-Å.; Neogrády, P.; Pedersen, T. B.; Pitoňák, M.; Reiher, M.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L.; Urban, M.; Veryazov, V.; Lindh, R. *Journal of Computational Chemistry* **2010**, *31*, 224–247.
- [27] Boča, R. *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*; Elsevier Science : 1999.
- [28] Ungur, L.; Heuvel, W. V. d.; Chibotaru, L. F. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1224–1230.

- [29] Fleig, T.; Olsen, J.; Marian, C. M. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 4775–4790.
- [30] Fleig, T.; Olsen, J.; Visscher, L. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 2963–2971.
- [31] Fleig, T.; Jensen, H. J. A.; Olsen, J.; Visscher, L. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 104106.
- [32] Petrenko, T. T.; Petrenko, T. L.; Bratus', V. Y. *Journal of Physics : Condensed Matter* **2002**, *14*, 12433.
- [33] Gilka, N.; Taylor, P. R.; Marian, C. M. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*, 044102.
- [34] Vancoillie, S.; Malmqvist, P.-Å.; Pierloot, K. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1803–1815.

Chapitre 3

Corrélations magnéto-structurales et interactions électroniques

Résumé : *Les interactions magnétiques étant à courte portée, elles ont généralement lieu entre plus proches voisins. La structure locale autour du centre magnétique revêt donc une importance primordiale. Les calculs d'interaction d'échange magnétique précis étant très coûteux, il est important de pouvoir établir certaines règles, transposables, prédisant un comportement ferro- ou antiferro-magnétique. Les corrélations magnéto-structurales permettent alors de rationaliser le comportement observé.*

J'ai mené une série de calculs sur un radical organique de type verdazyl pour comprendre l'origine des interactions magnétiques. J'ai ainsi pu proposer un scénario original dans lequel j'ai montré que la constante d'échange magnétique peut varier significativement avec la température. J'ai aussi pu indiquer comment obtenir une structure ferromagnétique pour des composés similaires.

J'ai également mené une étude préliminaire sur un radical de type thiazyl pour comprendre le rôle de l'environnement pour les radicaux organiques. J'ai ainsi montré que les effets d'environnements macroscopiques étaient peu influents mais qu'il fallait se méfier de l'apparente simplicité du traitement théorique des radicaux organiques. Comme la densité de spin est très délocalisée, des groupements fonctionnels périphériques peuvent avoir une forte influence sur le magnétisme.

Pour les matériaux inorganiques, les concepts théoriques pour comprendre leurs propriétés sont bien établis. Donation, rétrodonation, liaison agostique, échange, super-échange sont maintenant couramment utilisés dès la licence. Le magnétisme des radicaux a également bénéficié de larges avancées, [1] mais le contrôle est plus difficile que pour les composés à base d'éléments de transition vu que la structure cristalline est au moins aussi importante que la structure locale des molécules. Comme les interactions ferromagnétiques évoluent de manière exponentielle avec la distance entre les sites magnétiques, le lien entre structure et propriétés est très étroit. Comme les calculs quantitatifs des propriétés magnétiques sont relativement fastidieux, la prédiction des propriétés à partir de quelques critères structuraux est d'autant plus intéressante. [2] L'identification de ces paramètres pertinents peut être plus ou moins triviale. Pour les radicaux, c'est avant tout l'interaction entre plus proches voisins qui domine, mais l'unité utilisée tout comme l'environnement peuvent avoir des contributions non négligeables.

3.1 Interactions locales

3.1.1 Corrélations magnéto-structurales pour les composés inorganiques

Dans le cas des complexes inorganiques, c'est la géométrie et la composition de la sphère de coordination qui est un des critères les plus immédiats pour déterminer le spin du métal. Des exemples récents ont ainsi permis de modifier les propriétés physiques en jouant sur les propriétés locales d'un ion magnétique.

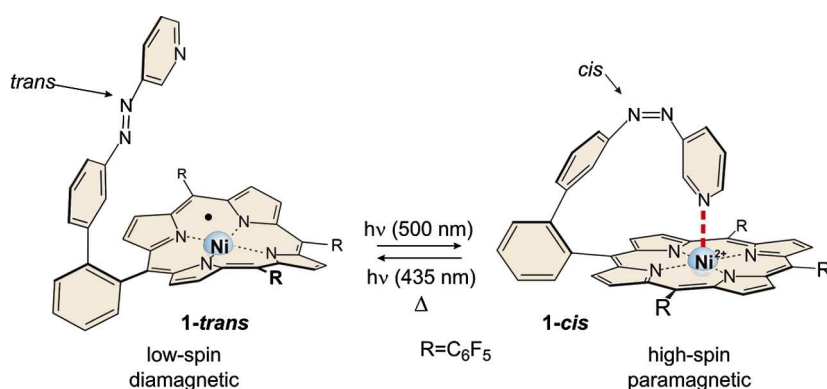


Figure 3.1: Structures du complexe de nickel isomérisable. En irradiant sous proche-UV, l'isomérisation *cis-trans* de la liaison azo entraîne une variation de la coordination du nickel. L'état de spin du nickel est alors modifié. [3]

Par exemple, après avoir montré que la modification du nombre de ligands dans

la sphère de coordination d'un complexe de nickel permet d'effectuer une transition de spin pour l'ion métallique central, [4] l'équipe de Herges a pu synthétiser un composé pour lequel l'état de spin de l'ion nickel(II) est contrôlé par la coordination d'un bras intra-moléculaire (figure 3.1). [3] Celle-ci est modifiée en jouant sur l'isomérisation *cis-trans* d'une liaison azo sur le ligand. La situation est similaire à celle de l'hémoglobine où la coordination du dioxygène avec l'hème implique une forte modification des états électroniques de l'ion fer central.

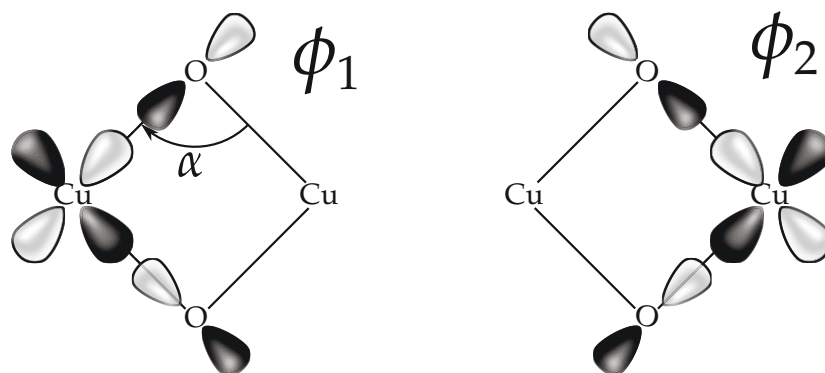


Figure 3.2: Orbitales magnétiques localisées et angle α dans un dimère de cuivre ponté par des atomes d'oxygène. Pour $\alpha = 90^\circ$, le recouvrement $S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$ entre les orbitales localisées est nul mais pas la densité de recouvrement. Un comportement ferromagnétique est attendu. Pour $\alpha > 90^\circ$ le recouvrement S devient non nul et l'antiferromagnétisme est exalté par super-échange.

De manière un peu plus subtile, la géométrie de la sphère de coordination joue également un rôle pour la constante d'échange magnétique entre deux sites. Ce rôle a été démontré dans le cas du phénomène de super-échange via des ions oxygène entre deux ions cuivre. L'angle α entre l'atome d'oxygène et les deux ions cuivre contrôle le recouvrement entre les orbitales magnétiques localisées. En effet, ce recouvrement $S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$ est dominé par le recouvrement entre les orbitales p des atomes d'oxygène $S' = \langle p_1 | p_2 \rangle$. Plus l'angle α est grand, plus le recouvrement S entre les orbitales localisées est élevé (figure 3.2). [5] Comme le recouvrement favorise fortement la composante antiferromagnétique de la constante d'échange, c'est ce comportement qui va être observé. À l'inverse, plus l'angle est proche de 90° , plus le recouvrement S entre ces orbitales magnétiques est faible. C'est alors la densité de recouvrement magnétique $K_{\text{Cu-Cu}}$ entre les deux orbitales d du cuivre qui va dominer pour aboutir à un comportement ferromagnétique. [6–8] C'est un autre exemple où la structure module directement la constante d'échange magnétique entre deux sites. Ces corrélations peuvent ainsi permettre de contrôler les paramètres importants pour moduler le spin, l'échange magnétique et l'anisotropie pour des composés inorganiques. [9, 10] Pour les radicaux organiques, l'analyse structurale est en

générale plus simple car les empilements adoptés sont beaucoup moins variés que pour les composés inorganiques.

3.1.2 Corrélations magnéto-structurales dans le cas des radicaux organiques

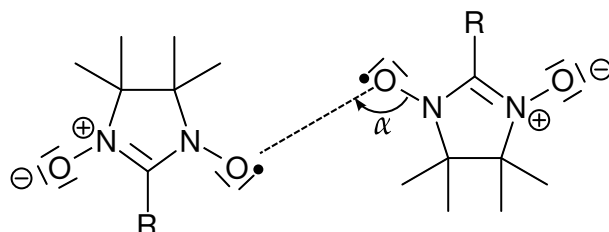


Figure 3.3: Motif nitronyl-nitroxide. Un des paramètres utilisé pour regarder les corrélations magnéto-structurales est l'angle entre la liaison NO^\bullet et un autre atome de la structure cristalline.

Pour les nitronyls-nitroxydes pour lesquels la densité de spin est relativement localisée, c'est encore une fois les angles relatifs qui sont pertinents pour comprendre les propriétés (figure 3.3). [11, 12] Cependant, une des différences principales entre les composés inorganiques et organiques est la délocalisation de la densité de spin. Pour les matériaux inorganiques, elle est en générale fortement centrée sur l'atome métallique alors que pour les radicaux organiques, elle est au contraire délocalisée sur tout ou partie du système π . En effet, le risque d'apparier les électrons célibataires diminue lorsque la délocalisation de l'orbitale simplement occupée (SOMO, *Simply Occupied Molecular Orbital*) augmente. L'utilisation d'un système π fortement délocalisé entraîne une structure dans laquelle les interactions π dominent. Ces dernières conduisent à des empilements dans lesquels les radicaux sont empilés parallèles les uns aux autres. Deux paramètres sont alors prépondérants pour comprendre les propriétés magnétiques (figure 3.4) :

- la distance inter-plan R entre les deux plans délimités par les radicaux ;
- le décalage latéral δ qui caractérise le glissement entre les plans.

Ainsi, de nombreuses études se sont focalisées sur l'étude de l'échange magnétique en fonction de ces deux paramètres. [13] Par exemple, pour des composés à base de radicaux thiazyl, le groupe d'Oakley a montré qu'il était possible d'avoir aussi bien un comportement ferro- qu'antiferro-magnétique en fonction du glissement latéral δ (figure 3.5). [14] Si le glissement est faible, le recouvrement entre les SOMO favorise l'échange cinétique, ce qui conduit à un fort antiferromagnétisme. À l'inverse, si le glissement est plus élevé, le recouvrement entre les SOMO diminue et la composante ferromagnétique de la constante d'échange peut dominer. En

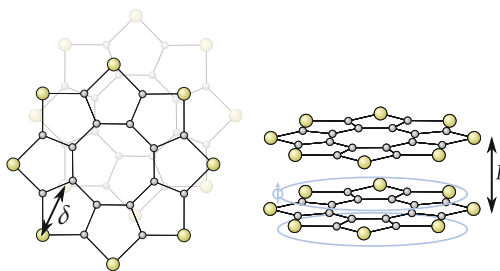


Figure 3.4: Structure schématique usuelle observée pour les radicaux organiques : les molécules sont empilées parallèlement les unes aux autres avec une distance inter-plan R et un glissement δ .

pratique, quel que soit le radical utilisé, la grande majorité des radicaux organiques interagissent de manière antiferromagnétique. Le défi est donc de trouver les substituants qui permettent de contrôler le glissement latéral afin de se placer dans les zones pour lesquelles l'échange est ferromagnétique. Dans notre groupe, nous avons déjà proposé de jouer sur la nature des substituants pour contrôler ces paramètres dans le cas des radicaux de type verdazyl. [15]

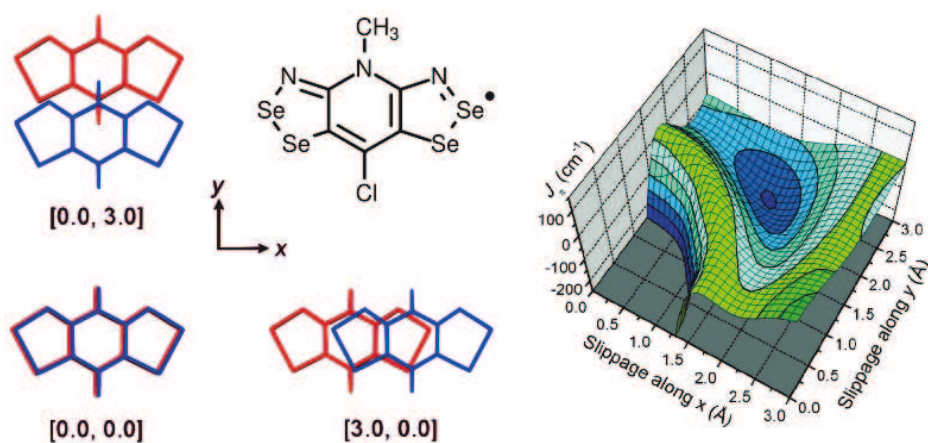


Figure 3.5: Évolution de la constante d'échange pour une paire de radicaux à base de sélénium. En fonction de la position relative des radicaux, la constante d'échange peut être positive (ferromagnétisme, en vert) ou négative (antiferromagnétisme, en bleu). [14]

3.2 Étude des effets à courte portée dans le cas d'un radical de type verdazyl

Nous avons ainsi collaboré avec Cyrille Train de l'université de Grenoble pour comprendre la susceptibilité magnétique d'un composé de type verdazyl. Pour ces

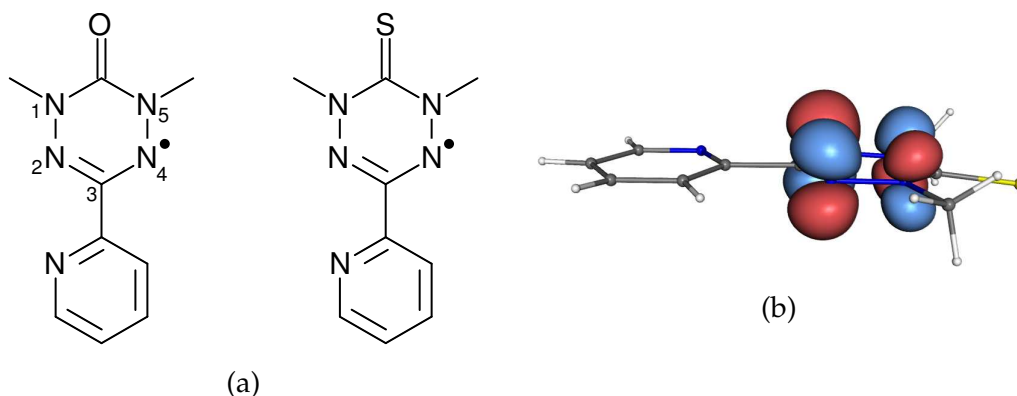


Figure 3.6: Composés de type verdazyl. (a) À gauche, le 1,5-diméthyl-3-(2-pyridyl)-6-oxoverdazyl synthétisé par Hicks, à droite l'analogue soufré synthétisé par nos collaborateurs. (b) L'orbitale simplement occupée (SOMO) d'un verdazyl.

composés radicalaires, la SOMO est délocalisée sur l'ensemble des 4 azotes du cycle dans une orbitale de type π^* (figure 3.6b). En général, des substituants sont rajoutés en position 1 et 5 afin d'augmenter la gêne stérique et éviter toute dimérisation. Dans ce cas, l'étude portait sur l'analogue soufré d'un composé oxoverdazyl déjà synthétisé par le groupe de Hicks (figure 3.6a). [16] Le soufre ayant des orbitales plus diffuses, le but était de diminuer la répulsion coulombienne afin d'aller vers des composés conducteurs (voir chapitre 4). La structure cristallographique est isomorphe à celle du composé oxygéné et montre qu'il y a deux paires distinctes au sein de l'empilement π (figure 3.7). Les unités sont empilées tête-bêche le long d'une chaîne. La distance interplan $R_1 = 3,43 \text{ \AA}$ est légèrement plus courte que $R_2 = 3,54 \text{ \AA}$.

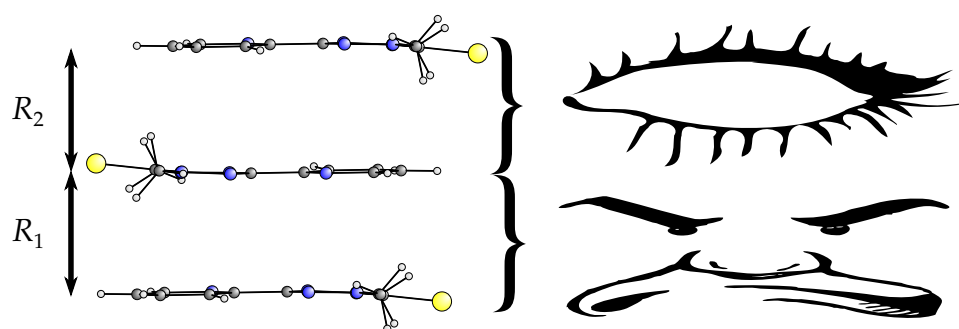


Figure 3.7: Les deux paires identifiables au milieu de l'empilement π . La paire n° 2 est convexe et sera par la suite appelée paire « oeil », la paire n° 1 est concave et sera appelée paire « colère ».

Comme les unités sont empilées tête-bêche, le glissement δ est défini comme la distance entre la projection du milieu de la liaison carbone-carbone faisant la jon-

tion entre les deux cycles (figure 3.8). La norme de δ est proche pour les deux paires ($|\delta_1| = 0,64 \text{ \AA}$ et $|\delta_2| = 0,53$, tableau 3.1). Cependant, les directions de glissement sont différentes selon l'axe x ($|\delta_{1,x}| < 0$ et $|\delta_{2,x}| > 0$, tableau 3.1).

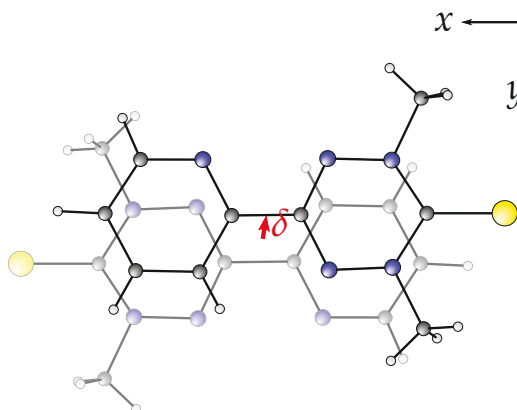


Figure 3.8: Glissement δ pour la paire n° 1 « colère ».

Au plus grand étonnement du groupe de Cyrille Train, la courbe de susceptibilité magnétique de ce composé peut être reproduite avec un modèle de chaîne régulière antiferromagnétique $S = 1/2$ à *un seul* paramètre. La valeur de la constante d'échange magnétique extraite de la modélisation est $J = -5,9 \text{ cm}^{-1}$. Malgré l'asymétrie de l'enchaînement, il semblait possible de décrire parfaitement le système à l'aide d'*une unique* constante d'échange. C'est pour mieux comprendre la nature des interactions que nous sommes entrés en jeu. Nous avons donc effectué le calcul de la constante d'échange pour les deux paires. Pour cela, nous avons utilisé une base double ζ [4s3p1d] pour le soufre, [3s2p1d] pour l'oxygène et l'azote, et [1s] pour l'hydrogène. Partant d'un CAS[2,2] qui prend en compte uniquement les deux SOMO des verdazyls (figure 3.9), nous avons mené les calculs au niveau DDCI.

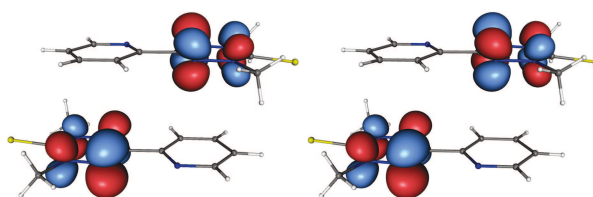


Figure 3.9: Orbitales du CAS pour la paire n° 2 « oeil ». La densité de spin est essentiellement localisée sur les quatre atomes d'azote des verdazyls. Les deux orbitales correspondent aux combinaisons liante et antiliante des SOMO de chacun des verdazyls.

Les deux constantes d'échange calculées sont très faibles ($|J| < 2 \text{ cm}^{-1}$) ce qui ne permet pas d'attribuer nettement les interactions magnétiques à une paire plutôt

qu'à une autre. De plus, les valeurs calculées sont en dessous de l'incertitude associée à notre méthode de calcul – qui est de l'ordre de 10 cm^{-1} . Nous avons donc tracé J en fonction du glissement δ de manière à étudier une évolution avec la structure plutôt qu'une valeur absolue de la constante d'échange magnétique. Les déplacements effectués sont tels que $|\delta_{x,y} - \delta_{x,y}^0| < 0,3 \text{ \AA}$ selon x et y , pour chacune des paires où δ^0 est la valeur mesurée à 200 K. La constante d'échange magnétique se comporte très différemment selon la paire considérée (figure 3.10).

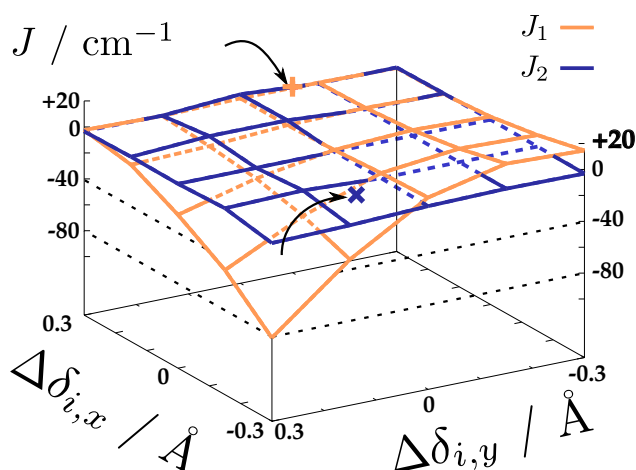


Figure 3.10: Évolution des constantes d'échange J_1 et J_2 en cm^{-1} , calculée au niveau DDCI, en fonction du déplacement effectué $\Delta\delta$ selon x et y en \AA . Les croix indiquent l'évolution de $\Delta\delta$ mesurée expérimentalement.

Comme la distance R_2 est supérieure à R_1 , les interactions entre les densités de spin au sein de la paire n° 2 « œil » sont plus faibles qu'au sein de la paire n° 1 « colère ». C'est pourquoi la constante d'échange J_2 de la paire « œil » reste faible quel que soit le glissement alors qu'elle évolue fortement avec le glissement pour la paire n° 1 « colère ». De manière intéressante, le signe de la constante d'échange J_1 change, en passant de -80 cm^{-1} à 16 cm^{-1} , lorsque le décalage selon δ_y diminue de $0,45 \text{ \AA}$ avec $\Delta\delta_x = -0,3 \text{ \AA}$. Cela indique qu'avec de faibles déplacements, il est possible de passer d'un comportement antiferro- à ferro-magnétique. Comme notre groupe avait déjà montré que les structures organiques peuvent évoluer avec la température, [17] nous avons ainsi demandé aux expérimentateurs de déterminer les structures cristallographiques à différentes températures pour voir s'il était possible d'atteindre ces domaines où le ferromagnétisme domine.

Nous avons ainsi pu voir que la structure évolue fortement avec la température (tableau 3.1). Cependant, cette évolution a lieu selon des directions qui ne sont pas celles permettant de passer de l'antiferro- au ferro-magnétisme (les points correspondant à l'évolution expérimentale sont reportés sur la figure 3.10). Nous avons

montré que ce composé n'est ni un empilement régulier ni un composé à transition de spin. Nous sommes ici dans le cas où la structure évolue suffisamment avec la température pour qu'un modèle statique soit trop simpliste sans aller jusqu'à un bouleversement complet du magnétisme. Nous avons ainsi mis en évidence grâce à un aller-retour expérience/théorie qu'un hamiltonien de Heisenberg ne suffit pas toujours pour les composés organiques.

T (K)	J_1	J_2	R_1	R_2	$ \delta_1 $	$ \delta_2 $	$\delta_{1,x}$	$\delta_{2,x}$	$\delta_{1,y}$	$\delta_{2,y}$
100	-0,9	-2,4	3,43	3,54	0,64	0,54	-0,17	0,22	-0,61	-0,49
200	-1,3	-2,8	3,46	3,54	0,64	0,53	-0,14	0,22	-0,62	-0,49
303	1,4	-1,8	3,52	3,60	0,78	0,40	0,16	0,00	-0,76	-0,40

Tableau 3.1: Évolution des différents paramètres structuraux en fonction de la température pour les deux paires et leur influence sur les constantes d'échange magnétique calculées. Les distances sont données en Angström et les constantes d'échange en cm^{-1} .

3.3 Influence des groupements électroactifs sur le magnétisme

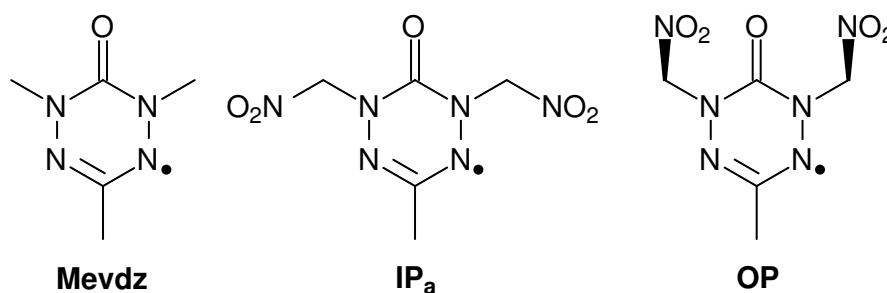


Figure 3.11: Les structures des dimères étudiées : nous avons substitué des groupements nitro sur le motif 1,3,5-triméthyl-oxoverdazyl (Mevdz, à gauche). Pour IPa (*in-plane*), les groupements nitro sont dans le plan du verdazyl et pointent dans la direction opposée de l'oxygène. Pour le composé OP (*out of plane*), les groupements nitro sont hors du plan.

Nous avons étudié dans un second temps l'influence de groupes électro-attracteurs sur les propriétés magnétiques du motif verdazyl. Suite à l'article écrit par notre groupe, [15] nous voulions voir l'effet de groupements électro-attracteurs de type

nitro sur le magnétisme. Le but était de voir si, comme pour les matériaux inorganiques, il est possible de moduler un « champ des ligands » afin de contrôler les interactions électroniques. Nous avons donc attaché des groupements nitro au motif 1,3,5-triméthyl-oxoverdazyl dans deux conformations différentes pour étudier les interactions magnétiques pour le 1,3-dinitrométhyl-5-méthyl-oxoverdazyl (figure 3.11).

CAS(2,2)	J	U	t	K
Mevdz	-38	30 696	-55	18
OP	-36	30 575	-895	68
IPa	-30			

Tableau 3.2: Constante d'échange J et paramètres t , K , U en cm^{-1} calculés au niveau DDCI avec un CAS(2,2). Les paramètres sont extraits avec la méthode des hamiltoniens effectifs pour le composé original (Mevdz) et les composés nitrés dans les deux conformations données figure 3.11.

Nous nous sommes appuyés sur la méthode des Hamiltoniens effectifs présentée au chapitre 1 pour extraire des paramètres t , K , U à partir des trois singulets et du triplet. L'intégrale de saut t qui caractérise la capacité pour un électron de passer de manière dynamique d'un radical à l'autre est alors multipliée par 16 en passant de -55 cm^{-1} pour le 1,3,5-triméthyl-oxoverdazyl à -900 cm^{-1} pour les composés nitrés. Cette augmentation de l'intégrale de saut est due à la diminution de la densité électronique sur le centre verdazyl grâce aux groupements nitro, ce qui favorise le saut d'un radical à l'autre. Le comportement magnétique est pourtant peu changé car cette évolution de t qui favorise l'antiferromagnétisme est compensée par l'augmentation de l'intégrale d'échange K qui favorise le ferromagnétisme.

$J (\text{cm}^{-1})$	CAS(2,2)	CAS(10,6)
OP	-6 520	+76
IPa	-6220	-628

Tableau 3.3: Constante d'échange J en cm^{-1} pour les composés nitrés au niveau de calcul CASSCF. Le CAS(2,2) correspond au CAS minimal dans lequel seules les SOMO interviennent et le CAS (10,6) correspond à l'ajout de 4 paires non liantes sur les groupements nitro.

Comme il a été montré que la présence de groupements proches pouvait fortement modifier la valeur de la constante d'échange, [18] nous avons voulu voir si

les groupements nitro n'avaient pas une influence plus profonde sur le magnétisme. Pour cela, nous avons inclus une orbitale π non liante pour chaque groupement nitro dans le CAS pour arriver à un CAS(10,6). Au niveau de calcul CASSCF, la constante d'échange est profondément bouleversée. Pour le dimère OP, le comportement magnétique est inversé et passe d'un antiferromagnétisme marqué ($J = -6520 \text{ cm}^{-1}$) à du ferromagnétisme ($J = 76 \text{ cm}^{-1}$). Pour le dimère IPa, la constante d'échange ne change pas de signe mais est divisée par 10. Cette évolution dramatique souligne le rôle crucial du choix du CAS pour les radicaux. La vision naïve de deux orbitales portant des électrons célibataires et responsables du comportement physique peut être bouleversée par la présence de groupements électro-actifs dans leur proximité. Non seulement les interactions électroniques sont bouleversées, mais la vision du système aussi puisque qu'il n'est plus possible de se limiter aux SOMO des radicaux. La présence de paires libres à proximité de la SOMO vient fortement en perturber les propriétés. Les difficultés associées à la taille du CAS qui semblait futiles dans le cas des radicaux reviennent alors au premier plan. Cependant, cela offre de la richesse puisque nous avons montré qu'il est possible de moduler un « champ des ligands » dans le cas des radicaux organiques. L'étude doit se poursuivre pour être quantitative et définir les intégrales effectives pertinentes.

3.4 Interactions à longue portée

3.4.1 Effets environnementaux pour les composés inorganiques

Les interactions électrostatiques jouent un rôle crucial pour les composés inorganiques. [19, 20] Comme elles sont à longue portée, elles sont les messagères d'une information structurale macroscopique. Dans le cas des composés à transition de spin, elles sont les artisans de l'ouverture d'une courbe d'hystérèse. Une unité haut spin dans le champ de Madelung créé par des molécules bas spin peut se comporter différemment d'une molécule bas spin dans le champ de Madelung créé par des molécules haut spin. [21–25] Comme les molécules inorganiques portent en général une charge nette non nulle, la présence de contre-ions contribue également au champ de Madelung total. [26]

3.4.2 Effets environnementaux pour les radicaux organiques

Dans le cas des radicaux organiques, les molécules utilisées sont souvent neutres. Les effets à longue portée se limitent donc à la dispersion et seule la polarisabilité peut contribuer à des interactions électrostatiques. C'est plutôt l'enchaînement

topologique qui peut jouer un rôle important pour générer de la frustration de spin. [27, 28] La reproduction quantitative des courbes de susceptibilité magnétique peut nécessiter de prendre en compte un ensemble complexe d'interactions d'échange. [29–31] De plus, comme pour les composés inorganiques, il peut y avoir ouverture d'un cycle d'hystérèse (figure 3.12). [32–34] Dans le cas de TTTA, le changement structural majeur est un glissement qui fait que l'on passe d'une structure unidimensionnelle à haute température à des dimères isolés à basse température. L'hystérèse n'est pas associée à une transition de spin mais à une forte modification de la constante d'échange (qui est divisée par un facteur 6 dans la structure haute température). L'extraction expérimentale de J donne $J = -220 \text{ cm}^{-1}$ alors que les calculs théoriques donnent une valeur comprise entre -100 (CAS(2,2), post Hartree-Fock) et -136 cm^{-1} (DFT). [35, 36] Augmenter la taille du CAS pour inclure l'ensemble des orbitales π ne permet toujours pas de se rapprocher de la valeur expérimentale de manière quantitative (-123 cm^{-1} avec un calcul CASPT2). C'est pourquoi nous avons voulu voir si les effets d'environnement pouvaient jouer un rôle.

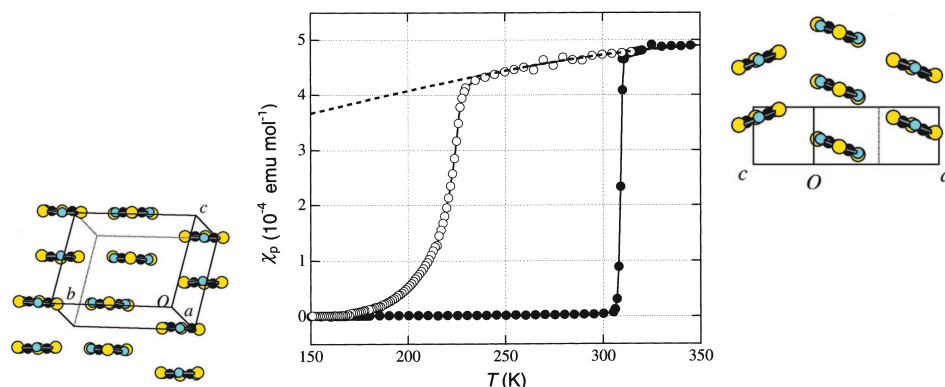


Figure 3.12: Courbe de susceptibilité magnétique de TTTA présentant une grande hystérèse encadrant la température ambiante. [32] Les empilements structuraux correspondant aux deux structures sont également représentés.

Le modèle expérimental utilisé pour modéliser la courbe de susceptibilité magnétique prend en compte des interactions entre les chaînes qui ont été estimées à -40 cm^{-1} . Pourtant, que ce soit en DFT ou avec des calculs post Hartree-Fock, les constantes d'échange entre chaînes voisines sont toujours beaucoup plus faibles (de l'ordre de -10 cm^{-1}). [34, 37] Nous avons donc voulu voir si ce n'était pas des effets électrostatiques qui pouvaient perturber les interactions électroniques au sein de ce composé. Pour cela, nous avons utilisé la méthode *Discrete Reaction Field* qui différencie les interactions locales et à longue distance à l'aide d'une approche pseudo QM/MM. [38] Une paire de TTTA adjacente dans une chaîne constitue le dimère

décrit avec les méthodes post Hartree-Fock. Ensuite l'environnement cristallin est modélisé à l'aide d'un ensemble de dipôles positionné à l'emplacement de chacun des atomes de la structure (figure 3.13). Le champ électrostatique est ensuite généré par ces dipôles dans le champ électrostatique du dimère. Il est mis en place de manière auto-cohérente jusqu'à convergence.

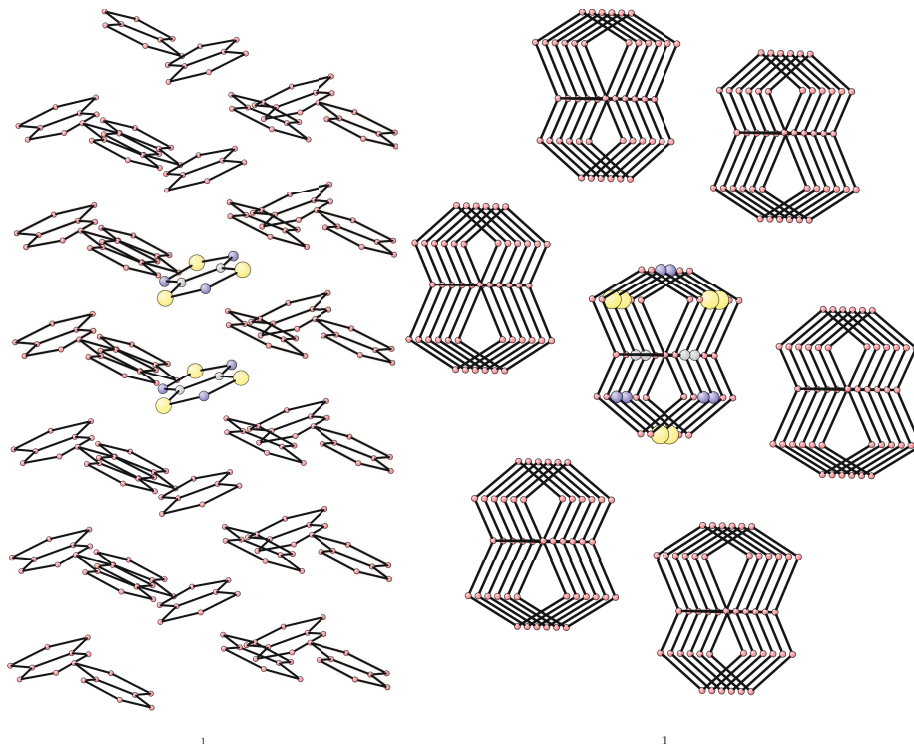


Figure 3.13: La partie en couleur est la partie traitée de manière *ab initio*, l'ensemble des molécules grisées a servi à prendre en compte le champ électrostatique généré par les plus proches voisins.

Comme attendu, l'introduction des dipôles ne bouleverse pas les interactions magnétiques entre dimères (l'évolution est inférieure à 5%) car le dipôle induit de plus forte amplitude est seulement de $4 \cdot 10^{-3}$ D (1,85 D pour l'eau). D'autres paramètres comme le jeu d'orbitales choisies ou la base utilisée ont une influence plus importante (jusqu'à 30%). Sur ce composé, la compréhension du magnétisme repose donc sur les propriétés locales. Les différences constatées entre la mesure expérimentale et les calculs théoriques ne peuvent s'expliquer uniquement avec les effets d'environnement.

3.5 Conclusion

Nous avons pu voir que malgré l'apparente simplicité des radicaux organiques par rapport à leurs homologues inorganiques, plusieurs phénomènes peuvent venir

complexifier la compréhension des phénomènes macroscopiques. Le gain sur les interactions à longue distance est réel puisque nous avons pu montrer que son influence était de l'ordre de 5% pour le composé TTTA. Les précisions techniques du calcul (base, taille du CAS, type de calcul) peuvent amener un bouleversement qui est plus important que la prise en compte des phénomènes électrostatiques. L'avantage des radicaux par rapport aux matériaux inorganiques est sur ce point non négligeable puisqu'une analyse en phase gaz est souvent suffisante pour reproduire les données expérimentales. Cependant, cet avantage est contrebalancé par d'autres difficultés. En effet, pour TTTA, la valeur de la constante d'échange mesurée expérimentalement n'est reproduite par aucune méthode de calcul théorique.

Nous avons vu que la flexibilité de la structure cristalline des radicaux est également importante. Il y a moins d'interactions électrostatiques vu que les radicaux sont généralement non chargés. Ce sont donc les interactions faibles qui assurent la cohésion du cristal. Nous avons pu montrer que la structure peut suffisamment évoluer pour qu'un modèle dans lequel la constante d'échange est indépendante de la température ne soit pas applicable. Sans que les bouleversements aillent jusqu'à avoir un phénomène de transition de spin, la position relative peut évoluer de 0,2 Å – ce qui est considérable pour les phénomènes magnétiques qui sont à courte portée. La température peut ainsi être suffisante pour modifier considérablement les interactions magnétiques en passant d'un comportement antiferro- à ferro-magnétique.

De plus, pour les matériaux inorganiques, la difficulté majeure réside dans la taille du CAS. En effet, la théorie du champ des ligands permet de prédire les orbitales à prendre en compte *a priori* : les orbitales d ou f et éventuellement quelques orbitales centrées sur les ligands. Pour réduire le coût des calculs tout en étant quantitatif, il faut ensuite se restreindre progressivement sur la taille du CAS et voir si celui-ci reste pertinent. Pour les radicaux organiques, il faut adopter la démarche inverse. Un CAS(2,2) qui ne prend en compte que les SOMO peut suffire comme nous l'avons montré sur le thioverdazyl. Mais pour d'autres composés comme TTTA ou les dérivés nitrés des thioverdazyls, ce CAS minimal ne suffit pas. Comme il n'existe pas de théorie aussi développée que celle du champ des ligands, c'est un jeu d'essais/erreurs qui permet d'arriver à une vision physique correcte du problème. L'intuition du chimiste peut parfois suffire comme dans le cas des dérivés nitrés où il est possible de prédire l'influence des paires libres des groupements nitro. Mais elle peut également le perdre puisque pour TTTA, même en prenant en compte l'ensemble du système π nous ne reproduisons toujours pas les données expérimentales. La rationalisation des phénomènes électroniques au sein des radicaux n'a pas

encore un formalisme aussi puissant que celui du champ des ligands développé pour les matériaux inorganiques. Alors que le gain en terme de coût de calcul est énorme si on peut se limiter aux SOMO, il peut vite être perdu s'il faut étendre le CAS à l'ensemble des orbitales π des radicaux. En effet, comme la stabilisation des radicaux passe par une forte délocalisation sur un système π étendu, celui-ci peut alors largement dépasser les 5/7 orbitales d/f d'un ion métallique.

De manière plus générale, nous avons ainsi montré la force de la chimie théorique qui peut aller bien au-delà du simple « presse-bouton » pour arriver à tout prix à reproduire une donnée expérimentale. Elle permet d'aller plus loin que la simple constatation et offre l'opportunité de guider les expérimentateurs en proposant des expériences originales pour arriver à une compréhension détaillée des phénomènes physiques macroscopiques. C'est ce que nous allons illustrer au chapitre suivant en proposant une stratégie pour aller vers la multifonctionnalité en se basant sur des radicaux organiques.

3.6 Publications

Pour l'article paru dans Chemistry – An Asian Journal (2011), j'ai réalisé l'ensemble des calculs sur les deux paires de verdazyl. J'ai fait certaines figures ainsi que le graphical abstract. J'ai rédigé la partie théorique avec Vincent Robert. Les synthèses ont été effectuées par Nicolas Bréfuel. La partie expérimentale a été rédigée par Nicolas Bréfuel et Cyrille Train. Les mesures cristallographiques ont été faites par Jacques Pécaut. J'ai participé activement à la discussion scientifique avec tous les intervenants de manière à pouvoir entretenir un réel dialogue expérience/théorie tout au long du projet.

Pour l'article paru dans Physical Chemistry Chemical Physics (2013), j'ai effectué un ensemble de calculs préliminaires, surtout sur les effets à longue portée pour TTTA afin de comprendre les effets d'environnement pour les radicaux organiques. Alex Domingo a effectué l'ensemble des calculs présentés. Il a ensuite écrit l'article avec Vincent Robert. Coen de Graaf, Juan J. Novoa, Fernando Mota et moi-même avons ensuite effectué une relecture critique de l'article.

Pour des raisons de droits d'auteur, l'article [Seeking Hidden Magnetic Phenomena by Theoretical Means in a Thiooxoverdazyl Adduct](#) n'est disponible que *via* un lien hypertexte. <http://dx.doi.org/10.1002/asia.201100736>

Impact of short and long-range effects on the magnetic interactions in neutral organic radical-based materials

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 6982

Alex Domingo,^{*a} Martin Vérot,^b Fernando Mota,^c Coen de Graaf,^{de} Juan J. Novoa^c and Vincent Robert^{*a}

The mutual influence of electronic structure and environment of the constituent units of neutral organic radical-based materials (radical dimers) is analysed by means of wave function calculations (Difference Dedicated Configuration Interaction, DDCl). Focus is put on the magnetic property modulations of two classes of neutral organic materials by inspecting both short- and long-range effects. The exchange coupling constant J for the high-temperature phase of the 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) material is calculated to be $J = -95 \text{ cm}^{-1}$ at the DDCl level. The environmental electronic polarization is taken into account self-consistently using the individual polarizabilities of the atoms in a finite block of the crystal lattice (Discrete Reaction Field, DRF) and accounts for less than 5% of the calculated J value in TTTA. Furthermore, taking advantage of the chemical flexibility of the verdazyl radical family, the contribution of strong electron-withdrawing groups is analysed by extracting the J , U , t and K parameters from pairs of substituted verdazyl-based radicals. Our *ab initio* calculations of verdazyl radical pairs suggest that the addition of NO_2 groups cause (i) the variations of the ferromagnetic and antiferromagnetic contributions to cancel out, leaving an almost constant exchange coupling constant, *ca.* $J \approx 20 \text{ cm}^{-1}$, and that (ii) enhanced conduction properties can be anticipated. In contrast to inorganic analogues, one may conclude that the magnetic behaviour of neutral organic radical-based materials is mostly governed by the supramolecular arrangement, whereas environmental effects have a lesser impact.

Received 21st December 2012,
Accepted 15th March 2013

DOI: 10.1039/c3cp44647f

www.rsc.org/pccp

1 Introduction

Organic radicals are very promising candidates for growing complex multifunctional materials because of their high versatility.¹ They can be used either as simultaneous spin holders and ligands when bound to paramagnetic metal ions,^{2–5} or as pure organic radicals to grow multifunctional materials from their intrinsic properties.^{6–11} These observations have greatly

stimulated the interest in nitronyl nitroxides-, phenalenyl-, thiazyl-, selenazyl- and verdazyl-based compounds, all the more after spin-coupled supramolecular networks or spin-crossover phenomena have been suggested in the solid state.⁶ However, these radicals have a tendency to spontaneously dimerize, resulting in an undesired quenching of the magnetic properties.¹² Therefore, to be able to design new materials with the desired multifunctionality, it is key to provide a detailed understanding of the microscopic factors that condition their electronic and macroscopic magnetic properties.

The organic materials considered in the present study are quasi one-dimensional structures, constituted by the stacking of dimeric units of $S = 1/2$ organic radicals. The most relevant magnetic interactions found in these systems involve nearest-neighbour blocks along one direction and, to a lesser extent, contacts across adjacent chains. At first sight, organic compounds seem easier to describe than their inorganic counterparts, since their magnetic properties are ascribed to a small number of unpaired electrons, which usually occupy one or two mostly

^a Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie UMR 7177, Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, 67081 Strasbourg, France. E-mail: domingo@unistra.fr, vrobot@unistra.fr; Tel: + 33 3 68 85 13 02

^b Laboratoire de Chimie, École Normale Supérieure de Lyon, CNRS, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon, France

^c Departament de Química Física, IQTCUB, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 645, 08028 Barcelona, Spain

^d Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona, Spain

^e Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA), Passeig Lluís Companys 23, 08010 Barcelona, Spain

π -type molecular orbitals (MOs). However, the main difficulty with organic systems stems from the molecular character of the relevant orbitals, more delocalized as compared to the 3d atomic orbitals that govern the magnetic properties of the metal ion-based materials. As a consequence, the spin density is expected to be affected by the local environment of the spin carriers and the long-range polarization of the three dimensional lattice of the material.

The aim of this work is to examine the influence of those short- and long-range contributions that are likely to modify the polarizable singly-occupied MOs (SOMO) of the radicals, and ultimately, the exchange coupling constant (J) and other effective parameters of the electronic structure related to the conduction properties of the material. The macroscopic properties of these radical-based compounds result from a complex interplay between the crystal structure^{13–15} and the intramolecular electronic structure.^{15,16} We analyse each of these phenomena independently by (i) performing simulations of the bulk polarization on the crystalline high-temperature phase of 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) material, and (ii) evaluating the effect of nitro-group substitutions and conformational distortions on the magnetic exchange coupling constant of hypothetical verdazyl-based compounds.

Fig. 1 shows the synthetic material built with TTTA radical units that we used to simulate the response effect induced on the bulk by the singlet–triplet spin-transition and its effect on the exchange coupling constant (J). Following the Heisenberg Hamiltonian model ($\hat{H} = -2J \sum_i \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1}$), J can be expressed as the energy difference between the lowest singlet and triplet states ($2J = E_S - E_T$). The electrostatic environmental effects are known to play a major role in inorganic spin networks such as manganites,¹⁷ cuprates¹⁸ or spin-crossover iron(II) compounds.^{19,20} Initially, it might be expected that the impact of this phenomenon in neutral organic crystalline materials is not as large as on systems based on paramagnetic transition metal centres. Indeed, in comparison to the latter, the TTTA dimers stack in chains that form a less compact packing of the crystalline structure and, additionally, the ionic character of such materials is small. These structural and electronic characteristics should lead to comparatively reduced Madelung-like effects induced on the surroundings. Nevertheless, due to the

delocalized character of the spin density, one would expect that the exchange coupling constants are more sensitive to polarization contributions, even though it has never been tested numerically. Thus, we quantify the extent of the electronic response to the environment of the dimer unit and the impact of such fluctuations on its magnetic properties. The electronic polarization of the dimer surroundings is modelled by means of the Discrete Reaction Field (DRF) method,^{21–23} which was successfully applied to account for the polarization effects induced by localized electronic excitations of an inorganic magnetic system.²⁴

Furthermore, the short-range effects caused by the substituent groups of the radicals are analysed by means of hypothetical verdazyl building blocks with some custom chemical modifications. Verdazyl-based materials show high synthetic versatility both at the molecular and crystal levels,²⁵ and are considered as possible targets to generate spin-crossover compounds.⁶ Therefore, verdazyl derivatives are ideal candidates for exploring the short-range effects induced by the substituents of the verdazyl monomer, turning this class of radicals into a laboratory to inspect magnetic properties in organic materials. The reported crystal structure of these verdazyl-based organic compounds is analogous to that of TTTA. The objective is to evaluate and, eventually, control the effects produced by electron withdrawing groups, such as NO₂, attached to the verdazyl radical (see Fig. 2). These short-range contributions are to be compared to the traditional ligand field produced by ligands which distort the magnetic orbitals of paramagnetic transition metal ions. Thus, the effective on-site repulsion integral U , hopping integral t and

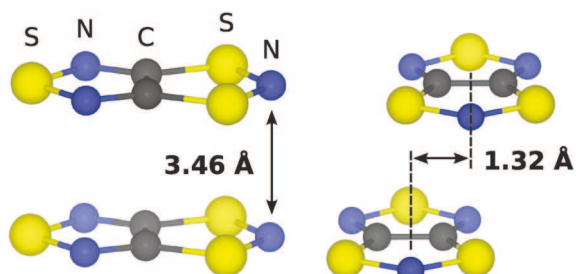


Fig. 1 Constitutive unit of 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) on the high temperature phase. Left: radical molecules are stacked in chains with an interplanar separation of 3.46 Å. Right: the slippage value between neighbouring radicals is 1.32 Å.

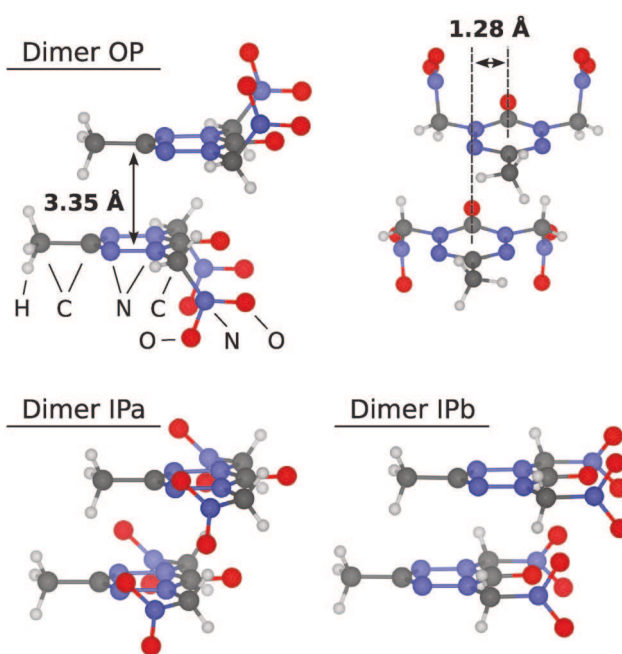


Fig. 2 Constitutive unit of the hypothetical verdazyl-based material with NO₂ substituents (dinitro-verdazyl). Top: dimer structure with the nitro groups oriented out of the molecular plane (dimer OP). The two radical molecules are separated by 3.35 Å (left) and are slipped by 1.28 Å (right). Bottom: structures of two other conformers considered in the present work, where the nitro groups are oriented in the molecular plane (dimers IPa and IPb).

direct exchange K parameters are calculated and compared to address the respective influences of the individual spin carriers and their surroundings. We performed *ab initio* wave function-based calculations upon the low-energy spin states of pairs of radicals (three singlets and one triplet). These electronic structure calculations were carried out by means of the Difference Dedicated CI (DDCI) method, which was described previously in the literature^{26,27} and has provided quantitative estimations of exchange coupling constant in molecular and extended systems.^{14,28}

2 Theoretical details

The structure of the high-temperature phase of the TTTA compound is suggestive of a regular 1D spin $S = 1/2$ system, the properties of which are mostly governed by the nearest neighbour exchange coupling interaction. X-ray measurements of this crystalline phase reveal an interplanar distance of 3.47 Å and a slippage between neighbouring radicals of 1.32 Å (see Fig. 1). A similar slippage amplitude of 1.28 Å is used for the hypothetical verdazyl-based materials to make contact with the experimentally reported TTTA system. Fig. 2 shows a schematic representation of such verdazyl dimers.

The presence of two unpaired electrons in a dimer unit anticipates three low-lying singlet and one triplet spin states. The wave functions of these spin states offer useful information related to magnetic and transport properties that can be extracted by application of the effective Hamiltonian theory.²⁸ This method involves the projection of the lowest eigenstates onto the valence model space and allows for a rigorous quantification of the effective parameters t , U and K . Therefore, to bridge the gap between experimental solid-state observations and theoretical expectations, complete active space self-consistent field (CASSCF)²⁹ calculations including 2 electrons in 2 molecular orbitals, namely CAS[2,2], were performed upon the dimers using the Molcas 7.2 package.³⁰ As expected for both TTTA and verdazyl-based systems, the magnetic orbitals are the in-phase and out-of-phase linear combinations of the SOMOs, which are shown in Fig. 3 for one of the verdazyl compounds. All our calculations were performed using the same basis set scheme. The carbon, nitrogen and oxygen atoms are described with DZP (14s9p4d)/[3s2p1d] basis sets of the ANO-RCC type.³¹

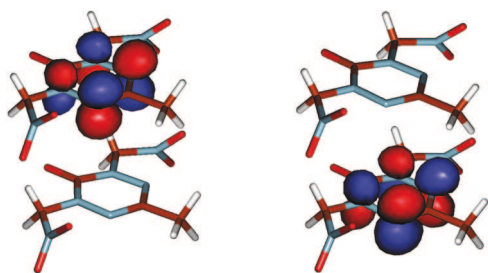


Fig. 3 Graphical representation of the two MOs that form the active space of the dinitro-verdazyl dimer IPa. The morphology of these two MOs is analogous to those of the other verdazyl compounds considered in the present work and those of the TTTA.

The sulphur atoms of TTTA use a larger TZP (17s12p5d)/[5s4p2d] basis set. The hydrogen atoms hold a minimal (8s)/[1s] basis set.

2.1 Incorporation of the DRF model on TTTA

Most of the electronic correlation effects of the dimer unit and the polarization of its environment were treated on top of the zeroth-order CASSCF wave functions. While the latter corresponds to a long-range electrostatic phenomenon of the material, the former are related to short-range contributions of the dimer itself. Hence, the low-energy spectroscopy of a single dimer unit, that forms the quantum region or cluster, were determined (i) in the gas-phase, and (ii) in the presence of a polarizable environment consisting of 320 induced dipoles centred on the lattice positions and extending over ~ 13 Å around the dimer. The electronic response effects on the extra-cluster region are simulated by means of the DRF method, as implemented in the DRF90 code.³² This method offers a rigorous treatment of the electronic polarization of the embedding through the inclusion of a set of atomic polarizabilities in the lattice sites. We set the polarizabilities of the surrounding atoms to $\alpha_S = 2.904$ Å³, $\alpha_N = 1.098$ Å³ and $\alpha_C = 1.530$ Å³ for sulphur, nitrogen and carbon, respectively.³³ The electronic density of the dimer unit at some given level of calculation and the DRF embedding are combined in the computational model self-consistently. Electronic correlation effects were subsequently incorporated using either a perturbational treatment (second-order perturbation theory, CASPT2)³⁴ as implemented in the Molcas 7.2 package,³⁰ or the variational Difference Dedicated CI (DDCI)²⁶ framework by using the CASDI code.³⁵ For the present study we mostly used the DDCI-1 and DDCI-3 levels of calculation (often referred to in the literature as CAS+S and DDCI, respectively).

The theoretical description of both types of contributions (environment polarization and electronic correlation) has been already developed by integrating the DRF at the CASSCF level, followed by a CASPT2 step.²⁴ We use exactly the same approach on the high-temperature phase of the TTTA compound to quantify the electric response of the environment to a given spin state. We performed the CASPT2 calculations with *no* imaginary shift factor and an IPEA value of 0.00 hartree.³⁶ This original choice of the zeroth order Hamiltonian has been shown to give more accurate results for magnetic coupling parameters than the modified Hamiltonian with an IPEA factor of 0.25 hartree.³⁷ All electrons but the core ones were correlated. However, the CASPT2 approach has a main drawback that arises from the contracted character of its wave function. The internally contracted reference of CASPT2 makes the relative importance of the configurations in the reference wave function to be uncorrected by the electron correlation treatment, which leads in general to a significant underestimation of the coupling. The DDCI method overcomes this limitation thanks to its decontracted character. Therefore, we also implemented a pure variational self-consistent treatment of the environment polarization by integrating the DRF model at the DDCI level.

Within the DDCI framework, the key and critical element is the definition of a common set of MOs to simultaneously

describe singlet and triplet states. It is common practice to use average MOs of the CAS[2,2]SCF singlet and triplet states. However, other schemes have also been proposed, showing the sensitivity of the resulting J values to the set of MOs.³⁸ To suppress the arbitrariness of this choice, it is possible to apply the iterative DDCI (iDDCI- n) scheme introduced by García *et al.*³⁹ This procedure goes through the definition of the density matrices of the singlet and triplet states from the DDCI wave functions and builds the corresponding average density matrix. The latter is then diagonalized, producing a subsequent set of natural MOs. This scheme is iterated until convergence onto the singlet–triplet energy difference. We performed these iDDCI calculations on TTTA to stress the importance of improved MOs based on correlation effects as compared to some previous studies.⁴⁰

The DRF method was incorporated self-consistently in the iDDCI calculations of TTTA spin states. State specific induced dipoles in the embedding were determined through DDCI-1 calculations for the singlet and triplet, separately. The resulting MOs and dipoles were used in a DDCI-3 calculation to calculate the magnetic coupling parameter in a polarized environment. Hence, in our implementation of DRF, the singlet–triplet energy difference value is not the result of a DDCI calculation using a single set of orbitals for both spin-states. It is known that the DDCI method is not meant to be applied in this fashion, but the aim of the present approach is to benefit from a variational treatment of electronic correlation in combination with DRF while keeping a bearable computational cost. The acronyms DDCI-1 and DDCI-3 for DRF calculations were maintained on purpose to mark the level of correlation of the calculations and make contact with the gas-phase results.

2.2 Nitro-addition on hypothetical verdazyl

The effect of the intramolecular electronic structure (*i.e.* short-range effects) was studied for a hypothetical series of NO₂ substituted verdazyl compounds. Our inspection of these dinitro-verdazyl systems was limited to the on-top packing, guided by recent theoretical studies.¹⁴ Different orientations of the substituent groups can be anticipated, in particular in the presence of bulky substituents such as the NO₂ groups. Therefore, we investigated three conformations for the reference verdazyl radical and its NO₂ di-substituted analogue, which are depicted in Fig. 2: one dimer with the NO₂ groups in out-of-plane positions with respect to the verdazyl ring (OP) and two other conformers that have the nitro groups following an in-plane orientation (IPa and IPb). The energies and wave functions of the four lowest spin states (*i.e.* three singlet and one triplet states) were calculated for each conformer using the DDCI procedure. The effective Hamiltonian theory²⁸ gives access to the ferromagnetic (K) and the antiferromagnetic ($-2t^2/U$) contributions to the total coupling. The understanding of their respective variations offers a strategy to ever increase the control over the magnetic behaviour of organic assemblies. Due to the large computational cost of the iDDCI calculations, the verdazyl-based systems were studied at the DDCI-3 level using averaged singlet and triplet CASSCF orbitals.

3 Results and discussion

3.1 Long-range effects on TTTA

The effects of the bulk polarization were investigated on the high-temperature phase of the TTTA material using CASPT2 and various DDCI calculations with the DRF model. Table 1 summarizes our estimates of the exchange coupling constant J using the Heisenberg Hamiltonian formulation $\hat{H} = -2J\hat{S}_1\cdot\hat{S}_2$. Let us remind that $2J$ is the singlet–triplet energy difference. The resulting J value at the CASPT2 level suggests that the environment polarization effects are rather limited and account for a 5% change of the exchange coupling constant for this material. The largest induced dipoles in the environment have a value of 4×10^{-3} D. Therefore, the small response induced on the surroundings of the dimer confirms that such neutral organic radical material can be depicted as interacting $S = 1/2$ units, neglecting the polarizability of the environment. This result contrasts with conclusions drawn for inorganic materials, and more evidently for ionic crystals.

The response effects obtained at the iDDCI-1 level lead to a change in J of 6 cm^{-1} , a slightly larger relative variation of 13.3% as compared to the CASPT2 result. However, this larger effect is due to the shortcomings of the iDDCI-1 wave function, which only incorporates part of the electronic correlation and, hence, underestimates the TTTA antiferromagnetic character. Compared to our CASPT2 result ($J = -80 \text{ cm}^{-1}$), the situation is significantly better in the gas phase at the iDDCI-3 level ($J = -98 \text{ cm}^{-1}$), obtaining a closer agreement with the experimental measurement by Fujita and Awaga ($J = -220 \text{ cm}^{-1}$)⁸ and the computational estimation by Clarke *et al.* ($J = -136 \text{ cm}^{-1}$).⁴¹ Furthermore, once more electron correlation is incorporated variationally into the system with the polarizable environment, by performing a full DDCI-3 calculation using the iDDCI-1 MOs with the DRF (iDDCI-1(3) in Table 1), the relative effect of the environment is reduced from 13.3% down to 3.1%. This observation is consistent with the CASPT2 calculations and confirms that the larger DRF variation observed at the iDDCI-1 level cannot be uniquely attributed to an environmental effect, because it can also be recovered by incorporating more electronic correlation. These results with DRF as well as the large variation observed in the gas phase between the DDCI-3 ($J = -63 \text{ cm}^{-1}$) and iDDCI-3 ($J = -98 \text{ cm}^{-1}$) confirm the tremendous importance of the MOs in the description of magnetic systems holding delocalized spin densities.^{38,42} Their flexibility as compared

Table 1 Exchange coupling constant of the TTTA compound calculated in gas phase and with the DRF embedding

Method	Gas phase $J (\text{cm}^{-1})$	DRF $J (\text{cm}^{-1})$	Variation (%)
DDCI-3	−63		
iDDCI-1	−45	−51	−13.3
iDDCI-1(3) ^a		−95	3.1
iDDCI-3	−98		
CASPT2	−80	−84	−5.0

^a Full DDCI-3 calculation using the iDDCI-1 MOs and including the DRF environment.

to mostly atomic-like d orbitals of paramagnetic ions is clearly evidenced here.

3.2 Short-range effects on verdazyl-based compounds

Dynamical correlation effects, such as instantaneous charge redistributions in the vicinity of the spin carrier, are known to potentially deeply modify the exchange coupling constants in dinuclear metal-ion based complexes and materials.^{5,28,43} Similar effects can be induced on organic biradicals by properly substituting some side groups in the vicinity of the magnetic orbitals. However, it is not completely settled yet whether the magnetic coupling in these organic systems is governed by the same mechanisms as the well-studied inorganic compounds.^{44–47} Therefore, we present here a model study that establishes how charge redistributions around the magnetic unit affect the electronic structure parameters of the biradical system. For this purpose, we calculate the exchange coupling constant at the DDCI-3 level for the proposed verdazyl-based systems (see Fig. 2). Subsequently, the effective on-site repulsion integral (U), hopping integral (t) and direct exchange (K) are extracted using the effective Hamiltonian theory and the information available in the three low-lying singlet and one triplet wave functions.

The results for the three studied conformations of the non-substituted verdazyl compound (1,3,5-trimethyl-oxoverdazyl) are gathered in the top part of Table 2. The corresponding values for the NO₂ di-substituted analogues (1,5-di(nitromethyl)-3-methyl-oxoverdazyl) are reported in the bottom part of Table 2. The three conformations of the 1,3,5-trimethyl-oxoverdazyl compound differ by the rotation of the methyl groups. Thus, one can expect negligible changes of the magnetic behaviour or of any of the effective parameters under consideration. In fact, this is exactly what is observed for the three conformers. However, there is a small variation of the ferromagnetic character along the structures, more significantly on the IPb conformer, which stresses the inherent variability of the exchange coupling constant with respect to small structural changes in this kind of organic materials.

Let us now concentrate on the OP conformer and the chemical modification induced by the presence of nitro groups in the vicinity of the spin density. The main idea behind this chemical change is to increase t , maintaining U constant and to eventually enhance the antiferromagnetic contribution which

is governed by the t^2/U ratio. The strong electron-withdrawing character of the nitro groups should favour the effective electron transfer between the two radical monomers, thus increasing $|t|$, while it should not cause any major change in the U value since the nitro groups are not directly bound to the verdazyl ring. The on-site repulsion U is indeed not affected by the chemical substitution (see Table 2) and remains *ca.* 30 600 cm⁻¹. In contrast, the $|t|$ value experiences a marked increase. The electron-attracting nitro groups produce a charge depletion in the nitrogen-rich part of the radical that facilitates the electron hopping. Therefore, the absolute value of the antiferromagnetic contribution to the exchange coupling becomes larger. On the other hand, the ferromagnetic K component increases in the presence of the NO₂ groups. Despite the noticeable modulations produced on the different parameters, the antiferromagnetic and ferromagnetic variations cancel out, leaving a quasi constant J value. This indicates that the substitution of the verdazyl ring with NO₂ groups can increase the electron transport, which is guided by t , without destroying the magnetic properties of the system.

The two conformers with in-plane NO₂ groups, IPa and IPb, deserve particular attention. In this case, unique effective t , K and U parameters cannot be defined based on our simple model of the dimer. In fact, the dimers we worked with have no inversion centre (Fig. 2), meaning different Coulomb potentials for the monomers and, thus, specific effective parameters for each of them. This circumstance causes a large splitting in energy between the two ionic singlet states, which is schematically represented in Fig. 4. The effect of the in-plane NO₂ groups compared to the out-of-plane case is large for the ionic states and enforces the non-equivalence of the two verdazyl monomers in the embedded dimer representation of the material. This splitting is also observed for the IPb conformer, even though its effect is smaller due to the weaker through-space interactions of the NO₂ groups. Nevertheless, in the crystalline environment all the radical units are equivalent in the lattice and this differentiation does not occur. Therefore, the model composed of just one biradical shows to be capable of describing properly each monomer as long as there are no strong inter-monomeric interactions along the radical chain. In contrast with the OP conformer, the biradical model becomes inappropriate for the conformers IPa and IPb, where the proximity of the electron-withdrawing groups affords for through-space transfers, which polarize the SOMOs and empower the non-equivalence between the two monomers.

We performed some exploratory calculations of the IPa nitro substituted compound with a larger model to confirm the dependence of the Coulomb potential difference on the system size. Two additional monomers were added to the dimer, enlarging the system to a tetramer of verdazyl radicals. The four monomers are stacked with an equal separation and slippage between all adjacent monomers, using the same values as in the model of the biradical. The two extreme monomers had one additional H atom added to their structure to obtain an artificial closed shell electronic configuration, which combined with the use of minimal basis sets resulted

Table 2 DDCI-3 level values of the exchange coupling constant J , effective on-site repulsion integral U , hopping integral t and direct exchange K parameters for the verdazyl-based compounds (Fig. 2)

	OP	IPa	IPb
1,3,5-Trimethyl-oxoverdazyl			
J (cm ⁻¹)	19	20	23
U (cm ⁻¹)	30 696	30 657	30 342
t (cm ⁻¹)	55	54	64
K (cm ⁻¹)	18	18	20
1,5-Di(nitromethyl)-3-methyl-oxoverdazyl			
J (cm ⁻¹)	18	15	25
U (cm ⁻¹)	30 575	—	—
t (cm ⁻¹)	895	—	—
K (cm ⁻¹)	68	—	—

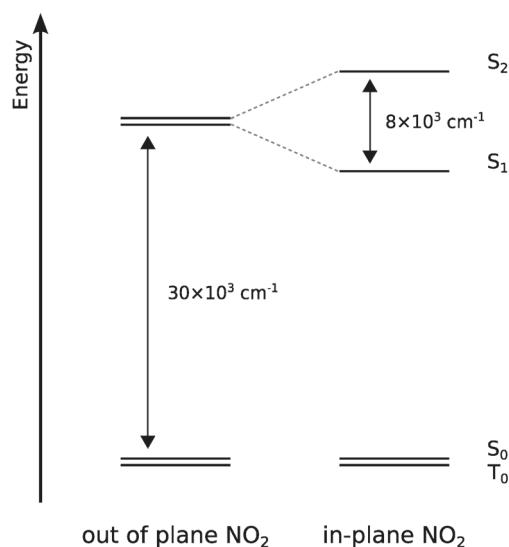
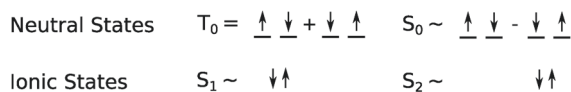


Fig. 4 Schematic representation of the energy splitting between the high-lying singlet states for the IPa conformer compared to the OP conformer.

in a cheap basic representation of the immediate surroundings of the central dimer. CAS[2,2]SCF calculations were performed converging onto a set of active orbitals localized on the inner part of the tetramer, in analogy with the previous calculations done for the dimer model (see Fig. 3). The results show a significant reduction of the energy splitting between the ionic states, decreasing from $8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ to $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Thus, once highly polarizing interactions exist (e.g. by close NO_2 groups), it becomes imperative to explicitly include all the polar sources affecting the magnetic centres of interest. In the case of the verdazyl conformers with in-plane NO_2 groups, not only the nitro groups of the monomer itself have to be incorporated, but also the ones found on all of its first-neighbours in the chain. Unfortunately, these effects propagate through the crystal, making their description by such small models rather difficult.

Nevertheless, the evaluation of the exchange coupling constant in the model including one dimer unit is still possible, as J can be calculated from the two low-lying neutral states. The values obtained at the DDCI-3 level with a minimal CAS[2,2] (Table 2) show that the exchange coupling constant is not significantly affected by the orientation of the NO_2 groups. Accordingly, based on the outcome of the nitro-addition on the OP structure, one could draw the conclusion that the effect of the nitro groups on the ferromagnetic and antiferromagnetic components also cancel out for the IPa and IPb conformers. However, studies performed on the Ullman's biradicals showed the key role of spin-polarization for this type of materials.^{47–50} Precisely, through analysis based on a valence-bond description of those biradicals, Angeli *et al.* concluded that the most appropriate picture of each radical site is attained by considering three

Table 3 Effect of the size of the active space on the exchange coupling constants (cm^{-1}) of the out-of-plane (OP) and in-plane (IPa) verdazyl conformers after the nitro-addition calculated at the CASSCF level

CASSCF	OP J (cm^{-1})	IPa J (cm^{-1})
CAS[2,2]	3263	3112
CAS[10,6]	–38	314

strongly interacting electrons, rather than one unpaired electron.⁵¹ All the interacting electrons must be treated equally by the reference Hamiltonian resulting from the CASSCF calculation, meaning that the formal SOMOs and the more polarizable lower-lying MOs should be all included into the active space. Thus, two verdazyl-localized π -type MOs and two non-bonding MOs, which account for the nitrogen lone pairs on the verdazyl ring, were added to the active space, resulting in a CAS[10,6].

Table 3 shows a comparison of the qualitative effect that the enlargement of the active space has on the J values obtained for the different verdazyl conformers. The CAS[2,2] results exhibit no change in the exchange coupling constant between the out-of-plane and the in-plane conformers, as previously observed for the DDCI-3 calculations. On the other hand, once the short-range interactions are included by enlarging the active space, the rotation of the NO_2 groups largely affects the magnetic centre of the dimer. It even produces a dramatic change of its magnetic character, varying from anti-ferromagnetic, for the OP conformer, to ferromagnetic, for the IPa. Therefore, to reveal the sensibility of the unpaired electrons to their closer environment, it is necessary to work with more complex models that incorporate their short-range interactions. We expect the same qualitative behaviour from DDCI-3 calculations based on the CAS[10,6], as the shortcoming of the CAS[2,2] calculation is based on its reference wave function and consistent results were obtained for the Ullman's biradicals with a bigger CAS.⁵¹ Unfortunately, the size of the problem to be solved in our case is unmanageable at this time. The phenomenon which is evidenced here is reminiscent of the well-known ligand field splitting in transition metal complexes. Short-range contributions arising from the coordination sphere are likely to deeply modify the magnetic channels.

4 Conclusions

In this paper, we examined the respective roles of short- and long-range effects in the rationalization of magnetic properties of neutral organic radical-based materials. *Ab initio* calculations (DDCI and CASPT2) including the dynamical response of the environment (DRF) were carried out on dimer units of the reported high-temperature phase of the TTTA compound (Fig. 1) and a series of hypothetical nitro-substituted verdazyl materials (Fig. 2). The long-range effects on TTTA have been analysed by means of an original development that integrates the DDCI calculations and the DRF model self-consistently. Despite the intrinsic delocalized character of the spin densities, the polarization of the environment does not manifest itself,

even at the best level of calculations. The gas-phase and embedded dimer cluster calculations differ by less than 5% (Table 1). On the other hand, the iterative DDCI procedure (iDDCI) which takes into account the MOs relaxation when correlation effects are turned on produces a larger change in the J value, a reflection of the sensitivity of the delocalized spin densities to correlation effects. The importance of these short-range effects was finally estimated by the nitro-addition of hypothetical verdazyl-based dimers and by varying the conformation of the nitro position. Despite the absence of magnetic properties modifications, the t/U ratio which governs the conduction properties is significantly enhanced upon addition of the nitro group (Table 2). Furthermore, an unexpected sensitivity to the substituent positions is found (Fig. 4 and Table 3), a result which questions again the relevance of a Heisenberg picture for such flexible materials. The through-space contribution arising from bulky and electro-active substituents such as the nitro groups cannot be eliminated. Thus, the standard 2 electron/2 orbital description of the ferro- and antiferromagnetic contributions to the exchange coupling constant is possibly inappropriate for this kind of materials.

Acknowledgements

Financial support has been provided by the Agence Nationale de la Recherche (ANR) (Project ANR-2010-BLAN-703), the Laboratoire d'Excellence on Chemistry of Complex Systems (LabEx-CSC, Strasbourg) and the Spanish Ministry of Science and Innovation (Project No. CTQ2011-23140).

References

- M. E. Itkis, *Science*, 2002, **296**, 1443–1445.
- B. Koivisto and R. Hicks, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2612–2630.
- K. E. Vostrikova, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 1409–1419.
- C. Train, L. Norel and M. Baumgarten, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2342–2351.
- J. B. Rota, L. Norel, C. Train, N. Ben Amor, D. Maynau and V. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10380–10385.
- L. Norel, J. B. Rota, L. Chamoreau, G. Pilet, V. Robert and C. Train, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 7128–7131.
- T. M. Barclay, A. W. Cordes, N. A. George, R. C. Haddon, M. E. Itkis, M. S. Mashuta, R. T. Oakley, G. W. Patenaude, R. W. Reed, J. F. Richardson and H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 352–360.
- W. Fujita and K. Awaga, *Science*, 1999, **286**, 261–262.
- S. M. Winter, K. Cvrkalj, P. A. Dube, C. M. Robertson, M. R. Probert, J. A. K. Howard and R. T. Oakley, *Chem. Commun.*, 2009, 7306–7308.
- H. Nishimaki and T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9598–9599.
- S. L. Veber, M. V. Fedin, A. I. Potapov, K. Y. Maryunina, G. V. Romanenko, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, D. Goldfarb and E. G. Bagryanskaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **130**, 2444–2445.
- Y. Morita, T. Aoki, K. Fukui, S. Nakazawa, K. Tamaki, S. Suzuki, A. Fuyuhiko, K. Yamamoto, K. Sato, D. Shiomi, A. Naito, T. Takui and K. Nakasuji, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 1793–1796.
- M. Vérot, N. Bréfuel, J. Pécaut, C. Train and V. Robert, *Chem.–Asian J.*, 2012, **7**, 380–386.
- J. B. Rota, B. Le Guennic and V. Robert, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1230–1237.
- R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. Öhrström, J. F. Richardson, L. K. Thompson and Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 7154–7159.
- Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato and T. Takui, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 197–204.
- R. Bastardis, C. de Graaf and N. Guihéry, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **77**, 054426.
- F. Illas, D. Muñoz, C. de Graaf and I. d. P. Moreira, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **379**, 291–296.
- M. Kepenekian, B. Le Guennic and V. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 11498–11502.
- M. Kepenekian, J. S. Costa, B. Le Guennic, P. Maldivi, S. Bonnet, J. Reedijk, P. Gamez and V. Robert, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 11057–11061.
- B. T. Thole and P. T. van Duijnen, *Theor. Chem. Acc.*, 1980, **55**, 307–318.
- A. H. de Vries, P. T. van Duijnen, A. H. Juffer, J. A. C. Rullmann, J. P. Dijkman, H. Merenga and B. T. Thole, *J. Comput. Chem.*, 1995, **16**, 37–55.
- P. T. van Duijnen, M. Swart and L. Jensen, *Solvation Effects on Molecules and Biomolecules*, ch. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, Springer, Netherlands, 2008, vol. 6, pp. 39–102.
- A. Domingo, A. Rodríguez-Forteza, M. Swart, C. de Graaf and R. Broer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, **85**, 155143.
- O. Oms, J. B. Rota, L. Norel, C. J. Calzado, H. Rousseliere, C. Train and V. Robert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 5373–5378.
- J. Miralles, J. Malrieu and R. Caballol, *Chem. Phys.*, 1991, **153**, 25–37.
- J. Miralles, O. Castell, R. Caballol and J.-P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 1993, **172**, 33–43.
- C. J. Calzado, J. Cabrero, J. Malrieu and R. Caballol, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 3985–4000.
- B. O. Roos, P. R. Taylor and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 1980, **48**, 157–173.
- F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-r. Malmqvist, P. Neogrády, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov and R. Lindh, *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 224–247.
- B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2851–2858.
- M. Swart and P. T. van Duijnen, *Mol. Simul.*, 2006, **32**, 471–484.
- K. Andersson and A. J. Sadlej, *Phys. Rev. A*, 1992, **46**, 2356–2362.
- K. Andersson, P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 1218–1226.

- 35 N. Ben Amor and D. Maynau, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **286**, 211–220.
- 36 N. Forsberg and P.-Å. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **274**, 196–204.
- 37 N. Queralt, D. Taratiel, C. de Graaf, R. Caballol, R. Cimiraglia and C. Angeli, *J. Comput. Chem.*, 2008, **29**, 994–1003.
- 38 C. Angeli and C. J. Calzado, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 034104.
- 39 V. M. García, O. Castell, R. Caballol and J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **238**, 222–229.
- 40 M. Verot, J. B. Rota, M. Kepenekian, B. L. Guennic and V. Robert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6657–6661.
- 41 C. S. Clarke, J. Jornet-Somoza, F. Mota, J. J. Novoa and M. Deumal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 17817–17830.
- 42 N. Suaud, R. Ruamps, N. Guihéry and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Theor. Comput.*, 2012, **8**, 4127–4137.
- 43 B. Le Guennic, N. B. Amor, D. Maynau and V. Robert, *J. Chem. Theor. Comput.*, 2009, **5**, 1506–1510.
- 44 T. Terencio, R. Bastardis, N. Suaud, D. Maynau, J. Bonvoisin, J. P. Malrieu, C. J. Calzado and N. Guihéry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 12314–12320.
- 45 E. Coulaud, D. Hagebaum-Reignier, D. Siri, P. Tordo and N. Ferre, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5504–5511.
- 46 E. Coulaud, N. Guihéry, J.-P. Malrieu, D. Hagebaum-Reignier, D. Siri and N. Ferré, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 114106.
- 47 C. J. Calzado, C. Angeli, C. de Graaf and R. Caballol, *Theor. Chem. Acc.*, 2011, **128**, 505–519.
- 48 O. Castell, R. Caballol, R. Subra and A. Grand, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 154–157.
- 49 V. Barone, A. Bencini and A. di Matteo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10831–10837.
- 50 V. Barone, A. Bencini, I. Ciofini and C. Daul, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 4275–4282.
- 51 C. Angeli, C. J. Calzado, C. de Graaf and R. Caballol, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 14617–14628.

Bibliographie

- [1] Hicks, R. *Stable Radicals : Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*; Wiley-Blackwell (an imprint of John Wiley & Sons Ltd) : 2010.
- [2] Öhrström, L. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 1374–1385.
- [3] Venkataramani, S.; Jana, U.; Dommaschk, M.; Sönnichsen, F. D.; Tuzek, F.; Herges, R. *Science* **2011**, *331*, 445–448.
- [4] Thies, S.; Sell, H.; Schütt, C.; Bornholdt, C.; Näther, C.; Tuzek, F.; Herges, R. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 16243–16250.
- [5] Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 4884–4899.
- [6] Kahn, O.; Charlot, M. F. Overlap Density in Binuclear Complexes; A Topological Approach of the Exchange Interaction. In *Quantum Theory of Chemical Reactions*; Daudel, R.; Pullman, A.; Salem, L.; Veillard, A., Eds.; Springer Netherlands : Dordrecht, 1980.
- [7] Julve, M.; Verdaguer, M.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, M.; Kahn, O. *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 3808–3818.
- [8] Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J.-M. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 2091–2097.
- [9] Le Guennic, B.; Petit, S.; Chastanet, G.; Pilet, G.; Ben Amor, N.; Robert, V. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 572–577.
- [10] Inglis, R.; Jones, L. F.; Milios, C. J.; Datta, S.; Collins, A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Hill, S.; Perlepes, S. P.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2009**, 3403–3412.
- [11] Deumal, M.; Cirujeda, J.; Veciana, J.; Novoa, J. J. *Chemistry – A European Journal* **1999**, *5*, 1631–1642.
- [12] Akpınar, H.; Mague, J. T.; Novak, M. A.; Friedman, J. R.; Lahti, P. M. *CrytEngComm* **2012**, *14*, 1515–1526.
- [13] Lahti, P. M. Structure–property relationships for metal-free organic magnetic materials. In *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. Volume 45; Richard, J. P., Ed.; Academic Press : 2011.
- [14] Leitch, A. A.; Yu, X.; Winter, S. M.; Secco, R. A.; Dube, P. A.; Oakley, R. T. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7112–7125.
- [15] Rota, J.-B.; Le Guennic, B.; Robert, V. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1230–1237.
- [16] Hicks, R. G.; Lemaire, M. T.; Öhrström, L.; Richardson, J. F.; Thompson, L. K.; Xu, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7154–7159.

- [17] Norel, L.; Rota, J.; Chamoreau, L.; Pilet, G.; Robert, V.; Train, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 7128–7131.
- [18] Angeli, C.; Calzado, C. J.; Graaf, C. d.; Caballol, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 14617–14628.
- [19] Bastardis, R.; de Graaf, C.; Guihéry, N. *Physical Review B* **2008**, *77*, 054426.
- [20] Illas, F.; Muñoz, D.; de Graaf, C.; Moreira, I. d. P. *Chemical Physics Letters* **2003**, *379*, 291–296.
- [21] Sato, O.; Einaga, Y.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 4405–4412.
- [22] Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Muñoz, M. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *236*, 121–141.
- [23] Kepenekian, M.; Robert, V.; Le Guennic, B.; De Graaf, C. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, 2327–2333.
- [24] Kepenekian, M.; Le Guennic, B.; Robert, V. *Physical Review B* **2009**, *79*, 094428.
- [25] Kepenekian, M.; Costa, J. S.; Le Guennic, B.; Maldivi, P.; Bonnet, S.; Reedijk, J.; Gamez, P.; Robert, V. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 11057–11061.
- [26] Ross, T. M.; Mobaraki, B.; Turner, D. R.; Halder, G. J.; Chastanet, G.; Neville, S. M.; Cashion, J. D.; Létard, J.-F.; Batten, S. R.; Murray, K. S. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 1395–1417.
- [27] Awaga, K.; Okuno, T.; Yamaguchi, A.; Hasegawa, M.; Maruyama, Y.; Wada, N. *Physical Review B* **1994**, *49*, 3975–3981.
- [28] Wada, N.; Kobayashi, T.; Yano, H.; Okuno, T.; Yamaguchi, A.; Awaga, K. *Journal of the Physics Society Japan* **1997**, *66*, 961–964.
- [29] Deumal, M.; Mota, F.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Novoa, J. J. *Molecular Physics* **2006**, *104*, 857–873.
- [30] Deumal, M.; LeRoux, S.; Rawson, J.; Robb, M.; Novoa, J. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1949–1958.
- [31] Deumal, M.; Robb, M. A.; Novoa, J. J. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2368–2376.
- [32] Fujita, W.; Awaga, K. *Science* **1999**, *286*, 261–262.
- [33] Awaga, K.; Tanaka, T.; Shirai, T.; Umezono, Y.; Fujita, W. *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 52–59.
- [34] Clarke, C.; Jornet, J.; Deumal, M.; Novoa, J. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1614–1619.
- [35] Rawson, J. M.; Alberola, A.; Whalley, A. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2560–2575.

- [36] McManus, G. D. ; Rawson, J. M. ; Feeder, N. ; van Duijn, J. ; McInnes, E. J. L. ; Novoa, J. J. ; Burriel, R. ; Palacio, F. ; Oliete, P. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 1992–2003.
- [37] Clarke, C. S. ; Jornet-Somoza, J. ; Mota, F. ; Novoa, J. J. ; Deumal, M. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 17817–17830.
- [38] Domingo, A. ; Rodríguez-Fortea, A. ; Swart, M. ; de Graaf, C. ; Broer, R. *Physical Review B* **2012**, *85*, 155143.

Chapitre 4

Vers des matériaux multifonctionnels : compétition entre phénomènes *intra* et *inter* moléculaires

Résumé : *La volonté d'obtenir des matériaux à base de radicaux organiques simultanément conducteurs et magnétiques représente un défi apparemment insurmontable. En effet, les propriétés magnétiques découlent de la localisation des électrons sur une molécule tandis que la conduction est liée à la délocalisation des électrons sur l'ensemble du matériau. J'ai donc évalué un ensemble d'intégrales pertinentes (résonance, répulsion sur site et échange) à partir de calculs post Hartree-Fock. J'ai étudié différentes grandes familles de radicaux organiques pour voir s'il était possible de surmonter ce paradoxe en jouant sur la taille de la brique organique ainsi que sur sa composition chimique. J'ai ainsi pu proposer un scénario expérimental constitué de trois points essentiels pour aider les expérimentateurs à obtenir des matériaux multifonctionnels.*

Ce travail a donné lieu à une publication donnée en annexe.

L'obtention de composés présentant un intérêt technologique passe aujourd'hui par le couplage de différentes propriétés. En effet, la multifonctionnalité permet de coupler au moins deux propriétés différentes. L'interdépendance peut ainsi servir de réseau d'information. La mesure d'une propriété physique nous renseigne alors sur une autre grandeur. En physico-chimie, l'électron étant facilement transférable via divers moyens, il apparaît comme le porteur naturel d'information : le bit d'infor-

mation. Cependant l'électron véhicule une double information. Il porte une charge, sa présence ou son absence est donc une première information binaire disponible. De plus, l'électron porte également un spin non nul qui influence le spin de la molécule. On dispose alors d'un deuxième bit d'information contenu dans une unique particule.

4.1 La multifonctionnalité, un challenge contraignant

4.1.1 Quelques grandeurs utiles pour comprendre le problème

Dans le cadre des radicaux organiques stables, l'approche peut sembler simple : le nombre d'électrons non appariés est faible (en général, pas plus d'un ou deux par molécule). Dans notre cas, nous nous sommes limités à des composés où les unités radicalaires portent un unique électron non apparié ce qui simplifie encore le traitement. Comme nous le verrons dans la partie suivante, de nombreux matériaux sont ainsi formés et identifiés. Ce choix ne restreint donc pas significativement la portée de notre étude.

De plus, nous nous sommes placés dans le cas où nous pouvions nous limiter à un espace actif minimal formé par les deux orbitales simplement occupées (ou SOMO) des différents dimères étudiés. Comme nous voulons dégager des tendances, l'utilisation de la même approche permet d'effectuer une comparaison directe. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les interactions entre les chaînes sont faibles. Nous nous sommes donc ramené à l'étude de dimères en phase gaz. Nous travaillerons donc avec un CAS(2,2), minimal.

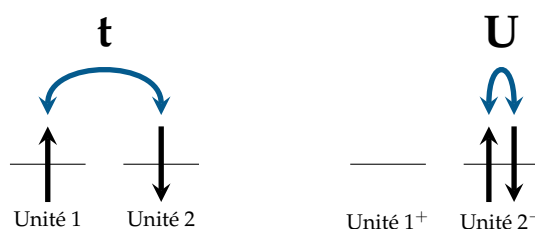


Figure 4.1: t est l'intégrale de saut, elle quantifie l'énergie associée au fait de déplacer l'électron d'une SOMO à l'autre. U est le coût énergétique à payer lorsque les deux électrons sont localisés sur le même site.

Dans ce cas, l'étude de dimères permet d'extraire de manière rigoureuse les paramètres pour quantifier et interpréter les propriétés magnétiques du composé. En effet, pour un dimère de molécules porteuses chacune d'un électron non-apparié, on peut utiliser la technique des hamiltoniens effectifs (voir chapitre 1 page 18). L'ha-

miltonien dans la base localisée a la forme suivante :

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

où :

- U est la répulsion coulombienne (voir figure 4.1). C'est une intégrale purement biélectronique. Elle représente le coût énergétique pour apparier deux électrons sur le même site. Qualitativement, U va empêcher une accumulation d'électrons sur une molécule. Un ordre de grandeur classique (pour un dimère de cuivre) [1] est de l'ordre de 30 000 à 60 000 cm^{-1} (de 3 à 10 eV environ).
- t est l'intégrale de saut ou de résonance (voir figure 4.1). C'est une intégrale mono-électronique. Elle quantifie le gain énergétique associé à la migration d'un électron d'un site à l'autre. Qualitativement, t va accroître la délocalisation, mais aussi augmenter le caractère liant de l'électron. Généralement, t est négatif et de l'ordre de quelques milliers de cm^{-1} .
- K est l'intégrale d'échange et c'est une contribution ferromagnétique. K décroît exponentiellement avec la distance entre les sites. Qualitativement, plus la valeur de K est élevée, plus les propriétés magnétiques pourront être intéressantes car on pourra aller vers un comportement ferromagnétique. Dans le cas des radicaux organiques, K dépasse rarement la dizaine de cm^{-1} (quelques meV).

Ce modèle, bien que très simple va permettre de quantifier certaines grandeurs caractéristiques du système.

L'extraction des différents paramètres pertinents résulte ici d'une simple projection de la fonction d'onde sur un espace modèle suivi d'un peu d'algèbre matricielle. Cette analyse se révèle beaucoup plus complexe dans le cas des méthodes basées sur la DFT, surtout le calcul de U qui est une intégrale purement biélectronique. On peut effectuer des calculs périodiques en base localisée pour ensuite utiliser des méthodes basées sur les fonctions de Green. [2] U est alors une combinaison de différents termes et t résulte d'un ajustement des courbes de dispersion. Des calculs plus modestes pour lesquels seules les énergies du bas du spectre sont utilisées permettent également de calculer U . [3] Cependant, le nombre de paramètres extractibles avec un formalisme non restreint est plus faible. D'autres méthodes sont basées sur des variations infinitésimales de la charge du système. [4] Mais quelle que soit la méthode utilisée, certaines hypothèses sont faites, ce qui restreint le champ d'applicabilité. La théorie des Hamiltoniens effectifs a pour avantage d'être beau-

coup plus facilement transposable et peut se généraliser à des systèmes plus complexes.

4.1.2 Le magnétisme : une propriété locale

Il y a encore peu de composés capables d'être simultanément conducteurs et magnétiques. Pour les radicaux organiques, le magnétisme des composés est encore compliqué par la difficulté d'établir une interaction ferromagnétique comme déjà vu au chapitre 3. Cependant, les propriétés magnétiques sont encore exploitables à température ambiante si l'ordre de grandeur de la constante d'échange magnétique est de l'ordre de grandeur de l'excitation thermique. Une première condition doit donc être satisfaite :

$$|J| \approx k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1} \quad (4.1)$$

Dans le cadre du modèle présenté ci-dessus, la constante d'échange magnétique se décompose en une composante ferro- et l'autre antiferro-magnétique :

$$J = 2K - 4\frac{t^2}{U} \quad (4.2)$$

le terme $2K$ correspond au terme ferromagnétique tandis que le terme $-4t^2/U$ correspond à une contribution antiferromagnétique. Pour les radicaux organiques, cette composante ferromagnétique est faible. Ces matériaux sont donc le plus souvent antiferromagnétiques.

À ce stade, il faut surtout avoir une valeur du rapport t^2/U qui soit suffisamment faible pour ne pas avoir une contribution antiferromagnétique trop élevée. Si jamais c'est le cas, les propriétés magnétiques ne sont plus exploitables car une « liaison » est formée entre les deux dimères.

4.1.3 La conductivité : une propriété non-locale

Dans le cadre d'un modèle unidimensionnel, la compétition entre t et U a toujours joué un rôle important pour comprendre le phénomène de conduction. En effet, si U est trop élevé, il n'est pas possible d'accumuler de charge sur un site, ce qui signifie qu'il n'est pas possible de transférer des électrons entre plus proches voisins. Le composé est alors isolant. Les composés présentant une telle situation sont appelés isolant de Mott – en référence au chercheur éponyme ayant découvert ce phénomène au début du XX^e siècle. [5]

Le matériau peut passer d'un comportement isolant à semi-conducteur en réduisant le gap avec U jusqu'à ce qu'il soit suffisamment faible pour que la température

permette d'occuper la bande de conduction. Cependant, les composés unidimensionnels ne peuvent être conducteurs car il y aura toujours un gap non nul. [6] La dispersion de la bande et donc les propriétés conductrices peuvent être améliorée en augmentant la valeur de t puisque la largeur de bande est égale à $|4t|$. Le comportement semi-conducteur peut alors être atteint si :

$$|4t| > U \quad (4.3)$$

4.1.4 Un paradoxe à surmonter

Augmenter la délocalisation des électrons non appariés ($|t/U| \gg 1$) favorise les propriétés conductrices. À l'inverse, localiser les électrons ($|t/U| \ll 1$) favorise l'obtention de propriétés magnétiques intéressantes en diminuant la contribution antiferromagnétique à la constante d'échange. Le paradoxe énoncé en début de chapitre se retrouve dans les exigences formulées pour la multifonctionnalité. Cette dernière peut tout de même opérer si les équations (4.3) et (4.1) sont vérifiées simultanément :

$$|t| \approx 200 \text{ cm}^{-1} \quad U \approx 800 \text{ cm}^{-1} \quad (4.4)$$

C'est le critère qualitatif sur U qui est le plus restrictif. En effet, pour des dimères de cuivre, U est proche de $40\,000 \text{ cm}^{-1}$ [1]. Dans ce cas, les orbitales sont essentiellement localisées sur les atomes de cuivre. Ce confinement dans une région réduite de l'espace conduit à une répulsion coulombienne très élevée. Pour les radicaux organiques, des calculs précédents ont montré qu'il est possible de réduire la répulsion coulombienne pour atteindre des valeurs proche de $25\,000 \text{ cm}^{-1}$). [7] En effet, les radicaux organiques délocalisent l'électron non apparié sur plusieurs orbitales du système π . Le coût énergétique associé à l'appariement de deux électrons dans la même orbitale est ainsi plus faible puisque ces électrons sont délocalisés sur plusieurs sites.

Le critère sur t est plus « simple » à satisfaire, car il est fortement dépendant de la structure de l'empilement. [7] Comme il évolue rapidement avec la distance, cela permet de pouvoir contrôler facilement sa valeur avec le décalage latéral δ . La gêne stérique peut alors permettre de contrôler la valeur de t pour se placer dans un domaine de valeur acceptable.

4.2 Les radicaux organiques, des candidats prometteurs pour faire des matériaux multifonctionnels

Dans la recherche de composés multifonctionnels, nous nous sommes attachés à l'étude des radicaux organiques stables. Ces composés présentent effectivement plusieurs propriétés exploitables : hystérèse, propriétés optiques, magnétiques et électroniques. [8–12] Cette polyvalence est permise via deux voies de développement :

- une forte variabilité des différentes briques disponibles (nitronyl-nitroxide, [13, 14] phenalenyl, [15–17] verdazyl, [18–20] thiazyl, [21–24] selenazyl [25–29]) que l'on peut aisément fonctionnaliser ;
- une forte variabilité des enchaînements structuraux, structures uni- [30, 31] ou pluri- [32] dimensionnelles, empilements à frustration de spin. [33, 34]

En diversifiant les briques élémentaires, une des voies employées a été l'utilisation d'éléments lourds comme le sélénium afin de bénéficier d'orbitales plus diffuses pour favoriser la conduction. Le groupe de Oakley a ainsi pu faire des avancées sur les propriétés physiques d'une famille de sélénazyls. [27] Comme nous allons le voir, l'utilisation de composés à base d'une jonction spiro de deux phénalényles a permis d'obtenir un composé présentant simultanément des propriétés magnétiques et conductrices.

4.2.1 Les candidats

Pour voir s'il était envisageable de générer un composé bi-fonctionnel, nous avons étudié deux approches différentes utilisées par les expérimentateurs :

- augmenter le nombre N de sites sur lesquels est délocalisée la charge ;
- utiliser des éléments lourds.

Ces deux stratégies visent à diminuer U et agir éventuellement sur t . Nous avons donc étudié différentes familles de composés afin de pouvoir dégager des tendances et voir si ces stratégies s'avèrent prometteuses. Le but a été de diversifier les types de molécules étudiées tout en explorant les propriétés offertes par ces deux stratégies.

Nous avons ainsi commencé par étudier le 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl sous ses deux formes observées à haute et basse températures (TTTA, 1 HT et 1 BT respectivement). [22] Afin de pouvoir quantifier l'évolution due au passage à un élément lourd, nous avons également étudié un composé hypothétique $1'$ dans lequel les atomes de soufre sur lesquels la SOMO est délocalisée sont remplacés par des atomes de sélénium. Ce matériau s'avère intéressant puisque bien qu'il n'y ait

pas de transition de spin (le fondamental est un singulet à toute température), il présente une grande hystérèse ($\Delta T = 80$ K) qui encadre la température ambiante.

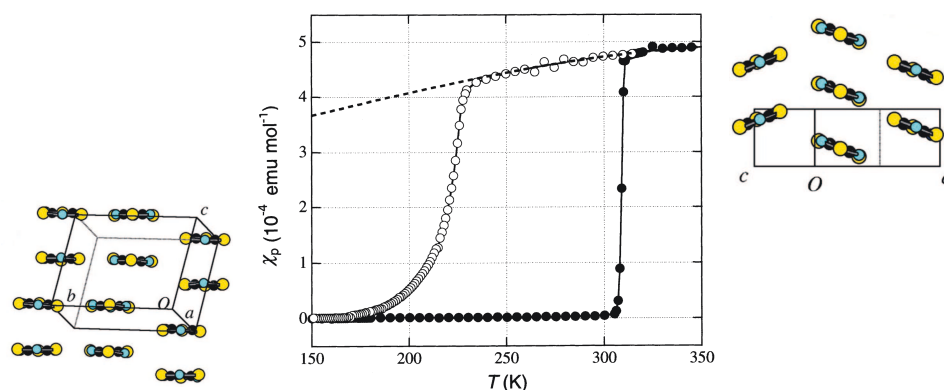


Figure 4.2: Courbe de susceptibilité magnétique de TTTA présentant une grande hystérèse encadrant la température ambiante. [22] L'empilement structural correspondant aux deux structures est également présenté.

Les radicaux organiques adoptent généralement une structure parallèle favorisée par l'empilement π (figure 4.3). Les composés sont caractérisés par la distance R entre les plans (de l'ordre de 3 à 4 Å) et le décalage latéral δ qui va contrôler fortement le recouvrement entre les SOMO. Comme le montre la figure 4.2, la différence principale est la réduction du décalage latéral δ entre les deux formes (figure 4.3). La distance R entre les deux plans évolue peu même si le parallélisme est moins important dans la phase observée à basse température. La diminution du glissement latéral δ affecte la dimensionalité. En effet, à basse température, il y a dimérisation des deux unités adjacentes alors qu'à haute température, l'empilement est régulier et unidimensionnel.

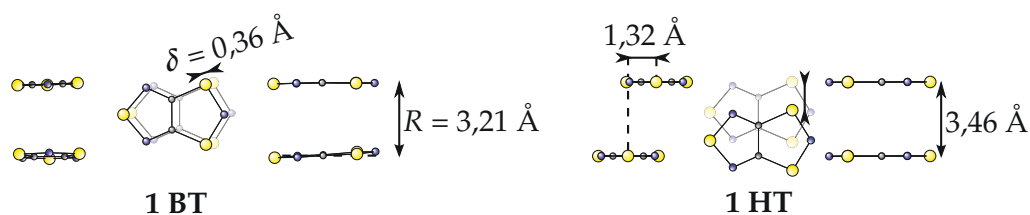


Figure 4.3: Les deux formes observées pour le radical TTTA, à gauche la forme basse température (BT), à droite la structure haute température (HT). Les radicaux sont à une distance R plus courte l'un de l'autre à basse température ($\Delta R = -0,2$ Å) et le décalage latéral diminue fortement ($\Delta \delta = -1,0$ Å).

Nous avons également étudié le radical 8-chloro-4-méthyl-4H-bis[1,2,3]diselenazolo[4,5-b :5,4-e]pyridin-2-ium (SePyr, **2**) [27] pour lequel 8 atomes sont impliqués

dans la SOMO. Ce composé a été synthétisé sous la forme de 4 analogues (**2**, **2***, **2'** et **2''**, voir figure 4.4) pour lesquels la présence de soufre ou de sélénium a été contrôlée. La structure cristallographique est similaire à celle de la phase haute température observée pour TTTA avec des radicaux empilés parallèlement les uns aux autres avec un décalage latéral non nul. Expérimentalement, parmi les 4 analogues synthétisés, **2** et **2*** sont isomorphes ainsi que **2'** et **2''**. Chaque paire cristallise dans un système cristallographique donné.

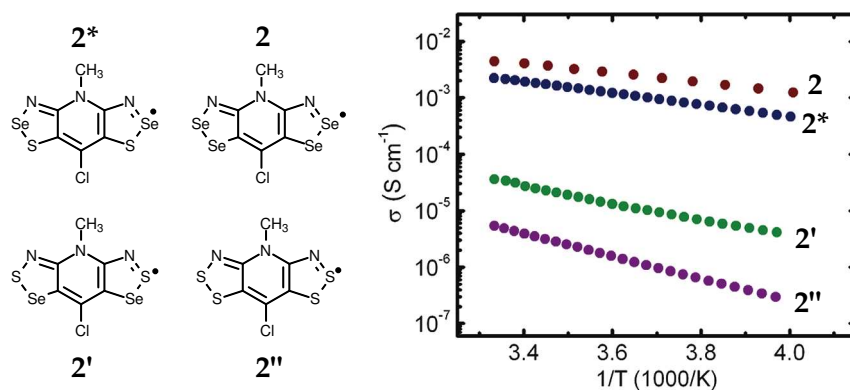


Figure 4.4: Conductance observée pour **2** et ses dérivés. [27] Le composé **2** qui a le plus d'éléments lourds correspond au composé ayant une conductivité maximale.

Comme le montre la figure 4.4, les composés sont semi-conducteurs vu que leur conductivité augmente avec la température. Cette dernière atteint $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le composé **4**. De plus, on constate que :

- Le groupe cristallin conditionne fortement la conductivité puisque les composés isomorphes ont des conductions similaires.
- Le matériau est d'autant plus conducteur qu'il y a d'atomes de sélénium.

De plus, en augmentant la pression, le recouvrement entre les SOMO augmente également, ce qui favorise la conduction. Une série de mesures sur **2** et **2*** ont ainsi montré qu'on observe expérimentalement une conduction de l'ordre du S.cm^{-1} sous une pression de 5 GPa pour le composé **2**.

Les propriétés magnétiques de ces différents analogues ont également été étudiées. Les composés **2'** et **2''** sont paramagnétiques (avec une transition du premier ordre pour **2'** à 100 K caractérisée par un comportement ferromagnétique à basse température et une évolution du décalage latéral δ – voir figure 4.6). Les composés **2** et **2*** sont pour leur part antiferromagnétiques. La constante d'échange magnétique mesurée est respectivement de -128 cm^{-1} et -202 cm^{-1} .

Nous avons voulu ensuite éprouver notre méthode sur un composé pour lequel la SOMO est délocalisée sur de très nombreux sites. Nous nous sommes donc intéressés au composé **3** appelé sulflower pour lequel la SOMO est délocalisée sur

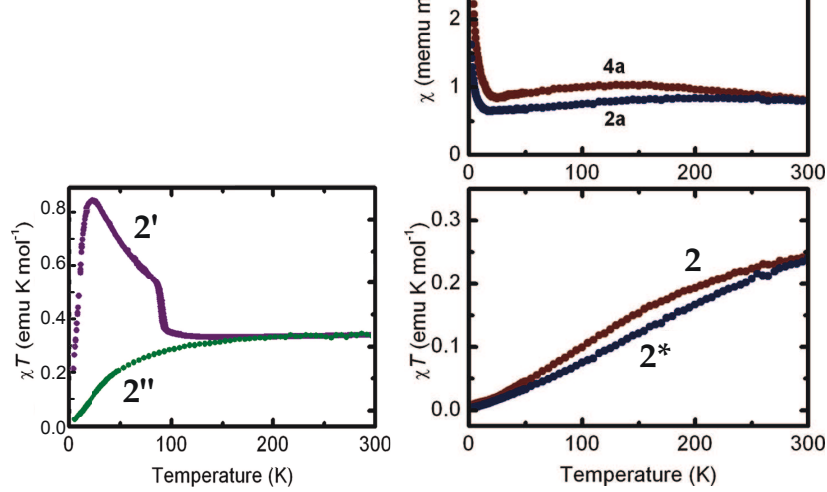


Figure 4.5: Susceptibilité magnétique pour **2** et ses dérivés. [27] Les deux groupes d'isomorphes sont séparés.

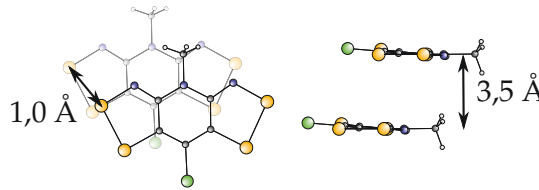


Figure 4.6: Dimère du radical **2** étudié. La distance inter-plan R est de 3,5 Å. Le décalage latéral δ est de 2,21 Å.

20 sites. [26, 35] Bien que le composé ne soit pas synthétisé sous forme radicalaire, leur conductivité est élevée (avec une mobilité électronique). De plus, des expériences de voltamétrie cyclique ont permis d'oxyder ce composé pour obtenir un matériau radicalaire comme un conducteur de type p et peut être utilisé en tant que effet de champ (OFET).

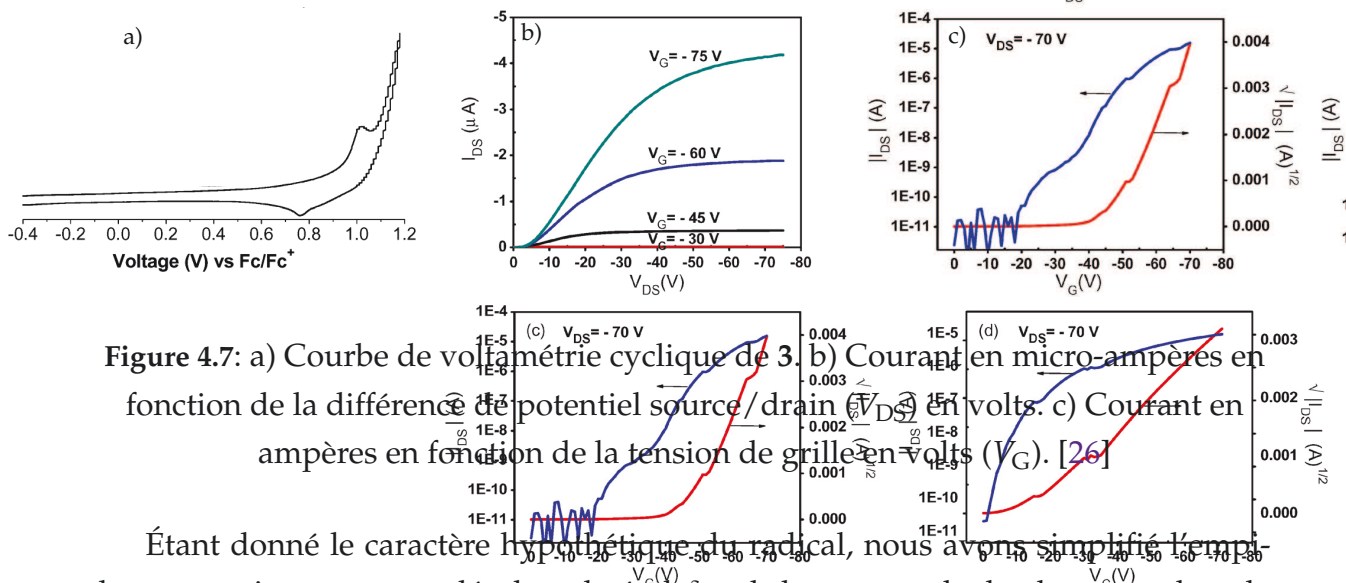


Figure 4.7: a) Courbe de voltamétrie cyclique de **3**. b) Courant en micro-ampères en fonction de la différence de potentiel source/drain (V_{DS}) en volts. c) Courant en ampères en fonction de la tension de grille en volts (V_G). [26]

Étant donné le caractère hypothétique du radical, nous avons simplifié l'empilement en imposant un décalage latéral δ nul dans nos calculs alors que dans la structure observée, il est de 1,69 Å (figure 4.7). Nous avons gardé la distance expérimentale entre les deux radicaux qui est de 3,5 Å.

Pour finir, nous avons également étudié le composé 4 synthétisé par Mandal qui exploite un empilement original grâce à une jonction spiro joignant deux phénalényles. [16]

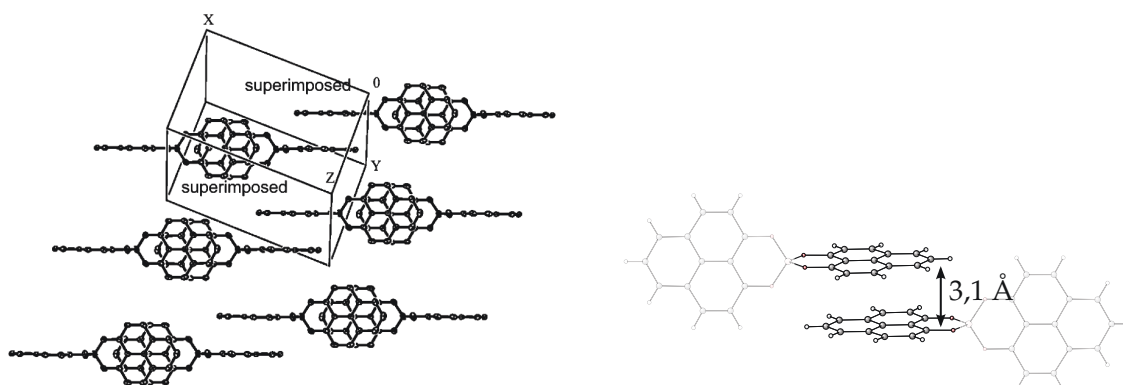


Figure 4.8: Structure du composé synthétisé par Mandal. [16] Les deux cycles phénalényles sont radicalaires. Nous avons simplifié la molécule étudiée pour ne garder que deux phénalényles superposés. Les deux atomes d'oxygène ont été remplacés par des atomes d'hydrogène.

La conductance mesurée est élevée (de l'ordre de $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$) et est attribuée à la possibilité de sauter d'un radical à l'autre via la distance la plus courte au sein de l'empilement. Encore une fois, ce matériau est antiferromagnétique et la valeur de la constante d'échange est estimée à -172 cm^{-1} (figure 4.9). La structure diradicalaire de la molécule complète étant très étendue, l'étude du matériau complet aurait demandé un temps de calcul trop long. Nous nous sommes donc limités à étudier deux cycles phénalényles dans leur structure observée expérimentalement pour pouvoir conclure rapidement. La distance inter-plan R est de $3,1 \text{ \AA}$ (figure 4.8).

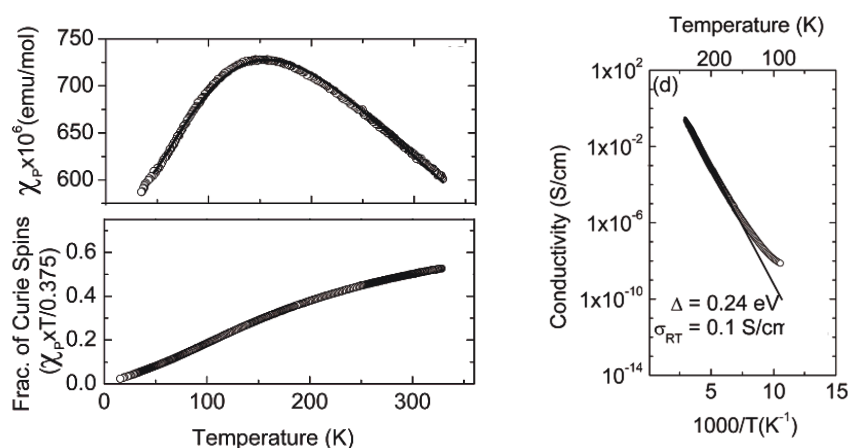


Figure 4.9: À gauche, susceptibilité magnétique en fonction de la température, à droite, conductivité en fonction de la température. [16]

4.2.2 Les résultats

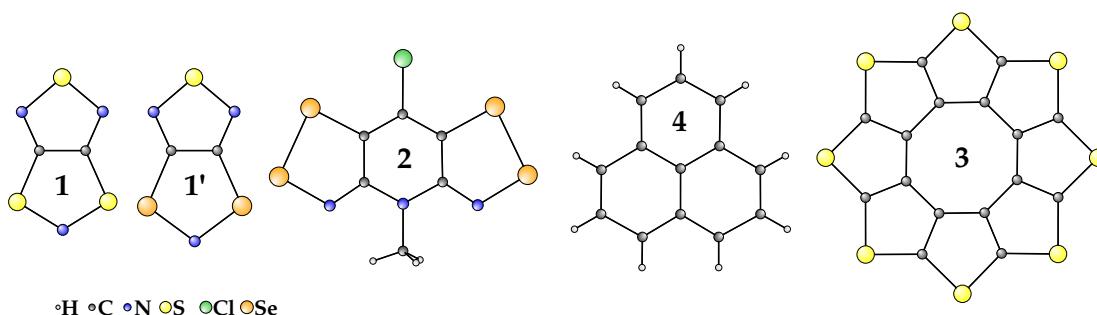


Figure 4.10: Les différents composés étudiés classés par nombre croissant de sites sur lesquels est délocalisée la SOMO. **1** le 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA), **1'** l'analogue au sélénium de TTTA, **2** le 8-chloro-4-méthyl-4H-bis[1,2,3]diselenazolo[4,5-b :5,4-e]pyridin-2-ium, **4** un cycle phénalényl correspondant à l'empilement étudié par Mandal [16], **3** le sulflower étudié pour ses propriétés conductrices et pour lequel un comportement radicalaire est plausible lors de la conduction.

Nous avons ainsi calculé t , K , U à l'aide des hamiltoniens effectifs ainsi que J suite à des calculs de type DDCI avec un CAS(2,2) pour chacun des composés (figure 4.10). Ce travail passe par la description complète (énergie et fonction d'onde) des 4 états de plus basse énergie d'une paire de radicaux. L'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques est résumé dans le tableau 4.1.

Pour le composé **2**, la constante d'échange magnétique calculée correspond à la valeur expérimentale, ce qui valide l'utilisation de la structure en phase gaz pour ce genre de composés. Les différences constatées pour le composé **1** ont déjà été discutées au chapitre 3. Le cas du composé **4** est plus délicat mais sera discuté en détail à la fin du paragraphe. À notre connaissance, il n'y a eu aucun calcul qui puisse permettre de justifier que l'interaction magnétique observée soit bien celle liée à l'empilement parallèle les uns aux autres des phénalényls.

Comme annoncé précédemment, la composante ferromagnétique K est toujours faible comparé à la contribution antiferromagnétique $-4t^2/U$. De plus, K est négatif pour quelques composés, ce qui est théoriquement impossible pour une intégrale d'échange. Cependant, il faut voir que ce sont des valeurs *effectives* de K qui sont mesurées. Elles prennent en compte des effets multi-électroniques d'ordre supérieur et ne sont pas des intégrales d'échange *stricto sensu*.

Sur la gauche du tableau, ce sont les propriétés magnétiques qui sont les plus intéressantes, alors que sur la partie droite, ce sont les propriétés conductrices qui sont mises en avant sur le plan expérimental. Les premières constatations sont simples : aucun composé ne réunit simultanément les conditions précisées à l'équation 4.4.

	1BT	1HT	1'	2	4	3
N	3	3	3	8	6	20
U (cm ⁻¹)	27 593	30 253	30 808	17 290	16 770	9 050
$ t $ (cm ⁻¹)	4 672	1 245	1 983	889	5 639	3 497
K (cm ⁻¹)	-44	5	7	25	-151	0
J (cm ⁻¹)	-2 627	-126	-290	-135	-5 590	-3 797
J_{exp} (cm ⁻¹)		-440 [22]		-128 [27]	-172	
R (Å)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,1	3,5
δ (Å)	0,36	1,32	1,32	2,21		0/1,69 ^a
σ (S.cm ⁻¹) ^b		10 ⁻⁸ [21]		10 ⁻³ [27]	0,2 [16]	0,39 [26]

^a Valeur expérimentale

^b Ces valeurs dépendent de la méthode de mesure et sont effectuées sur la molécule neutre pour 4.

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

Discussion sur U

Cependant, U diminue tout de même avec le nombre de sites N . Pour le composé 3, la condition de conduction détaillée à l'équation (4.3) est satisfaite. Le composé 3 ne vérifie pourtant pas la condition sur le magnétisme malgré la forte délocalisation dans la SOMO. Deuxièmement, t varie fortement avec δ et est très sensible à la structure.

Asymptotiquement, il y a bien une diminution de U avec N . En effet, l'orbitale simplement occupée peut se décomposer sur la base des orbitales atomiques des N sites :

$$\phi_j = \sum_i c_{j,i} \chi_i \quad (4.5)$$

Les coefficients $c_{j,i}$ évoluent comme $1/\sqrt{N}$ pour satisfaire à la condition de normalisation.

Le terme bi-électronique de répulsion coulombienne peut alors se réécrire :

$$U = \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r} | \phi_k \phi_l \rangle = \sum_{m,n,p,q} c_{i,m} c_{j,n} c_{k,p} c_{l,q} \langle \chi_m \chi_n | \frac{1}{r} | \chi_p \chi_q \rangle \quad (4.6)$$

$$\approx \sum_{m=1}^N c_{i,m} c_{j,m} c_{k,m} c_{l,m} \langle \chi_m \chi_m | \frac{1}{r} | \chi_m \chi_m \rangle \quad (4.7)$$

$$\propto N \times \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \right)^4 \langle \chi_m \chi_m | \frac{1}{r} | \chi_m \chi_m \rangle = \frac{1}{N} \langle \chi_m \chi_m | \frac{1}{r} | \chi_m \chi_m \rangle \quad (4.8)$$

Dans la somme, seuls les termes pour lesquels $m = n = p = q$ ont une contribution non négligeable. Ils correspondent au fait de localiser les électrons sur un unique atome. Nous en déduisons que le terme de répulsion coulombienne a un comportement asymptotique en $1/N$. Une estimation du nombre de sites nécessaires pour satisfaire le critère sur U défini à l'équation 4.4 montre qu'il en faudrait une soixantaine pour avoir une délocalisation au sein de la SOMO suffisante. Si cette approche reste envisageable, [36, 37] la taille de l'objet à synthétiser devient très supérieure à celle des radicaux actuellement utilisés. Cela représente alors de nouveaux enjeux expérimentaux.

Les mesures expérimentales de U sont généralement faites par voltamétrie cyclique en solution où la valeur de U est déduite des potentiels d'oxydation et de réduction du radical en solution. Ces mesures étant faites en solution, on pouvait se demander si l'empilement cristallin peut jouer un rôle sur la valeur de la répulsion coulombienne. Les calculs sur 1HT et 1BT confirment bien que U dépend essentiellement de la structure chimique du radical et peu de l'empilement cristallin. Le fait de pouvoir utiliser les méthodes électrochimiques pour mesurer U est ainsi validé, même si l'effet du solvant peut toujours être discuté.

Discussion sur t

La comparaison entre les composés **1** et **1'** montre que la valeur de U est peu modifiée. La répulsion coulombienne est peu changée malgré que les orbitales du sélénium soient plus diffuses. Leur extension spatiale affecte cependant directement la valeur de $|t|$ puisque il y a une augmentation de presque 60% entre le composé à base de soufre et celui à base de sélénium. La plus grande extension spatiale des orbitales d'éléments lourds s'avère ainsi plus importante pour t qu'elle ne l'est pour U . De même, la valeur de t évolue très fortement d'un composé à l'autre. Le contrôle de l'intégrale de saut s'avère ainsi bien plus dépendant de la structure cristallographique finale que de la constitution chimique du radical utilisé. En effet, pour le composé **2**, l'utilisation de sélénium est contrebalancée par un décalage latéral δ élevé. Le recouvrement entre les SOMO de deux unités adjacentes s'en trouve réduit, ce qui est directement visible à l'aide de la valeur de t . Dans une vision optimiste, cette valeur est largement contrôlable par la mise en forme des unités radicalaires.

4.3 Vers des matériaux plus complexes

Si la multifonctionnalité semble difficile à atteindre suite à ces premières constatations, l'analyse des résultats pour le composé **4** a été plus surprenante. La valeur

de la constante d'échange diffère de plusieurs ordres de grandeur avec celle constatée expérimentalement. La simplification de la structure spiro à une simple superposition de deux phénalényles est certes incriminable, mais l'écart est tel qu'il ne peut expliquer seul cette différence.

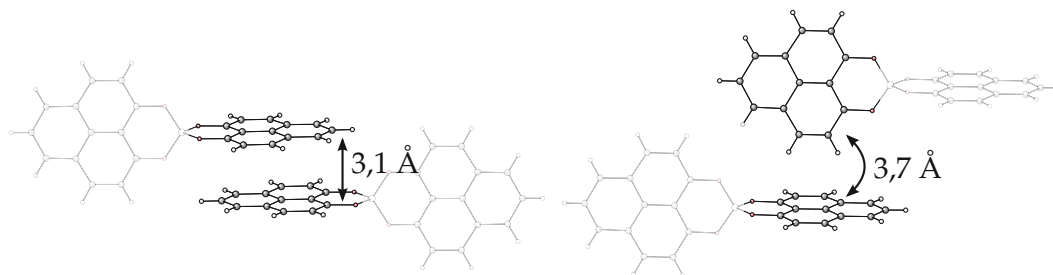


Figure 4.11: Simplification de la structure du composé **4**. La deuxième structure montre l'autre interaction possible qui pourrait être à l'origine des propriétés magnétiques.

En effet, le composé **4** est le seul pour lequel la distance R séparant les deux composés est aussi courte : 3 Å au lieu des 3,5 à 3,7 Å constatés pour tous les autres radicaux. Comme le raccourcissement de cette distance augmente fortement le recouvrement entre les orbitales, il se traduit par une valeur de t très élevée. Mécaniquement, cela implique une très forte composante antiferromagnétique à la constante d'échange magnétique J . L'examen de la structure cristallographique permet de constater qu'il y a une autre unité située à environ 3,5 Å et qui est perpendiculaire à une des unités phénalényles. Cela suggère que le recouvrement est plus faible. Nous avons ainsi considéré la possibilité de générer un autre réseau d'interaction d'échange. Nous avons effectué les calculs pour cette autre configuration, et dans ce cas, bien que non nulle, la constante d'échange magnétique est beaucoup plus faible que celle mesurée expérimentalement : -5 cm^{-1} au lieu de -172 . Encore une fois, les calculs ont été menés sur une structure simplifiée, ce qui empêche de pouvoir comparer quantitativement les résultats expérimentaux et les grandeurs calculées. Cependant, ils nous ont permis de proposer une stratégie novatrice pour les expérimentateurs en se basant sur ces calculs.

En effet, l'ensemble des calculs nous a permis de voir que la multifonctionnalité pour un radical organique purement unidimensionnel restait un défi extrêmement difficile à surmonter. Cependant, nous avons proposé un modèle bidimensionnel dans lequel il y aurait deux types d'interactions correspondant à deux types d'interactions différentes. Pour cela, nous avons avancé quelques règles qualitatives :

- Continuer à utiliser une SOMO fortement délocalisée pour diminuer U autant que possible et favoriser la conduction.

- Développer une direction dans laquelle l'empilement de radicaux est plutôt compact afin d'avoir un fort recouvrement et donc une forte valeur de t afin de favoriser la conduction. L'utilisation d'éléments lourds permet d'accroître cette valeur.
- Développer des interactions dans une direction orthogonale à celle exploitée pour la conduction. Ceci afin d'avoir des interactions magnétiques suffisantes pour que la constante d'échange magnétique soit dans une gamme exploitable à température ambiante. Dans ce cadre, il faut développer une intégrale de saut t' qui soit beaucoup plus faible pour ne pas « saturer » l'interaction anti-ferromagnétique (figure 4.12).

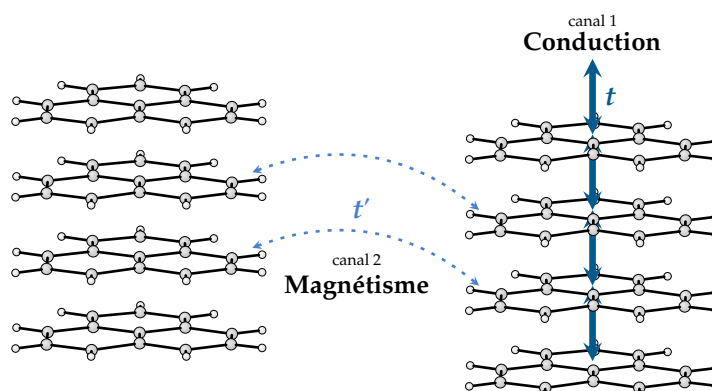


Figure 4.12

Avec ce travail, nous avons donc pu fournir des résultats de manière *quantitative* pour appuyer des règles *qualitatives* formulées par les expérimentateurs. Nous avons ainsi pu discuter de la pertinence des approches envisagées pour obtenir des composés multifonctionnels tout en proposant une manière de surmonter les obstacles rencontrés au cours de l'étude.

Un premier pas vers la conduction a été franchi. Nous avons ici cherché à travailler à l'échelle macroscopique, mais la compétition entre échanges électroniques *intra* et *inter* moléculaires a été soulignée. Nous avons ainsi pu comprendre quelques enjeux théoriques et nous approprier pleinement les outils de chimie quantique pour pouvoir passer à un modèle paramétré de conduction à travers une jonction moléculaire. En effet, l'apport des méthodes basées sur la fonction d'onde repose sur la grande quantité de paramètres extractibles de manière simple et directe à partir des calculs menés. Cette méthode repose simultanément sur une spectroscopie précise et une fonction d'onde riche en contenu physique. Nous allons ainsi exploiter ces paramètres pour pouvoir comprendre leur influence sur la conduction à travers une jonction moléculaire.

4.4 Publication

Dans ce travail, j'ai réalisé les calculs sur les composés 1, 1' et 4. J'ai écrit un programme pour calculer les paramètres effectifs de trois manières différentes (Bloch, Des Cloizeaux et Gram-Schmidt) en dimension n quelconque. J'ai créé les figures de l'article et aidé à la rédaction globale, surtout en détaillant les points techniques des calculs. J'ai également échafaudé la conclusion scientifique de l'article en me basant sur les calculs effectués sur le composé 4. Les calculs pour le composé 2 ont été effectués par Jean-Baptiste Rota et ceux sur le composé 3 par Mikaël Képénékian. La rédaction a été essentiellement effectuée par Boris Le Guennic et Vincent Robert.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6657–6661

www.rsc.org/pccp

PAPER

Magnetic and conduction properties in 1D organic radical materials: an *ab initio* inspection for a challenging quest

Martin Vérot,^a Jean-Baptiste Rota,^a Mikaël Kepenekian,^{ab} Boris Le Guennic^a and Vincent Robert^{*ac}

Received 12th October 2010, Accepted 11th February 2011

DOI: 10.1039/c0cp02124e

The chemical control of magnetic and conduction properties for organic radicals is mainly based on t , the resonance integral, and U , the on-site repulsion, used in the Hubbard model. A qualitative analysis based on the competition between the kinetic and the Coulomb contribution, and the expression of the magnetic exchange coupling suggests that U should be roughly 800 cm^{-1} while the resonance integral $|t|$ should be 200 cm^{-1} to reach bifunctionality. *Ab initio* wavefunction-based calculations allowed us to quantitatively measure those quantities for several organic materials considered as 1D systems starting from their reported crystal structures. The extraction of t and U parameters from the exchange coupling constants between neighbouring radicals allowed us to anticipate a possible metallic behaviour. Finally, the impact of chemical changes in the constitutive units is measured to rationalize the macroscopic behaviour modifications. It is shown that the intriguing regime characterized by simultaneous itinerant and localized electrons might be achieved by molecular engineering.

1. Introduction

The magnetic properties of organic radical crystals have been much studied over the last decade. Ever since the discovery of the spin-Peierls transition in the antiferromagnetic chain of tetrathiofulvalene ions,¹ such architectures have received considerable interest, in particular in the field of multifunctionality. Such materials that exhibit both conductive and magnetic behaviours have been mostly built upon inorganic anion and organic radical cation lattices.² More recently, neutral organic radicals have been pursued as possible building blocks, with milestone achievements in the field of thiazyl radicals.³ In particular, the ability of these radicals to grow wide hysteresis loops has been demonstrated.^{4,5} Whereas many organic radicals tend to σ -dimerize, a mechanism which suppresses the expected electroactive character, heteroatom radicals holding highly delocalized spin distributions resist such tendency. These species have recently received particular attention because of their stability, ligand and donor/acceptor characters, not to mention their ability to grow three-dimensional organic networks.^{6–11} In this respect, such radicals are promising candidates for the design of both conducting and magnetic materials with spintronic purposes.

While some intrinsic problems must be overcome to settle the desired multifunctional character, synthetic routes are governed by the tuning of two main parameters: (i) the resonance integral t which controls the bandwidth $W = 4|t|$ for a 1D system, and (ii) the on-site Coulomb repulsion U . The competition between these physical parameters is known to control not only the metallic behaviour but also the nature (ferromagnetic or antiferromagnetic) of the magnetic interactions.

Whereas t is a characteristic of the kinetic energy, U accounts for the electron–electron interactions. The t/U ratio measures the delocalisation of the wavefunction as soon as correlation effects are turned on. In a strictly 1D system ruled by the Hubbard Hamiltonian, a non-zero charge gap appears as soon as the on-site repulsion U is strictly positive.¹² It is known that the gap behaviour is controlled by the ratio $4|t|/U$. In the large $4|t|/U$ regime, the gap is finite, but so small that the temperature is higher than this energy scale. It has been shown that starting from a 1D system, a metallic state can emerge when the interchain resonance integrals exceed the small charge gap.^{13–16} Thus, one can expect the system to exhibit conduction properties. In contrast, in the $U > 4|t|$ regime, the gap behaves as $U + 4t$ and the system as an insulator. Experimentally, U is usually extracted from electrochemical measurements¹⁷ which do not include the important crystal packing constraints. Thus, the relevance of such extraction might be questionable. In contrast, t is traditionally computed from extended Hückel theory calculations, somehow underestimating the importance of electron–electron interactions.^{17,18}

In this work, a series of radical-based compounds is studied to elucidate the possibility to merge magnetic and conduction

^a Université de Lyon, Laboratoire de Chimie, CNRS – Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69007 Lyon, France.
E-mail: vincent.robert@ens-lyon.fr

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

^c Laboratoire de Chimie Quantique, Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

properties. There is an apparent contradiction between the need for delocalized electrons to produce conductivity, and a magnetic regime which is associated with localized electrons. In this respect, a quantitative evaluation of the resonance and on-site integrals would be useful to qualitatively anticipate the macroscopic behaviour following a “bottom-up” construction of the crystals.

First, a qualitative regime defining the t and U parameters is derived from the kinetic and Coulomb competition, and the exchange coupling constant J expressed in terms of t and U .

All the selected materials are considered as unidimensional antiferromagnetically coupled $S = 1/2$ chains where the only relevant interaction involves nearest neighbours. Thus, by exploiting *ab initio* wavefunction-based calculations performed upon the low-energy spin states of pairs of radicals, the t and U parameters are calculated and compared to address the importance of several factors. Indeed, one may wonder how much chemical modifications, structural changes within the individual units and crystallographic packings are likely to modify the conduction and magnetic properties. Our goal is to go beyond structure-exchange coupling correlations which have been previously reported in the literature¹⁸ and to simultaneously evaluate t and U parameters.

Since the chemical nature, and the delocalization extent of the spin densities should control the t and U values, synthetic

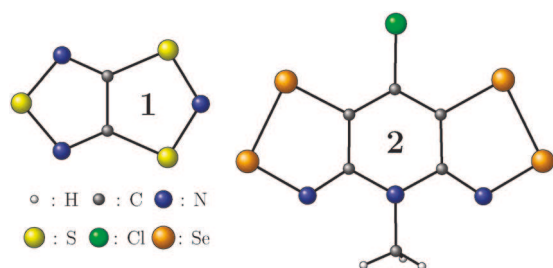


Fig. 1 Constitutive units of radical-based materials: 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) radical **1** and 8-chloro-4-methyl-4H-bis[1,2,3]diselenazolo[4,5-b:5,4-e]pyridin-2-ium (SePyr radical) **2**.

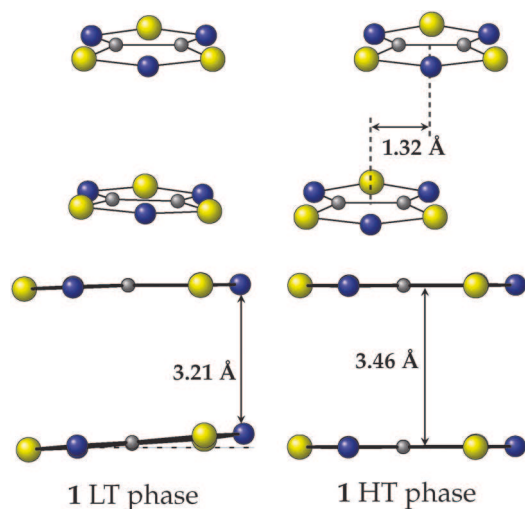


Fig. 2 LT and HT slipped packings of **1**.⁴ In **2**, a more pronounced 2.21 Å slipping is observed.

radical-based crystals **1** and **2** (see Fig. 1) were identified as good candidates to perform such inspection. If **1** is a Mott insulator,¹⁹ **2** is found to be a conductor through activation.¹⁸ Interestingly, low- and high-temperatures (LT, HT) X-ray data are available for **1**, reflecting a slippage phenomenon (see Fig. 2). To complement our inspections upon these reported materials, we also examined some promising candidates affording an expansion of the spin density.

2. Merging conduction and magnetic properties

Let us first examine the challenging quest of merging magnetic and conduction properties in low-dimensional systems using qualitative arguments. In order to achieve multifunctionality, the leading resonance integral $|t|$ should be sufficiently large to produce delocalized electrons while U should be reduced to prevent the Mott insulator regime,

$$W \approx 4|t| \approx U. \quad (1)$$

Let us recall at this stage that in a 1D system $W = 4|t|$, but the charge gap does not vanish unless the on-site Coulomb repulsion U is strictly zero.

Once this conduction criterion is fulfilled, one may wonder how much local properties such as magnetism are compatible. The exchange coupling constant $J = 2K - 4t^2/U$ which governs the singlet/triplet splitting in the dimeric units is generally found to be negative with $-4t^2/U$ as the leading contribution. Even though LT ferromagnetic orderings are scarce,^{20,21} interesting magnetic properties are still reachable if $|J|$ competes with room-temperature, *i.e.*

$$\frac{4t^2}{U} \approx kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}. \quad (2)$$

This qualitative inspection conditioning multifunctionality leads to

$$|t| \approx 200 \text{ cm}^{-1} \quad \text{and} \quad U \approx 800 \text{ cm}^{-1}. \quad (3)$$

It is to be mentioned that such U value is very small as compared to reported ones in similar organic radical-based compounds ($U \approx 25000 \text{ cm}^{-1}$).²² We wanted to examine this particularly demanding regime in detail for a series of organic-based materials. Thus, the on-site repulsion and resonance integrals were extracted from *ab initio* calculations.

3. *Ab initio* calculations

Considering the presence of two unpaired electrons in a dimeric unit, three singlets and a single triplet low-lying spin states are anticipated. Useful information can be extracted from these singlets and triplet wavefunctions determined by means of *ab initio* calculations. Indeed, through the projection of the lowest eigenstates onto the valence model space, the effective Hamiltonian theory allows for a rigorous quantification of the effective parameters t , U and K .²³ The Bloch theory establishes a procedure to build up the effective Hamiltonian represented in the model space spanned by the neutral and ionic determinants. From the knowledge of the four DDCI eigenvalues and their normalized projections over the model space, one can build up the 4×4 matrix of the Bloch effective

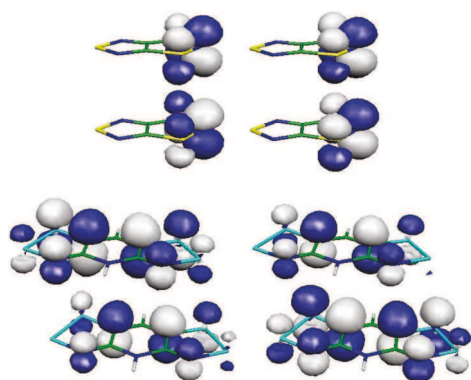


Fig. 3 CAS[2,2] magnetic orbitals of the TTTA dimer **1** (top) and the SePyr dimer **2** (bottom).

Hamiltonian.^{22–24} As this Hamiltonian is non Hermitian, we averaged the effective hopping and exchange parameters to define t , U and K unambiguously. Thus, to bridge the gap between experimental solid-state observations and expectations, complete active space self-consistent field (CASSCF) calculations including 2 electrons in 2 molecular orbitals (CAS[2,2]) were performed upon dimers using the Molcas 7.2 package.²⁵ As expected, the magnetic orbitals are the in-phase and out-of-phase linear combinations of the singly-occupied orbitals (SOMOs, see Fig. 3).

Carbon, sulfur, nitrogen and selenium atoms were described with ANO RCC-type DZP basis sets. A minimal basis set (8s)/[1s] was used for hydrogen atoms. Chlorine atoms and methyl groups were replaced by hydrogen atoms to reduce the computational cost. Beyond this CAS-CI level, the important electron–electron interactions were explicitly treated in the Difference Dedicated CI (DDCI) framework²⁶ implemented in the CASDI code.²⁷ Screening effects are then included since they are known to strongly influence the on-site repulsion. The procedure used has been described previously in the literature and leads to quantitative estimations of the singlet/triplet splittings J .^{22,23} Magnetic properties are known to be very sensitive to structural modifications. Thus, the interplanar distances in **1** (3.41 and 3.47 Å in the LT and HT phases, respectively) and **2** (3.71 Å) were taken from X-ray data for all our computations. Let us recall that the nearest-neighbour dimers are shifted one with respect to the other by 1.32 Å and 2.21 Å in the HT phase of **1** and **2**, respectively (see Fig. 2). Since a temperature-independent exchange coupling constant is available in **2**, the relevance of our calculations was investigated on that particular system. In particular the importance of the environmental effects accounting for the rest of the crystal was estimated at this stage.

4. Results and discussion

Using the effective Hamiltonians theory, t , U and K integrals were extracted from the singlets and triplet wavefunctions analysis. These values are summarized in Table 1.

Let us first concentrate upon systems **1** and **2**. The exchange constant J in **2** is calculated to be -135 cm^{-1} , a value which is in very good agreement with the experimental one -128 cm^{-1} .⁴ Such observation validates the DDCI approach for this class

Table 1 Averaged $|t|$, U and K parameters (cm^{-1}) in dimeric units based on **1–3** radicals and in the dimeric model **1'**

	1 LT	1 HT	1'	2	3
$ t $	4 672	1 245	1 847	889	3 497
U	27 593	30 253	30 877	17 290	9 050
K	–44	5	20	25	0

of compounds which can be used as a tool to anticipate magnetic and conduction properties. Besides, these gas phase calculations suggest that environmental effects can be ignored. This observation is consistent with a negligible influence of the Madelung field arising from the neighbouring neutral radicals as recently reported.²⁸ Such a scenario is evidently different from the one observed in materials holding counter-ions or polar entities where the environment is likely to deeply modify the low-energy spectroscopies.^{29,30}

As stated before, $2K$ is generally smaller than $4t^2/U$, stressing the difficulty to produce ferromagnetic interactions. Besides, we confirm that the resonance integral t is very sensitive to the crystal packing since the temperature-induced slippage results in a significant reduction of $|t|$ in **1**. As expected, any estimation of $|t|$ should explicitly take into account this phenomenon. From this preliminary inspection upon **1** and **2**, the critical regime $t \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ is not reached. One should note that the LT phase of **1** does not meet any of the initial criteria (1) and (2).

Special attention was then paid to the competition between the chemical nature of the hetero-atoms and the number of sites involved in the unpaired electron delocalization. Thus, we performed calculations on **1'**, a hypothetical analog of the HT **1** structure where the two sulfur atoms were replaced by selenium ones with adapted Se–C and Se–N distances. The comparison between these sulfur and selenium analogs is indeed instructive. First, $|t|$ increases by a factor of 1.5, a reflection of the enhanced overlap between the SOMOs. In contrast, U , which is consistent with previous DFT-based calculations,³¹ is almost unchanged despite the more diffuse character of the selenium orbitals. As an important conclusion arising from the **1** LT, **1** HT, and **1'** systems, the large U value is neither affected by the crystal packing, nor by the hypothetical chemical change. Such observation justifies the previous evaluation of U based on electrochemical measurements.¹⁷

Some favorable scenario might be anticipated as the number of atoms involved in the delocalization increases. Such behaviour can be rationalized using the on-site Coulomb repulsion definition $U = (aa,aa)$ where a stands for the SOMO. Indeed, the latter being delocalized over N atomic orbitals, U reads $\sum_{ijkl} c_{ia} c_{ja} c_{ka} c_{la} (ij,kl)^\dagger$ where the amplitudes c_{ia} grow as the normalization factor $1/\sqrt{N}$. Evidently, the leading contributions in the summation are the atomic ones, *i.e.* $i = j = k = l$. From this inspection, the asymptotic behaviour of U is $1/N$. As seen in Table 1, the extension of the delocalization in **2** greatly favors a reduction of U as compared to **1**. Unfortunately, the experimental packing in this selenazyl material leads to a drop of the resonance integral. Even though the exchange coupling constants in **1** HT and **2** are

$$^\dagger (ij,kl) = \int i(1)j(1)\frac{1}{r_{12}}k(2)l(2)dr_1dr_2$$

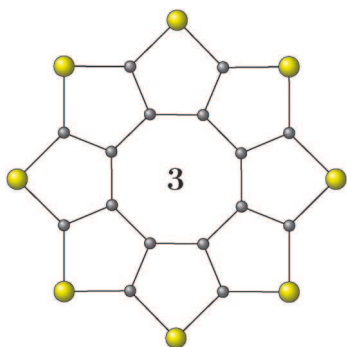


Fig. 4 Sulflower compound 3.

small enough (experimentally -440 cm^{-1} and -128 cm^{-1} , respectively)^{4,18} to exploit magnetic properties, the bandwidth W remains too small to offset the calculated U values.

Finally, considering the importance of macrocycles in organic electronics, carbon–sulfur compounds, porphyrins or phthalocyanins have attracted our attention.^{32–35} In particular, it has been suggested that unusual electronic and magnetic properties in sulflower-based crystal structures (see Fig. 4) should be anticipated³⁶ with holes playing an important role for conduction.³⁷ The presence of radical moieties is expected in such materials. Thus, similar calculations were performed upon a dimer of the octathio[8]circulene **3** compound considered as a cationic radical. Since our previous evaluations demonstrate that the on-site repulsion is not affected by the slippage, we used a hypothetical C_8 -symmetry starting from the reported crystal structure.³⁸ Compound **3** turns out to be of particular interest since the Mott criterion is finally fulfilled ($W/U \approx 1.5$). Unfortunately, the $U \approx 800\text{ cm}^{-1}$ regime is not reached (see Table 1), still disposing of the bifunctional character.

Therefore, strictly-1D systems which demand a large $4|t|/U$ ratio (*i.e.* vanishingly small charge gap) to exhibit both properties seem very difficult to fabricate. Indeed, the existence of a single resonant channel is incompatible with the typical on-site repulsion energies.

Consequently, by increasing the dimensionality of radical packings, different contacts might give rise to distinctive conduction and magnetic channels with large and small resonance integrals, respectively. Besides, the existence of at least two

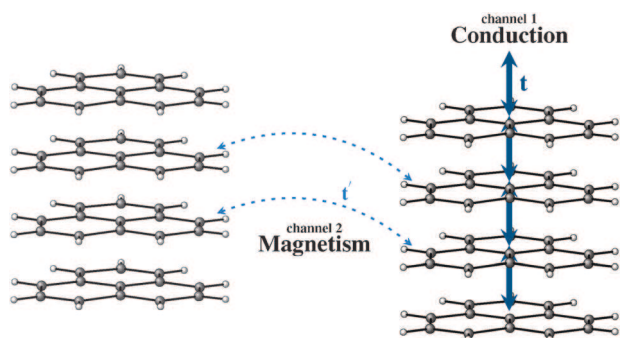


Fig. 5 Beyond 1D materials: multiple resonant channels to achieve conduction and magnetic properties. The t channel arising from the strong overlap affords for conduction whereas the weaker one t' gives rise to magnetic properties.

interchain hopping integrals is likely to generate metallic state.¹⁶ For the latter, one can think of weak bond interactions which are frequently used as structuring agents in 3D materials. Moreover, it has been shown that H-bonds are likely to generate spin-coupled magnetic networks.³⁹ This favorable scenario is depicted in Fig. 5 where several resonant channels along with extended rings can be considered for the present quest.

5. Conclusion

In summary, we quantitatively investigated the possibility to generate magnetic and conductive properties for different radical families. As expected, the size of the building blocks directly controls the on-site Coulomb repulsion parameters, whereas the chemical nature of the spin-holders and crystal packing seems to be less important. On the opposite, the resonance integral is very sensitive to these elements. Such approach aims at demonstrating that the intrinsic constraints arising from a simultaneous demand for localization and delocalization seem to be unreachable with 1D crystal packings. However, efforts should be devoted to the preparation of extended radicals to simultaneously decrease U while multifunctionality may be settled through several resonant channels. Our work emphasizes the importance of a strong interplay between experimentalists and theoreticians in the preparation of original multifunctional materials.

Acknowledgements

This work was developed within the “fdp magnets” project (ANR-07-JCJC-0045-0). The authors thank J.-P. Malrieu for helpful discussions and M. Tsuchiizu for enlightening remarks.

References

- 1 S. Kagoshima, H. Anzai, K. Kajimura and T. Ishiguro, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1975, **39**, 1143–1144.
- 2 E. Coronado and P. Day, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5419–5448.
- 3 J. M. Rawson, A. Alberola and A. Whalley, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2560–2575.
- 4 W. Fujita and K. Awaga, *Science*, 1999, **286**, 261–262.
- 5 J. L. Brusso, O. P. Clements, R. C. Haddon, M. E. Itkis, A. A. Leitch, R. T. Oakley, R. W. Reed and J. F. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8256–8265.
- 6 J. B. Rota, L. Norel, C. Train, N. Ben Amor, D. Maynaud and V. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10380–10385.
- 7 R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. K. Thompson and T. M. Barclay, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8077–8078.
- 8 J. Jornet, M. Deumal, J. Ribas-Ariño, M. J. Bearpark, M. A. Robb, R. G. Hicks and J. J. Novoa, *Chem.–Eur. J.*, 2006, **12**, 3995–4005.
- 9 K. E. Preuss, *Dalton Trans.*, 2007, 2357–2369.
- 10 M. Kepenekian, B. Le Guennic, K. Awaga and V. Robert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 6066–6071.
- 11 L. Norel, L. Chamoreau and C. Train, *Polyhedron*, 2010, **29**, 342–348.
- 12 E. H. Lieb and F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **20**, 1445–1448.
- 13 S. Biermann, A. Georges, A. Lichtenstein and T. Giamarchi, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 276405.
- 14 T. Giamarchi, S. Biermann, A. Georges and A. Lichtenstein, *J. Phys. IV*, 2004, **114**, 23–28.
- 15 C. Berthod, T. Giamarchi, S. Biermann and A. Georges, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 136401.
- 16 M. Tsuchiizu, Y. Suzumura and C. Bourbonnais, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 126404.

-
- 17 S. K. Pal, M. E. Itkis, F. S. Tham, R. W. Reed, R. T. Oakley and R. C. Haddon, *Science*, 2005, **309**, 281–284.
- 18 A. A. Leitch, X. Yu, S. M. Winter, R. A. Secco, P. A. Dube and R. T. Oakley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7112–7125.
- 19 K. Awaga, T. Tanaka, T. Shirai, Y. Umezono and W. Fujita, *C. R. Chim.*, 2007, **10**, 52–59.
- 20 C. M. Robertson, A. A. Leitch, K. Cvrkalj, D. J. T. Myles, R. W. Reed, P. A. Dube and R. T. Oakley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14791–14801.
- 21 K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, T. Nakamura and M. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **195**, 21–24.
- 22 J. B. Rota, B. Le Guennic and V. Robert, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1230–1237.
- 23 C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu and R. Caballol, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 3985–4000.
- 24 C. Bloch, *Nucl. Phys.*, 1958, **6**, 329.
- 25 G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.*, 2003, **28**, 222.
- 26 J. Miralles, O. Castell, R. Caballol and J. P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 1993, **172**, 33–43.
- 27 N. Ben Amor and D. Maynau, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **286**, 211–220.
- 28 C. S. Clarke, J. Jornet-Somoza, F. Mota, J. J. Novoa and M. Deumal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 17817–17830.
- 29 B. Le Guennic, S. Borshch and V. Robert, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 11106.
- 30 M. Kepenekian, B. Le Guennic and V. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 11498–11502.
- 31 K. Ohno, Y. Noguchi, T. Yokoi, S. Ishii, J. Takeda and M. Furuya, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 1820–1824.
- 32 J. Drechsel, B. Männig, F. Kozłowski, M. Pfeiffer, K. Leo and H. Hoppe, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 244102.
- 33 F. C. Grozema, C. Houarner-Rassin, P. Prins, L. D. A. Siebbeles and H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 13370–13371.
- 34 G. Sedghi, K. Sawada, L. J. Esdaile, M. Hoffmann, H. L. Anderson, D. Bethell, W. Haiss, S. J. Higgins and R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8582–8583.
- 35 A. A. Kocherzhenko, S. Patwardhan, F. C. Grozema, H. L. Anderson and L. D. A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5522–5529.
- 36 T. Fujimoto, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa and K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15790–15791.
- 37 A. Dadvand, F. Cicoira, K. Y. Chernichenko, E. S. Balenkova, R. M. Osuna, F. Rosei, V. G. Nenajdenko and D. F. Perepichka, *Chem. Commun.*, 2008, 5354–5356.
- 38 K. Y. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko, E. S. Balenkova and V. G. Nenajdenko, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 7367–7370.
- 39 B. Le Guennic, N. Ben Amor, D. Maynau and V. Robert, *J. Chem. Theor. Comput.*, 2009, **5**, 1506–1510.

Bibliographie

- [1] Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J.-P.; Caballol, R. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*, 3985–4000.
- [2] Ohno, K.; Noguchi, Y.; Yokoi, T.; Ishii, S.; Takeda, J.; Furuya, M. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1820–1824.
- [3] Coulaud, E.; Guihéry, N.; Malrieu, J.-P.; Hagebaum-Reignier, D.; Siri, D.; Ferré, N. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 114106.
- [4] Scriven, E.; Powell, B. J. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 104508.
- [5] Mott, N. F. *Proceedings of the Physical Society. Section A* **1949**, *62*, 416–422.
- [6] Durganandini, P. *Physical Review B* **2006**, *73*, 115316.
- [7] Rota, J.-B.; Le Guennic, B.; Robert, V. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1230–1237.
- [8] Itkis, M. E. *Science* **2002**, *296*, 1443–1445.
- [9] Hicks, R. G. *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 189–191.
- [10] Fujita, W.; Matsuzaki, H.; Okamoto, H. *Physical Review B* **2002**, *65*, 064434.
- [11] Yan, B.; Cramen, J.; McDonald, R.; Frank, N. L. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 3201.
- [12] Ratera, I.; Veciana, J. *Chemical Society Reviews* **2011**, *41*, 303–349.
- [13] Lee, J.; Lee, E.; Kim, S.; Bang, G. S.; Shultz, D. A.; Schmidt, R. D.; Forbes, M. D. E.; Lee, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 4414–4418.
- [14] Suzuki, S.; Furui, T.; Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 15908–15910.
- [15] Kubo, T.; Katada, Y.; Shimizu, A.; Hirao, Y.; Sato, K.; Takui, T.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Haddon, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 14240–14243.
- [16] Mandal, S. K.; Samanta, S.; Itkis, M. E.; Jensen, D. W.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Tham, F. S.; Donnadieu, B.; Haddon, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 1982–1994.
- [17] Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakushi, K.; Ouyang, J. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 1619–1620.
- [18] Hicks, R. G. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2007**, *5*, 1321–1338.
- [19] Mukai, K.; Nuwa, M.; Morishita, T.; Muramatsu, T.; Kobayashi, T. C.; Amaya, K. *Chemical Physics Letters* **1997**, *272*, 501–505.

- [20] Train, C. ; Norel, L. ; Baumgarten, M. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 2342–2351.
- [21] Awaga, K. ; Tanaka, T. ; Shirai, T. ; Umezono, Y. ; Fujita, W. *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 52–59.
- [22] Fujita, W. ; Awaga, K. *Science* **1999**, *286*, 261–262.
- [23] Rawson, J. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *189*, 135–168.
- [24] Rawson, J. M. ; Alberola, A. ; Whalley, A. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2560–2575.
- [25] Brusso, J. L. ; Cvrkalj, K. ; Leitch, A. A. ; Oakley, R. T. ; Reed, R. W. ; Robertson, C. M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15080–15081.
- [26] Dadvand, A. ; Cicoira, F. ; Chernichenko, K. Y. ; Balenkova, E. S. ; Osuna, R. M. ; Rosei, F. ; Nenajdenko, V. G. ; Perepichka, D. F. *Chemical Communications* **2008**, 5354–5356.
- [27] Leitch, A. A. ; Yu, X. ; Winter, S. M. ; Secco, R. A. ; Dube, P. A. ; Oakley, R. T. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7112–7125.
- [28] Robertson, C. M. ; Leitch, A. A. ; Cvrkalj, K. ; Myles, D. J. T. ; Reed, R. W. ; Dube, P. A. ; Oakley, R. T. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14791–14801.
- [29] Mailman, A. ; Winter, S. M. ; Yu, X. ; Robertson, C. M. ; Yong, W. ; Tse, J. S. ; Secco, R. A. ; Liu, Z. ; Dube, P. A. ; Howard, J. A. K. ; Oakley, R. T. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 9886–9889.
- [30] Pointillart, F. ; Train, C. ; Herson, P. ; Marrot, J. ; Verdaguer, M. *New Journal of Chemistry* **2007**, *31*, 1001–1006.
- [31] Shimizu, A. ; Kubo, T. ; Uruichi, M. ; Yakushi, K. ; Nakano, M. ; Shiomi, D. ; Sato, K. ; Takui, T. ; Hirao, Y. ; Matsumoto, K. ; Kurata, H. ; Morita, Y. ; Nakasuji, K. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14421–14428.
- [32] Ueda, A. ; Nishida, S. ; Fukui, K. ; Ise, T. ; Shiomi, D. ; Sato, K. ; Takui, T. ; Nakasuji, K. ; Morita, Y. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1678–1682.
- [33] Awaga, K. ; Okuno, T. ; Yamaguchi, A. ; Hasegawa, M. ; Maruyama, Y. ; Wada, N. *Physical Review B* **1994**, *49*, 3975–3981.
- [34] Wada, N. ; Kobayashi, T. ; Yano, H. ; Okuno, T. ; Yamaguchi, A. ; Awaga, K. *Journal of the Physics Society Japan* **1997**, *66*, 961–964.
- [35] Chernichenko, K. Y. ; Sumerin, V. V. ; Shpanchenko, R. V. ; Balenkova, E. S. ; Nenajdenko, V. G. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 7367–7370.

- [36] Trinquier, G.; Suaud, N.; Guihéry, N.; Malrieu, J.-P. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3020–3036.
- [37] Morita, Y.; Suzuki, S.; Sato, K.; Takui, T. *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 197–204.

Chapitre 5

Transfert électronique à travers une molécule

Résumé : *L'électronique moléculaire vise à miniaturiser les circuits électroniques à l'échelle moléculaire de manière à réduire la taille de l'unité logique. Traiter un système où une molécule est en contact avec des objets macroscopiques comme des électrodes représente un défi sur le plan théorique. En effet, les méthodes capables de traiter un grand nombre d'atomes ont généralement des difficultés à décrire les systèmes fortement corrélés comme les systèmes magnétiques. Il faut ainsi réussir à coupler différentes approches pour réussir à traiter le système dans son ensemble.*

Nous avons donc proposé une méthode originale qui consiste à extraire des paramètres issus d'un calcul multi-déterminantal de type post Hartree-Fock pour ensuite les injecter dans un modèle phénoménologique afin d'en déduire la conductance de ce système. Nous avons ainsi montré que certains aspects qualitatifs pouvaient disparaître avec une approche mono-déterminantale. De plus, nous avons montré que la structure de la fonction d'onde dirige explicitement la valeur intrinsèque de la conductance. La spectroscopie du fragment gouverne, elle, l'évolution de la conductance avec le voltage appliqué.

Ce travail a donné lieu à une publication donnée en annexe.

La volonté de miniaturiser les composants électroniques va de pair avec celle de miniaturiser les mémoires (chapitre 2). Depuis les années 60, la taille des transistors a été divisée par deux tous les deux ans (loi de Moore). Si cette évolution a été régulière, les technologies à base de silicium arrivent aujourd'hui aux limites atomiques : le plus petit circuit intégré commercial fait 22 nm. [1] Pour continuer à réduire la taille des circuits intégrés, il est nécessaire de changer de paradigme.

Plusieurs solutions sont envisagées pour surmonter les limites du silicium. [2] L'une d'entre elles est de faire de la spintronique pour exploiter non seulement la charge de l'électron mais aussi son spin de manière à multiplier les canaux d'information. Elle sera plus longuement discutée au chapitre suivant. [3–5] Une autre solution est de déposer des matériaux photosensibles sur une surface afin de contrôler leurs propriétés physiques. [6–8] Pour finir, la taille des transistors peut être réduite avec le passage à l'échelle moléculaire. [9]

5.1 La conduction moléculaire

Le passage de conducteurs massifs à une conduction moléculaire impose de prendre en compte le comportement quantique de la matière. Mais même avec un outil théorique idéal, à l'échelle moléculaire, les propriétés varient fortement avec la structure du système. D'une part, la structure chimique de la jonction peut fortement influencer la conductance finale attendue. [10, 11] D'autre part, la géométrie de la jonction peut complètement chambouler la conductance mesurée. [12] Alors que la variabilité de la structure chimique permet d'accéder à une vaste gamme de propriétés physiques souhaitées, [13, 14] la variabilité de la géométrie peut aussi bien être un atout pour un système bistable qu'une source d'inconnu dans des dispositifs comme les *break-junctions*. [15] C'est avec l'avènement des techniques de dépôt et de mise en forme des matériaux que la mise en place robuste de dispositifs moléculaires a pu voir le jour dans les années 90. [16, 17] Pour étudier la conduction à l'échelle moléculaire, plusieurs grandes familles de dispositifs ont été utilisées.

La microscopie à effet tunnel a été une des premières méthodes utilisées pour travailler avec une molécule unique. [16, 18] Cependant, le couplage entre la surface et la molécule est généralement très différent de celui avec la pointe. La molécule peut développer des liaisons covalentes, datives ou faibles avec la surface sur laquelle elle est déposée tandis que le couplage avec la pointe est usuellement plus faible. L'imbrication des deux interactions vient compliquer l'analyse finale. Sur le plan pratique, le placement de la pointe est également problématique : il peut y avoir un phénomène de « drift » qui translate la pointe entre deux mesures. Il est donc difficile d'accéder de manière rapide et durable à une molécule précise.

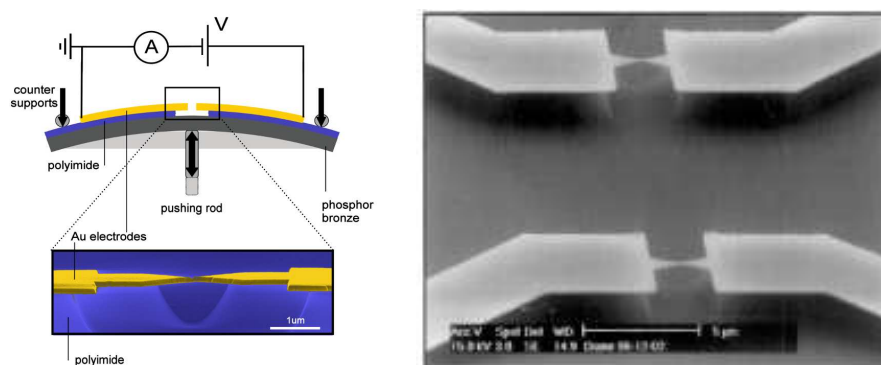


Figure 5.1: Structure d'une *break-junction* moléculaire. Une surface de phosphore est déposée sur une couche isolante de polyimide. On dépose ensuite une couche d'or qui va servir d'électrode. La jonction moléculaire est ensuite formée après plusieurs étapes lithographiques. La distance entre les électrodes est contrôlée à l'aide d'un système piézo-électrique dont le mouvement de torsion devient une translation au niveau de la jonction. [15, 19]

Les *break-junctions* moléculaires (ou MBJ, *Molecular Break-Junction*) [12, 17, 20] sont pour leur part symétriques. De plus, le contrôle de la distance entre les deux électrodes est extrêmement précis. La géométrie du système (figure 5.1) permet de contrôler la distance entre les électrodes à moins d'un Ångström près.

Une fois la jonction formée, une molécule initialement en solution est déposée entre les deux électrodes en or. Ce sont généralement des groupements thiol qui ancrent les molécules sur les électrodes. Si la symétrie est récupérée, le système complet ne peut plus être imagé précisément. L'information structurale qui était encore accessible avec la microscopie par effet tunnel est alors perdue.

La méthode de caractérisation la plus évidente de la jonction est la caractéristique courant/tension du système. Plus qu'une simple observable, c'est ce qui va constituer l'empreinte digitale de la jonction. C'est l'analyse de cette dernière qui va idéalement permettre de remonter à la structure de l'ensemble et donc à ses propriétés. Cependant, la reproductibilité et la stabilité du système viennent généralement compliquer l'analyse (figure 5.2).

Le système peut également être sondé à l'aide d'un champ – électrique ou magnétique, avec des études en température ou encore via sa luminescence. Dans tous les cas, on cherche à recréer un portrait-robot de la jonction moléculaire à partir de l'empreinte digitale qu'est la caractéristique courant/tension – mais aussi d'autres faisceaux d'observables. C'est ce portrait-robot qui permet d'identifier précisément la structure et les propriétés de la jonction pour pouvoir ensuite l'utiliser.

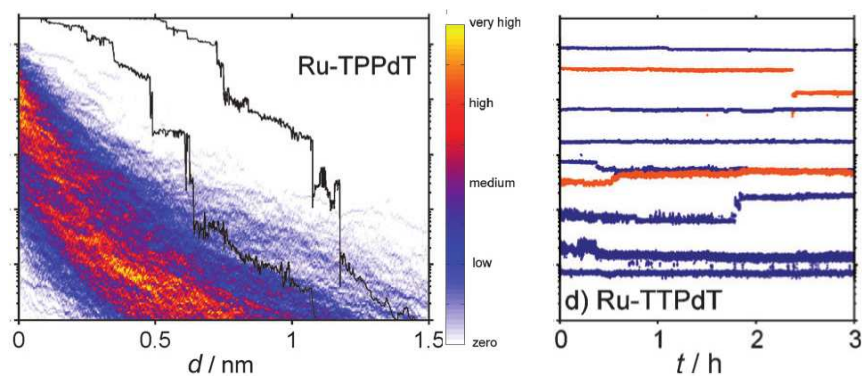


Figure 5.2: Quelques problèmes expérimentaux associés à une *break-junction* avec une porphyrine de ruthénium. À gauche, superposition de 1000 caractéristiques d'une MBJ en fonction de la distance d entre les deux électrodes. Il y a une large distribution des caractéristiques observées, ce qui traduit un manque de reproductibilité. À droite, tracés de l'évolution de la conductance au cours du temps à différentes distances entre les électrodes. La conductance peut varier de quasiment un ordre de grandeur sans aucune action externe. [15]

5.2 Traitements théoriques du couplage entre la molécule et l'électrode

Le traitement théorique d'une jonction moléculaire vient rajouter de la difficulté à la difficulté. Alors que la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à l'équilibre demande déjà des efforts considérables soulignés au chapitre 1, nous souhaitons à présent traiter un système hors équilibre. La notion d'état fondamental est alors mal définie, ce qui empêche d'utiliser les méthodes « classiques » de résolution de l'équation de Schrödinger.

Deux méthodes sont les plus employées pour traiter les jonctions moléculaires :

- Les fonctions de Green hors équilibre (*Non-equilibrium Green Functions*, NEGF) qui sont particulièrement adaptées au traitement de systèmes pour lesquels le couplage molécule/électrode est élevé.
- Les équations maîtresses (*Master equation*, ME) qui sont pour leur part adaptées aux systèmes pour lesquels le couplage électronique est faible.

Comme le domaine de validité des différentes hypothèses est également « flou », aller au-delà de ces critères qualitatifs pour savoir quelle est la méthode la plus pertinente est difficile. En effet, comme chacune fait appel à un ensemble d'approximations qui lui est propre, la comparaison ne peut pas être directe.

5.2.1 Méthodes NEGF utilisant les fonctions de Green hors équilibre

Les différentes hypothèses nécessaires pour mener le calcul à son terme sont les suivantes :

Hypothèse 1.1 : Les électrodes sont des réservoirs infinis sans interaction entre eux et à l'équilibre.

Hypothèse 1.2 : Il est possible de mettre en place de manière adiabatique l'interaction en partant soit d'un système découplé, soit d'un système à l'équilibre.

Hypothèse 1.3 : Avant, pendant et après transfert des électrons, la spectroscopie des électrodes n'est pas perturbée par la jonction moléculaire.

Cette hypothèse peut sembler surprenante au premier abord : la molécule étant attachée aux électrodes, elle va fortement changer leur structure électronique au niveau de l'attache. Cette difficulté est contournée en définissant une zone de contact qui inclut quelques plans d'atomes de l'électrode afin de s'assurer que la perturbation est suffisamment faible loin de la jonction moléculaire (figure 5.3).

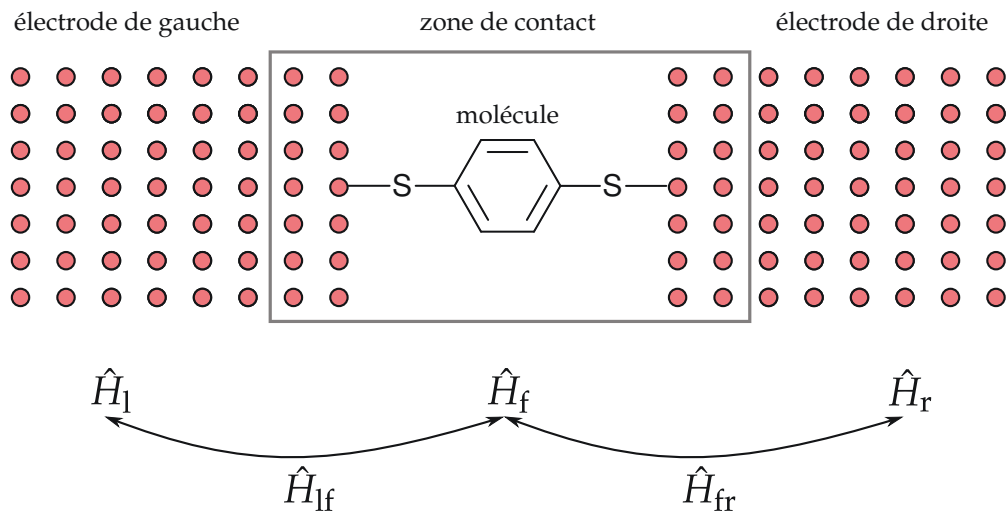


Figure 5.3: Découpage du système. Trois types de zones sont délimitées : les deux électrodes semi-infinies et la zone de contact. La zone de contact est beaucoup plus étendue que la jonction moléculaire pour satisfaire l'hypothèse 1.2.

Les méthodes basées sur les NEGF commencent par découpler le système initial. Les deux électrodes sont étudiées séparément (l/r pour l'électrode gauche/droite) de la zone de jonction moléculaire (f pour le fragment). Ainsi, les propriétés des électrodes sont calculées lors d'une étape préliminaire. Puis, on effectue un calcul des propriétés de la zone de contact à l'équilibre. Les fonctions de Green du système à l'équilibre servent ensuite de point de départ pour traiter le système hors-équilibre.

L'obtention de la solution passe par la résolution d'un système d'équations couplées faisant intervenir les fonctions de Green des systèmes isolés dans un premier temps, puis couplés dans un deuxième temps. [21–23] C'est lors de cette deuxième étape que le potentiel chimique de chaque électrode est imposé (μ_l et μ_r respectivement). Le voltage appliqué correspond à la différence entre les potentiels chimiques.

L'hamiltonien utilisé prend explicitement en compte le voltage appliqué pour l'intégralité du système « électrodes + zone de contact ». Les phénomènes électroniques ayant lieu au sein des électrodes sont ainsi pris en compte de manière détaillée. La méthode est donc particulièrement adaptée lorsque l'essentiel de la physique du système est associée au phénomène de couplage. [24–28] Cependant, les méthodes NEGF ne peuvent correctement reproduire les phénomènes associés à une forte corrélation électronique au sein de la zone de contact, comme le phénomène de blocage de Coulomb (*Coulomb Blockade*). Ces limitations sont plus liées à l'utilisation des méthodes de champ moyen en tant que point de départ qu'aux méthodes NEGF en elles-mêmes. [29–32] Le domaine de validité des fonctions de Green est ainsi difficile à définir, surtout dans le cas de molécules magnétiques. [32, 33]

Cependant, le coût pour sortir d'une approche de type champ moyen est usuelle-

ment prohibitif pour un système aussi étendu qu'une jonction moléculaire complète. C'est pourquoi les méthodes basées sur des équations maîtresses peuvent permettre de se concentrer sur un système plus modeste tout en apportant des réponses satisfaisantes.

5.2.2 Méthodes utilisant une équation maîtresse (ME)

Les méthodes basées sur les équations maîtresses (ME, *Master equation*) sont équivalentes aux méthodes NEGF. C'est leur implémentation pratique qui impose des simplifications aboutissant à des résultats pouvant être divergents. En effet, les méthodes NEGF s'appuient sur un formalisme associé à des fonctions à un corps qui interagissent pour ensuite aboutir au traitement du problème à N -corps. À l'inverse, les ME partent directement d'états propres du problème à N -corps pour ensuite considérer des transitions entre ces états. Des liens rigoureux entre les deux méthodes peuvent ainsi être montrés. [34, 35]

En partant de l'implémentation « classique » de la méthode ME, nous allons souligner les différents points importants associés à notre manière d'utiliser cette approche.

Hypothèse 2.1 : Le couplage entre les électrodes et la zone de contact peut être traité de manière perturbative.

Hypothèse 2.2 : Le temps de corrélation au sein de l'électrode est petit devant celui caractérisant l'évolution du système (Approximation de Markov).

Hypothèse 2.3 : Les états propres du système complet peuvent se mettre sous la forme d'un produit direct des états propres des électrodes et du fragment.

Le point de départ est l'ensemble d'états propres associés à l'hamiltonien sans interaction suivant :

$$\hat{H} = \hat{H}_l + \hat{H}_f + \hat{H}_r$$

où $\hat{H}_{l,r}$ sont les hamiltoniens de l'électrode gauche et droite et \hat{H}_f l'hamiltonien du fragment. Il existe un ensemble d'états propres $\{\Psi_i\}_f$, $\{\Psi_j\}_r$ et $\{\Psi_k\}_l$ et de vecteurs propres associés à ces hamiltoniens. Le but est de définir l'occupation des états $\{\Psi_i\}_f$ sous l'action d'un hamiltonien \hat{H}' de couplage entre les électrodes et le fragment :

$$\hat{H}' = \hat{H}_{fl} + \hat{H}_{fr} \quad (5.1)$$

Hypothèse 2.4 : Les sauts des électrons ont lieu de manière séquentielle.

Hypothèse 2.5 : On considère uniquement des sauts mono-électroniques.

Les hypothèses 2.4 et 2.5 permettent de donner une forme générale à l'hamiltonien de couplage :

$$\widehat{H}' = \widehat{H}_{\text{fl}} + \widehat{H}_{\text{fr}} = \sum_{l,f} \left(\gamma_{lf} \widehat{l}^\dagger \widehat{f} + \gamma_{fl} \widehat{f}^\dagger \widehat{l} \right) + \sum_{r,f} \left(\gamma_{rf} \widehat{r}^\dagger \widehat{f} + \gamma_{fr} \widehat{f}^\dagger \widehat{r} \right) \quad (5.2)$$

où l et r sont des états mono-électroniques localisés sur l'électrode de gauche et de droite respectivement. f est une orbitale moléculaire du fragment.

Ici, les hypothèses 2.1 et 2.2 permettent d'utiliser la règle d'or de Fermi pour exprimer le taux de transition entre deux états i et j du fragment. L'hypothèse 2.3 permet d'écrire tous les états sous la forme $\Psi = \Psi_1 \otimes \Psi_f \otimes \Psi_r$. Mais comme nous nous intéressons principalement au fragment central, nous avons simplifié la notation complète en notant chaque état sous la forme $\Psi = \Psi_f = |N, 2S + 1, M_S\rangle$ où N , S , M_S sont respectivement le nombre d'électrons, le spin, et la projection du spin du fragment *uniquement*. L'occupation des électrodes est sous-entendue par la suite.

Les taux de transfert s'écrivent :

$$W_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle N', 2S' + 1, M'_S | \widehat{H}' | N, 2S + 1, M_S \rangle|^2 \rho_\alpha(\Delta E) \quad (5.3)$$

où nous avons effectué une sommation sur les états de l'électrode α responsable de la variation du nombre d'électrons sur le fragment, ce afin de tenir compte de la dégénérescence $\rho_\alpha(\Delta E)$ associée aux états de l'électrode.

La grandeur ΔE permet de compter uniquement les états de l'électrode qui assurent la conservation de l'énergie lors de la transition (hypothèse 2.6).

Hypothèse 2.6 : On considère uniquement les transitions élastiques.

Nous pouvons alors écrire l'équation maîtresse qui traduit l'évolution dynamique de la population d'un état i du système :

$$\frac{d P_i}{d t} = \sum_j W_{j \rightarrow i} P_j - \sum_j W_{i \rightarrow j} P_i \quad (5.4)$$

où les P_i sont les probabilités d'occupation de l'état i . Nous avons alors un système d'équations couplées de dimension n , où n est le nombre total d'états à considérer. Le premier terme correspond à la probabilité de transiter vers l'état i considéré alors que le deuxième terme quantifie la probabilité de partir de l'état i .

À ce stade, nous faisons une hypothèse supplémentaire :

Hypothèse 2.7 : On s'intéresse à un régime stationnaire.

Cette hypothèse permet de faire une première simplification en imposant des états stationnaires pour lesquels $d P_i / d t = 0$. De plus, la somme des probabilités doit être normée, ce qui impose :

$$\sum_i P_i = 1 \quad (5.5)$$

On peut reformuler l'équation 5.4 sous forme matricielle :

$$\mathcal{W}^{(0)} \cdot \mathcal{P} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

avec $\mathcal{W}_{i,j}^{(0)} = W_{j \rightarrow i}$ et $\mathcal{W}_{i,i} = -\sum_j W_{i \rightarrow j}$. Le problème se ramène alors à l'inversion de la matrice \mathcal{W} . Cependant, il faut prendre quelques précautions pour s'assurer de l'existence d'une solution. En effet, sans la normalisation, l'occupation des états est définie à un facteur près, ce qui fait que la matrice est de rang $n - 1$ au maximum. Il faut donc ajouter la condition de normalisation pour se ramener à un problème soluble. Ceci peut être fait en définissant une nouvelle matrice \mathcal{W} :

$$\begin{cases} \mathcal{W}_{i,j} = \mathcal{W}_{i,j}^{(0)} & i \neq n \\ \mathcal{W}_{n,j} = 1 \end{cases} \quad (5.7)$$

Il faut alors résoudre l'équation suivante qui prend en compte la normalisation des probabilités (équation 5.5) :

$$\mathcal{W} \cdot \mathcal{P} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

De même, si un des états n'est pas couplé aux autres, son occupation est arbitraire et le rang de la matrice \mathcal{W} est alors au plus égal à $n - 1$ ce qui rend une nouvelle fois le problème non soluble. La solution la plus simple est de réduire la taille de la matrice pour éliminer ces états non couplés. Il est également possible d'introduire artificiellement des éléments de couplages faibles mais non nuls pour avoir une solution numérique.

Une fois les différentes probabilités obtenues, la densité de courant se calcule à partir du flux d'électrons passant de l'électrode au fragment.

$$i = \sum_{N, \{N \rightarrow N+1, l\}} W_{N \rightarrow N+1} P_N - \sum_{N+1, \{N+1 \rightarrow N, l\}} W_{N+1 \rightarrow N} P_{N+1} \quad (5.9)$$

$$= \sum_{N+1, \{N+1 \rightarrow N, r\}} W_{N+1 \rightarrow N} P_{N+1} - \sum_{N, \{N \rightarrow N+1, r\}} W_{N \rightarrow N+1} P_N \quad (5.10)$$

Le premier terme de l'équation 5.9 traduit le flux d'électrons de l'électrode de gauche vers le fragment et le deuxième le flux inverse. La sommation du premier terme porte sur les transitions concernant uniquement l'électrode gauche pour lesquelles

il y a une augmentation du nombre d'électrons sur le fragment. Comme il ne peut y avoir d'accumulation de charge sur la molécule, la sommation peut porter indifféremment sur l'électrode de gauche (équation 5.9) ou sur celle de droite (équation 5.10).

Usuellement, le terme de couplage $|\langle N', 2S' + 1, M'_S | \widehat{H}' | N, 2S + 1, M_S \rangle|^2$ dans l'équation 5.3 considère uniquement des états mono-électroniques. C'est seulement l'énergie qui tient compte des effets multi-électroniques. [36, 37] Dans tous les cas, il reste à analyser les résultats obtenus à l'aide de certaines grandeurs pour comprendre les mécanismes de conduction.

C'est en général les nombres d'occupation n_i des différentes orbitales qui sont ensuite utilisés pour interpréter les phénomènes observables comme le blocage de Coulomb. Ils peuvent se calculer en sommant les probabilités des états où l'orbitale moléculaire $f = \phi_i$ est occupée. On obtient des nombres d'occupation n_i qui sont fractionnaires comme pour les méthodes post Hartree-Fock, ce qui permet de justifier la prise en compte de la corrélation dynamique au sein du fragment. Cependant, cette occupation fractionnaire des orbitales a pour origine le couplage avec les électrodes. Dans le cas d'un système strictement non couplé, l'occupation des orbitales serait tout de même entière. Pour un système fortement corrélé, cela reste insatisfaisant vu l'impossibilité de définir un état mono-déterminantal pour décrire correctement le système.

De même, la totalité des configurations électroniques générées par N électrons dans p spin-orbitales doivent être considérées. En théorie, la matrice est de dimension :

$$n = \sum_{N=1}^p \binom{p}{N} = 2^p - 1 \quad (5.11)$$

Ce qui impose un grand nombre de contraintes : il faut alors calculer explicitement les $n^2 = (2^p - 1)^2$ termes de couplage pour exprimer la matrice \mathcal{W} . Le nombre d'orbitales que l'on peut prendre en compte devient alors fortement restreint. Nous avons ainsi fait des hypothèses supplémentaires pour réduire la dimension de ces matrices.

Hypothèse 2.8 : On considère uniquement des états simplement chargés.

L'hypothèse 2.8 impose de prendre en compte uniquement les termes pour lesquels $N' - N = \pm 1$ dans l'équation 5.3. Ce choix part d'un critère énergétique : les états doublements chargés sont suffisamment séparés énergétiquement des autres pour qu'il soit peu probable de les solliciter lors du transfert. Comme les transferts sont élastiques, un double transfert électronique bouleverserait les états moléculaires et la géométrie de la molécule. Cela remettrait en cause l'hypothèse d'une analyse en perturbation du système (hypothèse 2.1). Nous avons ainsi différencié le

cas où le fragment est temporairement chargé négativement ($N' = N + 1$, cas anionique) du cas où le fragment est chargé positivement ($N' = N - 1$, cas cationique).

Hypothèse 2.9 : Les populations des différents états moléculaires suivent la distribution de Boltzmann.

En considérant que le transport est diffusif (hypothèse 2.4), nous considérons que le temps de séjour est long devant celui du transfert électronique. Ce temps de séjour peut être suffisamment long pour qu'il y ait des désexcitations via les niveaux rotationnels ou vibrationnels de la molécule. Le fait de supposer que le seul mécanisme de transfert est l'effet tunnel vient appuyer cette hypothèse même si ici nous en faisons une encore plus forte. Cette hypothèse permet de découpler la population P_i des différents états transitoires $|N' = N \pm 1, S', M'_S\rangle$ du fragment. De même, la définition de la température T est ici problématique étant donné que le fragment n'est pas dans un état d'équilibre. Encore une fois, nous supposons que le système est dans un état de pseudo-équilibre pour lequel on peut définir une température effective du système.

Pour finir, nous pouvons maintenant écrire une équation maîtresse pour la population P_i de chaque état transitoire :

$$\frac{d P_i}{d t} = (W_{r \rightarrow i} + W_{l \rightarrow i}) (1 - P_i) - P_i (W_{i \rightarrow l} + W_{i \rightarrow r}) = 0 \quad (5.12)$$

où $W_{r \rightarrow i}$ ($W_{l \rightarrow i}$) est le taux de transfert de l'électrode de droite(gauche) vers l'état i et $W_{i \rightarrow l}$ ($W_{i \rightarrow r}$) le taux de transfert de l'état i vers l'électrode de gauche(droite) respectivement.

Si l'état transitoire i considéré est un état anionique ($N' = N + 1$), les différents termes de couplage donnés à l'équation 5.3 s'écrivent sous la forme :

$$W_{l \rightarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_j \rho_l(E_N - E_{N+1}) \sum_f \left| \gamma_{lf} \langle \Psi_i | \hat{f}^\dagger \hat{l} | \Psi_j \otimes l \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{E_{N+1}}{k_B T}\right) \quad (5.13)$$

où $\Psi_i = |N + 1, S', M'_S\rangle$ est l'état intermédiaire considéré. Z est la fonction de partition du système. La première sommation a lieu sur l'ensemble des états $\Psi_j \otimes l = |N, S, M_S\rangle \otimes l$ pour lesquels le fragment est occupé par N électrons et pour lesquels l'état localisé sur l'électrode de gauche l permet de conserver l'énergie globale du système. Nous avons également décomposé la densité d'état de l'électrode de gauche sous la forme :

$$\rho_l(E_N - E_{N+1}) = F_l(E_N - E_{N+1}) D_l(E_N - E_{N+1}) \quad (5.14)$$

où $F(E)$ est la distribution de Fermi et $D(E)$ est la densité d'états de l'électrode. Comme nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux aspects liés au fragment plutôt qu'à ceux associés à la structure de bande des électrodes, nous avons

choisi de considérer que la densité d'état était constante sur la gamme d'énergie étudiée. $F(E)$ est la seule grandeur qui dépend du voltage, défini comme la différence entre les niveaux de Fermi $\mu_{l,r}$ des deux électrodes.

$$F_{l,r}(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu_{l,r}}{k_B T}\right)} \quad (5.15)$$

Le terme exponentiel dans l'équation 5.13 découle de l'hypothèse 2.9. L'effet du champ électrique sur la jonction moléculaire a été négligé car au lieu d'avoir un potentiel qui décroît de manière linéaire dans la partie contactée par les deux électrodes, le champ évolue de manière brusque à proximité des électrodes. [38–41]

Ici, le lien entre les niveaux énergétiques du fragment et l'électrode a été fait pour que les niveaux de Fermi des électrodes soient alignés avec l'état intermédiaire assurant la conduction de plus basse énergie. Plusieurs choix peuvent être faits, [30, 39, 42–45] mais cela permet de s'assurer que le courant est nul lorsque le voltage est nul.

Les autres termes sont analogues :

$$W_{r \rightarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_j \rho_r(E_N - E_{N+1}) \sum_f \left| \gamma_{rf} \langle \Psi_i | \hat{f}^\dagger \hat{r} | \Psi_j \otimes r \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{E_{N+1}}{k_B T}\right) \quad (5.16)$$

$$W_{i \rightarrow r} = \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_j (D_r \times (1 - F_r)) (E_N - E_{N+1}) \sum_f \left| \gamma_{fr} \langle \Psi_j \otimes r | \hat{r}^\dagger \hat{f} | \Psi_i \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{E_{N+1}}{k_B T}\right) \quad (5.17)$$

$$W_{i \rightarrow l} = \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_j (D_l \times (1 - F_l)) (E_N - E_{N+1}) \sum_f \left| \gamma_{fl} \langle \Psi_j \otimes l | \hat{l}^\dagger \hat{f} | \Psi_i \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{E_{N+1}}{k_B T}\right) \quad (5.18)$$

Les expressions des taux de transfert dans le cas d'un état transitoire cationique ($N' = N - 1$) peuvent être déduites directement de celles exprimées ci-dessus.

5.2.3 Spectroscopie du fragment et aspects pluri-déterminantaux

Ici, même si le jeu d'écriture le masque, nous avons pris des états moléculaires explicitement multi-déterminantaux. Ceux-ci s'expriment donc sous la forme :

$$\Psi_i = \sum c_{\{j,k,\dots,l\},i} \hat{\phi}_j^\dagger \hat{\phi}_k^\dagger \dots \hat{\phi}_l^\dagger |0\rangle \quad (5.19)$$

la sommation portant sur l'ensemble des configurations électroniques générées par $N \pm 0, 1$ électrons dans p spin-orbitales ϕ_j . $|0\rangle$ représente l'état du vide.

Le gain semble être mineur dans un premier temps : après avoir diminué la taille de la matrice \mathcal{W} au prix d'hypothèses fortes, il faut maintenant déterminer l'ensemble des coefficients $c_{\{j,k,\dots,l\},i}$. Or leur nombre croît de manière exponentielle avec le nombre d'électrons et d'orbitales. Cependant, par construction, notre modèle est rigoureusement exact dans le cas limite d'un système non couplé. Cela permet de travailler avec des fonctions propres de spin qui donnent une interprétation claire en terme de canaux de conduction. Plutôt que le simple nombre d'occupation d'une orbitale qui donne des indications spatiales sur l'évolution du système, la décomposition s'effectue sur les états qui sont des observables du système.

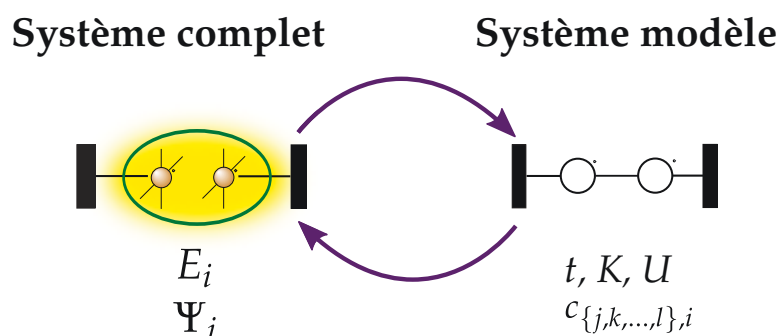


Figure 5.4: Méthode proposée pour simplifier l'étude. Les énergies et les coefficients $c_{\{j,k,\dots,l\},i}$ sont obtenus à partir d'un calcul post Hartree-Fock (MRCI, *Multi-Reference Configuration Interaction*). Les effets associés à la corrélation électronique au sein du système complet (corrélation, redistribution de charge, polarisation) sont alors pris en compte. On se ramène ensuite à un système modèle réduit ayant les mêmes caractéristiques physiques pour en déduire la conductance.

De plus, nous avons proposé une méthode d'extraction de ces coefficients basée une nouvelle fois sur une méthode de troncature similaire à celle des hamiltoniens effectifs vus au chapitre 1 (figure 5.4). Encore une fois, cette technique permet de condenser l'information en la projetant sur quelques configurations électroniques pertinentes afin d'aller vers une approche phénoménologique du transport. Cela permet de rendre abordable le problème global de la conduction qui ne peut être résolu par application brute des méthodes post Hartree-Fock. De plus, bien que le calcul ne puisse prendre en compte explicitement les électrodes, les effets d'environnement comme la redistribution de charge peuvent être inclus avec des méthodes similaires à celles vues au chapitre 3.

Dans l'idéal, on peut accéder à l'ensemble de l'espace modèle pour construire un hamiltonien effectif de manière rigoureuse. Dans ce cas, les particularités de la jonction peuvent être analysées à l'aide d'un jeu de paramètres physiques limité et pertinent pour décrire le système. Cependant, il se peut que certains états de l'espace modèle soient trop hauts en énergie pour pouvoir y accéder. On peut alors se

limiter à une résolution purement numérique en ne considérant que les états dans une fenêtre énergétique donnée pour les différents états de charge de la jonction moléculaire. La troncature sur l'espace modèle permet de garder les exigences sur la structure de la fonction d'onde du fragment et sa spectroscopie. Cependant, en se limitant à un nombre insuffisant d'états, la simplicité et la force d'interprétation des résultats est perdue puisqu'il n'est plus possible d'extraire un nombre réduit de paramètres pertinents.

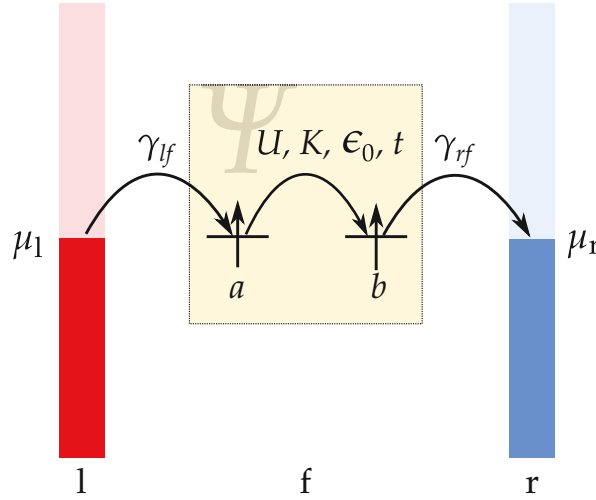


Figure 5.5: Système modèle étudié. Les caractéristiques de la jonction moléculaire sont issues d'un calcul post Hartree-Fock.

Pour notre modèle, nous avons étudié un système modèle symétrique avec 2 sites a et b , chacun associé à une orbitale a ou b d'énergie ϵ_0 (figure 5.5). Plutôt que de développer l'hamiltonien sur les orbitales locales a et b , il est possible d'utiliser des orbitales moléculaires g et u adaptées de symétrie. Nous avons supposé que le recouvrement est négligeable, donc :

$$g = \frac{a + b}{\sqrt{2}} \quad u = \frac{a - b}{\sqrt{2}} \quad (5.20)$$

Avec un espace modèle aussi réduit, l'hamiltonien modèle prend la forme suivante dans la base locale :

$$\begin{aligned} \hat{H}_f = & \sum_{\sigma,k} \epsilon_0 \hat{\phi}_{k,\sigma}^\dagger \hat{\phi}_{k,\sigma} + \sum_{\sigma,k,k'} t \left(\hat{\phi}_{k,\sigma}^\dagger \hat{\phi}_{k',\sigma} + \hat{\phi}_{k',\sigma}^\dagger \hat{\phi}_{k,\sigma} \right) \\ & + \sum_k U \hat{\phi}_{k,\sigma}^\dagger \hat{\phi}_{k,\sigma} \hat{\phi}_{k,\sigma}^\dagger \hat{\phi}_{k,\sigma} + \sum_{k,k',\sigma} K \hat{\phi}_{k,\sigma}^\dagger \hat{\phi}_{k',\sigma}^\dagger \hat{\phi}_{k,\sigma} \hat{\phi}_{k',\sigma} \end{aligned} \quad (5.21)$$

où t est l'intégrale de saut, K l'intégrale d'échange et U la répulsion coulombienne (voir page 74). ϵ_0 est l'énergie mono-électronique sur site. Nous avons également

supposé que l'état de charge du fragment ne modifie pas la valeur des différents paramètres. Il est ainsi possible d'exprimer l'énergie pour chaque état moléculaire (tableau 5.1). Comme le fragment est symétrique, nous avons rajouté une étiquette pour indiquer la symétrie spatiale des états.

N	E	Ψ_i
1	$\epsilon_0 + t$	$ 1, 1/2, \pm 1/2\rangle_g$
	$\epsilon_0 - t$	$ 1, 1/2, \pm 1/2\rangle_u$
2	$2\epsilon_0 + K + \frac{U}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{U^2 + 16t^2}$	$ 2, 1, 0\rangle_g$
	$2\epsilon_0 - K$	$ 2, 3, 0; \pm 1\rangle_u$
	$2\epsilon_0 - K + U$	$ 2, 1, 0\rangle_u$
	$2\epsilon_0 + K + \frac{U}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{U^2 + 16t^2}$	$ 2, 1, 0\rangle_g^*$
3	$3\epsilon_0 + U + t - K$	$ 3, 1/2, \pm 1/2\rangle_u$
	$3\epsilon_0 + U - t - K$	$ 3, 1/2, \pm 1/2\rangle_g$

Tableau 5.1: Énergie des différents états du fragment en fonction du nombre d'électrons présents sur le fragment.

Les états $|2, 1, 0\rangle_g$ et $|2, 1, 0\rangle_g^*$ sont les états pour lesquels la corrélation électronique va jouer le rôle le plus important. Ils se décomposent sur deux configurations électroniques où les orbitales de symétrie sont doublement occupées :

$$|2, 1, 0\rangle_g = \lambda |g\bar{g}| - \mu |u\bar{u}| \quad |2, 1, 0\rangle_g^* = \mu |g\bar{g}| + \lambda |u\bar{u}| \quad (5.22)$$

Les coefficients λ et μ vérifient les propriétés suivantes :

$$\lambda^2 + \mu^2 = 1 \quad (5.23)$$

$$\mu = 0 \quad \text{si} \quad \frac{U}{t} = 0 \quad (5.24)$$

$$\lim_{U/t \rightarrow \infty} \mu = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (5.25)$$

$$\frac{\mu}{\lambda} = \frac{4t + \sqrt{U^2 + 16t^2}}{U} \quad (5.26)$$

Le caractère intrinsèquement multi-déterminantal de ces deux états augmente avec la corrélation.

5.3 Analyse des résultats obtenus

Pour nos calculs, nous avons pris comme valeurs par défaut :

- $\epsilon_0 = -15\,000\text{ cm}^{-1}$;
- $t = -3\,000\text{ cm}^{-1}$;
- $K = 10\text{ cm}^{-1}$;
- $U = 25\,000\text{ cm}^{-1}$.

Nous avons fait varier le voltage entre 0 et $50\,000\text{ cm}^{-1}$.

5.3.1 Influence de la répulsion coulombienne U

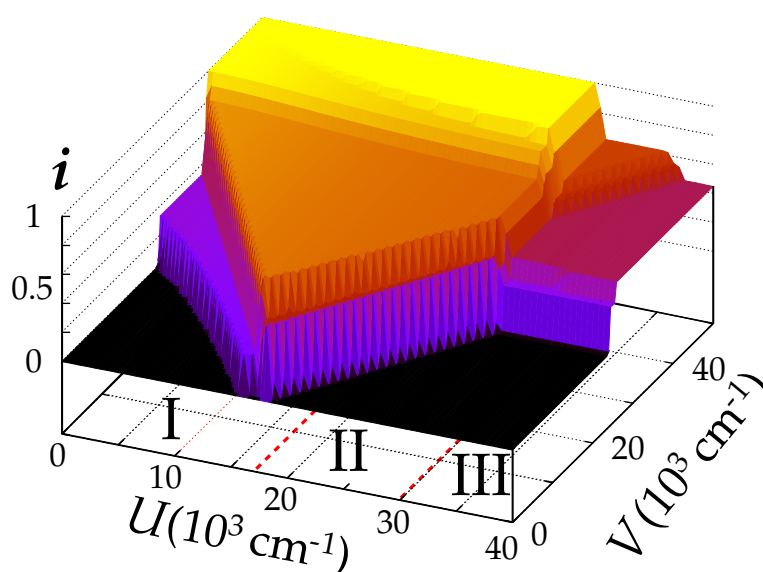


Figure 5.6: Intensité (unité arbitraire) observée en fonction de la répulsion coulombienne U et du voltage V . Il est possible de distinguer trois zones différentes pour lesquelles les mécanismes impliqués sont différents en fonction de la position relative des différents états moléculaires.

Nous avons voulu commencer par regarder le lien entre la corrélation électronique et l'allure de la conductance observée. Pour cela, nous avons fait varier U entre 0 et $40\,000\text{ cm}^{-1}$. Nous avons analysé les différentes particularités de la conductance observée figure 5.6.

Dans la zone I (figure 5.6 et 5.7), la répulsion coulombienne U étant très faible devant l'énergie sur site ϵ_0 , l'état stable de la jonction moléculaire est un état à 3 électrons. Au lieu de regarder le transport avec $N = 2$ et $N' = N + 1 = 3$ électrons, nous regardons ici la situation où $N = 3$ et $N' = N - 1 = 2$. La zone I ne correspond donc pas au modèle initial envisagé. Cette zone s'arrête à partir du moment où le fondamental du fragment avec 2 électrons croise celui du fragment avec 3 électrons.

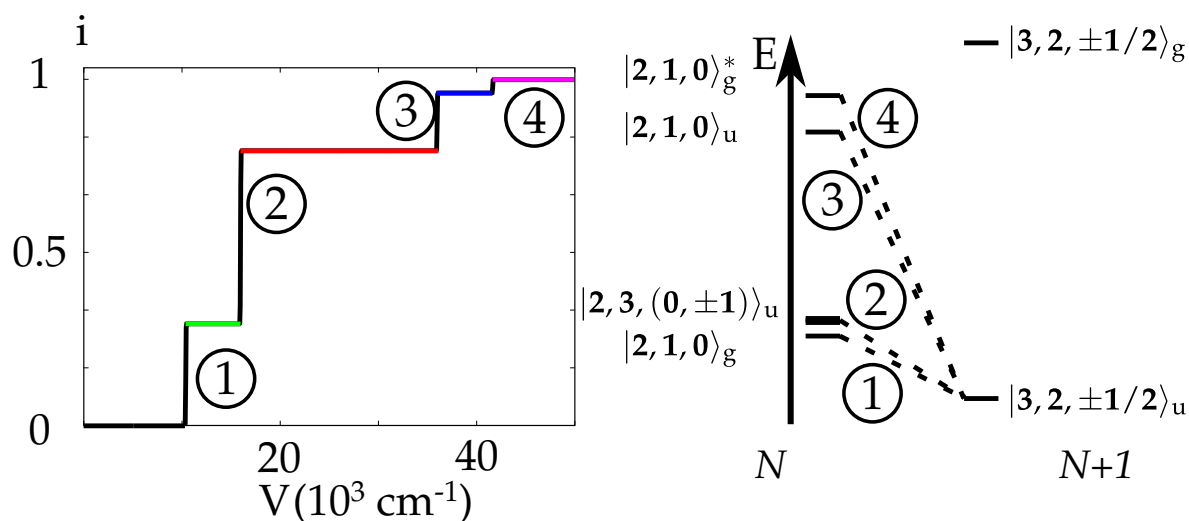


Figure 5.7: À gauche, intensité i observée en fonction de la tension V dans la zone I. À droite, position spectroscopique des états contribuant à la conductance.

Cependant, pour cette zone comme pour les suivantes, la longueur des plateaux de conductance est égale aux différences d'énergie entre les états à N et $N + 1$ électrons. La longueur des plateaux correspond ainsi à une première empreinte spectroscopique de la jonction. Cette empreinte digitale n'est que partielle puisqu'elle ne donne que des renseignements indirects sur les différents états moléculaires. Il est impossible de déterminer à partir de la courbe à quelle paire d'états correspond le plateau de conductance observé. De plus, les sauts entre les plateaux de conductance sont très abrupts. Le couplage avec les électrodes étant faible, nous avons pu négliger l'élargissement des niveaux du fragment en contact avec l'électrode.

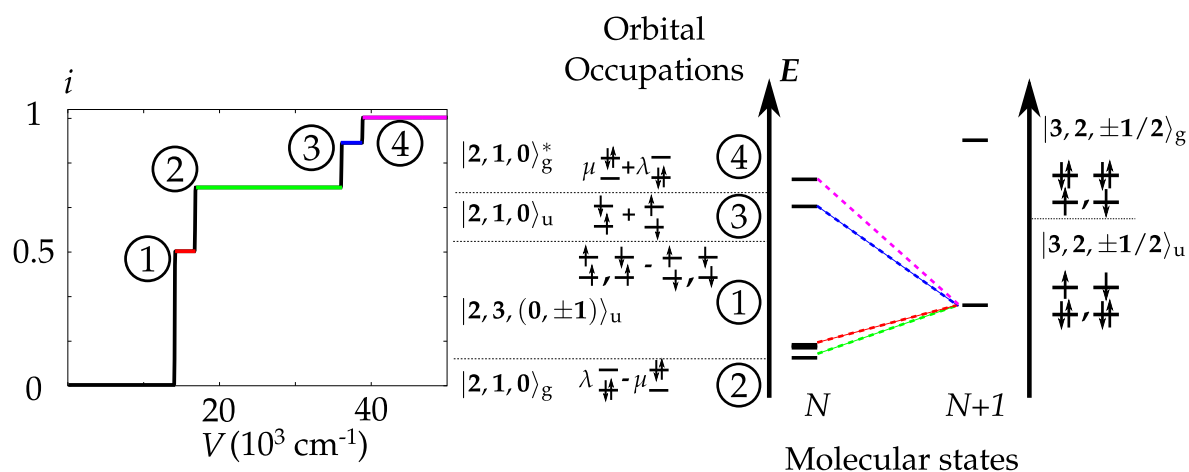


Figure 5.8: Caractéristique courant/tension (à gauche) et position spectroscopique des états (à droite) dans la zone II.

Dans la zone II (figure 5.8), la situation physique est cette fois celle attendue.

L'ordre de l'ouverture des canaux peut sembler surprenante : le premier plateau correspond à l'ouverture du canal de conductance ① entre l'état $|2, 3, 0; \pm 1\rangle_u$ qui n'est pas le fondamental et l'état $|3, 1/2, \pm 1/2\rangle_u$. Cela est dû à deux phénomènes différents :

- Comme l'ensemble des états sont couplés via l'équation maîtresse, l'état intermédiaire $|3, 1/2, \pm 1/2\rangle_u$ est peuplé de manière dynamique. Une fois cet état peuplé, la conductance a lieu via cette paire d'états car c'est entre eux que la différence d'énergie est la plus faible ;
- Le positionnement du niveau de Fermi des électrodes (aligné avec l'état transitoire de plus basse énergie) conditionne l'ordre d'ouverture et de fermeture des différents canaux de conduction sans changer la hauteur des plateaux.

Nous pouvons maintenant nous intéresser à la hauteur relative des plateaux de conductance sur la figure 5.8. Chaque plateau correspond à l'ouverture d'un canal de conductance entre l'état $|3, 2, \pm 1/2\rangle$ et un état $|2, S, M_S\rangle$. Premièrement, à voltage suffisamment élevé, chaque micro-état $|2, S, M_S\rangle$ contribue à un canal de conduction. La hauteur relative totale (①+②+③+④) est donc de 6 vu qu'il y a six micro-états (trois états singulets et un état triplet). Deuxièmement, le singulet $|2, 1, 0\rangle_u$ étant mono-déterminantal et seul dans sa symétrie, le plateau ③ a une hauteur relative de 1. De même, le triplet $|2, 3, 0; \pm 1\rangle_u$ est seul dans sa symétrie et chaque micro-état est mono-déterminantal. La hauteur relative du plateau ① est donc de 3. Enfin, nous en déduisons que la hauteur des plateaux ② et ④ est 2.

Pour résumer, la hauteur des plateaux est une première indication sur la nature des états assurant le canal de conduction. Si les états impliqués dans le canal de conduction sont mono-déterminantaux, l'interprétation est simple et se limite à un décompte de la dégénérescence des différents états impliqués. Cependant, les hauteurs des plateaux pour des états intrinsèquement multi-déterminantaux comme les états $|2, 1, 0\rangle_g$ et $|2, 1, 0\rangle_g^*$ sont généralement non entières. Nous verrons dans la section suivante en quoi le caractère multi-déterminantal complique l'analyse.

Dans la zone III (figure 5.9), la répulsion coulombienne est très élevée et c'est donc la conduction « cationique » qui est favorisée. En effet, ajouter un électron sur le fragment demande plus d'énergie que d'en enlever un. La forte chute de la conductance observable sur la figure 5.6 entre les zones II et III est liée à une forte variation du nombre de canaux de conduction. En effet, les nombreuses combinaisons possibles pour placer les électrons sur les électrodes multiplient les canaux de conduction. Cela a pour effet d'augmenter la valeur de la fonction de partition dans l'équation 5.13, ce qui diminue les taux de transfert et donc le courant. Ainsi, la position des deux premiers plateaux n'évolue plus avec la répulsion coulombienne car

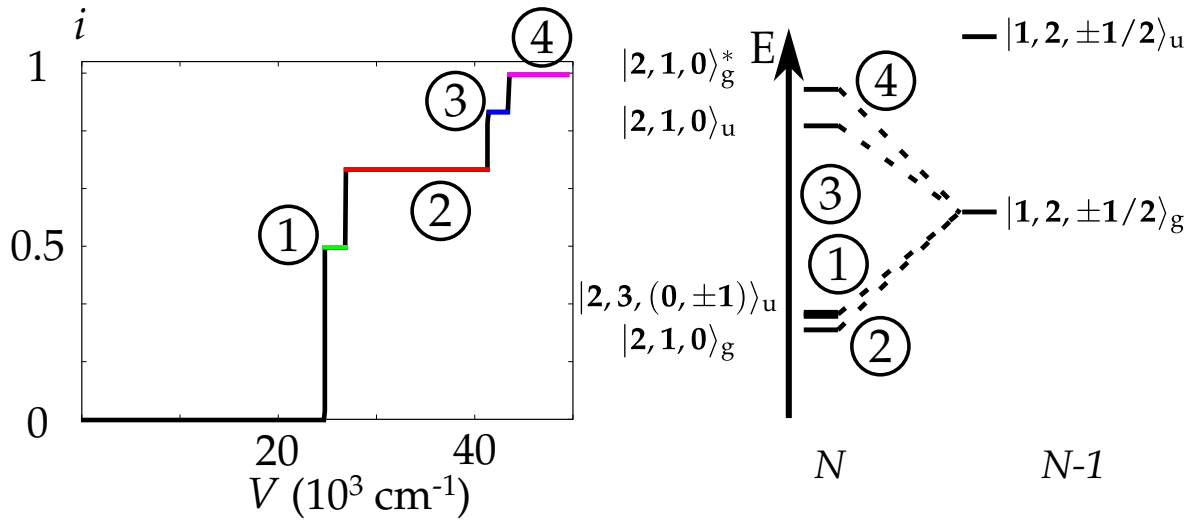


Figure 5.9: Conductance (à gauche) et position spectroscopique des états (à droite) dans la zone III. Ce sont maintenant les états transitoires à $N - 1$ électrons qui assurent la conduction.

les niveaux énergétiques du cation n'en dépendent pas, ce qui peut constituer une indication sur la nature des états impliqués pour conduire le courant.

5.3.2 Influence de la nature multi-déterminentale des états

Au paragraphe précédent, nous avons pu voir que la spectroscopie de la jonction influence grandement l'évolution de la conductance avec le voltage. Mais la nature des états impliqués est également cruciale pour comprendre l'empreinte digitale que forme la caractéristique courant/tension. Nous avons vu que la hauteur de certains plateaux de la figure 5.6 est directement associée à la dégénérescence des états impliqués. Cependant, la compréhension de la hauteur relative des marches ② et ④ de la figure 5.8 n'est pas aussi directe. C'est seulement la hauteur cumulée des deux plateaux qui est entière.

Pour mieux comprendre cette situation, nous avons comparé nos résultats avec une approche de type Hartree-Fock (mono-déterminentale) et ceux obtenus avec une fonction d'onde explicitement multi-déterminentale. Dans l'approche Hartree-Fock, nous avons forcé la structure des états $|2, 1, 0\rangle_g$ et $|2, 1, 0\rangle_g^*$ (à comparer avec l'équation 5.22) :

$$|2, 1, 0\rangle_g = |g\bar{g}| \quad |2, 1, 0\rangle_g^* = |u\bar{u}| \quad (5.27)$$

Avec l'approche multi-déterminentale (MRCI), la hauteur du plateau ② dépend de la répulsion coulombienne et il y a bien un plateau ④. Cependant, avec l'ap-

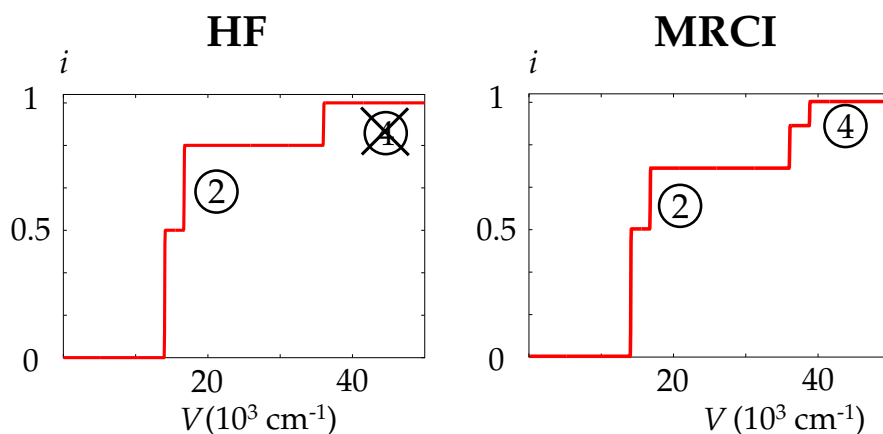


Figure 5.10: Caractéristique de la jonction moléculaire avec une approche Hartree-Fock (HF) à gauche et post Hartree-Fock (MRCI) à droite.

proche mono-déterminante, la hauteur du plateau ② devient indépendante de la répulsion coulombienne, elle a alors une hauteur relative de 2. De plus, il y a disparition du plateau ④ (figure 5.10).

Nous avons ensuite comparé les deux cas en mesurant la différence de courant Δi en fonction du voltage (figure 5.11a à gauche) pour les différentes valeurs de U (figure 5.11b).

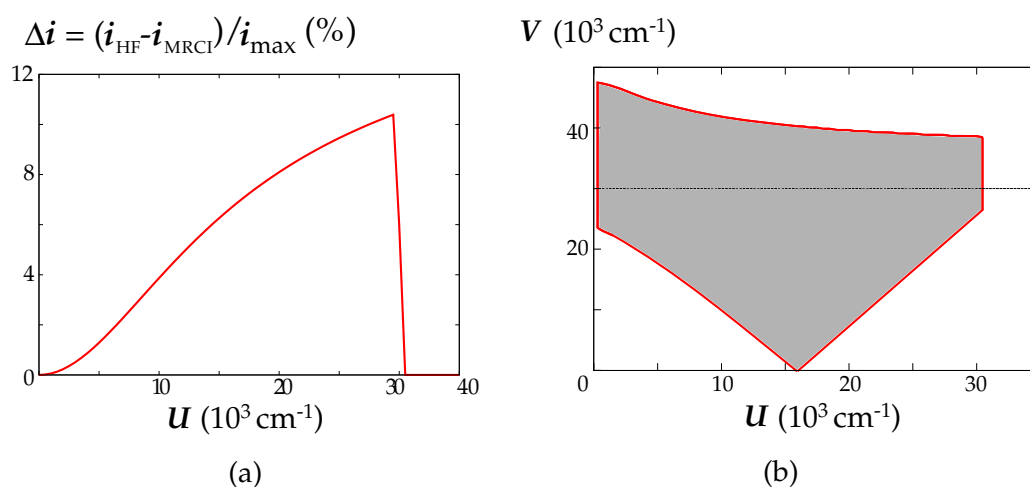


Figure 5.11: À gauche (a), la différence d'intensité Δi en fonction de la répulsion coulombienne U à un voltage de $30\,000\text{ cm}^{-1}$. La chute brusque vers $30\,000\text{ cm}^{-1}$ correspond à la zone III où la conduction est cationique. À droite (b), la zone grisée indique la zone pour laquelle la différence d'intensité Δi est non nulle.

La zone où la différence d'intensité Δi est non nulle pour un voltage donné commence lorsque le canal de conductance impliquant le singulet $|2, 1, 0\rangle_g$ est ouvert et finit lorsque le canal impliquant le singulet $|2, 1, 0\rangle_g^*$ est lui aussi ouvert (figure 5.11b). Cette différence est directement liée à la structure électronique des états

considérés. De plus, la chute soudaine lorsque la répulsion coulombienne atteint la valeur de $30\,000\text{ cm}^{-1}$ correspond au passage de la zone II à la zone III où la conduction cationique prend le pas sur la conduction anionique.

Avec une approche mono-déterminante (HF), la configuration électronique dominante du singulet de plus basse énergie, $|g\bar{g}| \otimes l$, est résonante avec la configuration électronique de l'état $|3, 2, \pm 1/2\rangle$ car l'hamiltonien de couplage \hat{H}' permet de coupler les deux états avec un unique saut électronique. À l'inverse, il est impossible de coupler la configuration $|u\bar{u}| \otimes l$ avec la configuration $|g\bar{g}u|$ en ne faisant qu'un saut électronique (figure 5.12). Il ne peut donc pas y avoir de résonance entre l'état $|2, 1, 0\rangle_g^*$ et l'état $|3, 2, \pm 1/2\rangle$. C'est ce qui explique la disparition du plateau ④ avec l'approche mono-déterminante. Il y a donc un canal $|2, 1, 0\rangle_g$ entièrement ouvert et un canal $|2, 1, 0\rangle_g^*$ toujours fermé avec l'approche mono-déterminante.

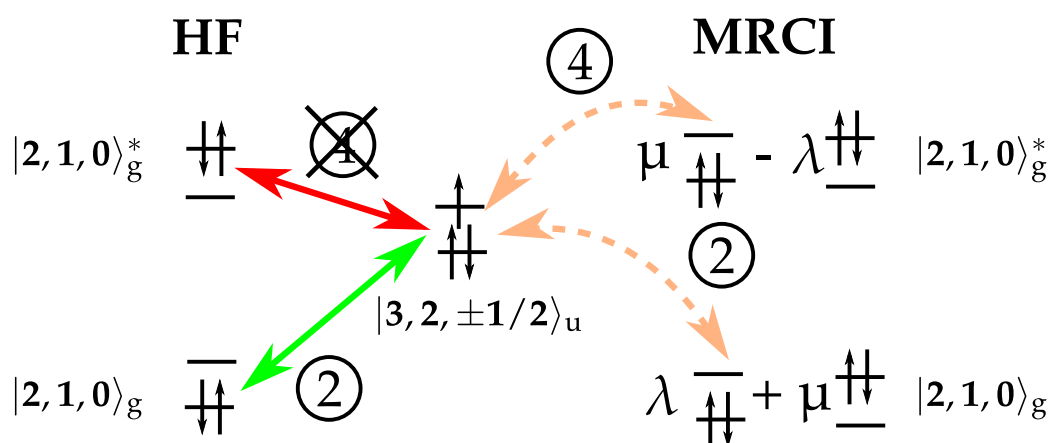


Figure 5.12: Pour qu'un canal soit ouvert, il faut que l'hamiltonien de couplage \hat{H}' puisse coupler les états en effectuant un unique saut électronique. Dans le cas mono-déterminant (HF), il existe un canal complètement ouvert qui est à l'origine du plateau ② et un canal interdit. Dans le cas pluri-déterminant, les deux canaux sont partiellement ouverts : la hauteur du plateau ② est proportionnelle à λ^2 et celle du plateau ④ à μ^2 .

Au contraire, la hauteur du plateau ② est toujours inférieure avec une approche multi-déterminante car les deux états singulets impliqués ont un poids non nul sur la configuration non résonante $|u\bar{u}| \otimes l$. Deux canaux sont alors partiellement ouverts au lieu d'avoir un unique canal pleinement ouvert et l'autre fermé (figure 5.12). Les poids sur les différentes configurations électroniques donnés à l'équation 5.22 contrôlent la conductance. Comme ils sont directement liés à la corrélation électronique (équation 5.26), la conductance donne également une indication sur l'importance de la corrélation au sein du fragment.

5.4 Conclusion

Nous avons mis en place un modèle simple de transport basé sur l'utilisation explicite de fonctions d'onde multi-déterminantes. Dans le cas d'une jonction moléculaire modélisable par un système à deux électrons dans deux orbitales, nous avons pu montrer que la corrélation électronique joue un rôle majeur. En effet, c'est elle qui gouverne l'ouverture des canaux de conduction.

On peut avoir une double lecture de la caractéristique de la jonction moléculaire :

- Une lecture « horizontale » : les positions des résonances donnent des indications sur les différences d'énergies entre états moléculaires participant à la conduction. La détermination théorique de l'ordre énergétique des niveaux va donc fortement conditionner l'aspect final du spectre. Pour des systèmes fortement corrélés comme les systèmes magnétiques, les méthodes basées sur une approche de champ moyen comme les méthodes mono-déterminantes peuvent être insuffisantes pour reproduire cet ordre spectroscopique.
- Une lecture « verticale » : la hauteur des différents plateaux est une indication directe de la dégénérescence des états associés pour les états intrinsèquement mono-déterminants ; pour les états multi-déterminants les hauteurs des plateaux observables sont également liées à la corrélation électronique.

La simulation de la conductance donne donc accès de manière indirecte à des caractéristiques essentielles de la jonction moléculaire. Ces indications peuvent ensuite permettre d'avoir une meilleure compréhension de la molécule et éventuellement permettre de confirmer ou infirmer la géométrie du système expérimental.

Nous avons montré que l'approche utilisée pouvait directement conditionner les phénomènes observables. Plus particulièrement, certains plateaux de conductance peuvent disparaître avec une approche mono-déterminante. Nous avons ainsi montré que de nouveaux canaux de conduction peuvent être observés lorsque les différentes configurations électroniques des états de la jonction sont considérés. L'approche multi-déterminante réduit les interdictions strictes observées autrement. Cela suggère que pour des jonctions fortement corrélées, la multiplication des canaux de conduction envisageables pourrait réduire le phénomène de blocage de Coulomb.

5.5 Publication

Pour ce travail, j'ai écrit (et débuggé..) le programme permettant de lire les configurations électroniques des états et leur énergie pour en déduire la conductance. Le programme a été écrit une première fois en C puis réécrit(re-débuggé) en python pour faciliter le développement. (Le code python est 5 fois plus court pour plus de fonctionnalités.) J'ai ensuite effectué l'analyse détaillée des différents résultats obtenus. J'ai fortement contribué à la rédaction de l'article, plus particulièrement les parties sur les résultats et la théorie. J'ai également créé l'ensemble des figures. Vincent Robert a rédigé l'introduction et contribué à la conclusion. Il a entretenu et animé la discussion scientifique pour une compréhension détaillée des différents résultats. Sergueï Borchtch m'a beaucoup aidé à mettre en place les hypothèses pour la conductance et nous avons discuté des différentes manières d'implémenter la méthode. Il a ainsi pu me remettre dans le droit chemin lorsque je perdais un peu le fil sur des détails techniques.

Pour des raisons de droits d'auteur, l'article [Importance of a multiconfigurational description for molecular junctions](http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2011.11.013) n'est disponible que *via* un lien hypertexte. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2011.11.013>

Bibliographie

- [1] Schulz, M. *Nature* **1999**, 399, 729–730.
- [2] Raymo, F. *Advanced Materials* **2002**, 14, 401–414.
- [3] Rocha, A. R.; Garcia-Suarez, V. M.; Bailey, S. W.; Lambert, C. J.; Ferrer, J.; Sanvito, S. *Nature Materials* **2005**, 4, 335–339.
- [4] Sanvito, S. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, 3336–3355.
- [5] Wolf, S. A.; Awschalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; Molnár, S. v.; Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. M. *Science* **2001**, 294, 1488–1495.
- [6] Kudernac, T.; Katsonis, N.; Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 7168–7177.
- [7] Ozbay, E. *Science* **2006**, 311, 189–193.
- [8] Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Annual Review of Physical Chemistry* **2009**, 60, 407–428.

- [9] Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chemical Physics Letters* **1974**, *29*, 277–283.
- [10] Kocherzhenko, A. A.; Grozema, F. C.; Siebbeles, L. D. A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 7973–7979.
- [11] Nichols, R. J.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Leary, E.; Martin, S.; Bethell, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 2801–2815.
- [12] Smit, R. H. M.; Noat, Y.; Untiedt, C.; Lang, N. D.; van Hemert, M. C.; van Ruitenbeek, J. M. *Nature* **2002**, *419*, 906–909.
- [13] Martin, S.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J. *Nano Letters* **2010**, *10*, 2019–2023.
- [14] Coskun, A.; Spruell, J. M.; Barin, G.; Dichtel, W. R.; Flood, A. H.; Bortos, Y. Y.; Stoddart, J. F. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 4827–4859.
- [15] Perrin, M. L.; Prins, F.; Martin, C. A.; Shaikh, A. J.; Eelkema, R.; van Esch, J. H.; Briza, T.; Kaplanek, R.; Kral, V.; van Ruitenbeek, J. M.; van der Zant, H. S. J.; Dulić, D. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 11223–11226.
- [16] Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Schlittler, R. R.; Chavy, C. *Physical Review Letters* **1995**, *74*, 2102–2105.
- [17] Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. *Science* **1997**, *278*, 252–254.
- [18] Xu, B.; Tao, N. J. *Science* **2003**, *301*, 1221–1223.
- [19] Vrouwe, S. A. G.; van der Giessen, E.; van der Molen, S. J.; Dulic, D.; Trouwborst, M. L.; van Wees, B. J. *Physical Review B* **2005**, *71*, 035313.
- [20] Martin, C. A.; Ding, D.; Van der Zant, H. S. J.; Van Ruitenbeek, J. M. *New Journal of Physics* **2008**, *10*, 065008.
- [21] Brandbyge, M.; Mozos, J.-L.; Ordejón, P.; Taylor, J.; Stokbro, K. *Physical Review B* **2002**, *65*, 165401.
- [22] Rocha, A. R.; García-Suárez, V. M.; Bailey, S.; Lambert, C.; Ferrer, J.; Sanvito, S. *Physical Review B* **2006**, *73*, 085414.
- [23] Bergfield, J. P.; Stafford, C. A. *Physical Review B* **2009**, *79*, 245125.
- [24] Basch, H.; Cohen, R.; Ratner, M. A. *Nano Letters* **2005**, *5*, 1668–1675.
- [25] Franco, I.; Solomon, G. C.; Schatz, G. C.; Ratner, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 15714–15720.
- [26] Mujica, V.; Ratner, M. A. *Chemical Physics* **2006**, *326*, 197–203.
- [27] Taylor, J.; Guo, H.; Wang, J. *Physical Review B* **2001**, *63*, 245407.

- [28] Pal, P. P.; Pati, R. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17564–17573.
- [29] Kurth, S.; Stefanucci, G.; Khosravi, E.; Verdozzi, C.; Gross, E. K. U. *Physical Review Letters* **2010**, *104*, 236801.
- [30] Spataru, C. D.; Hybertsen, M. S.; Louie, S. G.; Millis, A. J. *Physical Review B* **2009**, *79*, 155110.
- [31] Thygesen, K. S. *Physical Review Letters* **2008**, *100*, 166804.
- [32] Herrmann, C.; Solomon, G. C.; Ratner, M. A. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 224306.
- [33] Aravena, D.; Ruiz, E. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 777–779.
- [34] Esposito, M.; Galperin, M. *Physical Review B* **2009**, *79*, 205303.
- [35] Seldenthuis, J. S.; Van der Zant, H. S. J.; TU Delft : Applied Sciences : Kavli Institute of Nanoscience,; TU Delft, Delft University of Technology, “Electrical and mechanical effects in single-molecule junctions”, 2011.
- [36] Leijnse, M.; Sun, W.; Brøndsted Nielsen, M.; Hedegård, P.; Flensberg, K. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 104107.
- [37] Kaiser, F. J.; Strass, M.; Kohler, S.; Hänggi, P. *Chemical Physics* **2006**, *322*, 193–199.
- [38] Mujica, V.; Roitberg, A. E.; Ratner, M. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 6834–6839.
- [39] Xue, Y.; Datta, S.; Ratner, M. A. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 4292–4299.
- [40] Pleutin, S.; Grabert, H.; Ingold, G.-L.; Nitzan, A. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 3756–3763.
- [41] Liang, G. C.; Ghosh, A. W.; Paulsson, M.; Datta, S. *Physical Review B* **2004**, *69*, 115302.
- [42] Larade, B.; Taylor, J.; Mehrez, H.; Guo, H. *Physical Review B* **2001**, *64*, 075420.
- [43] Kim, W. Y.; Kim, K. S. *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 111–120.
- [44] Dell’Angela, M.; Kladnik, G.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Kamenetska, M.; Tamblyn, I.; Quek, S. Y.; Neaton, J. B.; Cvetko, D.; Morgante, A.; Venkataraman, L. *Nano Letters* **2011**, *10*, 2470–2474.
- [45] Tamblyn, I.; Darancet, P.; Quek, S. Y.; Bonev, S. A.; Neaton, J. B. *Physical Review B* **2011**, *84*, 201402.

Chapitre 6

Magnétorésistance moléculaire

Résumé : *La dualité de l'électron – porteur de charge et porteur de spin – est au cœur du développement de la spintronique. Cette ubiquité permet de mesurer simultanément différentes propriétés. La spintronique moléculaire va donc plus loin que l'électronique moléculaire en voulant exploiter non seulement la quantification de la charge de l'électron mais aussi les propriétés magnétiques associées. L'effet de magnétorésistance, déjà exploité à l'échelle mésoscopique, peut également avoir lieu à l'échelle microscopique. À l'échelle moléculaire, il est ainsi possible d'exploiter la nature discrète des niveaux énergétiques de la jonction. Nous avons donc voulu pousser notre modèle pour évaluer les implications d'une approche multi-déterminentale sur la magnétorésistance moléculaire. Nous avons montré que les approches mono et multi-déterminentales sont en très bon accord tant qu'il existe une configuration électronique qui a un poids supérieur à 95 %. Cependant, pour des systèmes fortement corrélés, non seulement les résultats quantitatifs divergent, mais aussi les résultats qualitatifs. La prise en compte des effets multi-électroniques est donc cruciale pour pouvoir reproduire les données expérimentales de spintronique moléculaire où la corrélation n'est pas négligeable. Ce travail a donné lieu à une publication donnée en annexe.*

Comme annoncé aux deux chapitres précédents, l'électron a l'avantage d'être une particule doublement intéressante. En effet, en tant que porteur d'une charge et d'un spin, il peut être un double messenger. Ce sont les expériences d'Albert Fert et Peter Grünberg en 1988 qui ont propulsé cette idée simple mais prometteuse. Quelle que soit la configuration utilisée, l'idée principale est de faire passer un courant entre deux électrodes ayant une aimantation non nulle. En comparant le courant entre une configuration parallèle ou antiparallèle (figure 6.1) il est possible de déduire une information en fonction de la résistivité observée. [1] Le développement de la spintronique est comparable à celui du transistor : le passage du laboratoire à l'industrie et la vitesse du développement technologique ont été fulgurants.

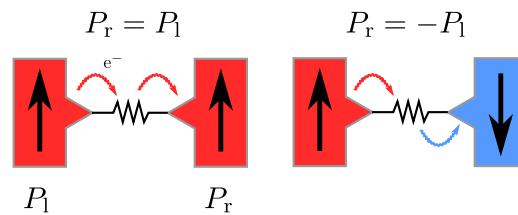


Figure 6.1: Principe de la spintronique : l'électrode de gauche sert de tête de lecture et celle de droite d'espace de stockage. La différence de courant entre la situation parallèle (à gauche) et antiparallèle (à droite) permet de déduire l'aimantation de l'électrode de stockage.

Les applications se diversifient également : l'effet de magnétorésistance géante est déjà utilisé quotidiennement dans les disques durs et l'application aux mémoires vives de type MRAM devient d'actualité. Mais comme pour l'électronique, la densité d'informations est un paramètre crucial qui détermine la compétitivité globale d'une technologie. La miniaturisation à l'échelle moléculaire est donc un enjeu aussi fort qu'au chapitre précédent. C'est pourquoi nous avons adapté notre description pour prendre en compte l'aimantation des électrodes et rendre compte de ce phénomène.

6.1 Effet de magnétorésistance à l'échelle moléculaire

Dès les années 1975, Jullière a montré que le courant entre deux électrodes ayant une aimantation permanente dépendait de l'orientation relative du moment magnétique. [2] La magnétorésistance est ainsi définie de la manière suivante :

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} \quad (6.1)$$

où R_P et R_{AP} sont les résistances mesurées lorsque les deux électrodes ont une aimantation parallèle et anti-parallèle respectivement. Dans ce modèle, l'aimantation

est directement reliée à la différence de densité d'états entre les spins \uparrow et \downarrow au niveau de Fermi :

$$P_i = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \quad (6.2)$$

où ρ_{σ} est la densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$. En supposant que le courant est proportionnel au produit de la densité d'états occupés de l'électrode de gauche par celui de la densité d'états vacants de l'électrode de droite, la magnétorésistance peut s'exprimer sous la forme :

$$MR = \frac{2P_l P_r}{1 + P_l P_r} \quad (6.3)$$

C'est un des premiers modèles qui a permis de calculer la magnétorésistance dans le cas d'un système magnétique/non magnétique/magnétique. Mais c'est l'expérience de Fert et Grünberg sur une jonction fer/chrome qui a mis en avant l'effet de magnétorésistance. [3] Depuis, la nature des électrodes ainsi que des matériaux utilisés entre les deux électrodes a beaucoup évolué. Ainsi, les matériaux inorganiques à base d'oxyde de fer [4, 5] ou de manganèse [6] ont permis de mettre en évidence des effets de magnétorésistance élevés. De plus, la symétrie des différents états de spin pour une barrière cristalline permet également de renforcer l'effet de magnétorésistance. La symétrie contrôle la barrière effective de longueur caractéristique l_{σ} . Si la largeur de la barrière est supérieure à l_{σ} mais inférieure à $l_{\sigma'}$, alors la magnétorésistance devient extrêmement élevée puisque seuls les électrons de spin σ' peuvent franchir la barrière. [7] Pour les matériaux inorganiques, l'anisotropie magnétique a également été beaucoup étudiée aussi bien pour des systèmes mésoscopiques que moléculaires. [8–10] Comme l'anisotropie magnétique est directement liée au couplage spin-orbite, elle couple les deux canaux de spin électronique, ce qui a tendance à diminuer l'effet de magnétorésistance. De plus les effets spin-orbite font que l'axe de quantification du spin est difficile à maintenir dans une couche. [11] L'utilisation de matériaux organiques permet de surmonter cette difficulté puisque le couplage spin-orbite est faible pour les éléments légers. Un des composés les plus étudiés dans cette famille est un composé mixte Alq_3 (*tris*[8-hydroxyquinoline]aluminium). [12] Cependant, le signe de la magnétorésistance observé pour ce composé est alternativement positif ou négatif en fonction de la préparation de l'échantillon. En fait, c'est le couplage au niveau de la surface entre la couche de matériau organique et l'électrode qui va déterminer les propriétés magnétiques de la jonction. [13, 14] Dans ce cas, la reproductibilité peut alors être affectée puisque la préparation du dépôt conditionne l'amplitude de l'effet mesuré.

Pour surmonter ces difficultés (anisotropie, effets de surface), l'idée de passer à l'échelle moléculaire est donc apparue naturellement. En effet, le contrôle de l'ani-

sotropie et de son interaction avec l'électrode est plus simple que celui d'un dépôt. [15] De plus, l'utilisation de molécules organiques permet de réduire les effets de relaxation dus au couplage spin-orbite. [16] Cependant, pour un dépôt c'est un comportement moyenné qui dicte les propriétés de la jonction alors que pour une molécule, c'est la géométrie particulière qui dicte les propriétés physiques. [17] La reproductibilité est donc encore une fois grandement affectée avec le passage à l'échelle moléculaire. C'est en grande partie ce qui explique le plus grand nombre d'articles théoriques qu'expérimentaux sur les problèmes de magnétorésistance moléculaire. [18–20] Expérimentalement, ce sont plutôt les expériences de STM ou de SP-STM (*spin-polarized STM*) que des jonctions symétriques qui sont utilisées vu qu'il est plus facile de contrôler la structure de l'échantillon. [21–24]

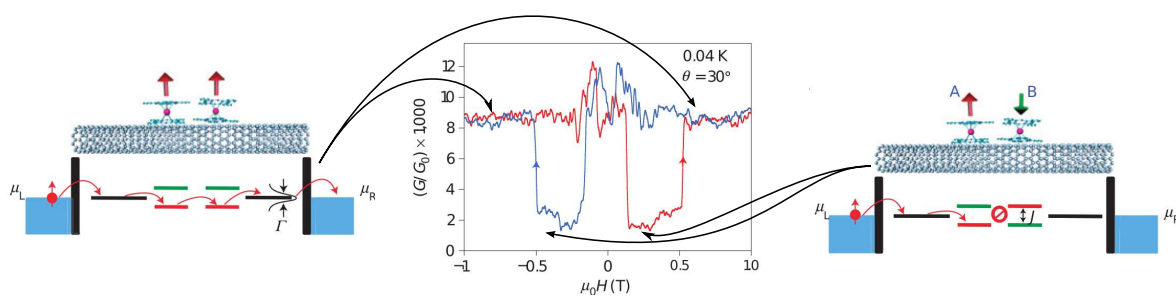


Figure 6.2: Phénomène de filtrage de spin en l'absence d'électrode magnétique. La conductance de la jonction est tracée en fonction du champ magnétique appliqué sur celle-ci. Les deux complexes ayant un spin non nul sont ancrés sur le nanotube. À fort champ magnétique (schéma à gauche), les deux phtalocyanines de terbium ont leur spin aligné avec le champ ce qui permet d'avoir un courant élevé pour un des deux canaux de spin. À faible champ (schéma à droite), les deux complexes sont couplés de manière antiferromagnétique, ce qui bloque les deux canaux de spin. [25]

Cependant, si l'état de spin de la molécule est contrôlé, elle peut filtrer le spin des électrons passant par la jonction. Il est donc possible de s'affranchir d'électrodes magnétiques. Ainsi, les propriétés de filtrage de spin pour une molécule magnétique entre deux électrodes non magnétiques ont été anticipées pour des complexes à transition de spin, [26] et des radicaux organiques. [27] Plus récemment, cet effet a été démontré expérimentalement dans le cas d'un complexe sandwich TbPc₂ (Pc : phtalocyanine) pour lequel l'anisotropie du complexe déposé sur un nanotube de carbone va affecter la résistivité de celui-ci (figure 6.2). [25] Malgré ces avancées, quelle que soit la particularité de la jonction moléculaire, la compréhension des propriétés moléculaires reste basée sur une interprétation purement orbitale. [28, 29] Pourtant, dans le cas de molécules magnétiques, la corrélation électronique joue encore une fois un rôle suffisamment important pour que la structure multi-déterminante

des différents états ne puisse être négligée. C'est pourquoi nous avons voulu étudier ses effets dans le cas d'une jonction moléculaire magnétique entre deux électrodes polarisées en spin.

6.2 Modification du modèle pour prendre en compte la polarisation des électrodes

Pour adapter notre modèle au transport polarisé en spin, nous avons différencié les taux de transfert en fonction du spin de l'électron effectuant le saut. Ainsi, le taux de transfert donné équation 5.13 du chapitre 5 devient dépendant du spin de l'électron transféré :

$$W_{1 \rightarrow i, \sigma} = \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_j \rho_1(E_N - E_{N+1}) x_{1, \sigma} \sum_f \left| \gamma_{1f} \langle \Psi_i | \hat{f}_\sigma^\dagger \hat{I}_\sigma | \Psi_j \otimes l \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{E_{N+1}}{k_B T}\right) \quad (6.4)$$

où $x_{1, \sigma} = \frac{N_\sigma}{N_\sigma + N_{\sigma'}}$ est la fraction d'électrons de spin σ de l'électrode de gauche et Ψ_i et Ψ_j sont respectivement les fonctions d'onde des états à N et $N + 1$ électrons respectivement. L'introduction de x_σ rend compte de la différence de densité électronique pour le spin majoritaire et minoritaire de l'électrode. La polarisation de spin de l'électrode est liée à $x_{1, \sigma}$ par la relation :

$$P_1 = 2 \left(x_1 - \frac{1}{2} \right) \quad (6.5)$$

Si l'électrode n'a pas d'aimantation rémanente, x vaut alors $1/2$. De même, par construction : $x_\sigma + x_{\sigma'} = 1$. La différenciation des spins transférés impose d'effectuer une sommation sur le spin de l'électron transféré dans l'équation 5.12. Il est ensuite possible de différencier le courant d'électrons \uparrow ou \downarrow en n'utilisant que les coefficients de transfert correspondants dans l'équation 5.9.

Dans un premier temps, nous avons étudié la situation où les aimantations des deux électrodes sont parallèles puis dans un deuxième temps, nous avons étudié la situation où les aimantations sont antiparallèles. De ces études, nous avons pu ensuite en déduire la magnétorésistance dans différents cas. Pour finir, nous avons étudié l'influence de la structure électronique sur la magnétorésistance observée.

6.3 Résultats

Le jeu de paramètres utilisé pour la jonction est le même que celui du chapitre précédent :

- $\epsilon_0 = -15\,000\text{ cm}^{-1}$;
- $t = -3\,000\text{ cm}^{-1}$;
- $K = 10\text{ cm}^{-1}$;
- $U = 25\,000\text{ cm}^{-1}$.

De même, nous avons fait varier le voltage entre 0 et $50\,000\text{ cm}^{-1}$. Pour ce jeu de paramètres, seule la voie anionique est empruntée ($N' = N + 1$). Nous nous sommes intéressés à deux grandeurs en fonction de l'aimantation qui permettent de quantifier la polarisation de spin du courant :

- $i_{\text{total}} = i_{\uparrow} + i_{\downarrow}$ qui mesure l'influence des aimantations sur le courant. C'est l'observable la plus naturelle pour quantifier la magnéto-résistance.
- $P^i = \frac{i_{\uparrow} - i_{\downarrow}}{i_{\uparrow} + i_{\downarrow}}$ qui permet de voir si la jonction augmente ou diminue la polarisation en spin du courant. La comparaison entre P^i et $P_{l,r}$ permet de voir si la jonction a effectué du filtrage de spin.

Le jeu de paramètres correspond à la zone II du chapitre 5 pour lequel la conductance et les états correspondants sont rappelés ci-dessous (figure 6.3 qui est un rappel de la figure 5.8).

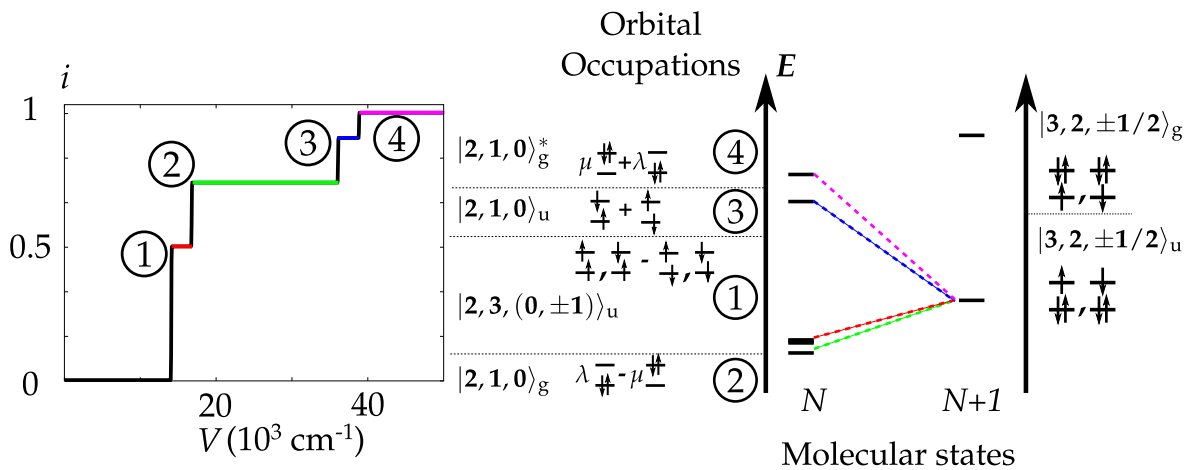


Figure 6.3: Caractéristique courant/tension (à gauche) et position spectroscopique des états (à droite) pour notre choix de paramètres.

6.3.1 Configuration parallèle

Dans cette situation, les deux aimantations des électrodes sont identiques $x_l = x_r = x$. La symétrie spatiale de la jonction impose une dégénérescence essentielle entre les états $|3, 1, 1/2\rangle$ et $|3, 1, -1/2\rangle$. Formellement, l'inversion du spin de chacun des électrons permet de passer d'un état à l'autre. Cette symétrie se poursuit pour l'ensemble des taux de transfert. Cela entraîne un lien entre les taux de transfert im-

pliquant d'une part un électron de spin σ et l'état intermédiaire $|3, 1, 1/2\rangle$ et d'autre part ceux impliquant un spin $\sigma' \neq \sigma$ et l'état $|3, 1, -1/2\rangle$ (tableau 6.1).

		$l \rightarrow i$	$i \rightarrow l$	$i \rightarrow r$	$r \rightarrow i$
$ 3, 1, 1/2\rangle_u$	\uparrow	$A_1 x$	$A_2 x$	$B_1 x$	$B_2 x$
	\downarrow	$C_1 (1 - x)$	$C_2 (1 - x)$	$D_1 (1 - x)$	$D_2 (1 - x)$
$ 3, 1, -1/2\rangle_u$	\uparrow	$C_1 x$	$C_2 x$	$D_1 x$	$D_2 x$
	\downarrow	$A_1 (1 - x)$	$A_2 (1 - x)$	$B_1 (1 - x)$	$B_2 (1 - x)$

Tableau 6.1: Expression simplifiée des taux de transition dans le cas d'une configuration parallèle. Les canaux de conduction faisant intervenir les deux états intermédiaires $|3, 1, 1/2\rangle_u$ et $|3, 1, -1/2\rangle_u$ pour lesquels les taux de transfert associés au saut d'un électron de spin \uparrow ou \downarrow sont différenciés.

De plus, l'aimantation parallèle pour les électrodes impose une deuxième symétrie entre les taux de transfert impliquant l'électrode de gauche et ceux impliquant l'électrode de droite (équation 6.6). En effet, seule la proportionnalité au nombre d'états vacants ou occupés des taux de transfert *depuis* ou *vers* les électrodes diffère. Comme la densité d'états $\hat{D}(E)$ est prise constante, cela ajoute les relations suivantes entre les coefficients du tableau 6.1 :

$$\begin{aligned}
 A_1 + A_2 &= B_1 + B_2 \\
 &= \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_i \hat{D}(E_N - E_{N+1}) \sum_f \left| \gamma_{l,f} \langle \Psi_i \otimes l | l_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} | \Psi_j \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{E_{N+1}}{k_B T}\right) \quad (6.6)
 \end{aligned}$$

De même, on a la relation :

$$C_1 + C_2 = D_1 + D_2 \quad (6.7)$$

La prise en compte de ces deux symétries permet de montrer analytiquement que le courant total i_{total} à un voltage fixé est indépendant de l'aimantation des électrodes. Dans notre cas, le fait de favoriser un canal de conductance de spin \uparrow est exactement contrebalancé par le fait de pénaliser simultanément le canal de conductance de spin \downarrow . Nous avons également démontré que la polarisation du courant P^i est égale à la polarisation de spin de l'électrode de gauche $P^i = P_l = 2x - 1$. La dépendance linéaire est liée à la proportionnalité des taux de transfert à x_{σ} , la population des états P_i étant, elle, indépendante de σ (équation 5.12). La molécule n'induit donc aucun filtrage de spin. Elle ne sert que d'étape intermédiaire pour transiter vers l'électrode de droite sans effectuer de processus d'inversion de spin (*spin-flip*) via une redistribution électronique.

Ici, la très forte symétrie du système impose des dégénérescences essentielles qui masquent toute information électronique sur la jonction moléculaire. En effet, l'aimantation des électrodes ne permet pas d'avoir d'information sur les états impliqués dans les différents canaux de conductance. En brisant la symétrie spatiale, soit avec une jonction moléculaire asymétrique, soit avec des électrodes de nature différente, il serait à priori possible d'enrichir les informations disponibles. Cependant, la compréhension des effets électroniques au sein de la jonction moléculaire serait encore complexifiée. Plutôt que de briser la symétrie, il est plus avantageux d'utiliser une configuration antiparallèle pour l'aimantation des électrodes (figure 6.1).

6.3.2 Configuration antiparallèle

Dans la configuration antiparallèle, $x_r = 1 - x_l = 1 - x$ (ou $P_l = -P_r$). Bien que la symétrie spatiale soit conservée, maintenant les coefficients de transferts impliquant l'électrode de droite et celle de gauche sont intrinsèquement dissymétriques puisque le saut d'un électron favorisé devient défavorisé au saut suivant et vice-versa. Il faut donc adapter l'expression des différents taux de transfert (tableau 6.2).

		$l \rightarrow i$	$i \rightarrow l$	$i \rightarrow r$	$r \rightarrow i$
$ 3, 1, 1/2\rangle$	\uparrow	$A_1 x$	$A_2 x$	$B_1(1 - x)$	$B_2(1 - x)$
	\downarrow	$C_1(1 - x)$	$C_2(1 - x)$	$D_1 x$	$D_2 x$
$ 3, 1, -1/2\rangle$	\uparrow	$C_1 x$	$C_2 x$	$D_1(1 - x)$	$D_2(1 - x)$
	\downarrow	$A_1(1 - x)$	$A_2(1 - x)$	$B_1 x$	$B_2 x$

Tableau 6.2: Expression simplifiée des taux de transition dans le cas d'une configuration antiparallèle.

Comme les relations données aux équations 6.6 et 6.7 ne tiennent pas compte des coefficients x_σ , elles restent valables.

Nos résultats montrent que cette fois le courant n'est pas polarisé ($P^i = 0$). L'alternance entre saut favorisé et défavorisé fait qu'au final, aucun spin n'est privilégié pour effectuer le transfert complet. Contrairement au paragraphe précédent, la molécule doit maintenant jouer un rôle prépondérant dans le filtrage puisque ce sont les procédés d'inversion de spin (*spin-flip*) qui deviennent majoritaires. Vu que ces processus ne peuvent avoir lieu qu'en présence de la molécule, la structure électronique de la molécule joue maintenant un rôle actif dans le transport.

L'opération de filtrage se manifeste alors directement via le courant total i_{total} qui

suit maintenant une dépendance quadratique avec la polarisation x de l'électrode de gauche. Cette évolution quadratique est liée au fait que le courant est le produit de la population de l'état par les taux de transfert, chacun dépendant linéairement de x . Comme précédemment, l'application des équations détaillées au chapitre précédent avec les coefficients donnés au tableau 6.2 permet de montrer que le terme quadratique est proportionnel à :

$$\frac{(A_1 - C_1)(D_1 - B_1) + (A_2 - C_2)(B_2 - D_2)}{A_1 + A_2 + C_1 + C_2} \quad (6.8)$$

Si l'expression mathématique n'a pas d'intérêt en elle-même, elle permet de montrer que les seuls termes qui comptent sont ceux dans lesquels la différence entre les taux de transfert d'électrons \uparrow et \downarrow interviennent. La dépendance avec x sera donc d'autant plus marquée que le transfert d'un électron \uparrow sur le fragment est très différent de celui d'un électron \downarrow . Cette différence est conditionnée par la possibilité d'ajouter un électron dans une orbitale du fragment sans violer la règle d'exclusion de Pauli.

6.3.3 Magnéto-résistance

Après avoir calculé la conductance dans la situation parallèle et antiparallèle, nous pouvons maintenant en déduire la magnéto-résistance définie par l'équation 6.3 en fonction de la polarisation de spin des électrodes. L'effet de magnéto-résistance diffère en fonction du plateau de conductance observé (figure 5.8, rappelée à la figure 6.4a).

La magnéto-résistance est ici uniquement portée par les variations de i_{total} dans la configuration antiparallèle. Cette dernière garde une valeur finie même pour une aimantation complète des électrodes car la molécule permet toujours d'effectuer des processus de *spin-flip*. De plus, quel que soit le plateau de conductance observé, cet effet peut aller jusqu'à 10% pour les plateaux ① et ④. La différence principale entre ces deux plateaux est le signe de la magnéto-résistance. Si le triplet donne une contribution positive à la magnéto-résistance, dès qu'un état singulet contribue à la conduction, elle diminue. Comme la courbure est proportionnelle au coefficient quadratique donné à l'équation 6.8, c'est l'analyse de ces différentes contributions qui permet de comprendre son signe. Avec les états $M_S = \pm S$ du triplet, les mécanismes de *spin-flip* possibles sont plus nombreux que pour les états pour lesquels $M_S = 0$ (figure 6.5). En augmentant l'aimantation des électrodes, la conduction via ces états de spin non nul est favorisée alors que celle via les états pour lesquels $M_S = 0$ est amputée. Le signe de la magnéto-résistance est donc directement lié à la nature magnétique des états impliqués. Cependant, l'équation maîtresse prend en compte simultanément l'ensemble des transferts depuis et vers l'état transitoire. La somma-

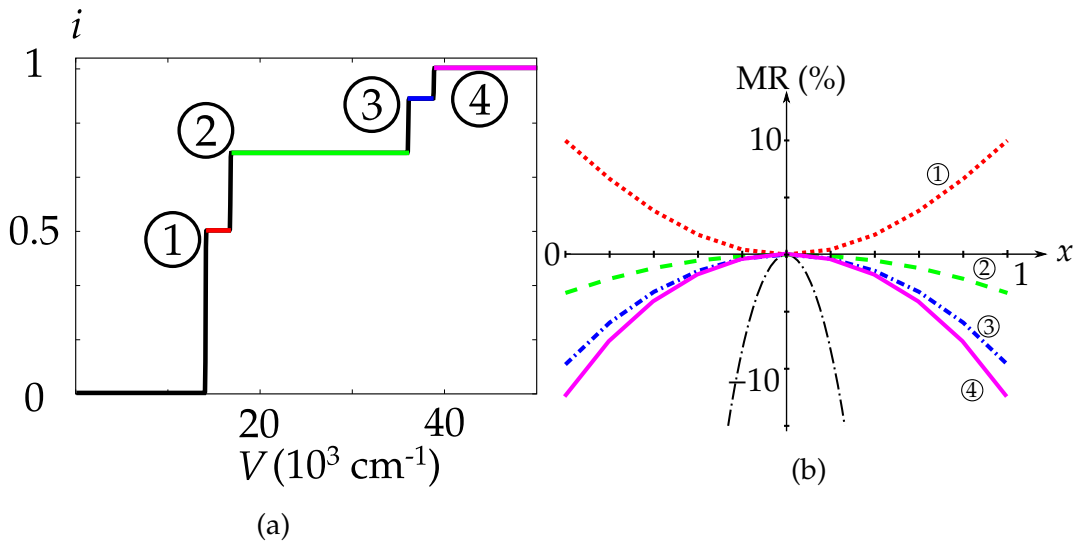


Figure 6.4: À gauche (a), la caractéristique courant/tension observable pour le jeu de paramètres choisi. À droite, (b) l'effet de magnétorésistance observé pour chacun des plateaux. La courbe noire correspond au cas où il n'y aurait aucune jonction moléculaire entre les électrodes.

tion sur l'ensemble des états initiaux empêche de pouvoir complètement découpler les contributions de chaque canal.

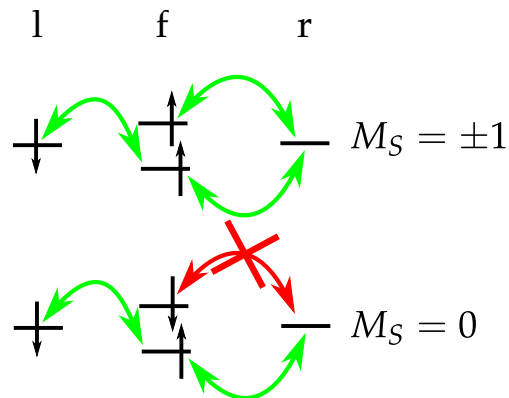


Figure 6.5: Dans le cas d'une polarisation de spin complète de l'électrode, le saut d'un spin d'électron σ doit être suivi du saut d'un électron $\sigma' \neq \sigma$. Les états pour lesquels $M_S \neq 0$ offrent deux manières d'effectuer ce *spin-flip* alors que les états pour lesquels $M_S = 0$ ne laissent qu'une seule possibilité.

Il reste à analyser le rôle de l'aspect multi-déterminantal de la fonction d'onde sur la magnétorésistance. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, elle avait déjà un rôle important en l'absence de polarisation de spin.

6.3.4 Influence de la structure de la fonction d'onde

Comme au chapitre 5, nous avons regardé l'évolution de la magnétorésistance en variant progressivement la structure de la fonction d'onde. Nous sommes partis d'un système entièrement non corrélé pour lequel la structure mono-déterminante est exacte ($\mu/\lambda = 0$) pour arriver à une situation extrême pour laquelle les deux configurations électroniques $|g\bar{g}\rangle$ et $|u\bar{u}\rangle$ ont une contribution égale pour les états singulets $|2, 1, 0\rangle_g$ (équation 5.22 page 111). Cette situation extrême correspond à $\mu/\lambda = 1$. Dans le cas le plus général, ce ratio dépend directement du ratio t/U de la manière suivante :

$$\frac{\mu}{\lambda} = \frac{4t + \sqrt{U^2 + 16t^2}}{U} \quad (6.9)$$

En théorie, la spectroscopie du fragment change avec le ratio μ/λ puisqu'elle dépend aussi des paramètres t et U . Cependant, comme elle ne fait que contrôler le moment d'ouverture et de fermeture des canaux, nous avons gardé les énergies des niveaux constantes pour nous concentrer uniquement sur les effets multi-déterminantaux.

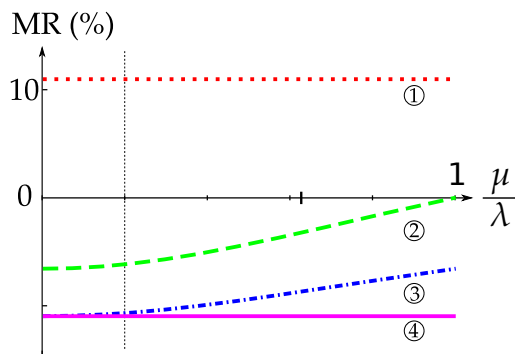


Figure 6.6: Magnétorésistance pour des électrodes complètement polarisées en spin ($x = 1$) en fonction du ratio μ/λ qui contrôle la structure multi-déterminante de la fonction d'onde. Le trait épais indique la valeur du ratio μ/λ pour le jeu de paramètres choisi.

Comme attendu, pour les plateaux ① et ④, la magnétorésistance observée est indépendante de la structure multi-déterminante (figure 6.6). En effet, la structure électronique du triplet n'étant pas affectée par la corrélation, la magnétorésistance du plateau ① ne dépend donc pas du rapport μ/λ . De même, lorsque le voltage est suffisamment élevé, toutes les configurations électroniques sont sollicitées, peu importe les états dans lesquels elles ont un poids non nul. La magnétorésistance du plateau ④ ne dépend donc pas non plus de la corrélation. Cependant elle en dépend lorsque l'état $|2, 1, 0\rangle_g$ est sollicité mais pas le singulet excité de même symétrie $|2, 1, 0\rangle_g^*$. En effet, vu que sa structure électronique dépend du rapport μ/λ , cela se

reflète sur la courbe de magnétorésistance du plateau ②. Pour le plateau ③, la corrélation n'agit pas sur la magnétorésistance observée. C'est l'additivité des canaux de conductance qui propage la dépendance du plateau ② à la corrélation.

Globalement, deux régimes distincts se détachent de la figure 6.6 : un où les effets de la corrélation sont faibles (à gauche de la courbe) et l'autre où ils deviennent importants. La délimitation entre les deux zones a lieu vers $\mu/\lambda \approx 0,2$. Quel que soit le plateau observé, la tangente est nulle à l'origine. La magnétorésistance calculée avec une approche multi-déterminantale correspond donc à celle obtenue avec une approche Hartree-Fock ($\mu/\lambda = 0$) tant que $\mu/\lambda < 0,2$. Le calcul des propriétés de la jonction ne nécessite pas d'utiliser « l'artillerie » que sont les calculs post Hartree-Fock. À l'inverse, lorsque le caractère multi-déterminantale de la fonction d'onde augmente avec la corrélation, la magnétorésistance calculée à l'origine diffère sensiblement de celle attendue.^a La situation la plus critique est celle du palier ② pour lequel la magnétorésistance devient nulle lorsque μ/λ tend vers 1 alors qu'on s'attend à ce qu'elle soit négative avec une approche mono-déterminantale. C'est donc non seulement le caractère quantitatif mais aussi qualitatif qui diffère. La surestimation de la magnétorésistance avec l'approche Hartree-Fock est liée au poids trop élevé des formes ioniques dans lesquelles deux électrons sont localisés sur le même site. Le blocage de coulomb est alors plus important, ce qui conduit à prédire une résistance trop élevée de la jonction.

6.4 Conclusion

Nous avons ainsi pu montrer qu'une nouvelle fois, la structure de la fonction d'onde utilisée peut fortement conditionner l'effet de magnétorésistance associé à une jonction moléculaire. Pour une valve de spin ayant des aimantations parallèles, nous n'observons pas d'effet de magnétorésistance. Il n'est donc pas possible d'extraire une information sur la structure de la jonction. Ceci est en partie dû à la forte symétrie de notre modèle. Un effet de magnétorésistance est tout de même observé dans la configuration antiparallèle. En fonction de la nature magnétique des états impliqués, la magnétorésistance peut être positive ou négative.

Nous avons montré que lorsqu'un état de spin non nul est sollicité, la magnétorésistance augmente alors qu'elle diminue avec la contribution des états singulets. De plus, nous avons également montré que la magnétorésistance calculée dépend fortement de la corrélation électronique au sein de la jonction moléculaire. Bien

a. Nous parlons ici uniquement du cas restreint où le seul déterminant utilisé est censé être une fonction propre de spin. Nous n'avons pas considéré d'approche *broken symmetry*.

qu'il existe un domaine pour lequel les approches mono ou multi-déterminales donnent des résultats très proches, au-delà d'un certain seuil la différence ne peut plus être négligée. Cette différence atteint son paroxysme dans le cas où la répulsion coulombienne U tend vers l'infini. En effet, dans ce cas, même le comportement qualitatif anticipé devient différent. Nos résultats indiquent donc que la nature multi-déterminale au sein d'une jonction magnétique ne peut pas être négligée. La compréhension de la spintronique à l'échelle moléculaire passe donc par la connaissance détaillée de la structure électronique des états de la jonction moléculaire.

6.5 Publication

Pour ce travail, j'ai implémenté la prise en compte de la polarisation des électrodes pour le calcul du transport. J'ai ensuite effectué l'analyse des résultats afin de comprendre les effets de magnétorésistance observés. J'ai ensuite rédigé l'essentiel de l'article, surtout les parties méthodes, résultats et conclusion. Vincent Robert et Sergueï Borchtch m'ont aidé à entretenir la discussion scientifique. Ils m'ont également aidé à peaufiner l'article et plus particulièrement son introduction.

Spin filtering in molecular junction: Magnetoresistance evaluation from wave-function calculations

Martin Vérot, Serguei A. Borshch, and Vincent Robert

Citation: *J. Chem. Phys.* **138**, 094105 (2013); doi: 10.1063/1.4793318

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4793318>

View Table of Contents: <http://jcp.aip.org/resource/1/JCPSA6/v138/i9>

Published by the [American Institute of Physics](#).

Additional information on *J. Chem. Phys.*

Journal Homepage: <http://jcp.aip.org/>

Journal Information: http://jcp.aip.org/about/about_the_journal

Top downloads: http://jcp.aip.org/features/most_downloaded

Information for Authors: <http://jcp.aip.org/authors>

ADVERTISEMENT

Instruments for advanced science

Gas Analysis



- dynamic measurement of reaction gas streams
- catalysis and thermal analysis
- molecular beam studies
- dissolved species probes
- fermentation, environmental and ecological studies

Surface Science



- UHV TPD
- SIMS
- end point detection in ion beam etch
- elemental imaging - surface mapping

Plasma Diagnostics



- plasma source characterization
- etch and deposition process
- reaction kinetic studies
- analysis of neutral and radical species

Vacuum Analysis



- partial pressure measurement and control of process gases
- reactive sputter process control
- vacuum diagnostics
- vacuum coating process monitoring

contact Hiden Analytical for further details

HIDEN
ANALYTICAL

info@hideninc.com

www.HidenAnalytical.com

CLICK to view our product catalogue 

Spin filtering in molecular junction: Magnetoresistance evaluation from wave-function calculations

Martin Vérot,^{1,a)} Serguei A. Borshch,¹ and Vincent Robert^{2,b)}

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

²Laboratoire de Chimie Quantique, Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg, France

(Received 7 December 2012; accepted 8 February 2013; published online 1 March 2013)

The conductance of magnetic molecules opens new ways to probe the electronic structure of correlated systems. Based on a 2-electron/2-molecular orbital prototype system, the current-potential characteristics is inspected as a function of the differential magnetization of the electrodes sandwiching the molecule within a multideterminantal framework. The bias-dependent magnetoresistance effect along the junction reflect the nature and energetics of the different multiplets, obtained within the multiconfigurational wave-function approach. From the wave-function description, a modulation of the magnetoresistance ratio is anticipated and both direct and inverse regimes are observed depending on the electronic structure of the junction. © 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4793318>]

The extension of the field of molecular electronics to spin phenomena, known as molecular spintronics, raised a particular interest for electron transport through molecular objects possessing internal spin degrees of freedom. As soon as two magnetic conducting layers are separated by a non-magnetic structure, a giant magnetoresistance spin valve behavior can be observed. Depending on the magnetic configuration of the electrodes, the electrical conductance of the device can be modified and has led to the rapid development of solid-state spintronics. In particular, the possible implementation of such devices has opened new pathways in miniaturization and offered an alternative to standard lithography technologies.

A typical device uses two ferromagnetic electrodes (e.g., $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ or Co) holding different coercive field that allow one to fix the relative magnetization directions to parallel or anti-parallel (see Figure 1).

By sweeping the external magnetic field the resistance of the junction can be deeply modified. The extent of the modification is usually measured by the magnetoresistance ratio MR defined as

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}}, \quad (1)$$

where R_{AP} and R_P denote the resistance value in the anti-parallel and parallel magnetization alignments, respectively. Based on the tunneling transport assumption,¹ the MR can be expressed as a function of the left (l) and right (r) electrodes spin-polarizations P_l and P_r as

$$MR = \frac{2P_l P_r}{1 + P_l P_r}. \quad (2)$$

Ever since the observation of magnetoresistance effects for sandwiched metallic layers,² researchers have followed two main axes for the development of magnetoresistive ef-

fect. One was to change the type of sandwiched material between oxides,^{3,4} alloys,⁵ polymers,⁶ and purely organic molecules.⁷⁻⁹ The other was to reduce the size of the sandwiched materials. After using layers, carbon nanotubes sandwiched between two $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ magnetic layers have been considered as target devices.¹⁰ More recently, supramolecular spin valves were prepared with the addition of single molecule magnets on nanotube junctions.^{11,12} Such experimental realization was decisive since it demonstrated that there is apparently no absolute need to use magnetic leads. Indeed, the spin filtering manifestation can be ascribed to magnetic quantum dots holding single-molecule magnet properties. In the absence of magnetic leads with a TbPc₂ (Pc = phthalocyanine) molecule, the spin valve effects arise because of the interaction between the nanotube and a single-molecule magnet. The latter exhibits an uniaxial anisotropic spin localized on the rare earth and a delocalized spin density over the Π systems of the phthalocyanine. Such reduction at the molecular scale prompted the study of magnetic objects and their transport properties.¹³ Following this development, this paper deals with single molecules contacted between magnetic electrodes.

Despite a lot of theoretical and experimental efforts to understand single molecule conductance, both for closed-shell molecules¹⁴⁻¹⁶ and spin-filtering systems,¹⁷⁻²³ a detailed understanding of the underlying mechanisms for transport is still imperfect. Particular attention has been paid to the nature and energetics of valence molecular orbitals (MOs),²⁴ namely, the HOMO (highest-occupied MO) and LUMO (lowest-unoccupied MO).^{14,25} It is currently accepted that the positions of these valence MOs with respect to the electrodes Fermi energies are of prime importance to achieve resonant transmission and the so-called “level alignment problem” has been much discussed in the context of density functional theory (DFT) calculations.²⁶

In the course of our research, we have recently stressed out that one may explicitly take into account the

^{a)}martin.verot@ens-lyon.fr.

^{b)}vrobert@unistra.fr.

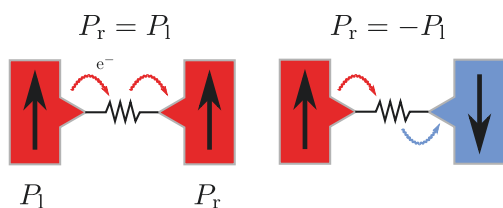


FIG. 1. Schematic representation of a junction contacted between two magnetic leads. The spin-valve effect can be triggered by some external magnetic field

multiconfigurational electronic structure of the junction for sequential tunneling.²⁷ In the weak coupling regime, the i - V characteristics is a reflection of both the multiplet energy spectrum and the wave-functions structure of the contacted molecule. In this paper, we aim to extend this multideterminantal approach to examine magnetoresistive effects in open-shell molecules. Our goal is to investigate how much a multiconfigurational approach can affect the magnetoresistance and if so, to what extent is the MR ratio controlled by the contacted molecule characteristics. Thus, the full energy spectrum of a 2-electron/2-orbital prototype is defined using a many-body approach (multi-reference configuration interaction, MRCI). Along this scheme, the quasi-degeneracy of the MOs and the corresponding static correlation contributions are effectively taken into account. A unified picture based upon N -electron energies and wave-functions should be more appropriate than a one-electron picture based on MOs energies and shapes when spin-filtering is investigated. This is the framework we adopted to investigate this issue in molecular junctions.

I. COMPUTATIONAL METHODS

The theoretical description of open-shell systems requires particular attention. Despite their computational cost, wave-function based methods which work with the exact Hamiltonian are particularly suitable to detail the electronic structures of the different spin states. In this paper, we develop a two-step strategy by (i) defining the full multi-electronic states spectrum of a 2-electron/2 orbital a and b system, and (ii) injecting the extracted information into a sequential tunneling transport description.¹⁵

The left (l) and right (r) Fermi energies of the electrodes are μ_l and μ_r , respectively. The coupling coefficient $\gamma_{l,f}$ and $\gamma_{f,r}$ (see Figure 2) between the junction and the leads are assumed to be small enough to leave unchanged the gas-phase electronic structure of the molecular junction. They quantify the electron hopping between the fragment orbitals and localized mono-electronic states on the electrodes. Therefore, the full electronic Hamiltonian in a purely elastic framework is the following:

$$\hat{H} = \hat{H}_l + \hat{H}_f + \hat{H}_r + \hat{H}_{lr} + \hat{H}_r,$$

where \hat{H}_f is the Hamiltonian of the isolated molecule and is discussed below, \hat{H}_l and \hat{H}_r stand for the electrodes Hamiltonians and \hat{H}_l , \hat{H}_r correspond to the couplings parts. Within our model, only mono-electronic jumps are allowed. Thus, \hat{H}_f can be written as $\hat{H}_f = \hat{H}_{f,\text{anionic}} + \hat{H}_{f,\text{cationic}}$

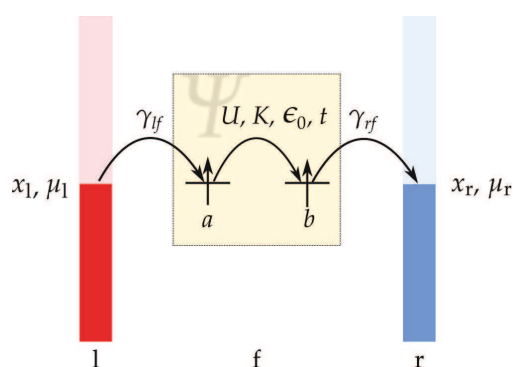


FIG. 2. Schematic representation of electron hopping process controlled by the spin states of the molecular junction. From the wave-functions, the various quantities involved in the model are extracted and indicated.

$= \sum_{f,l,\sigma} \gamma_{l,f} f_{\sigma}^{\dagger} l_{\sigma} + \sum_{f,l,\sigma} \gamma_{f,r} l_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}$ where f stands for the fragment orbitals, l for the electrode orbitals, and $\sigma = \uparrow$ or \downarrow (\hat{H}_{fr} is defined accordingly). The first term defines what we name “anionic” paths since the fragment temporarily holds one more electron as compared to the initial two-electron state on the connected molecule. Similarly, the second term defines “cationic” paths, the fragment being temporarily deprived of one electron.

The low-energy spectroscopy of many magnetic systems has been much debated in the literature. Starting from a zeroth-order wave-function constructed on a limited space (typically, 2 electrons and 2 orbitals), the wave-function is determined using MRCI calculations.^{28,29} Here, we consider a symmetric system characterized by two degenerate atomic orbitals (AOs) a and b with energy ϵ_0 . In the limit of a vanishing overlap between the AOs, the two symmetry-adapted MOs are the normalized in-phase (g) and out-of-phase (u) linear combinations $g = \frac{a+b}{\sqrt{2}}$, and $u = \frac{a-b}{\sqrt{2}}$. Using the effective Hamiltonians theory,³⁰ one can rigorously derive an effective Hamiltonian \hat{H}^{eff} which reduces the low-energy spectroscopy into a limited set of parameters, namely, the resonance $t = \langle a\bar{a} | \hat{H}^{\text{eff}} | a\bar{b} \rangle$, one-site repulsion $U = \langle a\bar{a} | \hat{H}^{\text{eff}} | a\bar{a} \rangle$, and exchange $K = \langle a\bar{b} | \hat{H}^{\text{eff}} | b\bar{a} \rangle$ integrals. By varying the captured physical quantities, a variety of physical problems (copper(II) or vanadium(IV) dimers, organic radicals) can be reproduced. Our method has been detailed recently²⁷ and lies in this mapping of the *ab initio* calculations into a phenomenological model (see Figure 2) not only to reproduce the energetics of the full spectrum for systems characterized by the t , K , and U parameters, but also to take into account the structure of the wave-functions expressed as linear combinations of Slater determinants. In the MRCI calculations, the ground-state singlet of g symmetry is for instance dominated by

$$\lambda |g\bar{g}\rangle - \mu |u\bar{u}\rangle, \quad (3)$$

where λ and μ are variationally optimized and depend on the correlation strength. The $|g\bar{g}\rangle$, $|u\bar{u}\rangle$, $|g\bar{u}\rangle$, and $|u\bar{g}\rangle$ determinants define the model space onto which the exact *ab initio* wave-functions are projected to extract the effective parameters. Two other singlet states of g and u symmetries and a triplet u state are involved along this scheme. The master

equation for the molecular fragment population n_I for each intermediate state $|I\rangle$ under stationary regime can be written as

$$\frac{dn_I}{dt} = (w_{rI} + w_{lI})(1 - n_I) - n_I(w_{lI} + w_{rI}) = 0, \quad (4)$$

where w_{rI} , w_{lI} (w_{lI} , w_{rI}) stand for the electron transfer rates from electrodes to the molecular fragment (from the fragment to the electrodes).

In the sequential picture, the intermediate states $|I\rangle$ split into cationic $|I^+\rangle = |N - 1, 2S + 1, M_S\rangle$ and anionic $|I^-\rangle = |N + 1, 2S + 1, M_S\rangle$ families, where N stands for the initial number of electrons on the fragment, S is the total spin, and M_S is the spin projection. In the present study, $N = 1$ and $N = 3$ for the cationic and anionic states, respectively. If necessary, a symmetry label g or u is given to fully characterized the electronic state under consideration. Highly oxidized or reduced intermediate states, where $N = 0, 4$, are not considered as they lie too high in energy. In the range of voltages studied, these doubly charged states are not populated.

Finally, the spin-polarization was introduced by varying the fractions of \uparrow electrons $x = N_{\uparrow}/(N_{\uparrow} + N_{\downarrow})$ on the left and right electrodes, x_l and x_r . The $x_{l,r}$ parameters correspond to the experimentally controlled magnetizations of the electrodes. They are related to the spin-polarizations discussed in Eq. (1) by $P_{l,r} = 2(x_{l,r} - 1/2)$. Even though the magnetization of both electrodes can be continuously varied in our approach, particular attention is dedicated to parallel and antiparallel orientations of the magnetization, i.e., $x_l = x_r$ and $x_l = 1 - x_r$. The major difference between our previous model²⁷ and the one developed here lies in the expression of the transfer coefficient which explicitly takes into account the spin-polarization of the electrodes. The expression for the transfer of one σ (\uparrow or \downarrow) electron from the left electrode to generate a given ‘‘anionic’’ state $|I^-\rangle$ from all neutral ones $|I\rangle$ is the following:

$$w_{lI^-,\sigma} = x_{l,\sigma} \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_I \rho_l(E_N - E_{N+1}) \hat{D}(E_N - E_{N+1}) \times \sum_f |\gamma_{l,f} \langle I^- | f_{\sigma}^{\dagger} | I \otimes l \rangle|^2 \exp\left(-\frac{E_{N+1}}{k_B T}\right),$$

where l is a one-electron state localized on the left electrode such that the total energy is conserved. The expression of the other coefficient appearing in Eq. (4) are similar. They are detailed in Appendix A.

The Fermi distributions ρ_l and ρ_r of the left and right electrodes are the only voltage-dependent quantities,

$$\rho_{l,r}(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu_{l,r}}{k_B T}\right)},$$

$\hat{D}(E)$ is the density of states of the electrode and is supposed to be constant within the explored energy window. Z is the partition function and could possibly account for the vibration states of the molecule. The coupling is ruled by the hopping integrals $\gamma_{l,f}$ and $\gamma_{r,f}$ depicted in Figure 2. Energetically speaking, as we work in a weak-coupling regime, the levels are not significantly broadened. n_I can, therefore, be deter-

mined for each intermediate state and the current reads

$$i(V) = e \sum_{I^-} (w_{lI^-} \cdot (1 - n_{I^-}) - w_{rI^-} \cdot n_{I^-}). \quad (5)$$

Since we were primarily interested in the magnetoresistance effect, the current was split into its \uparrow and \downarrow components i_{\uparrow} and i_{\downarrow} , with $i = i_{\uparrow} + i_{\downarrow}$.

II. RESULTS AND DISCUSSIONS

All the $\gamma_{l,f}$ and $\gamma_{r,f}$ were taken equal to 1 cm^{-1} . The temperature was fixed to 10 K and a ramping voltage $V = \mu_l - \mu_r$ was applied with $\mu_l = -\mu_r$ and V varying from 0 to $40\,000 \text{ cm}^{-1}$. For the chosen parameters values ($\epsilon_0 = -15\,000 \text{ cm}^{-1}$, $t = -3000 \text{ cm}^{-1}$, $K = 10 \text{ cm}^{-1}$, and $U = 25\,000 \text{ cm}^{-1}$), only anionic pathways between the two lowest anionic states and the four neutral states occurs. The anionic states correspond to the $|N = 3, 2S + 1 = 2, M_S = 1/2\rangle_u$ and $|N = 3, 2S + 1 = 2, M_S = -1/2\rangle_u$ intermediate states. Since the transferred electron is either \uparrow or \downarrow , two successive hops and two electrodes are to be considered, at most $2^4 = 16$ different transfer coefficients are anticipated.

Our model was applied to different situations, varying the relative magnetizations of the electrodes. We focused primarily on two quantities (i) the total current $i_{\text{total}} = \sum_I i_I(V) = i_{\uparrow} + i_{\downarrow}$, and (ii) the polarization of the current $P^i = \frac{i_{\uparrow} - i_{\downarrow}}{i_{\uparrow} + i_{\downarrow}}$ as a function of the left electrode magnetization ($0 \leq x_l \leq 1$). Finally, the magnetoresistance and its sensitivity to the wave-function electronic structure was investigated.

A. Parallel magnetization

First, let us concentrate on a parallel magnetization of the electrodes define as $x = x_l = x_r$. For non-magnetized electrodes ($x = 1/2$), we recover the situation obtained in our previous work (Figure 3): an unpolarized current characterized by $i_{\uparrow} = i_{\downarrow}$ with four consecutive steps corresponding to the opening of six different channels (a threefold degenerated one for the triplet, and three singlets) for the conduction.²⁷

In this case, there is a symmetry between the $M_S = 1/2$ and $M_S = -1/2$ components of the intermediate doublet state of u symmetry which implies that the electron transfer rates $w_{1/2,\uparrow}$ and $w_{-1/2,\downarrow}$ are equal. For this situation, it can be analytically shown (see Appendix B) that the total current $i_{\uparrow} + i_{\downarrow}$ is constant with respect to x for parallel magnetizations.

On the other hand, the current polarization P^i is equal to $2x - 1 = P_1$, a value which does not depend on any other coefficient and is uniquely controlled by the injected electrons spin-polarization. This behavior is mainly governed by the coupling coefficient between the electrode and the fragment appearing in Eq. (5), which are linear functions of x , while the different fragment populations do not play any role. The polarization of the current in such situation is fully controlled by the common spin-polarization value of the electrodes. Despite the presence of the molecule, the electron-hop from the left to the right lead is not spin-filtered a reflection of the symmetry of the device. Since the conductance

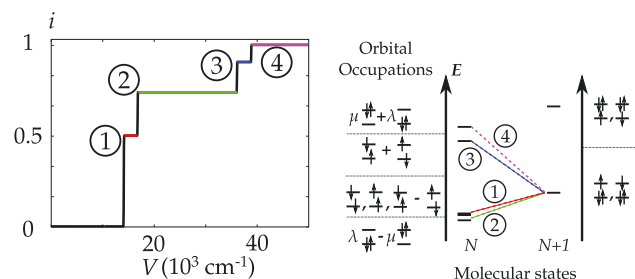


FIG. 3. (Up) normalized intensity as a function of the ramping voltage V for an unpolarized current. (Down) Schematic representation of the channels involved for each step with the corresponding structure of the wave-function. The parameters defining the junction spectroscopy are $\epsilon_0 = -15\,000\text{ cm}^{-1}$, $t = -3000\text{ cm}^{-1}$, $K = 10\text{ cm}^{-1}$, and $U = 25\,000\text{ cm}^{-1}$. The peaks positions and their numbers are unchanged whatever the electrodes magnetizations. For a parallel situation, the relative heights of the peaks are constant. In contrast, the relative heights are functions of the electrodes magnetizations for antiparallel orientations (see Sec. II B).

properties do not depend on the magnetization of the electrodes, no further information about the electronic structure of the molecule can be deduced under such condition. One could try to lift the symmetry by using two different leads. However, other difficulties might arise since the densities of states would differ from one electrode to the other. Reversing the magnetization of one of the electrodes appears as a simpler way to bring information upon the relationship between spin-filtering and the electronic structure of the molecular fragment.

B. Anti-parallel magnetization

Thus, we then examined the anti-parallel configuration of the electrodes magnetization, $x_l = x$, $x_r = 1 - x_l = 1 - x$ (i.e., $P_r = -P_l$).

First, the current is unpolarized (i.e., $P^i = 0$) for all x values. One can qualitatively anticipate that a favored spin orientation for the first hop is disfavored for the second one. As a consequence, there are no more \uparrow than \downarrow electrons flowing through the junction because of this balance. The transfer processes involving a spin flip through the junction are favored. Therefore, the amplitudes of the electronic configuration involved in the different wave-functions of the molecular junction directly control the opened channels. Such manifestation evidently stems from the multideterminantal description of the sequential tunneling and questions the relevance of other approaches to examine open-shell junctions.

In contrast with the parallel situation, the relative heights of the peaks are functions of the electrode magnetization x . One can show that the latter are parabolic functions (see Appendix C). Indeed, the different n_i explicitly contribute on top of the linear dependence of the coupling coefficients. Thus, a spin filtering effect occurs for this antiparallel situation, whereas it was absent in the parallel one. Since the steps heights vary with the magnetization, one can anticipate magnetoresistance effects.

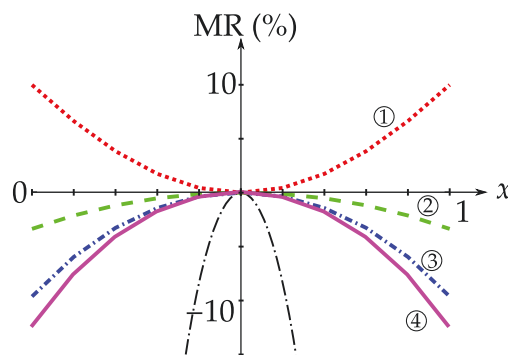


FIG. 4. Magnetoresistance MR as a function of the left electrode magnetization x . The circled numbers indicate the steps for which the magnetoresistance is calculated. The black dashed-dotted line corresponds to the MR values in the absence of a contacted molecule.

C. Magnetoresistance

After examining parallel and antiparallel configurations we computed the magnetoresistance as defined in Eq. (1) with respect to the electrode magnetization to stress the importance of a wave-function description. Figure 4 exhibits the MR ratio along the four different steps generated by the presence of a 2-electron/2-MO junction. The magnetoresistance value can reach up to 11% and more importantly, direct and inverse regimes are identified.

The observations of both positive and negative signs in the MR have been reported recently.³¹ However, such manifestation has been mostly attributed to interfacial distance modifications. Even though our description does not include these important changes, the spin value of the contributing states affects differently the evolution of the MR amplitude and sign. The different contributions cannot be decoupled one from the other if the population of the transient state is determined by all possible channels. However, one can evaluate the contribution of a given channel by inspecting the MR changes it produces when it gets involved in the tunneling process. As seen in Figure 4, the opening of the triplet channel enhances the MR value, whereas all singlet ones tend to favor an inverse MR regime. For large enough bias-voltages V ($\sim 17\,000\text{ cm}^{-1}$ with the chosen set of parameters, see Figure 3), the first singlet (step 2) participation is switched on. The emerging negative MR contribution is large enough to result in a net inverse MR. In this case, one can show that the MR manifestation and sign come from the difference between the number and nature of available channels for \uparrow and \downarrow electrons (see Appendix C). Our results demonstrate that not only metal-molecule interface modulations³¹ but also the reconstruction of molecule spin states spectrum (similar to spin transition) can result in the inversion of the MR sign. For comparison purposes, the MR value was finally plotted in the absence of a molecular junction (see Figure 4). Such analysis is rather instructive and stresses the importance of the molecular fragment. Indeed, the addition of a molecular junction strongly affects the magnetoresistance since the magnetic molecule acts as a spin filter for the hopping electrons. The divergence that one would anticipate when $P_l = -P_r = \pm 1$ is suppressed in the limits $x = 0$ and $x = 1$. The finite value stems from pathways through the

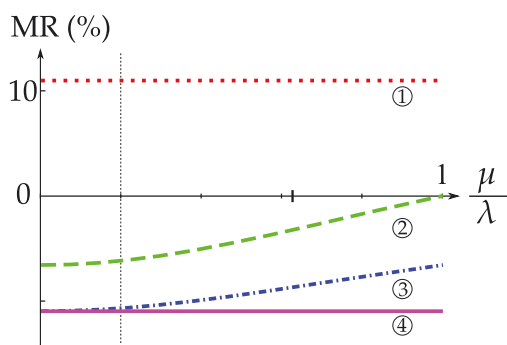


FIG. 5. Evolution of the MR value for $x = 1$ as a function of the μ/λ ratio. The circled numbers indicate the steps for which the magnetoresistance is calculated. The μ/λ ratio is equal to $(4t + \sqrt{U^2 + 16t^2})/U$ and goes to 1 in the $U \rightarrow \infty$ limit. The vertical dotted line indicates the validity domain for monodeterminantal approaches. The heavy dash around 0.6 corresponds to the situation observed for our chosen set of parameters.

junction that allows the spin flipping of tunneling electrons. From our inspection, the electronic structure and multideterminantal character of the wave-functions directly control the coupling coefficient and the resulting conductance.

D. Importance of the multideterminantal approach

Thus, the magnetoresistance was finally studied with respect to the multideterminantal structure of the molecular junction states. The μ/λ ratio, which is affected by the electron correlation strength, was smoothly varied from 0 to 1, to span the non-correlated to strongly correlated regime. This ratio is directly related to the parameters describing the electronic structure of the fragment by the relation

$$\frac{\mu}{\lambda} = \frac{4t + \sqrt{U^2 + 16t^2}}{U}.$$

Such inspection allows one to stress the effect of the multideterminantal structure of the wave-function on the magnetoresistance. The energies of the different states were kept constant to concentrate on this particular issue.

Figure 5 stresses the relationship between the electronic structure of the successive states and the expected magnetoresistance effect. Changing μ does not affect the electronic structure of the triplet state. Thus, step 1 is not sensitive to μ variations (see Figure 5). A similar behavior is observed when all four channels are involved (step 4 in Figure 5). As expected, the electron correlation strength leaves the MR constant when all the electronic configuration are involved. In contrast, the participation of the first symmetry singlet state leads to a U/μ -dependent MR value. This is a reflection of the multideterminantal character of this particular spin state. Finally, the opening of the second symmetry singlet state channel, which electronic structure is U -independent for symmetry reason, does not alter the evolution of the magnetoresistance but only its absolute value.

Let us now concentrate on the low- U regime. Whatever the step considered, the MR derivative is zero in the non-correlated limit (see Figure 5).

Quantitatively, the evaluation of the MR value based on a monodeterminantal description deviates from the exact value

by less than 10% as long as $\mu/\lambda < 0.2$.³² Beyond this ratio, the validity of the monodeterminantal picture becomes questionable. In our calculations where $U = 25\,000\text{ cm}^{-1}$, the error would already be of approximately 30%. Inspection of the high- U regime deserves more attention. Indeed, the third and fourth steps lie too high in energy ($\sim U$) to be experimentally probed with acceptable bias-voltage V values. Thus, the accessible molecular junction states are only the triplet and singlet (steps 1 and 2). However, for the second step, the calculated MR value becomes strictly zero in this regime (see Figure 4). Such behavior cannot be reproduced by a monodeterminantal approach (i.e., $\mu/\lambda = 0$) which would predict a negative MR, a qualitatively unacceptable result. This discrepancy arises because the Hartree-Fock like framework overestimates the so-called ionic forms (i.e., structures where both electrons are localized on the same site). Thus, Coulomb blockade situations are favored and a positive MR value is observed. In contrast, a full multideterminantal wave-function tends to reduce the weight of these configurations. As a consequence, the Coulomb blockade phenomenon is reduced and the MR value is lowered.

III. CONCLUSION

In this paper, we studied the effect of a multideterminantal wave-function description on the molecular conductivity of a system sandwiched between two magnetic electrodes. We showed that for a parallel magnetization, the total conductance is unchanged when the magnetization of the electrodes varies. Besides, the molecule does not induce any further spin polarization into the injected spin-polarized current. As a consequence, we cannot extract information about the electronic structure of the involved states. In contrast, a magnetoresistance effect of the order of 10% was calculated for an antiparallel magnetization. Moreover, we showed that the sign of the magnetoresistance depends on the various solicited states. Depending on the different channels opened or closed by the multielectronic structure, both direct or inverse magnetoresistive effect can be observed. On top of that, we suggest that the evolution of the current with respect to the magnetization is deeply changed with the correlation strength. The magnetoresistance reaches a finite value with a zero slope when correlation goes to zero. However, the discrepancy between monodeterminantal and multideterminantal approaches becomes rapidly non-negligible. The limitation becomes even more acute in the $U \rightarrow \infty$ since the qualitative behavior characterized by a zero magnetoresistance is missed. As a major conclusion, the amplitude of the correlation effects fully govern the approach to be used to tentatively describe magnetoresistive effects. The multideterminantal character of the wave-function for systems where correlation is effective (e.g., contacted magnetic molecules) cannot be discarded in the description of spin-polarized electron transfers.

ACKNOWLEDGMENTS

Vincent Robert would like to thank Professor K. Awaga and the Research Center for Materials Science of Nagoya for hosting him while part of this work was carried out.

APPENDIX A: COEFFICIENTS

The transfer rates coefficient derive from Fermi's golden rule. The polarizing factor $x_{l,r}$ is introduced to take into account the spin polarization of the electrodes, while the exponential term results from the averaging of the population of the states over the temperature

$$w_{rI^-, \sigma} = x_{r, \sigma} \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_I \rho_r(E_N - E_{N+1}) \hat{D}(E_N - E_{N+1}) \times \sum_f |\gamma_{r,f} \langle I^- | f_{\sigma}^{\dagger} r_{\sigma} | I \otimes r \rangle|^2 \exp\left(-\frac{E_{N+1}}{k_B T}\right),$$

$$w_{I^-, \sigma} = x_{l, \sigma} \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_I (1 - \rho_l(E_N - E_{N+1})) \hat{D}(E_N - E_{N+1}) \times \sum_f |\gamma_{l,f} \langle I \otimes l | l_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} | I^- \rangle|^2 \exp\left(-\frac{E_{N+1}}{k_B T}\right),$$

$$w_{I^-, \sigma} = x_{r, \sigma} \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_I (1 - \rho_r(E_N - E_{N+1})) \hat{D}(E_N - E_{N+1}) \times \sum_f |\gamma_{r,f} \langle I \otimes r | r_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} | I^- \rangle|^2 \exp\left(-\frac{E_{N+1}}{k_B T}\right).$$

APPENDIX B: CANCELLATION OF COEFFICIENTS IN i_{tot} AND P^i FOR A PARALLEL MAGNETIZATION

All coefficient can be factored depending on the corresponding spin and the electrode involved. All the w_{\uparrow} coefficients can be factorized as $w = \bar{w}x_l$. While all w_{\downarrow} coefficient can be factorized as $w = \bar{w}(1 - x_l)$.

As the difference between $w_{I^-, l, \sigma}$ and $w_{r, l, \sigma}$ is only the proportionality to $1 - \rho_{l,r}$ or $\rho_{l,r}$. We have

$$A_1 + A_2 = B_1 + B_2 = \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_I \hat{D}(E_N - E_{N+1}) \times \sum_f |\gamma_{l,f} \langle I \otimes l | l_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} | I^- \rangle|^2 \exp\left(-\frac{E_{N+1}}{k_B T}\right)$$

and $C_1 + C_2 = D_1 + D_2$.

Using Eqs. (4) and (5), we can show that the polarization P^i is equal to $2x - 1$ and the total current is constant (Table I).

TABLE I. Simplified expression of the different coupling coefficients for the parallel situation.

		l^-	l^-	l^-	l^-
3, 1, 1/2)	\uparrow	A_1x	A_2x	B_1x	B_2x
	\downarrow	$C_1(1-x)$	$C_2(1-x)$	$D_1(1-x)$	$D_2(1-x)$
3, 1, -1/2)	\uparrow	C_1x	C_2x	D_1x	D_2x
	\downarrow	$A_1(1-x)$	$A_2(1-x)$	$B_1(1-x)$	$B_2(1-x)$

TABLE II. Simplified expression of the different coupling coefficients for the antiparallel situation.

		l^-	l^-	l^-	l^-
3, 1, 1/2)	\uparrow	A_1x	A_2x	$B_1(1-x)$	$B_2(1-x)$
	\downarrow	$C_1(1-x)$	$C_2(1-x)$	D_1x	D_2x
3, 1, -1/2)	\uparrow	C_1x	C_2x	$D_1(1-x)$	$D_2(1-x)$
	\downarrow	$A_1(1-x)$	$A_2(1-x)$	B_1x	B_2x

APPENDIX C: ORIGIN OF THE QUADRATIC TERM IN THE TOTAL CURRENT FOR AN ANTIPARALLEL SITUATION

For the antiparallel situation, only the proportionality to x or $1 - x$ is changed for the coefficient involving the right electrode (Table II).

Using Eqs. (4) and (5), we can show that the quadratic term in the total current is the following:

$$\frac{1}{A_1 + A_2 + C_1 + C_2} ((A_1 - C_1)(D_1 - B_1) + (A_2 - C_2)(B_2 - D_2)).$$

As a consequence, everything is controlled by the difference between \uparrow and \downarrow coefficient deprived of their dependence upon x .

¹M. Julliere, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).

²M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).

³Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature (London)* **380**, 141 (1996).

⁴Z.-M. Liao, Y.-D. Li, J. Xu, J.-M. Zhang, K. Xia, and D.-P. Yu, *Nano Lett.* **6**, 1087 (2006).

⁵C. Gould, C. Rüster, T. Jungwirth, E. Girgis, G. M. Schott, R. Giraud, K. Brunner, G. Schmidt, and L. W. Molenkamp, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117203 (2004).

⁶A. N. Lachinov, J. Genoe, N. V. Vorob'eva, A. A. Lachinov, F. F. Garifulina, and V. M. Kornilov, *Synth. Met.* **161**, 642 (2011).

⁷Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny, and J. Shi, *Nature (London)* **427**, 821 (2004).

⁸C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, P. Graziosi, L. Hueso, I. Bergenti, V. Dediu, F. Petroff, and A. Fert, *Nat. Phys.* **6**, 615 (2010).

⁹M. Grünewald, M. Wahler, F. Schumann, M. Michelfeit, C. Gould, R. Schmidt, F. Würthner, G. Schmidt, and L. W. Molenkamp, *Phys. Rev. B* **84**, 125208 (2011).

¹⁰L. E. Hueso, J. M. Pruneda, V. Ferrari, G. Burnell, J. P. Valdés-Herrera, B. D. Simons, P. B. Littlewood, E. Artacho, A. Fert, and N. D. Mathur, *Nature (London)* **445**, 410 (2007).

¹¹M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J.-P. Cleuziou, M. Ruben, and W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **10**, 502 (2011).

¹²S. Sanvito, *Nat. Mater.* **10**, 484 (2011).

¹³C. Iacovita, M. V. Rastei, B. W. Heinrich, T. Brumme, J. Kortus, L. Limot, and J. P. Bucher, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 116602 (2008).

¹⁴M. Leijnse, W. Sun, M. Brøndsted Nielsen, P. Hedegård, and K. Flensberg, *J. Chem. Phys.* **134**, 104107 (2011).

¹⁵B. Muralidharan, A. W. Ghosh, and S. Datta, *Phys. Rev. B* **73**, 155410 (2006).

¹⁶M. H. Hettler, H. Schoeller, and W. Wenzel, *Europhys. Lett.* **57**, 571 (2002).

¹⁷I. C. Lekshmi, R. Buonsanti, C. Nobile, R. Rinaldi, P. D. Cozzoli, and G. Maruccio, *ACS Nano* **5**, 1731 (2011).

¹⁸C. Herrmann, G. C. Solomon, and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 3682 (2010).

¹⁹J. P. Vélèz, C.-G. Duan, J. D. Burton, A. Smogunov, M. K. Niranjan, E. Tosatti, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymlal, *Nano Lett.* **9**, 427 (2009).

- ²⁰G. Hu, K. He, S. Xie, and A. Saxena, *J. Chem. Phys.* **129**, 234708 (2008).
- ²¹J. Mathon and A. Umerski, *Phys. Rev. B* **63**, 220403 (2001).
- ²²C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, and C. Joachim, *Phys. Rev. B* **59**, 12505 (1999).
- ²³V. Robert, *J. Phys. Chem. A* **103**, 6805 (1999).
- ²⁴W. Y. Kim and K. S. Kim, *Acc. Chem. Res.* **43**, 111 (2010).
- ²⁵A. Bagrets, S. Schmaus, A. Jaafar, D. Kramczynski, T. K. Yamada, M. Alouani, W. Wulfhekel, and F. Evers, *Nano Lett.* **12**, 5131 (2012).
- ²⁶G. C. Solomon, J. R. Reimers, and N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **121**, 6615 (2004).
- ²⁷M. Vérot, S. A. Borshch, and V. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **519–520**, 125 (2012).
- ²⁸J. Miralies, J.-P. Malrieu, and R. Caballol, *Chem. Phys.* **153**, 25 (1991).
- ²⁹N. Ben Amor and D. Maynau, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 211 (1998).
- ³⁰C. J. Calzado, J. Cabrero, J.-P. Malrieu, and R. Caballol, *J. Chem. Phys.* **116**, 3985 (2002).
- ³¹S. Mandal and R. Pati, *ACS Nano* **6**, 3580 (2012).
- ³²Here, only symmetry-adapted states were considered since our goal was to emphasize the importance of the molecular junction spectroscopy. No broken-symmetry states were introduced to avoid non-proper spin eigen-states.

Bibliographie

- [1] Fert, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 5956–5967.
- [2] Julliere, M. *Physics Letters A* **1975**, *54*, 225–226.
- [3] Baibich, M.; Broto, J.; Fert, A.; Nguyen Van Dau, F.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. *Physical Review Letters* **1988**, *61*, 2472–2475.
- [4] Liao, Z.-M.; Li, Y.-D.; Xu, J.; Zhang, J.-M.; Xia, K.; Yu, D.-P. *Nano Letters* **2006**, *6*, 1087–1091.
- [5] Lekshmi, I. C.; Buonsanti, R.; Nobile, C.; Rinaldi, R.; Cozzoli, P. D.; Maruccio, G. *ACS Nano* **2011**, *5*, 1731–1738.
- [6] Moritomo, Y.; Asamitsu, A.; Kuwahara, H.; Tokura, Y. *Nature* **1996**, *380*, 141–144.
- [7] Mathon, J.; Umerski, A. *Physical Review B* **2001**, *63*, 220403.
- [8] Gould, C.; Rüster, C.; Jungwirth, T.; Girgis, E.; Schott, G. M.; Giraud, R.; Brunner, K.; Schmidt, G.; Molenkamp, L. W. *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 117203.
- [9] Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nature Materials* **2008**, *7*, 179–186.
- [10] Umbach, T. R.; Bernien, M.; Hermanns, C. F.; Krüger, A.; Sessi, V.; Fernandez-Torrente, I.; Stoll, P.; Pascual, J. I.; Franke, K. J.; Kuch, W. *Physical Review Letters* **2012**, *109*, 267207.
- [11] Soncini, A.; Chibotaru, L. F. *Physical Review B* **2008**, *77*, 220406.
- [12] Xiong, Z. H.; Wu, D.; Vardeny, Z. V.; Shi, J. *Nature* **2004**, *427*, 821–824.
- [13] Barraud, C.; Seneor, P.; Mattana, R.; Fusil, S.; Bouzehouane, K.; Deranlot, C.; Graziosi, P.; Hueso, L.; Bergenti, I.; Dediu, V.; Petroff, F.; Fert, A. *Nature Physics* **2010**, *6*, 615–620.
- [14] Sanvito, S. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3336–3355.
- [15] Misiorny, M.; Weymann, I.; Barnaś, J. *Physical Review B* **2009**, *79*, 224420.
- [16] Rocha, A. R.; Garcia-Suarez, V. M.; Bailey, S. W.; Lambert, C. J.; Ferrer, J.; Sanvito, S. *Nature Materials* **2005**, *4*, 335–339.
- [17] Mandal, S.; Pati, R. *ACS Nano* **2012**, *6*, 3580–3588.
- [18] Maslyuk, V. V.; Bagrets, A.; Meded, V.; Arnold, A.; Evers, F.; Brandbyge, M.; Bredow, T.; Mertig, I. *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 097201.
- [19] Xie, H.; Wang, Q.; Chang, B.; Jiao, H.; Liang, J.-Q. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 063707.

- [20] Sergueev, N.; Sun, Q.-f.; Guo, H.; Wang, B. G.; Wang, J. *Physical Review B* **2002**, *65*, 165303.
- [21] Abdurakhmanova, N.; Tseng, T.-C.; Langner, A.; Kley, C. S.; Sessi, V.; Stephanow, S.; Kern, K. *Physical Review Letters* **2013**, *110*, 027202.
- [22] Krull, C.; Robles, R.; Mugarza, A.; Gambardella, P. *Nature Materials* **2013**, *12*, 337–343.
- [23] Heinze, S.; Bode, M.; Kubetzka, A.; Pietzsch, O.; Nie, X.; Blügel, S.; Wiesendanger, R. *Science* **2000**, *288*, 1805–1808.
- [24] Iacovita, C.; Rastei, M. V.; Heinrich, B. W.; Brumme, T.; Kortus, J.; Limot, L.; Bucher, J. P. *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 116602.
- [25] Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J.-P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Nature Materials* **2011**, *10*, 502–506.
- [26] Aravena, D.; Ruiz, E. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 777–779.
- [27] Herrmann, C.; Solomon, G. C.; Ratner, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 3682–3684.
- [28] Kim, W. Y.; Kim, K. S. *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 111–120.
- [29] Bagrets, A.; Schmaus, S.; Jaafar, A.; Kramczynski, D.; Yamada, T. K.; Alouani, M.; Wulfhekel, W.; Evers, F. *Nano Letters* **2012**, *12*, 5131–5136.

Conclusion

Au cours de ma thèse, j'ai étendu la connaissance des mécanismes d'interaction magnétique impliquant les radicaux organiques. J'ai ainsi pu continuer le travail amorcé par Jean-Baptiste Rota au sein du groupe en étudiant le couplage entre un élément f et un radical organique qui joue le rôle de ligand non-innocent. Cette étude a permis d'étendre l'extraction du tenseur g au cas d'un nombre pair d'électrons f . Les calculs se poursuivent pour arriver à évaluer de manière quantitative la constante d'échange et l'appliquer à des cas variés afin d'étudier les paramètres pertinents pour comprendre l'anisotropie (chapitre 2). Ensuite, j'ai pu montrer qu'un hamiltonien de Heisenberg ne suffit pas pour décrire les radicaux organiques dont la structure cristalline peut évoluer de manière significative avec la température. De même, nous avons montré qu'il faut parfois prendre en compte un espace actif qui ne se limite pas aux orbitales simplement occupées des radicaux organiques : certains groupements électro-actifs peuvent fortement influencer les propriétés électroniques des radicaux et agir comme un « champ des ligands ». À l'inverse, pour des radicaux neutres, l'influence de l'environnement cristallin est très faible, les calculs en phase gaz sont donc pertinents tant que le nombre de proches voisins est limité (chapitre 3). À l'aide de la méthode des hamiltoniens effectifs, j'ai pu extraire de manière rigoureuse la répulsion coulombienne et l'intégrale de saut pour un ensemble de composés. Grâce à l'évolution de ces deux paramètres, j'ai pu montrer que la multifonctionnalité ne peut être raisonnablement atteinte pour un composé unidimensionnel. J'ai ainsi proposé de jouer sur la dimensionalité de la structure cristalline plutôt que sur la nature chimique des unités radicalaires pour surmonter cette difficulté (chapitre 4). J'ai ensuite construit un modèle phénoménologique toujours basé sur la méthode des hamiltoniens effectifs pour prendre en compte de manière explicite le caractère multi-déterminantal de la fonction d'onde. J'ai ainsi pu construire un modèle basé sur des équations maîtresses et destiné à décrire la conduction à travers des jonctions moléculaires fortement corrélées. J'ai ainsi pu montrer l'importance de la nature multi-déterminentale sur la caractéristique courant/tension observable (chapitre 5). Dans le cas de courant polarisé en spin, j'ai également montré que la nature multi-déterminentale de la fonction d'onde condi-

tionne fortement la magnétorésistance observée (chapitre 6). Malgré de nombreuses limitations dans le modèle que nous avons proposé pour décrire le transport électronique dans une jonction moléculaire, ma thèse a permis de réunir différents ingrédients pour y remédier.

- Aujourd’hui, la structure électronique des électrodes est complètement négligée. Pour cela, nous proposons d’extraire une densité d’états calculée avec des outils comme SIESTA ou VASP afin d’avoir une vision plus réaliste du système complet. Pour cela, j’ai passé un mois en Espagne dans le laboratoire de Nicolás Lorente afin d’apprendre à utiliser des codes périodiques qui permettent d’accéder à une modélisation réaliste d’électrode.
- L’évaluation des coefficients de transfert est également problématique. Pour cela, nous espérons également pouvoir calculer le recouvrement entre les orbitales avec des approches DFT pour avoir une estimation plus précise de ceux-ci. Plutôt que des coefficients indépendants de l’énergie de l’électron transféré, ceux-ci montreraient une différence du recouvrement des états de l’électrode avec le fragment.
- Les effets d’environnement n’ont pas été pris en compte de manière explicite dans le modèle. Cependant les méthodes vues au chapitre 3 permettent d’introduire un bain de charges qui permet de reproduire un champ électrostatique proche de celui calculé à l’aide des méthodes NEGF si nécessaire.
- Nous avons étudié des systèmes magnétiques à 2 orbitales et 2 électrons actifs. Cependant, au-delà, l’obtention rigoureuse des paramètres physiques peut être compromise. Une première solution serait d’utiliser la méthode des hamiltoniens intermédiaires. On peut également se limiter à un calcul purement numérique de la spectroscopie des différents états concernés. Cependant, dans ce cas, l’interprétation physique à laquelle nous nous sommes attachés serait alors fortement limitée.
- Les effets inélastiques sont négligés. Il est cependant possible de faire des améliorations en prenant en compte les modes propres.
- Les effets d’anisotropie étudiés au chapitre 2 peuvent être inclus. Bien que cela n’introduise pas de difficultés conceptuelles, les difficultés techniques et de compréhension détaillées se multiplieraient.
- La vérification des hypothèses du modèle se confronte au manque de connaissances sur la structure des jonctions moléculaires. Dans le cadre d’expériences STM pour lesquelles la structure est mieux connue, le couplage avec la surface est probablement trop important pour respecter les hypothèses de transfert par effet tunnel. Signalons enfin que l’asymétrie des jonctions STM complique l’analyse.

Ainsi, pour le moment, le modèle développé a un intérêt plutôt méthodologique que pratique. La convergence des méthodes mono- et multi-déterminantes semble nécessaire pour traiter correctement les interactions électroniques aux différentes échelles. La DFT et les méthodes NEGF sont particulièrement adaptées pour traiter correctement les électrodes et leur couplage avec la jonction moléculaire tandis que les méthodes post Hartree-Fock sont plus adaptées pour la structure électronique de la jonction moléculaire. J'ai donc essayé de faire un premier pas pour amorcer la conciliation des deux approches.